

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

ADELAINÉ DOS REIS ALVES

**ANÁLISE DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO EM FORNO A GÁS
AMÔNIA UTILIZANDO REGRESSÃO LOGÍSTICA**

Itajubá, MG

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

ADELAINÉ DOS REIS ALVES

**ANÁLISE DO PROCESSO DE NITRETAÇÃO EM FORNO A GÁS
AMÔNIA UTILIZANDO REGRESSÃO LOGÍSTICA**

Dissertação apresentada à Pós-Graduação da
Universidade Federal de Itajubá para a obtenção
do Título de Mestre em Materiais para
Engenharia.

Área de Concentração: Metais

Orientador: Prof. Dr. Élcio Rogério Barrak

Itajubá, MG

2009

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro – CRB_6/1700

A474a

Alves, Adelaine dos Reis

Análise do processo de nitretação em forno a gás amônia utilizando regressão logística / Adelaine dos Reis Alves. – Itajubá, (MG) : [s.n.], 2009.

96 p.: il.

Orientador: Prof. Dr. Élcio Rogério Barrak.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Nitretação. 2. Regressão logística. 3. Trincas. I. Barrak, Élcio Rogério, orient. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Título.

CDU 661.56(043)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

**Análise do Processo de Nitretação em Forno a Gás Amônia utilizando
Regressão Logística**

Adelaine dos Reis Alves

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em
Ciência dos Materiais para Engenharia. Área de concentração:
Metais

Aprovada por:

Prof. Dr. Élcio Rogério Barrak - Orientador
Prof. Dr. Anderson Paulo de Paiva
Prof. Dr. Héctor Gustavo Arango

Itajubá

2009

Dedicatória

A Deus

Por me dar forças e guiar o meu caminho.

Por fortalecer a minha fé a cada dia, apesar dos empecilhos

Por sempre disponibilizar pessoas para me ajudar

Por renovar as minhas esperanças diárias mesmo nos momentos de desafios

Por me ensinar que feliz é quem sabe amar...

Aos meus pais

Adilson Pereira dos Reis e Célia Maria dos Reis por me ensinarem os valores mais preciosos de minha vida, a importância do trabalho, da honestidade, do amor pelo próximo, dos valores morais e transmitirem amor à nossa família.

Aos meus irmãos

Alyson Fábio dos Reis, Anderson Pereira dos Reis e

Amanda Patrícia dos Reis pelo amor, confiança e incentivo.

Minha eterna gratidão...

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, aos meus queridos pais **Adilson e Célia** e aos meus amados irmãos **Fábio, Anderson e Amanda** pela confiança e amor.

Ao Prof. Élcio pela sábia orientação, conhecimento, presteza, paciência e apoio em todos os momentos.

Ao Prof. Alvaro por intervir por mim junto à Mahle.

Ao Prof. Anderson pelo imenso respaldo na área estatística.

Às queridas Maria Auta e Margareth pela presteza e carinho.

Aos profissionais da Mahle, dentre eles: Marcos Piccili pela credibilidade e ao Claudinei, Rubens, Alan, André que me proveram com diversas informações e ao Maurício pelo apoio.

À Universidade Federal de Itajubá e à CAPES.

Aos meus queridos colegas Alessandra, Amauri, Celso e Marcelo Robert que me amparam com amizade, carinho e confiança.

Talento é 1% de inspiração e 99% de transpiração.

Thomas Edison

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi identificar as potenciais variáveis do processo de nitretação a gás, responsáveis pelas trincas nos espaçadores, componentes dos anéis de pistão. A metodologia empregada foi a regressão logística, técnica não-linear, que possibilita analisar a resposta binária (presença ou ausência da característica de interesse), identificar regressores e correlacionar variáveis, através dos dados disponibilizados pela empresa Mahle, parceira nesta pesquisa. O dados foram levantados a partir dos primeiros registros efetuados pela empresa no seu forno de nitretação, das variáveis pertinentes à matéria-prima e das variáveis-resposta decorrentes do processo de nitretação. A regressão logística foi realizada a partir de agrupamento das variáveis e seleção das mais relevantes. O resultado final apontou o tempo de resfriamento e a pressão no interior do forno como as variáveis com maior influência na formação das trincas e, por conseguinte, a quantidade influencia no tempo de resfriamento. Como ação imediata, a redução da quantidade nitretada de anéis foi recomendada até ajustes mais precisos do forno.

Palavras-chave: nitretação, regressão logística, trincas.

ABSTRACT

The objective of this work was to identify the potential variables of the gas nitriding process responsible for the cracks on the spacers, piston rings components. The used methodology was logistic regression, technique no-linear that enable analysis binary response (presence or absence of the interest characteristic), identify regressors and correlate variables, through of the data that were made available by Mahle Company that was a partner in this research. The data were collected from the first records made by the company of their nitriding furnace, of relevant variables of the raw material and the variables-response of the resulting nitriding. The logistic regression was performed from grouping of variables and selection of the most relevant. The final result showed the time of cooling and pressure inside the furnace as the variables with greater influence in the formation of cracks and therefore the amount influences in the cooling time. As immediate action, reducing the amount of nitriding rings was recommended until precise adjustments on the furnace.

Keywords: nitriding, logistics regression, cracks.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Esquema simples de funcionamento do forno de nitretação a gás	04
Figura 2	Sítios intersticiais da ferrita	06
Figura 3	Sítios intersticiais da austenita	07
Figura 4	Estrutura cristalina da fase ϵ -Fe ₂ -3N.....	09
Figura 5	Arranjo estrutural da fase γ' -Fe ₄ N	09
Figura 6	Estrutura cristalina da fase α'' -Fe ₁₆ N ₂	10
Figura 7	Diagrama de fases do sistema Fe-N (a) e Diagrama de Lehrer (b)	11
Figura 8	Principais processos de nitretação comercialmente conhecidos	13
Figura 9	Trinca ocorrida no espaçador nitretado	17
Figura 10	Corte de um motor à explosão, evidenciando um pistão e seus anéis	18
Figura 11	Classificação dos anéis	19
Figura 12	Montagem do anel espaçador entre dois anéis de segmento	20
Figura 13	Simulação do funcionamento do motor.....	20
Figura 14	Reprodução de relatório sobre características físico-químicas do aço AISI 304	21
Figura 15	Aspectos da etapa de conformação dos espaçadores	22
Figura 16	Microestrutura de um material policristalino antes e após a deformação plástica	23
Figura 17	Tanque de limpeza química dos anéis	24
Figura 18	Equipamento usado para a nitretação	25
Figura 19	Camada nitretada no aço carbono e no aço ligado	26
Figura 20	Vista parcial da seção de decapagem	27
Figura 21	Porosidade da camada nitretada a diferentes ampliações	27
Figura 22	Diagrama de Ishikawa para as etapas de conformação e limpeza química	33
Figura 23	Diagrama de Ishikawa para a etapa de nitretação	33
Figura 24	Função-resposta logística de convergência assintótica a zero e a um	40
Figura 25	Programa de temperatura típico de um forno de nitretação.....	58
Figura 26	Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis informativas do forno	61
Figura 27	Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis de pré-aquecimento do forno	63
Figura 28	Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis de purga da tubulação com amônia	65
Figura 29	Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis de preenchimento do forno com amônia	67
Figura 30	Gráficos da qualidade do ajuste da variável aquecimento prévio à injeção de amônia	69
Figura 31	Gráficos da qualidade do ajuste da variável injeção de amônia	71
Figura 32	Gráficos da qualidade do ajuste da variável do estágio 1	73
Figura 33	Gráficos da qualidade do ajuste da variável do estágio 2	75
Figura 34	Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis de aquecimento para o estágio 3	77
Figura 35	Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis do estágio 3	79
Figura 36	Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis de resfriamento do forno	81
Figura 37	Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis dos anéis nitretados	83
Figura 38	Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis mecânicas dos anéis	85
Figura 39	Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis de composição dos anéis.....	87

Figura 40	Distribuição dos pares (Valor-p; Razão_das_chances)	88
Figura 41	Gráficos da qualidade do ajuste da seleção de variáveis mais relevantes	90
Figura 42	Comportamento de Quantidade_carga e TempoRBF em relação às trincas	92
Figura 43	Comportamento de Quantidade_carga e TempoRBF em relação à probabilidade	92
Figura 44	Função de distribuição cumulativa das variáveis Quantidade_carga, TempoRBF e AbsPresPNH3	93
Figura 45	Dispersão e probabilidade da variável AbsPresPNH3	93
Figura 46	Diagramas tridimensionais de três variáveis de processo	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Sumário das fases presentes no sistema Fe-N	10
Tabela 2	Variáveis do forno de nitretação (acesso restrito)	
Tabela 3	Variáveis do substrato a ser nitretado (acesso restrito).....	
Tabela 4	Regressão logística binária das variáveis informativas do forno.....	60
Tabela 5	Regressão logística binária das variáveis de pré-aquecimento do forno	62
Tabela 6	Regressão logística binária das variáveis de purga da tubulação com amônia	64
Tabela 7	Regressão logística binária das variáveis de preenchimento do forno com amônia	66
Tabela 8	Regressão logística binária da variável aquecimento prévio à injeção de amônia	68
Tabela 9	Regressão logística binária da variável injeção de amônia	70
Tabela 10	Regressão logística binária da variável do estágio 1	72
Tabela 11	Regressão logística binária das variáveis do estágio 2	74
Tabela 12	Regressão logística binária das variáveis de aquecimento para estágio 3	76
Tabela 13	Regressão logística binária das variáveis do estágio 3	78
Tabela 14	Regressão logística binária das variáveis de resfriamento do forno	80
Tabela 15	Regressão logística binária das variáveis dos anéis nitretados	82
Tabela 16	Regressão logística binária das variáveis mecânicas dos anéis	84
Tabela 17	Regressão logística binária das variáveis de composição dos anéis	86
Tabela 18	Resultado da seleção das variáveis-preditoras	88
Tabela 19	Regressão logística binária da seleção de variáveis mais relevantes	89
Tabela 20	Resultado final da regressão logística	91

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	01
1.1 PROCESSO DE NITRETAÇÃO	01
1.1.1 Contextualização histórica.....	01
1.1.2 Formação de Nitretos, Carbetos e Carbonitretos em Aços.....	06
1.1.3 Sistema Ferro-Carbono.....	08
1.1.4 Sistema Ferro-Nitrogênio	08
1.1.5 Diagrama de fase Fe-C-N	10
1.1.6 Nitretação de aços.....	11
1.1.7 Processos de nitretação de aços	12
1.1.8 Nitretação a amônia gasosa	14
1.1.9 Processos modificados de nitretação a amônia gasosa.....	14
1.1.10 Formação de trincas.....	15
1.2 O PRESENTE TRABALHO.....	16
1.2.1 Objetivos Gerais	16
1.2.2 Objetivos Específicos	16
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
2.1 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	17
2.2 TIPOS DE ANÉIS DE PISTÃO DE MOTOR À EXPLOSÃO	18
2.3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS ANÉIS ESPAÇADORES	21
2.3.1 Recebimento da Matéria-Prima.....	21
2.3.2 Conformação a Frio e Alívio de Tensões	22
2.3.3 Limpeza Química	23
2.3.4 Nitretação	24
2.3.5 Decapagem	26
2.3.6 Inspeção e Embalagem	27
2.4 METODOLOGIA EMPREGADA.....	28
2.4.1 Definição do Objeto de Pesquisa.....	28
2.4.2 Análise do processo de nitretação a amônia gasosa	29
2.4.3 Revisão da Literatura.....	34
2.4.4 Identificação das Variáveis Físico-Químicas do Processo	34
2.4.5 Realização de <i>Brainstormings</i>	34
2.4.6 Levantamento dos Registros de Variáveis do Processo de Nitretação.....	34
2.4.7 Identificação da Técnica Estatística Aplicável.....	35
2.4.8 Coleta e Digitação dos Dados.....	35
2.4.9 Regressão Logística através do Programa Minitab	35
2.4.10 Análise dos Resultados.....	36
3 REGRESSÃO LOGÍSTICA.....	37
3.1 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA.....	37
3.2 MODELO DE REGRESSÃO LOGÍSTICA SIMPLES.....	38
3.2.1 Razão das Chances (<i>Odds Ratio</i>)	41
3.2.2 Estimativa dos Parâmetros	42
3.3 MODELO DE REGRESSÃO LOGÍSTICA MÚLTIPLA	44
3.4 O APLICATIVO MINITAB	46

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 VARIÁVEIS DE PROCESSO	57
4.2 REGRESSÃO LOGÍSTICA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO.....	59
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	94
5.1 CONCLUSÕES.....	94
5.2 SUGESTÕES	94
6 REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

1.1 PROCESSO DE NITRETAÇÃO

1.1.1 Contextualização Histórica

Um breve resumo sobre o processo de nitretação é descrito por Pye (2003) como é relatado a seguir. No início do século 20, Adolph Machlet trabalhou como engenheiro metalurgista para American Gas Company em Elizabeth, NJ. Diante dos problemas de deformação ocasionados pela técnica de carbonetação do aço, devidos ao longo período e às elevadas temperaturas do processo, Machlet testou a adição de outras substâncias. Percebeu experimentalmente que o nitrogênio era muito solúvel no ferro. A difusão do nitrogênio produzia uma relativa dureza superficial no ferro e em aços com baixo teor de carbono, e também melhorava a resistência à corrosão.

Estes experimentos foram realizados em temperatura menor àquela utilizada na carbonetação, sem a necessidade de resfriamento rápido, e ainda assim o ferro alcançou uma boa resistência ao desgaste mecânico. O resfriamento lento pode ser realizado dentro do próprio forno sob a proteção de uma atmosfera de nitrogênio, de modo a reduzir o risco de deformação. A amônia dissociada pelo calor foi utilizada como fonte de nitrogênio. Machlet percebeu que era necessário um controle apropriado da dissociação de amônia e o fez utilizando hidrogênio como gás diluente para reduzir a quantidade de nitrogênio gerado.

O processo foi patenteado em 1913, e Machlet continuou a desenvolvê-lo. Mas seu trabalho não é muito reconhecido, sendo o pesquisador alemão Adolph Fry considerado como “pai da nitretação”, devido aos seus inúmeros trabalhos publicados, que ocorreram em paralelo aos trabalhos realizados por Machlet.

Adolph Fry além de reconhecer que o nitrogênio era muito solúvel no ferro a elevada temperatura, percebeu também que alguns elementos de liga influenciavam fortemente o desempenho e os resultados metalúrgicos. Seu trabalho foi patenteado em 1924. Utilizou uma técnica similar àquela utilizada por Machlet, porém sem empregar o hidrogênio como gás diluente. Assim, foi desenvolvido o processo de nitretação a gás de estágio simples, como é conhecido atualmente.

Fry investigou os efeitos dos elementos de liga na dureza superficial dos aços, percebendo que o processo de nitretação produzia uma alta dureza na superfície somente em aços que contivessem cromo, molibdênio, alumínio, vanádio e tungstênio, formadores dos nitretos estáveis. Descobriu a influência crítica da temperatura de processo para a profundidade e a superfície metalúrgica. A altas temperaturas, ele observou uma tendência à formação de redes de nitretos (uma solução saturada de nitrogênio) na superfície.

Devido aos aços com alto teor de elementos de liga não estarem prontamente disponíveis para nitretação, Fry ficou responsável por desenvolver um grupo de aços para a Krupp Steel Works, conhecidos como aços *Nitr alloy*, projetados para nitretação e internacionalmente afamados. Uma companhia em Sheffield, Inglaterra, também começou um trabalho semelhante para desenvolver um grupo de aços adequados à nitretação, sob a orientação da Krupp Steel. Os aços obtidos foram comercializados no grupo de aços *Nitr alloy*.

Os aços desenvolvidos para nitretação continham cromo e molibdênio. Aqueles que continham alumínio produziram uma maior dureza na superfície após a nitretação, devido à forte afinidade entre o nitrogênio e o alumínio, formando nitretos de alumínio de elevada dureza, bastante estáveis em quantidades de até 1,0% de alumínio. Quando em quantidade muito inferior a 1,0%, o alumínio não causava nenhum efeito na dureza.

As diferenças entre os processos desenvolvidos nos Estados Unidos e na Alemanha são as seguintes: o processo norte-americano usa o hidrogênio como um gás diluente para controlar o potencial de nitretação da atmosfera sobre o metal, e por conseguinte a metalurgia da superfície final resulta controlada, enquanto os alemães manipularam o processo através de diferentes ligas metálicas, e melhoraram propriedades como a dureza do núcleo e a resistência à tração.

O processo de nitretação foi amplamente usado na Alemanha, enquanto nos Estados Unidos o mesmo se deu após a apresentação dos trabalhos realizados por Fry.

Os metalurgistas McQuaid e Ketcham em Detroit conduziram uma série de investigações sobre os parâmetros de nitretação, apresentando os resultados obtidos em 1928. Selecionaram temperaturas entre 540 e 650°C, o que diferia das temperaturas utilizadas por Machlet de 480 a 980°C. Concluíram que temperaturas de nitretação mais altas tinham um efeito na dureza do núcleo dos aços com elementos de liga, mas pouco efeito na habilidade para nitretar a essas temperaturas. E sob temperaturas de processo mais altas, aumentaram o risco de formar redes de nitretos, particularmente nos cantos, devido à alta solubilidade do nitrogênio em ferro. As redes de nitretos causam falhas prematuras na superfície do aço como trincas e esfoliação.

Os estudos ainda incluíram: a influência da temperatura na formação, na profundidade e no crescimento da camada nitretada e na deformação das peças nitretadas; a influência dos elementos de liga nos aços *Nitr alloy*; a influência do tempo na deformação; os efeitos da relação entre a amônia e o hidrogênio; os efeitos do resfriamento rápido e lento, e ainda, do resfriamento controlado dentro da própria câmara com a injeção de ar e do resfriamento rápido com água.

Concluíram que o controle do processo de nitretação era muito mais fácil, comparado ao da carbonetação, e que melhorava as propriedades anticorrosivas dos aços de baixa-liga e dos aços ligados. Constataram que após a ativação por aspersão de solução salina (*salt spray*), praticamente qualquer aço pode ser nitretado, inclusive aço carbono e ferro puro.

McQuaid e Ketcham foram os primeiros metalúrgicos a estudar a camada branca ou zona de compostos. Notaram que a "camada branca" é composta de um nitreto, ou de nitretos de ferro, ou de um complexo de nitretos combinados com os elementos de liga. Afirmaram que a camada branca era extremamente dura e muito frágil, e que deveria ser evitada, se possível.

Estudaram o efeito da descarbonetação ou descarburização na difusão de nitrogênio e da tensão mecânica na nitretação. Os resultados mostraram que o aço para ser nitretado deveria estar devidamente livre de carbonetação superficial, caso contrário, a superfície nitretada poderia esfoliar (descamar) e "descascar" ao longo do substrato. Concluíram a necessidade de uma operação para assegurar a remoção completa de qualquer área carbonetada da superfície antes da operação de nitretação.

Em 1929, Robert Sergeson, associado aos laboratórios de pesquisa da Central Alloy Steel Corporation, em Canto, Ohio, revisou o trabalho realizado por Fry no que se referia aos elementos de liga cromo, alumínio, molibdênio, vanádio e tungstênio, presentes nos aços.

Em harmonia com McQuaid e Ketcham, Sergeson concluiu que o processo químico e o controle do processo na nitretação eram muito mais simples comparados à carbonetação.

Em continuidade aos seus trabalhos, notou que a dureza da superfície dos aços com cromo e alumínio começou a diminuir a 525°C. Um esquema do equipamento utilizado em suas experiências está apresentado na Figura 1.

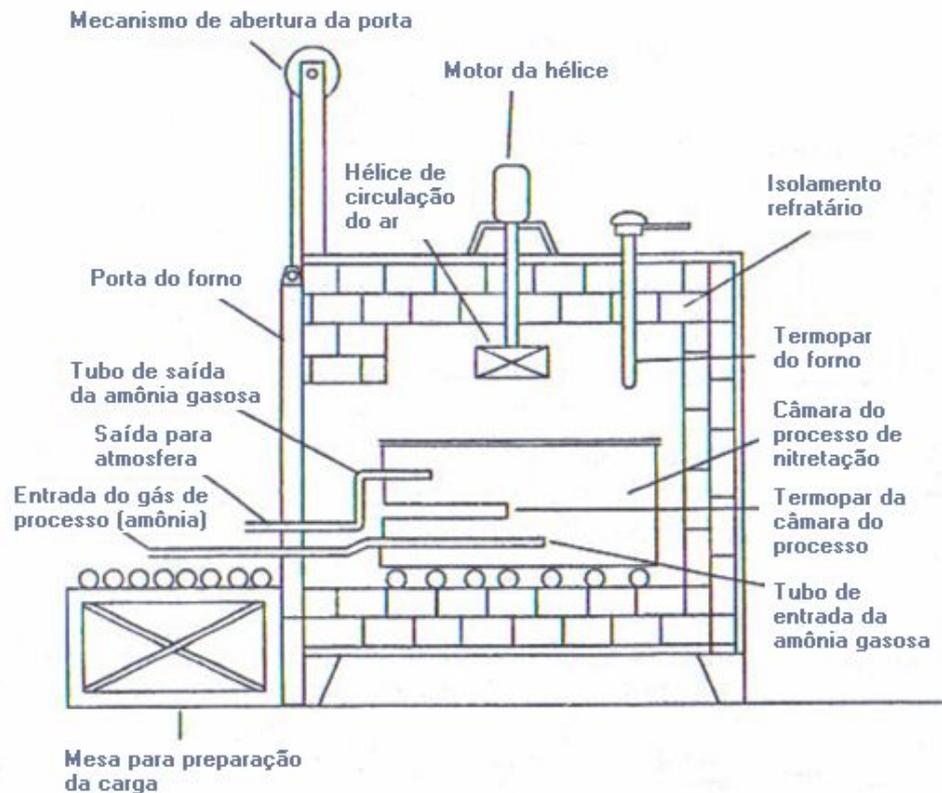


Figura 1 – Esquema simples de funcionamento do forno de nitretação a gás. Pye (2003).

Sergeson ainda examinou o efeito da temperatura e do fluxo de gás nos aços ligados. Notou que com o aumento da taxa do fluxo de amônia gasosa a 510°C houve uma pequena diferença na dureza da superfície e na profundidade da camada nitretada. E com o aumento da temperatura a camada nitretada também aumentou, mas a dureza diminuiu.

No que se refere aos elementos de liga níquel, cromo e alumínio, concluiu que o níquel não é um elemento formador de nitretos, mas em quantidades significativas tende a retardar a difusão do nitrogênio.

V. O. Homerberg, professor de metalurgia no Instituto de Tecnologia de Massachusetts e consultor da Ludlum Steel Company, e J. P. Walsted, instrutor na mesma universidade, estudaram os efeitos da temperatura até 750°C , que resultou no aumento da profundidade da camada nitretada, mas na redução da dureza da superfície. Além disso, estudaram os efeitos da decarbonetação na superfície nitretada, e concluíram que as superfícies devem estar livres da decarbonetação antes da nitretação. Revisaram a técnica de processo de Fry e a decomposição da amônia sob calor.

Durante o processo de nitretação, um fenômeno persistente foi observado: a presença de uma camada branca na superfície do aço nitretado. A camada branca foi identificada como

uma camada de compostos multi-fase ϵ e γ' por Carl F. Floe do Massachusetts Institute of Technology. Além de identificar a camada e caracterizá-la, desenvolveu uma técnica de processo para reduzir a sua espessura, atualmente conhecida como Processo Floe ou Processo de Duplo Estágio.

O Processo Floe é caracterizado por duas etapas distintas. A primeira etapa é realizada como um ciclo normal de nitretação a uma temperatura de aproximadamente 500°C, com 15 a 30% de dissociação da amônia numa atmosfera que contém 70 a 85% da mesma. Isto produz uma camada de compostos rica em nitrogênio na superfície. Após completar este ciclo, aumenta-se a temperatura do forno a aproximadamente a 560°C e a dissociação de amônia para 75 a 85% numa atmosfera com 15 a 25% da mesma. Devem ser mantidos o controle do fluxo de amônia e sua dissociação durante esta segunda etapa do processo.

Logo após o desenvolvimento da nitretação a gás, métodos alternativos de nitretação foram pesquisados. Utilizou-se o cianeto de sódio como uma fonte de nitrogênio, criando-se o processo de nitretação a banho de sal, que usa o princípio da transformação de cianeto a cianato com a liberação de nitrogênio para a difusão na superfície do aço.

Em 1932, o Dr. Wehnheld, físico alemão, desenvolveu a nitretação a plasma ou iônica, baseada quimicamente na nitretação a gás, que usa uma descarga a plasma dos gases da reação para aquecer a superfície metálica e para fornecer íons de nitrogênio à nitretação. Usada na Alemanha com sucesso durante a II Guerra Mundial, não foi amplamente aplicada por ser onerosa e não apresentar consistência e reprodutibilidade do processo.

Em 1970, a nitretação a plasma teve aceitação, principalmente na Europa, pelo seu curto ciclo de processo. Não restringia o uso para aços com elementos de liga, formadores de nitretos. Nos dias atuais, é utilizada em praticamente todos os aços, ferro fundido, metais refratários, alumínio e materiais ferrosos sinterizados. Pye (2003).

Atualmente, o processo de nitretação tem maior aplicação nos aços de baixa liga para aumentar a dureza e melhorar a resistência à corrosão.

A nitretação a gás controlada, que será abordada neste trabalho, é bastante utilizada e consiste na nitretação a gás convencional com os parâmetros de processo controlados por um sistema computadorizado. (LILIENTAL, TYMOWSKI e TARFA, 2006).

O mecanismo de endurecimento superficial será abordado na próxima seção. A fim de melhor compreender o processo de nitretação, é importante compreender o mecanismo de endurecimento superficial.

1.1.2 Formação de Nitretos, Carbetos e Carbonitretos em Aços

Os seguintes fatores são importantes no mecanismo de endurecimento superficial de aços:

- as formas alotrópicas do ferro;
- a solubilidade de elementos substitucionais e intersticiais;
- a formação de carbetos, nitretos e carbonitretos com diferentes morfologias.

O ferro puro possui uma estrutura cúbica de corpo centrado, CCC (ferro- α , ferrita), que permanece estável até 910°C, quando se transforma numa estrutura cúbica de face centrada, CFC (ferro- γ , austenita), e permanece até transformar-se novamente numa estrutura CCC, denominada de ferro- δ , a uma temperatura de 1390°C.

Algumas posições intersticiais se encontram nos centros das faces e das arestas, e têm os átomos de ferro formando um octaedro em volta destas posições, como é mostrado na Figura 2a. Entretanto, os maiores interstícios na ferrita são aqueles existentes entre dois átomos de aresta e dois átomos centrais da célula unitária, formando assim um tetraedro, como é mostrado na Figura 2b. (HONEYCOMBE, 1987).

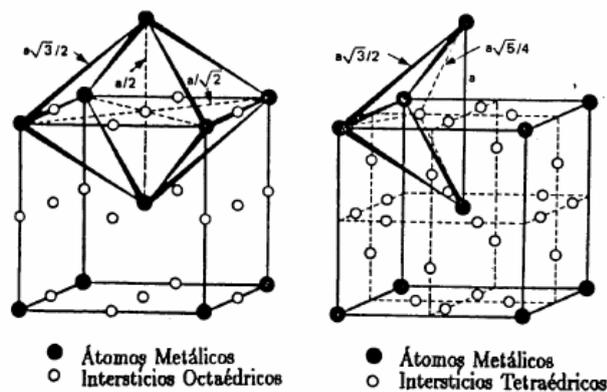


Figura 2 – Sítios intersticiais da ferrita. (a) Interstício octaédrico. (b) Interstício tetraédrico. (HONEYCOMBE, 1987).

Embora o interstício tetraédrico, na estrutura CCC da ferrita, permita acomodação de esferas com maior raio, os interstícios octaédricos são energeticamente mais favoráveis, porque apenas dois átomos vizinhos de ferro são deslocados para a introdução de átomos intersticiais nestes sítios, enquanto nos interstícios tetraédricos é necessário o movimento de quatro átomos.

A estrutura CFC austenítica, embora mais compacta que a estrutura CCC, possui sítios octaédricos maiores do que aqueles da estrutura ferrítica. Estes sítios estão no centro do cubo e no centro das arestas da estrutura CFC, enquanto que para a estrutura CCC estão no centro das faces das arestas e no centro das arestas. A Figura 3 mostra os sítios octaédricos e tetraédricos para a estrutura CFC.

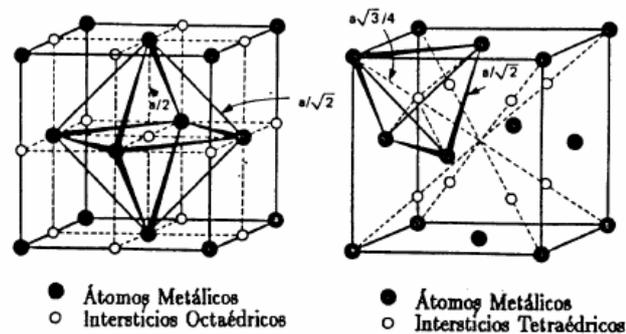


Figura3 -

Sítios

intersticiais da austenita. (HONEYCOMBE, 1987).

A solubilidade do carbono e do nitrogênio no ferro se deve aos raios atômicos dos primeiros, respectivamente 77 pm e 72 pm, serem relativamente pequenos comparados ao do ferro, 128 pm. Esses elementos entram na rede do ferro α e do ferro γ como solutos intersticiais. A solubilidade do carbono e do nitrogênio deve ser maior na austenita do que na ferrita pelo fato do sítio octaédrico na austenita ser maior (HUME-ROTHERY, 1966).

As semelhanças entre o carbono e o nitrogênio e entre os carbeto e os nitreto são bem conhecidas. Porém, o papel do nitrogênio nos aços tem sido desprezado. Muito pouco se sabe sobre estrutura cristalina, nucleação, crescimento e morfologia de precipitados em sistemas contendo nitrogênio e carbono. A introdução de elementos intersticiais numa rede, sem ao mesmo tempo introduzir outros elementos é muito difícil (JACK, 1973). Muitas fases designadas como carbeto ou nitreto são agora reconhecidas como oxi-nitretos, oxi-carbeto, ou oxi-carbonitretos, e traços de oxigênio podem muitas vezes estabilizar uma estrutura e instabilizar outra.

1.1.3 Sistema Ferro-Carbono

Sob condições de equilíbrio termodinâmico real, as fases encontradas nas ligas Fe-C puras, são soluções sólidas de carbono em ferro- α , γ e δ , juntamente com grafita pura, a qual está presente, quando os limites de solubilidade são ultrapassados. Ao lado deste sistema

estável, a estrutura das ligas de ferro se torna mais complexa devido à existência de diversos carbeto de ferro metaestáveis. Porém, a cementita (Fe_3C), de estrutura ortorrômbica, é a mais estável, permanece sem modificação por períodos quase ilimitados a temperaturas próximas da ambiente. Outros carbeto menos estáveis são precipitados, algumas vezes, nas transformações de revenimento de aços temperados. (RUHL e COHEN, 1969).

1.1.4 Sistema Ferro-Nitrogênio

Assim como o sistema Fe-C, as relações de equilíbrio no sistema Fe-N são complexas devidas aos compostos metaestáveis presentes. A principal característica dessas ligas é a existência de um extenso campo de uma fase ϵ , onde os átomos de ferro formam uma estrutura hexagonal compacta com os átomos de nitrogênio nos sítios octaédricos. Pode ser considerada uma solução sólida do nitrogênio numa forma hexagonal compacta, ϵ , do ferro. Esta forma se destaca pela existência de numerosas estruturas ordenadas nas quais os átomos de nitrogênio guardam entre si a máxima distância possível (JACK, 1973).

Com 25% de átomos de nitrogênio (Fe_3N), a estrutura é a da Figura 4. Os átomos de nitrogênio podem ser imaginados como ocupando duas camadas A e B, perpendiculares ao eixo C, com uma distância interplanar de $C/2$. O arranjo é tal que nenhum átomo de nitrogênio numa camada (A ou B) situa-se verticalmente acima do outro na camada (B ou A) adjacente, de forma a manter-se tão distante quanto possível. Quando a proporção de nitrogênio for reduzida, as ligas mostram a notável característica de manter preenchida com nitrogênio uma camada (por exemplo, camada A), enquanto os átomos de nitrogênio são extraídos de outra camada (por exemplo, camada B) (HUME-ROTHERY, 1966).

Com uma composição de 20% de átomos de nitrogênio e a temperaturas inferiores a 680°C (SANTOS, 1989), há uma transição para a fase γ' - Fe_4N . Esta fase possui uma faixa de homogeneidade limitada. O arranjo estrutural é CFC, como é mostrado na Figura 5, onde o nitrogênio ocupa o centro do cubo. Este arranjo é semelhante ao da austenita com o nitrogênio, sendo que os átomos de nitrogênio ocupam $1/4$ do número de sítios octaédricos.

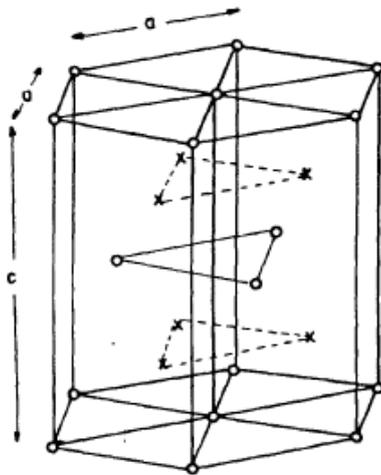


Figura 4 – Estrutura cristalina da fase ϵ -Fe_{2/3}N. (HUME-ROTHERY, 1966).

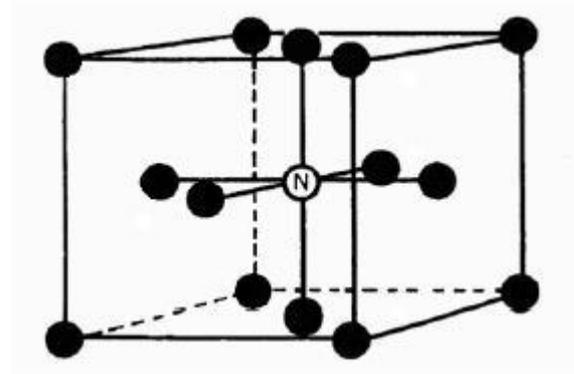


Figura 5 – Arranjo estrutural da fase γ' -Fe₄N. (Santos, 1989).

Com maiores teores de nitrogênio, encontram-se outros arranjos ordenados. A fase ϵ estende-se quase até a composição Fe₂N.

Para concentrações de nitrogênio atômico entre 33,3 e 33,9%, ocorre uma transição de fase de ϵ para ξ . Segundo Jack (1973), a fase ϵ não contém o nitreto Fe₂N, e a transição para ξ ocorre no momento em que a estequiometria é atingida. Estruturalmente, esses nitretos são quase idênticos, embora a fase ξ seja ortorrômbica. Na fase ϵ , os interstícios são ocupados em planos alternados, de tal modo que, em planos sucessivos, 1/3 e 2/3 dos sítios estejam ocupados, respectivamente. Na fase ξ , metade dos interstícios em cada plano está ocupada de uma maneira tal que os sítios acima e abaixo permanecem vazios. A transição é do tipo ordem-desordem, e ocorre pelo movimento dos átomos de N para os sítios acima ou abaixo que estejam vazios. Além destas três fases distintas, uma quarta fase ocorre devido ao envelhecimento da martensita Fe-N a 120°C. A precipitação resulta na fase α'' -Fe₁₆N₂, na qual os nitrogênios intersticiais estão completamente ordenados. Uma análise de raios-X (GOODE, 1981) mostrou que a célula unitária é constituída de oito células de estruturas CFC, como é mostrado na Figura 6.

A estrutura apresentada também pode ser considerada como uma estrutura CFC distorcida. Visto que o nitreto γ' -Fe₄N possui uma estrutura TCC, conclui-se que α'' -Fe₁₆N₂ é uma transição entre a martensita e a fase- γ' .

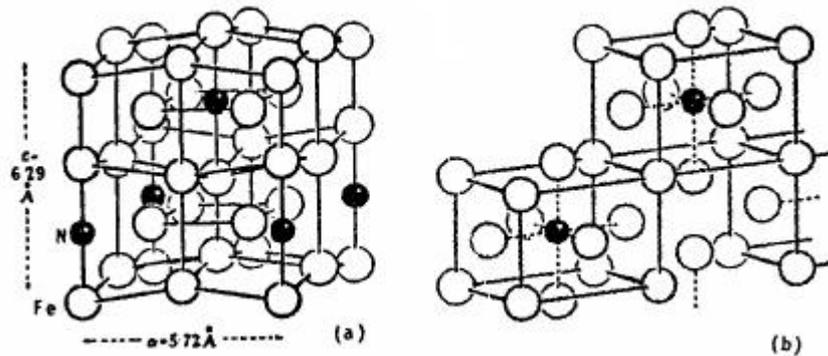


Figura 6 – (a) Estrutura cristalina da fase α'' -Fe₁₆N₂, transitória da martensita, durante o envelhecimento a 120°C. (b) Fase α'' -Fe₁₆N₂ vista como uma estrutura CFC distorcida. (GOODE, 1981).

Portanto, no primeiro estágio do envelhecimento, a ordenação atômica ocorre por difusão intersticial e, em seguida, os átomos de nitrogênio passam a ocupar os sítios vazios nas células CFC, formando o Fe₄N. Logo, as decomposições das martensitas Fe-N e Fe-C são inteiramente análogas. A Tabela 1 sumariza todas as fases do sistema Fe-N.

Tabela 1 – Sumário das fases presentes no sistema Fe-N.

Fase	Fórmula	Massa de N (%)	Átomos de N (%)	Rede de Bravais
Ferrita (α)	Fe	0,10	0,40	CCC
Austenita (γ)	Fe	2,80	11	CFC
Martensita (α')	Fe	2,60	10	TCC
α''	Fe ₁₆ N ₂	3,00	11,1	TCC
γ'	Fe ₄ N	5,90	20	Cúbica
ϵ	Fe _{2+x} N _{1-x}	4,50 - 11,0	18 - 32	Hexagonal
ξ	Fe ₂ N	11,14	33,3	Ortorrômbica

Fonte: Jack (1973).

1.1.5 Diagrama de fase Fe-C-N

No processo de nitretação são observados nitretos ϵ e ξ . Jack observou que a reação a 450°C de monóxido de carbono com nitretos ϵ , pertencentes à faixa de 31-33% de átomos de nitrogênio, provoca a substituição progressiva do nitrogênio pelo carbono (JACK, 1973). Até aproximadamente 9 h, o produto da reação é o carbonitreto ξ (35% de átomos de C+N), com os mesmos parâmetros de rede do nitreto ξ . Entre 25 e 40 h, o produto final é uma mistura do

carbonitreto ϵ com o carboneto χ (30,4-32,3% de átomos de C). A partir daí, o carbonitreto praticamente desaparece. Para temperaturas superiores a 450°C, não se observa qualquer carbonitreto no produto final. A reação a 450°C, durante 10 h, em atmosfera de amônia, de uma mistura de cementita e carboneto χ , provoca a substituição do carbono pelo nitrogênio, levando à formação de carbonitretos ϵ (33% de átomos de C+N) com os mesmos parâmetros de rede dos nitretos ϵ . O recozimento, em temperaturas próximas a 350°C, transforma o carbonitreto ξ em ϵ , o qual é instável a 450°C, transformando-se em nitreto γ' , ϵ e carbonetos θ e χ , dependendo das concentrações de carbono e nitrogênio.

A Figura 7a mostra o diagrama de fases, geralmente aceito, do sistema Fe-N. Já a Figura 7b traz os limites de composição das fases que resultam da ação entre o nitrogênio e o ferro.

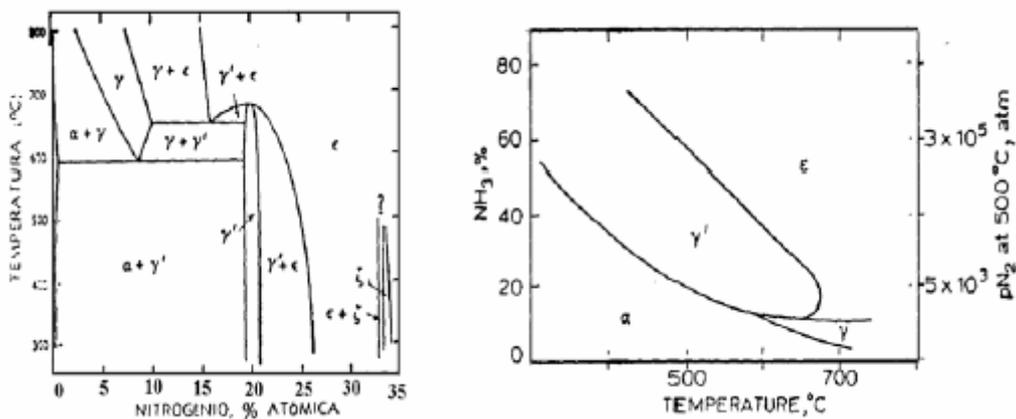


Figura 7 – (a) Diagrama de fases do sistema Fe-N. (b) Diagrama de Lehrer, mostrando a relação entre o potencial de nitrogênio e as fases formadas na superfície de ferro puro. (HONEYCOMBE, 1987).

1.1.6 Nitretação de aços

Na indústria é utilizada uma multiplicidade de tratamentos termoquímicos que se diferenciam pelos elementos que se difundem, pelo tipo e composição do meio externo, pelos processos químicos, pelas técnicas de execução e outras características (NOVIKOV, 1994). Dependendo do estado de agregação do meio externo, onde a peça a ser tratada é introduzida, diferenciam-se os tratamentos termoquímicos em meio sólido, líquido, gasoso e plasma.

Na nitretação em meio líquido, os átomos do elemento difusor formam-se na peça como resultado de reações químicas no sal fundido (por exemplo, $4 \text{NaCN}_{(L)} + 2 \text{O}_{2(G)} \rightarrow 4 \text{NaCNO}_{(L)} \rightarrow 2 \text{NaCN}_{(L)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(L)} + \text{CO}_{(G)} + 2 \text{N}_{(G)}$), enquanto em meio gasoso, o

elemento difusor forma-se como resultado de reações de dissociação ($\text{NH}_{3(\text{G})} \rightarrow \text{N}_{(\text{G})} + 3/2 \text{H}_{2(\text{G})}$, por exemplo). Para o plasma, este mecanismo ainda não é bem conhecido. Sabe-se entretanto que a presença de hidrogênio catalisa a formação de camadas mais ricas de nitretos, ao contrário de uma atmosfera de nitrogênio puro.

Quando são adicionados ao aço elementos substitucionais, formadores de nitretos como o Cr, Al, V, Mo e Ti, o mecanismo de formação de nitretos é diferente daquele que ocorre em aços-carbono ou ferro. Segundo Jack (1975), podem ocorrer três efeitos dependentes da temperatura. Para temperaturas altas, ou seja, em temperaturas onde o soluto substitucional move-se apreciavelmente mais rápido, comparado com a difusão do nitrogênio, o nitreto particular que precipita dependerá da concentração do elemento de liga, e poderá ser predito a partir das propriedades termodinâmicas do sistema. Em temperaturas muito baixas, menores do que 350°C , mesmo tendo uma difusão desprezível frente aos elementos intersticiais, os elementos substitucionais são importantes, porque aumentam ou diminuem o coeficiente de atividade do nitrogênio. Elementos como o manganês e o molibdênio, que diminuem o coeficiente de atividade do ferro, aumentam a solubilidade de nitrogênio e também o tamanho dos precipitados, durante o envelhecimento (JACK, 1972). Nestas condições de baixa temperatura, apenas os nitretos α' e γ' se precipitam da solução sólida supersaturada. Provavelmente o mais importante aspecto desta análise está em temperaturas intermediárias, entre 350 e 650°C , quando os átomos substitucionais movem-se de algumas distâncias atômicas, enquanto o nitrogênio move-se de vários milímetros. Nestas circunstâncias, um novo tipo de zona de Guinier-Preston se forma entre o soluto substitucional e o soluto intersticial. Mortimer *et alii* (1972) estudaram a precipitação de nitretos durante a nitretação gasosa de diferentes ligas Fe-Cr a diferentes temperaturas de tratamento. Todos os resultados da nitretação mostram que o nitreto formado no sistema Fe-Cr-N, em faixas de temperaturas entre 500 e 1000°C , depende da concentração de cromo. Com menos que 20% em massa de Cr, a fase estável é CrN; acima desta concentração, Cr_2N sempre se forma em altas temperaturas e CrN em baixas temperaturas. A nitretação prolongada de ligas contendo mais do que 5% Cr, em temperaturas abaixo de 600°C , inicia uma transformação a partir dos contornos de grão que segue continuamente até atingir toda a matriz. Áreas não-transformadas retêm maior dureza Vickers (1000 HV) do que áreas transformadas (600-700 HV). Os precipitados foram identificados como CrN por difração de raios-X e difração de elétrons.

1.1.7 Processos de nitretação de aços

A Figura 8 apresenta um diagrama mostrando os principais processos existentes, até o momento, para nitretação de aços em temperaturas inferiores a 600° C.

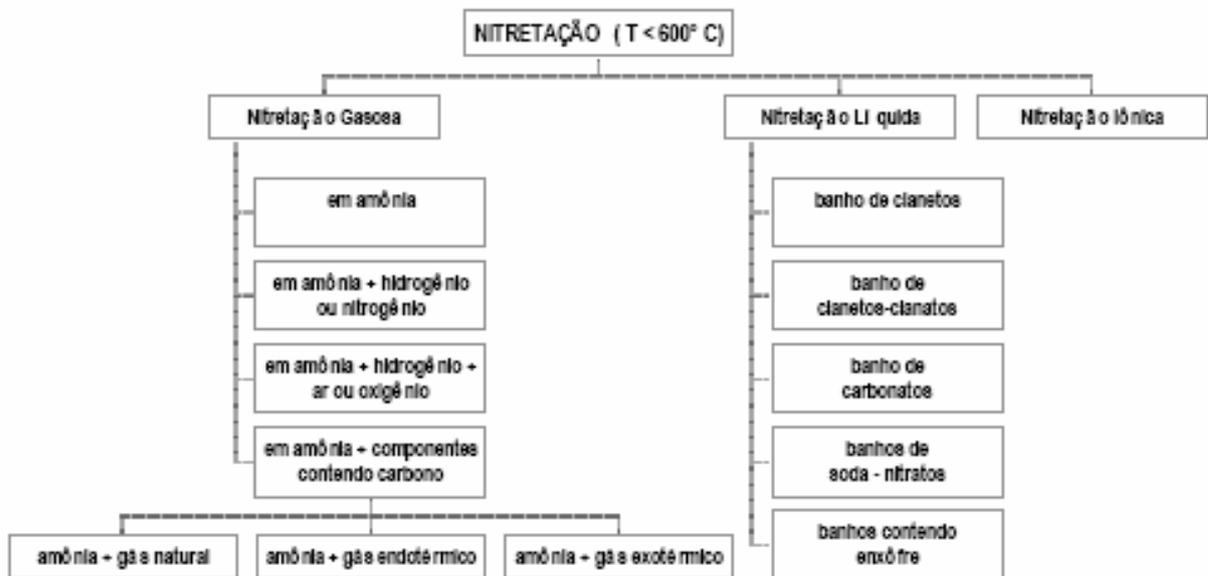


Figura 8 – Principais processos de nitretação comercialmente conhecidos.

Todos estes processos possuem em comum a criação de nitrogênio atômico necessário à formação da camada nitretada, mudando apenas o meio saturante (KURNEY, MOHAN, MALLYA, 1986). De um modo geral, o processo de nitretação consiste de três etapas. A primeira é a formação do nitrogênio atômico como resultado das diversas reações químicas (NOVIKOV, 1994); a segunda etapa é a adsorção dos átomos de nitrogênio na superfície da peça; e a terceira é a difusão dos átomos adsorvidos para o interior da peça, a partir da superfície.

Os processos de nitretação, que operam a altas temperaturas, atingem camadas mais profundas da superfície metálica (escala de μm) em detrimento do tempo. Quando se emprega temperatura de 500°C, pelo processo de nitretação a plasma, a espessura alcançada é maior comparada à temperatura de 450°C em aços com cromo. A causa deste fenômeno é a baixa difusão do nitrogênio através dos nitretos de cromo presentes e de outras fases γ' -Fe₄N. Nos aços inoxidáveis, os nitretos de cromo são formados acima de 450°C, o que diminui a resistência à corrosão (BIELAWSKI, 2005).

1.1.8 Nitretação a amônia gasosa

Neste processo, a nitretação é realizada numa atmosfera de amônia à temperatura de 500 a 570°C. Em tais condições, a amônia dissocia-se parcialmente na superfície da peça liberando nitrogênio nascente, de acordo com a equação: $2 \text{NH}_{3(\text{G})} \rightarrow 3 \text{H}_{2(\text{G})} + 2 \text{N}_{(\text{G})}$.

O processo é controlado com a medição do fluxo de amônia e com a determinação da porcentagem de sua dissociação. Aumentar a temperatura ou diminuir o fluxo de amônia implica em aumentar porcentagem de dissociação. Tipicamente, o processo é conduzido numa condição em que a dissociação de amônia esteja entre 15 e 30%. Nestas condições, se produz uma camada frágil, rica em nitrogênio, conhecida como camada branca, seguida de uma zona de difusão. Uma alternativa é o Processo Floe, caracterizado por dois estágios distintos. O primeiro estágio do ciclo é realizado como um processo normal de nitretação, à temperatura de aproximadamente 500°C, sob atmosfera de 70 a 85% de amônia, dissociada numa extensão de 15 a 30%. Isto produzirá uma camada superficial rica em compostos de nitrogênio. No segundo estágio, aumenta-se a temperatura do forno a aproximadamente 560°C, sob atmosfera de 15 a 25% de amônia, dissociada de 15 a 30%. É de capital importância o controle do fluxo de amônia gasosa e da sua dissociação (PYE, 2003).

1.1.9 Processos modificados de nitretação a amônia gasosa

Observou-se no processo de nitretação a gás amônia, que a adição de outras substâncias altera a composição da superfície nitretada e a cinética de reação. Adições de oxigênio, vapor d'água e ar na atmosfera do forno aceleram o processo de nitretação (KURNEY, MOHAN, MALLYA, 1986). A espessura da camada de compostos de um aço nitretado com 50% de amônia e 50% de metano varia com a concentração de oxigênio. Para composições entre 0,5 e 2% de oxigênio, a camada varia de 10 a 15 μm de espessura, após duas horas de tratamento (BELL, 1986). Rogalski (1976) observou que a adição de 5% de água numa atmosfera de amônia, aumenta a espessura da camada nitretada, quando aplicada a aços rápidos. Embora a adição de oxigênio melhore a cinética da nitretação, a sua dureza diminui sistematicamente. No experimento em questão, a dureza Vickers diminuiu de 1300 HV para 900 HV, empregando respectivamente atmosfera de amônia e atmosfera de água (75%) e amônia (25%). Também foi observado (PYE, 2003), que a passivação de aços contendo Cr pode ser eliminada através da adição de cloro e seus compostos à atmosfera do forno, o que facilita a nitretação. A interferência positiva do cloro na nitretação destes aços

não é devida à eliminação do filme de óxido, mas principalmente devido a um ganho de energia pelos reagentes, traduzido pela maior emissão de elétrons da superfície tratada e pelo maior número de íons negativos de nitrogênio na zona de adsorção. Outras modificações da mistura gasosa também podem ser feitas, introduzindo gás natural, gás endotérmico ou gás exotérmico à amônia. O gás endotérmico é o propano e o processo que faz uso do mesmo é conhecido como *Nitemper*, desenvolvido pela Ipsen Company norte-americana, em 1970. Ele consiste numa mistura de 50% de amônia e 50% de propano. Algumas alternativas a este processo são encontradas em outros países, como a Alemanha, onde ele é denominado de *Nkotriding* e no Japão onde é denominado de *Naitemper* (KURNEY, MOHAN, MALLYA, 1986). Outro processo igualmente conhecido é o *Nitroc* desenvolvido na Alemanha. Este processo utiliza gás exotérmico não purificado como meio carbonitretante, para aumentar a formação de carbonitretos ϵ . O nível utilizado de amônia é geralmente 50% do fluxo do gás exotérmico (BELL, 1986).

1.1.10 Formação de trincas

Nos trabalhos realizados com a nitretação a plasma, usando o aço inoxidável austenítico AISI 304 (máx 0,08% C, 18-20% Cr, 8-11% Ni, máx 2% Mn, máx 1% Si), verifica-se a incidência de trincas e a propagação mais rápida das mesmas nos contornos de grão, conforme os testes de fadiga realizados. Isto ocorre devido à segregação de cromo nos contornos de grão e nas regiões próximas. (RAMAN e JAYAPRAKASH, 2006).

1.2 O PRESENTE TRABALHO

Este trabalho tem o objetivo de identificar, sob análise estatística, os principais parâmetros que interferem no processo de nitretação a gás, utilizado pela empresa Mahle Componentes de Motores Ltda. As peças estudadas foram os espaçadores metálicos de anéis de pistão, que apresentavam trinca na camada nitretada. A presença de trincas ocasionou a rejeição de lotes de até 18000 espaçadores.

A finalidade da nitretação dos anéis espaçadores é aumentar consideravelmente a dureza superficial, diminuir o atrito e aumentar a resistência ao desgaste, à fadiga e à corrosão. Outras tecnologias de endurecimento superficial poderiam ter sido escolhidas, como a têmpera por indução, revestimentos duros e processos de difusão variados (por exemplo, carbonitreção e cementação). Mas, a nitretação a gás preencheu as necessidades de aprimoramento das propriedades mecânicas e tribológicas, combinadas com baixo custo e melhor desempenho.

1.2.1 Objetivos Gerais

O principal objetivo foi o de identificar, analisar e estimar os parâmetros de processo da nitretação a gás controlada, na produção dos espaçadores metálicos de anéis de pistão, para em seguida estabelecer correlações entre variáveis que apresentam uma participação significativa na ocorrência de trincas sobre a superfície metálica do produto nitretado.

1.2.2 Objetivos Específicos

A fim de atender o objetivo específico do trabalho de identificar os principais parâmetros que propiciam as trincas, empregou-se a regressão logística dos dados do processo de nitretação a gás controlada, mantidos pela empresa Mahle, para selecionar os parâmetros mais significantes e relevantes na ocorrência de trincas após a nitretação. A consequência é um modelo de processo produtivo mais eficiente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi executada a partir da análise do processo de fabricação dos espaçadores, componentes dos anéis de pistão de motores automotivos, produzidos pela Mahle Componentes de Motores Ltda., localizada em Itajubá, MG.

O processo de fabricação dos espaçadores envolve a nitretação a gás controlada, de modo que o objetivo da pesquisa consistiu em verificar a influência das variáveis de processo que poderiam influir sobre o aparecimento de trincas na superfície nitretada, empregando como instrumento de análise a regressão logística e correlação dos dados mantidos pela empresa.

2.1 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

Foi proposta a realização de uma pesquisa que contemplasse objetivos acadêmicos e industriais à empresa Mahle, de modo que pudesse ser realizada uma análise de processo, usando metodologia científica para solucionar problemas, melhorar resultados e obter mais conhecimento sobre as variáveis do processo analisado, usando a própria empresa como laboratório.

A empresa demonstrou interesse pela realização da pesquisa no processo de nitretação, uma vez que tinha problemas com a qualidade do produto nitretado. Inicialmente, seria analisada a formação de manchas brancas na superfície nitretada, mas posteriormente direcionou-se a pesquisa para o estudo do aparecimento de trincas na superfície dos espaçadores nitretados.

A Figura 9 ilustra uma trinca na superfície nitretada do espaçador de anéis de pistão.

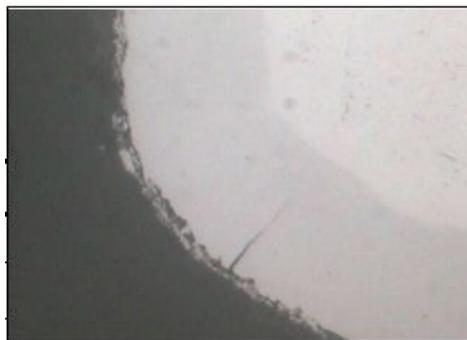


Figura 9 – Trinca ocorrida no espaçador nitretado (ampliação de 1000 vezes).

Fonte: Mahle Componentes de Motores Ltda. (2007)

2.2 TIPOS DE ANÉIS DE PISTÃO DE MOTOR À EXPLOSÃO

Os anéis de pistão são peças metálicas circulares e auto-expansivas, instaladas nos cilindros dos motores para proporcionar uma vedação móvel entre a câmara de combustão e o reservatório de óleo (Figura 10).

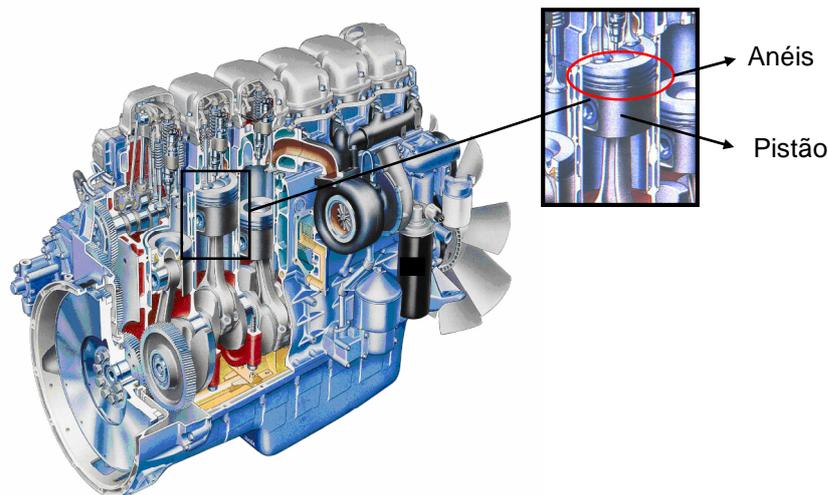


Figura 10 – Corte de um motor à explosão, evidenciando um pistão e seus anéis.

Fonte: Mahle Componentes de Motores Ltda. (2007)

Os anéis são classificados da seguinte forma (AEROTECNOLOGIA, 2008):

a) Anéis de segmento ou compressão. A finalidade dos anéis de compressão é evitar o escapamento de gases através do pistão, durante a operação do motor. Eles são colocados nas ranhuras, imediatamente abaixo da cabeça do pistão. O número de anéis de compressão, utilizados em cada pistão, é determinado pelo tipo de motor e de seu projeto. A seção transversal dos anéis é retangular ou em forma de cunha com face cônica. A face cônica apresenta uma borda estreita de mancal para a parede do cilindro, que ajuda a reduzir a fricção e proporcionar melhor selagem (Figura 11).

b) Anéis raspadores de óleo. O anel raspador de óleo, geralmente tem uma face chanfrada, e pode ser instalado em uma ranhura no fundo da saia do pistão, ou entre outros anéis. O anel está instalado com a face raspadora mais distante da cabeça do pistão ou na posição reversa, dependendo da posição do cilindro. Na posição mais comum, o anel raspador retém o óleo em excesso abaixo dele, no golpe descendente do pistão, e esse óleo, é retornado para o cárter através dos anéis de controle de óleo (Figura 11).

c) Anéis de controle de óleo. Os anéis de controle de óleo são colocados nas ranhuras logo acima das cavidades dos pinos do pistão. Pode haver um ou mais anéis de controle de

óleo por pistão. Dois anéis podem ser instalados na mesma ranhura ou em ranhuras separadas. Os anéis de controle de óleo regulam a espessura do filme de óleo sobre a parede do cilindro. Se entrar muito óleo na câmara de combustão, ele será queimado e deixará uma fina camada de carbono sobre as paredes da câmara de combustão, na cabeça do pistão, velas e cabeça das válvulas. Esse carbono pode causar o emperramento das válvulas ou dos anéis, se ele penetrar nas ranhuras dos anéis ou nas guias das válvulas. Além disso, o carbono pode causar falha das velas, bem como detonação, pré-ignição ou consumo excessivo de óleo. Para permitir que o óleo excedente retorne ao cárter, são usinados furos nas ranhuras dos anéis, ou nas regiões próximas dessas ranhuras (Figura 11).

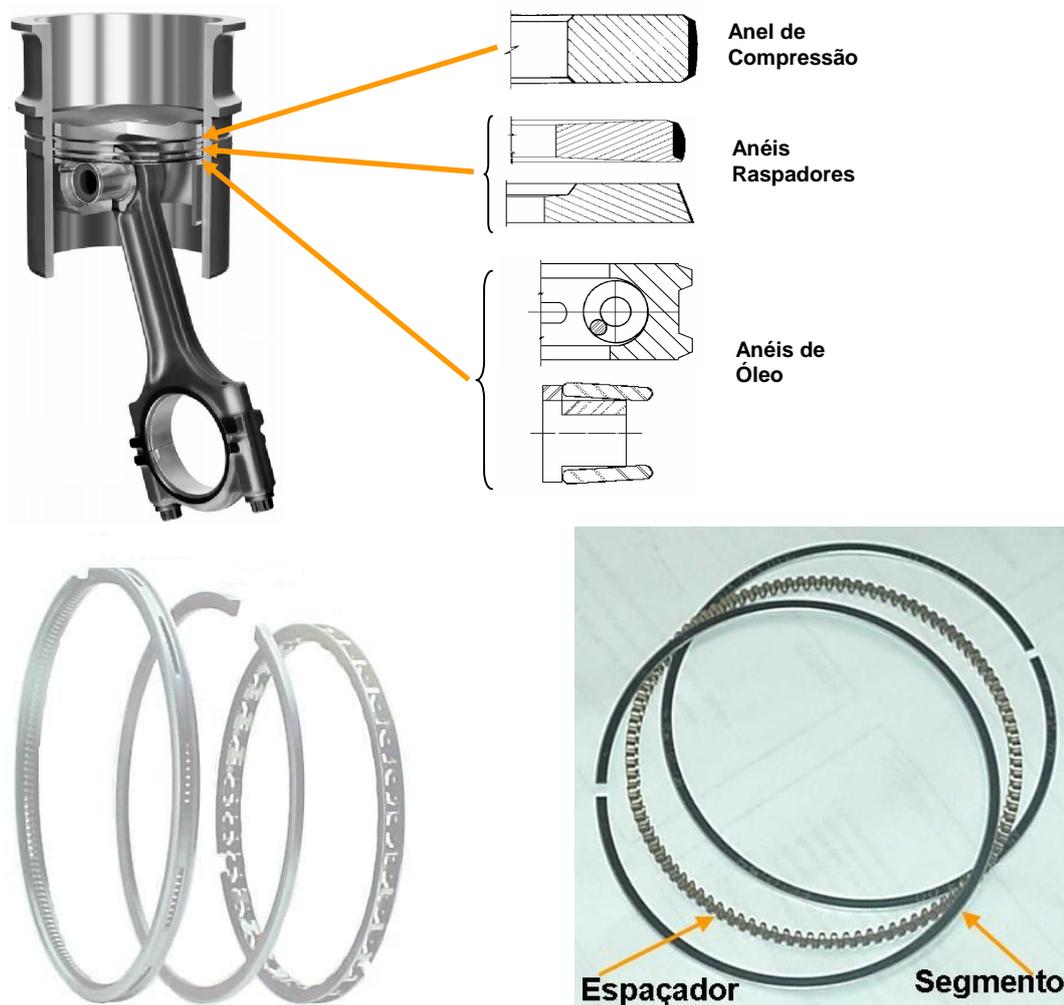


Figura 11 – Classificação dos anéis.

Fonte: Mahle Componentes de Motores Ltda. (2007)

d) Anéis espaçadores. Os anéis espaçadores têm a finalidade de expandir e separar dois anéis de compressão ou de controle de óleo, que sejam finos e ocupem uma única

ranhura do pistão, garantindo a pressão adequada dos mesmos à parede da camisa. A maioria dos motores a álcool e à gasolina usa anéis de controle de óleo de três peças – segmento, espaçador, segmento – (Figura 12).



Figura 12 – Montagem do anel espaçador entre dois anéis de segmento.

Fonte: Mahle Componentes de Motores Ltda. (2007)

Em síntese, os anéis podem desempenhar as seguintes funções capitais:

- a) Vedar a câmara de combustão;
- b) Controlar o consumo de óleo e a lubrificação dos cilindros;
- c) Transmitir o calor da combustão para as paredes do cilindro.

A combustão gera uma fadiga constante, durante o ciclo de funcionamento do motor à explosão (Figura 13), motivo pelo qual os anéis devem apresentar alta resistência mecânica, elevada resistência à fadiga, ao atrito e à corrosão, conforme as exigências específicas das montadoras automotivas.

Um motor funcionando a 3500 rpm, que é aproximadamente a rotação de maior torque do motor, executa 7000 movimentos ascendentes e descendentes dos pistões por minuto.

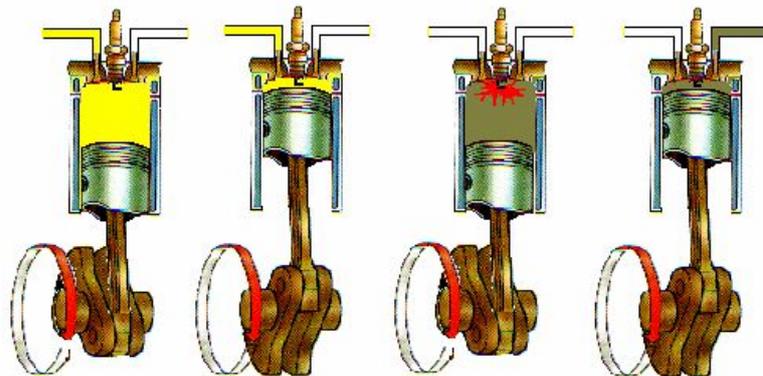
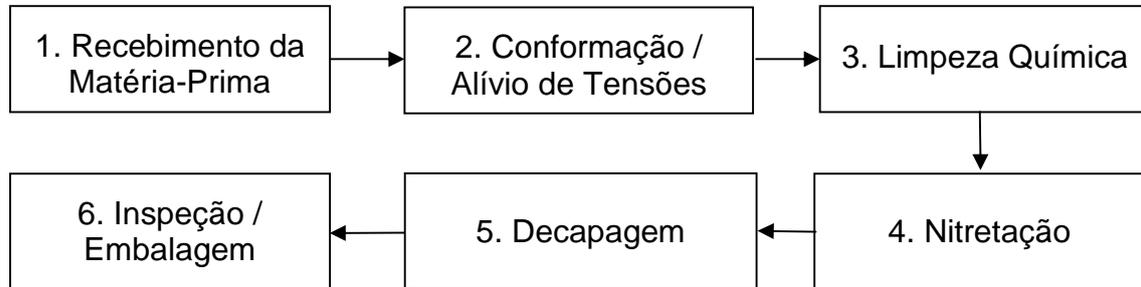


Figura 13 – Simulação do funcionamento do motor.

Fonte: Mahle Componentes de Motores Ltda. (2007)

2.3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS ANÉIS ESPAÇADORES

A fabricação dos espaçadores ocorre de acordo com o fluxograma de processo:



2.3.1 Recebimento da Matéria-Prima

A matéria-prima procede de fornecedor idôneo, que tenha reconhecimento e reputação internacional de excelência. Cada lote possui um certificado próprio, que atesta as especificações solicitadas pelo comprador, no que se refere à composição e às propriedades físicas, devidamente assinado pelo chefe do Departamento de Garantia da Qualidade do produto. A Mahle utiliza uma fita de aço inoxidável solubilizado AISI 304, para os anéis.

R.M

TEST CERTIFICATE

Report No. M-6846
Date: Dec. 3, 2005

Hitachi Metals, Ltd.
Hitachi High-Technologies Corporation

Contractor: _____ Material: ASL804 Condition: Solution Treated
Contract No. 1826 Product No. _____ Chemical Composition: _____

Item	Case No.	Size in (mm)	Number of Piece	Weight in (kg)	Charge No.	Chemical Composition in percentage										
						C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr				
1	106	0.26x2.45	3	95.5	98464	max 0.08	max 1.00	max 2.00	max 0.040	max 0.030	8.00	18.00				
2						0.05	0.41	1.04	0.028	0.005	9.41	18.32				
3																
4																
5																
6																

Physical Properties

Item	Coil No.	Coil Weight (kg)	Size		Hardness (Hv1)	Tension Test	
			Thickness (mm)	Width (mm)		Tensile Strength (N/mm ²)	Elongation (%) _{GL=50.8mm}
1	275	30	0.242-0.278	2.400-2.500	max 200	max 970	min 40
2	276	31	0.262-0.264	2.445-2.464	158-163	684	51.6
3	277	34.5	0.263-0.276	2.455-2.464			
4			0.258-0.266	2.450-2.458			
5							
6							

Visual Inspection : Good

Signature S. Hamada
S. Hamada
QUALITY ASSURANCE DEPARTMENT

We hereby certify that the material described herein has been made and tested in accordance with the order requirements with satisfactory results.

Figura 14 – Reprodução de relatório sobre características físico-químicas do aço AISI 304

A Mahle confere as especificações por amostragem em seu laboratório de São Bernardo do Campo, periodicamente. A Figura 14, apresenta o certificado de teste de um dos fornecedores de matéria-prima para elaboração dos espaçadores.

2.3.2 Conformação a Frio e Alívio de Tensões

A tira metálica que vai dar origem aos espaçadores vem enrolada em um carretel. Antes de ser conformada, a tira passa pela limpeza química com solução de tetracloroetileno (*perclone*) – C_2Cl_4 – e pela limpeza mecânica com roletes de feltro. Em seguida, a tira metálica é submetida a um esforço de enrolamento e à tensão de corte para resultar nos anéis, que são empilhados em tubos cilíndricos. A Figura 15 mostra esta etapa do processo.

Em seguida, os anéis são levados ao forno para alívio das tensões, uma vez que a conformação a frio, provoca uma mudança severa nos contornos de grão do material, como exemplifica a Figura 16.

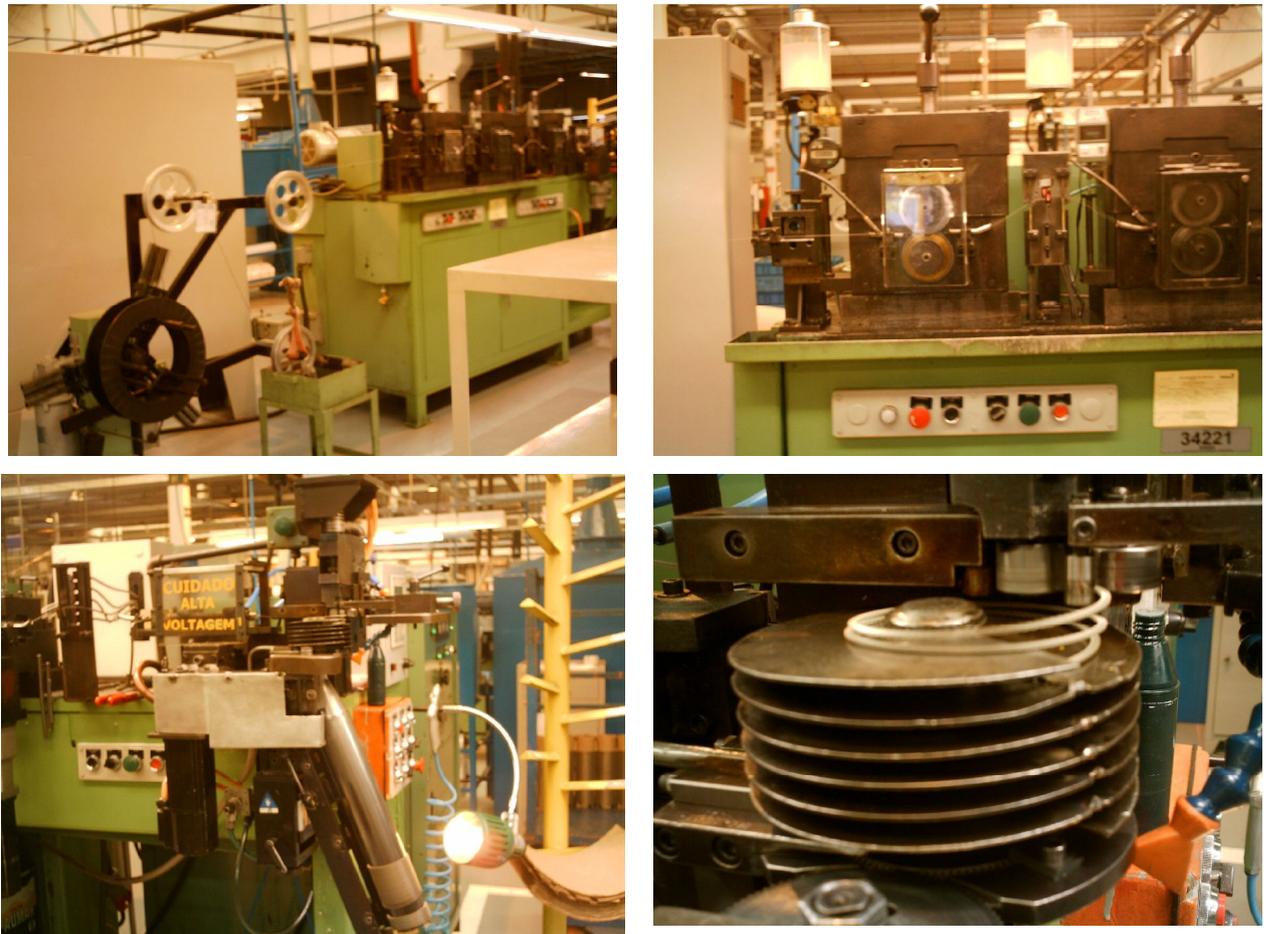


Figura 15 – Aspectos da etapa de conformação dos espaçadores.

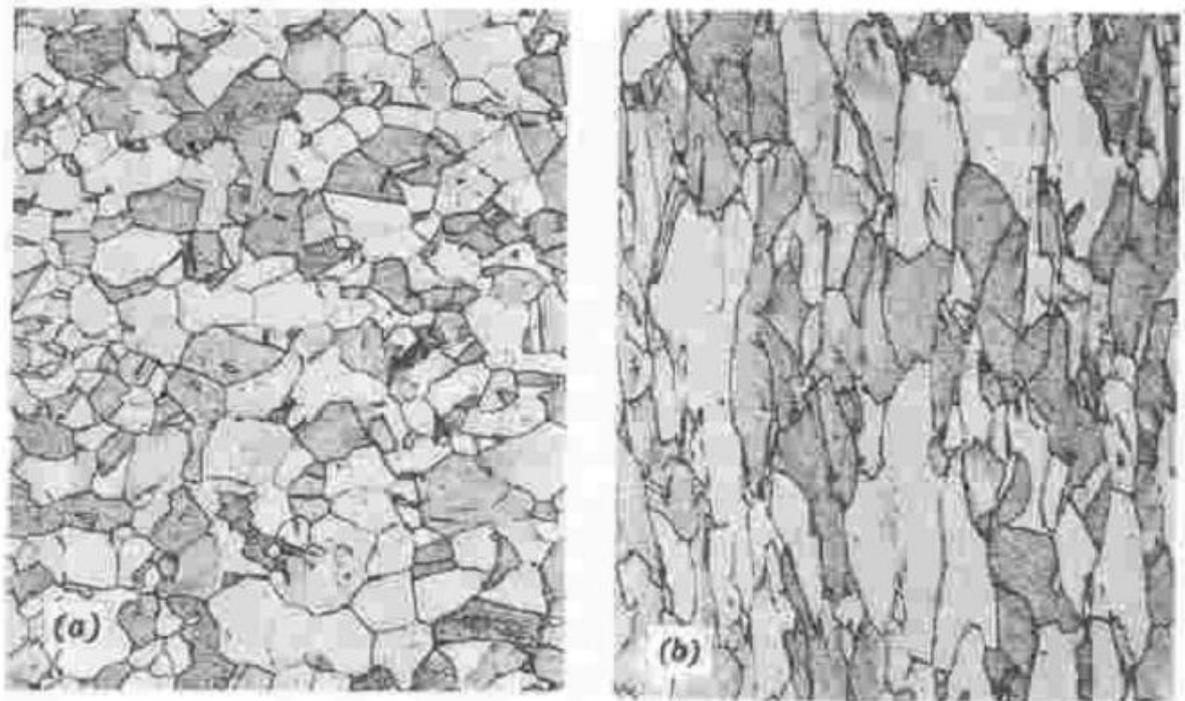


Figura 16 – (a) Microestrutura de um material policristalino antes da deformação plástica (encruamento). (b) Microestrutura do mesmo material encruado; observa-se um alongamento dos grãos na direção da deformação.

O tratamento térmico sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de esfriamento causa modificações estruturais importantes sob o ponto de vista das propriedades e do comportamento em serviço. São bem conhecidas as transformações:

- Remoção de tensões;
- Aumento ou diminuição da dureza;
- Aumento da resistência mecânica;
- Melhora da ductilidade, usinabilidade, resistência ao desgaste, propriedades de corte, resistência à corrosão e ao calor;
- Modificação das propriedades elétricas e magnéticas.

No caso da Mahle, a principal finalidade do tratamento térmico é de fato a remoção ou ao menos o alívio das tensões internas do material.

2.3.3 Limpeza Química

Nesta etapa, os anéis são imersos em um tanque durante 20 minutos. O tanque contém a solução limpadora, que está em contínua circulação e é constantemente filtrada. Também se faz o controle da temperatura do banho. A limpeza química prepara a superfície do anel para a nitretação que se seguirá. Na Figura 17, observam-se os anéis empilhados ao lado do tanque

de limpeza, à espera do tratamento. Deste ângulo, percebe-se a bomba de circulação e parte do painel de controle de temperatura do banho.



Figura 17 – Tanque de limpeza química dos anéis.

2.3.4 Nitretação

A nitretação é um tratamento termoquímico que visa ao aumento da dureza e ao aumento da resistência superficial para reduzir o desgaste. A Mahle utiliza a nitretação a gás controlada, cujas principais vantagens são:

- Baixa temperatura de trabalho comparada à cementação;
- Técnica simples de controle do tratamento;
- Excelente uniformidade da camada, independentemente da geometria da peça;
- Boa reprodutibilidade;
- Em muitos casos, nenhum acabamento superficial é necessário.

Com respeito às desvantagens, citam-se:

- Utiliza a amônia gasosa, que é tóxica;
- Exige controle de tempo, temperatura, vazão e taxa de dissociação da amônia;
- Pode produzir uma camada branca frágil, que necessita de posterior remoção;
- A região de uma peça que não se quer nitretar necessita de proteção com cobre ou de pintura com pasta própria;
- Aços inoxidáveis requerem técnicas especiais para ativação da superfície.

O potencial de nitretação ou capacidade de nitretação da atmosfera junto à superfície do aço, K_N , é dado pelas concentrações de equilíbrio de amônia e de hidrogênio, pela equação:

$$K_N = \frac{P_{NH_3}}{(P_{H_2})^{3/2}}$$

Onde p é a pressão parcial de amônia (NH_3) e hidrogênio (H_2) na atmosfera do forno.

Na Figura 18, se vê detalhes da seção de nitretação da Mahle. A primeira imagem é a dos bastidores que transportam os anéis. Cada forno admite dois bastidores completos de anéis. A segunda imagem mostra a parte superior dos fornos de nitretação; mais de 2/3 dos



Figura 18 – Equipamento usado para a nitretação.

fornos está abaixo da linha do solo. A terceira imagem traz o painel de controle de cada forno

e a quarta imagem detalha o registrador de todo o funcionamento do forno.

A nitretação de dois aços diferentes está ilustrada na Figura 19. A escala empregada é a mesma nas duas imagens. Percebe-se que a profundidade da camada de difusão é semelhante nos dois materiais, enquanto a espessura da camada nitretada branca varia consideravelmente. Assim também varia a espessura da camada nitretada porosa, de menor resistência, assinalada por pequenos pontos próximos à superfície.

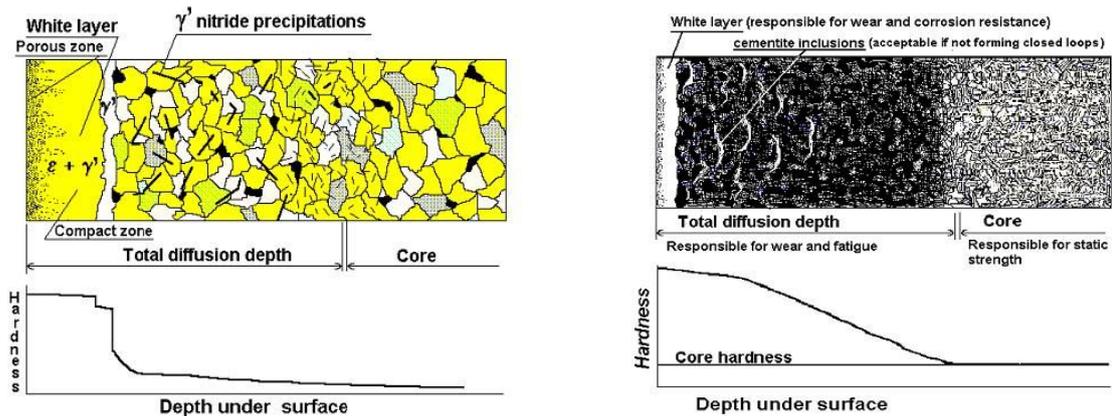


Figura 19 – Camada nitretada no aço carbono (à esquerda) e no aço ligado (à direita).
(LILIENTAL, TYMOWSKI e TARFA, 2006).

A nitretação aumenta a resistência à corrosão dos aços, com exceção dos aços inoxidáveis, em função da formação de nitretos de cromo, menos resistentes à oxidação.

Por isso, os anéis nitretados passam pela etapa de decapagem.

2.3.5 Decapagem

Para que a dureza aumente conforme especificação do cliente, os anéis nitretados passam posteriormente por uma decapagem, uma vez que a resistência à corrosão foi prejudicada pelo processo de nitretação.

A decapagem consiste na retirada da capa ou camada de nitretos superficiais sem as características desejadas de resistência mecânica e de resistência à corrosão. A remoção dessa camada se faz por ataque químico.

A Figura 20 mostra em primeiro plano onde se faz o controle da decapagem das peças, e ao fundo se notam os tanques de imersão, nos quais as peças permanecem por um determinado tempo, que deve ser estabelecido conforme a espessura da camada a ser retirada.



Figura 20 – Vista parcial da seção de decapagem.

2.3.6 Inspeção e Embalagem

Após a decapagem, os anéis são inspecionados por amostragem aleatória. A eventual porosidade da camada nitretada pode ser revelada pela magnificação óptica correta. Uma mesma amostra sob diferentes ângulos e ampliações pode ser vista na Figura 21.

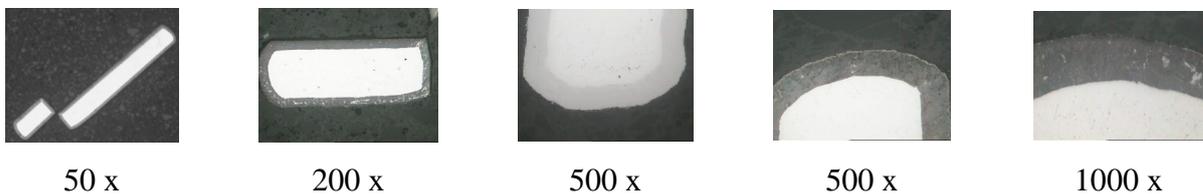


Figura 21 – Porosidade da camada nitretada a diferentes ampliações.

Fonte: Mahle Componentes de Motores Ltda. (2007)

Os lotes aprovados são embalados em papel especial anti-umidade e os lotes com defeito são descartados. Os anéis fabricados devem ser encaminhados o quanto antes às montadoras para evitar a ação climática, principalmente nos períodos úmidos.

2.4 METODOLOGIA EMPREGADA

A fim de estabelecer os principais parâmetros que propiciam o aparecimento das trincas nos espaçadores, utilizou-se a regressão logística devido à variável resposta ser binária (presença e ausência de trincas), a empresa dispor de um amplo banco de dados e o processo ter muitas variáveis. A regressão logística pode evidenciar as variáveis de maior influência e conduzir à realização de experimentos mais conclusivos.

A pesquisa foi iniciada de acordo com os seguintes procedimentos:

1. Definição do objeto de pesquisa;
2. Análise do processo de nitretação à amônia gasosa;
3. Revisão da literatura;
4. Identificação das variáveis físico-químicas do processo;
5. Realização de *brainstormings*;
6. Levantamento dos registros de variáveis do processo de nitretação;
7. Identificação da técnica estatística aplicável;
8. Coleta e digitação dos dados;
9. Regressão logística através do programa Minitab;
10. Análise dos resultados.

2.4.1 Definição do Objeto de Pesquisa

Foi proposto pela empresa Mahle a análise do processo de nitretação, utilizando técnica estatística, a fim de identificar possíveis parâmetros/causas das trincas nos anéis espaçadores nitretados.

A técnica estatística aplicável não foi definida de imediato. A análise multivariada e a regressão logística pareciam se adequar à solução do problema.

O objeto da pesquisa entre a UNIFEI e a Mahle foi estabelecido na 1ª Reunião, quando representantes das duas entidades estiveram presentes. Também foram aventadas algumas das possíveis causas para as trincas nos anéis nitretados com base na literatura especializada; na experiência de realizar o processo; no histórico de tentativas de solucionar o problema; na opinião de profissionais envolvidos, não apenas da fábrica de Itajubá, mas também da unidade de São Bernardo do Campo; e finalmente, na opinião do fabricante do forno de nitretação e de seus consultores.

1ª Reunião

Participantes: Mahle [Piccili, Claudinei e Carlos]; UNIFEI [Prof. Élcio e Adelaine].

Os profissionais da Mahle mencionaram como possíveis causas das trincas, os seguintes fatores na etapa de nitretação:

- Percentual de amônia;
- Percentual de amônia dissociada;
- Potencial de nitretação (K_N);
- Quantidade de peças;
- Temperatura;
- Tempo.

2.4.2 Análise do processo de nitretação a amônia gasosa

Foram realizadas visitas à empresa Mahle a fim de analisar o processo de nitretação a gás controlada e também obter informações com os operadores, técnicos, engenheiros e gerentes envolvidos.

As etapas de processo foram observadas e acompanhadas, conforme o fluxograma de descrito no , e extraídas as seguintes observações:

a) Recebimento de matéria-prima

As propriedades do aço inoxidável constam no certificado de qualidade enviado pelo fornecedor que, posteriormente, entraram no banco de dados para pesquisa estatística.

b) Conformação

O tempo de imersão das peças em tetracloroetileno (perclone) para limpeza química antes da conformação não era sempre o mesmo;

A instrução de processo estabelece que a rotação da máquina deve ser de 25 rpm, enquanto a velocidade utilizada era de 27 rpm;

No alívio de tensões, não se controlava a temperatura nem o tempo.

c) Limpeza Química

O tempo estabelecido pela instrução de processo para lavagem dos espaçadores é de 20 min. O tempo informado pelo operador foi de 8 min., mas o tempo gasto realmente dependia do ciclo de outras operações que o funcionário precisava executar, como por exemplo a montagem das árvores. Não havia um temporizador para esta função. (O operador informou que esta função não era a sua função e que estava substituindo o operador deste posto de trabalho).

d) Nitretação

As peças a serem nitretadas se encontravam à espera da nitretação seis dias após a limpeza química.

O tempo de retirada das peças nitretadas é inconstante; no dia da visita elas permaneceram no forno por quatro horas, em função da falta de operador para montar e desmontar carga.

Foi informado que as peças nitretadas não devem ser imersas em óleo imediatamente após serem retiradas do forno, porém o tempo necessário para esta operação não é controlado.

Toda carga (quantidade de espaçadores colocados no forno para nitretação) possui um registro minuto a minuto dos parâmetros de processo, os quais são controlados pelo sistema computadorizado que está acoplado ao forno.

e) Decapagem

Não há um controle exato do tempo de cada operação.

A fim de adquirir mais conhecimento sobre o processo de nitretação e sobre as ações realizadas para identificar as causas das trincas, outras reuniões foram realizadas:

2ª Reunião

Participantes: Mahle [Rubens]; UNIFEI [Adelaine].

Foram solicitados alguns esclarecimentos sobre o processo de conformação, mediante as observações realizadas. Inclusive foi informado pela Mahle que a conformação deve ser feita a 25 rpm, uma vez que a velocidade interfere no tempo do alívio das tensões, realizado na própria máquina de conformação.

3ª Reunião

Participantes: Mahle [Claudinei]; UNIFEI [Adelaine].

Foram solicitados alguns esclarecimentos sobre o processo de nitretação, perante as observações feitas e pela necessidade de alguns esclarecimentos sobre os fatores considerados relevantes no caso das trincas:

- Alívio de tensão;
- Parâmetros de nitretação: K_N , tempo, temperatura, vazão de gases (NH_3 e NH_3 dissociada);
- A limpeza química foi considerada um fator sem relevância.

Nas **reuniões internas** [Profs. Alvaro, Anderson, Élcio e Adelaine], diante das informações coletadas e da literatura, decidiu-se analisar as variáveis de nitretação através do *check list* (aplicando algumas técnicas estatísticas) e que para o primeiro experimento dever-se-ia utilizar os seguintes fatores:

- Alívio de tensões atual e alívio de tensões em forno convencional;
- Limpeza atual e limpeza com tempo reduzido;
- Carga atual de espaçadores de 8.000 e de 18000 unidades no forno de nitretação;
- Tempo de resfriamento atual e tempo dobrado, após a retirada das peças do forno;
- Os parâmetros do forno de nitretação seriam analisados e selecionados até a data do primeiro experimento.

Essas reuniões motivaram a realização de um curso de estatística, voltado à solução de problemas da indústria, a partir do qual concluiu-se que:

- A ferramenta estatística a ser usada era a regressão logística;
- O programa a ser empregado era o Minitab;
- Haveria uma seleção das variáveis de processo, baseada em outras técnicas que não a aplicação direta da estatística, justamente para acolher as opiniões dos diversos profissionais envolvidos na produção dos espaçadores nitretados.

4ª Reunião

Participantes: Mahle [Leandro]; UNIFEI [Adelaine].

Solicitação de alguns esclarecimentos sobre o processo de conformação/nitretação e pedido do histórico das ações realizadas para sanar as trincas.

Fatores importantes no caso das trincas:

- Alívio de tensão;
- Parâmetros do forno: tempo e temperatura;
- Matéria-prima (superfície – aço trefilado);
- Geometria do espaçador.

5ª Reunião

Participantes: Mahle [Daouda e Rubens]; UNIFEI [Adelaine].

Solicitação de alguns esclarecimentos sobre o processo de conformação e pedido das Ordens de Produção de Anéis (OPAs), referentes aos espaçadores rejeitados por trincas.

Fatores dados como importantes ao aparecimento de trincas:

- Matéria-prima;
- Ferramenta de conformação;
- Esforços de conformação;
- Alívio de tensão;
- Parâmetros de nitretação;
- Espessura da camada nitretada;
- Resfriamento da carga após a nitretação.

6ª Reunião

Participantes: Mahle [Ailton (laboratório de análise)]; UNIFEI [Adelaine].

Solicitação de alguns laudos de qualidade com os respectivos parâmetros do forno. Soube-se, que anteriormente os anéis trincavam durante a preparação para a análise.

Parte das informações foi reunida em dois diagramas de Ishikawa, conforme se observa nas Figuras 22 e 23.

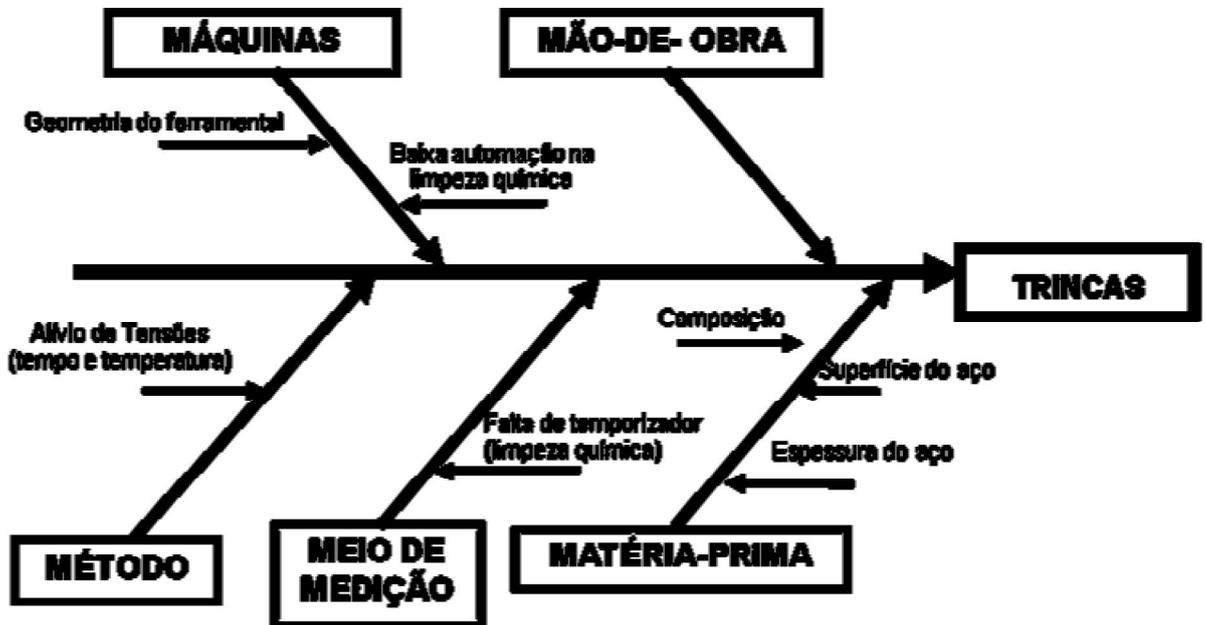


Figura 22 – Diagrama de Ishikawa para as etapas de Conformação e Limpeza Química.

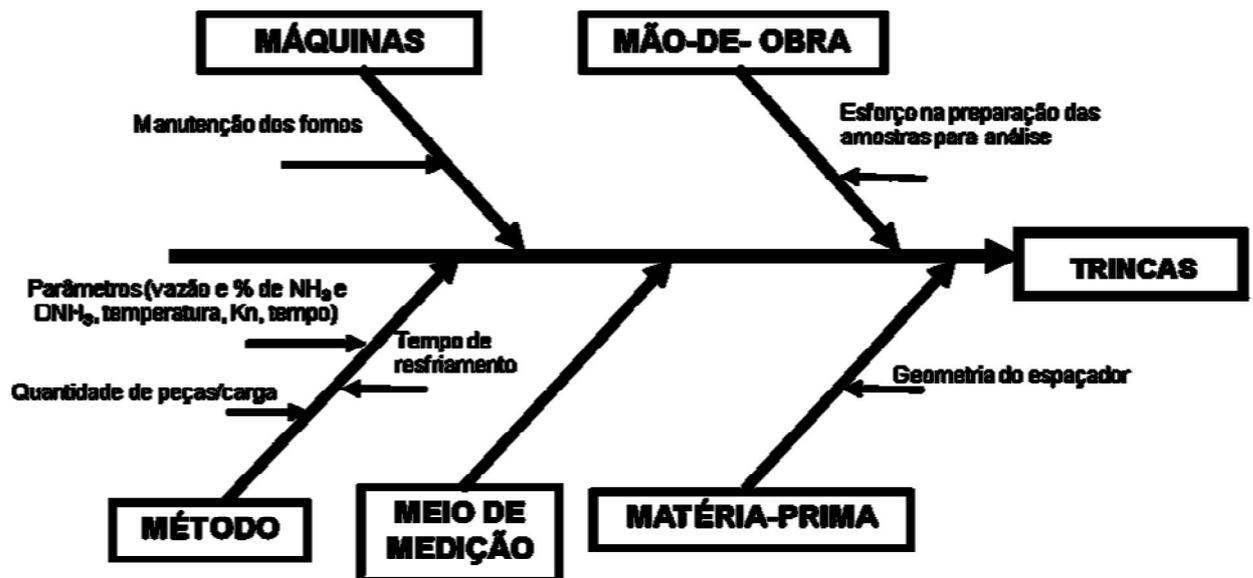


Figura 23 – Diagrama de Ishikawa para a etapa de Nitretação.

Outros trabalhos foram realizados:

- Análise dos dados referentes aos *check lists* de nitretação (sem trincas);
- Análise dos dados para identificação da região das trincas, após a nitretação.
- Visitas à Mahle para acompanhar a nitretação dos espaçadores e os respectivos ensaios de laboratório, para maiores esclarecimentos.

2.4.3 Revisão da Literatura

A revisão da literatura foi realizada com a finalidade de buscar a compreensão necessária sobre o processo de endurecimento superficial, de estudar os trabalhos mais recentemente realizados sobre o assunto, e principalmente de aplicar as técnicas estatísticas adequadas ao trabalho presente.

2.4.4 Identificação das Variáveis Físico-Químicas do Processo

Através da análise do processo de nitretação na empresa Mahle e da revisão da literatura obtiveram-se as variáveis físico-químicas, que após algumas exclusões, apresentadas na seção 2.4.6, foram reunidas nas Tabelas 2 e 3 do Anexo I constantes nos dados armazenados no cd (parte integrante da dissertação).

2.4.5 Realização de *Brainstormings*

Foram feitos alguns *brainstormings* com profissionais do nível de chefia da Mahle e com professores da UNIFEI envolvidos nesta pesquisa, a fim de se conseguir um elenco das possíveis variáveis diretamente relacionadas ao aparecimento de trincas.

2.4.6 Levantamento dos Registros de Variáveis do Processo de Nitretação

A fim de encontrar as possíveis variáveis que respondem pelo aparecimento das trincas nos anéis espaçadores foram realizadas algumas pesquisas nos documentos da empresa e alguns *brainstormings* com profissionais da Mahle e professores da UNIFEI, envolvidos na pesquisa. Foram obtidas as seguintes informações documentais:

- Realizou-se um levantamento no banco de dados da empresa Mahle com o fim de identificar as variáveis físico-químicas em cada etapa do processo;

- Na inspeção de recebimento do aço inoxidável AISI 304, o fornecedor emite um certificado de qualidade com as propriedades físicas e químicas, as quais periodicamente são testadas pelo laboratório da Mahle, conforme prescreve o sistema de qualidade da empresa de acordo com a ISO 9000. Conseqüentemente, os certificados do fornecedor consistem puderam ser usados para formar o banco de dados da pesquisa;
- A cada carga de espaçadores a serem nitretados, o sistema computadorizado do forno de nitretação registra os parâmetros específicos, que fazem parte de cada etapa do procedimento de nitretação. Também se registra o forno utilizado, a data do procedimento, o nome do operador e a quantidade de anéis espaçadores. Assim, estes registros também foram úteis para compor o banco de dados;
- E a cada carga de anéis nitretados se realiza a análise de qualidade dos espaçadores, emitindo um laudo do laboratório Mahle. O laudo contém as variáveis-resposta, extraídas das variáveis de todo o processo de nitretação, e aponta a presença ou não de trincas, que é a variável-resposta de interesse, pesquisada neste trabalho, e que completa o banco de dados.

2.4.7 Identificação da Técnica Estatística Aplicável

A regressão logística foi identificada como a técnica estatística aplicável para a análise das variáveis selecionadas de processo, devido à variável resposta ser binária (presença ou ausência de trincas) e disponibilidade de dados suficientes para a análise.

2.4.8 Coleta e Digitação dos Dados

Os dados coletados e digitados em tabelas foram reunidos em sua totalidade e gravados no disco compacto que acompanha este trabalho. Uma pequena parte daquelas tabelas foi inserida no texto das próximas seções.

2.4.9 Regressão Logística através do Programa Minitab

As variáveis introduzidas no programa Minitab se referem a:

- Matéria-prima: 14 variáveis independentes por laudo (2 laudos por carga nitretada);
- Nitretação: 52 variáveis independentes, sendo 12 variáveis de mesma temperatura

das zonas 1 e 2, ajustadas conforme a temperatura da zona principal (TZP), e 8 variáveis que mantiveram-se constantes nas cargas analisadas – são elas, o tempo anterior ao vácuo, TZP no aquecimento para injeção (AI), vazões (B_{NH} , AI, injeção, aquecimento para o 3º estágio e resfriamento de baixo e alto fluxos);

- Produto final: 40 variáveis-resposta por laudo, onde se usou a média para algumas variáveis, resultando em 10 variáveis (existência de 2 laudos por carga nitretada).

2.4.10 Análise dos Resultados

Com o levantamento de 128 registros de cargas nitretadas, e com algumas exclusões de variáveis, conforme foi citado na seção anterior, a primeira análise de regressão logística ocorreu com 110 Ordens de Produção de Anéis (OPAs), receita 22, composta de 10450 dados. Como as análises com laudos diferentes não influenciavam a probabilidade de aparecimento de trincas, pôde-se realizar a segunda análise de regressão com 95 cargas nitretadas e 68 variáveis.

3 REGRESSÃO LOGÍSTICA

A análise de regressão é uma técnica estatística para modelar e investigar a relação entre duas ou mais variáveis. Consiste numa coleção de ferramentas estatísticas para encontrar as estimativas dos parâmetros no modelo. Possibilita observações futuras das variáveis dependentes ou variáveis-resposta, de modo a estimá-las em um nível particular das variáveis independentes, também denominadas variáveis-preditoras, explanatórias e covariadas (MONTGOMERY e RUNGER, 2003).

O modelo de regressão logística não-linear é utilizado quando a variável-resposta é qualitativa com dois resultados possíveis (sucesso ou fracasso; presença ou ausência), isto é, as respostas são binárias ou dicotômicas. Por exemplo, saber se um ensaio experimental realizado para testar a sobrevivência ou não de enxertos de um determinado cultivo; conhecer o efeito (sucesso ou fracasso) de um inseticida, quando este é aplicado a certo número de insetos (SOUZA, 2006).

A regressão logística é uma técnica que descreve a relação entre a variável-resposta e uma ou mais variáveis independentes, através de um modelo de melhor ajuste.

Considerações teóricas e práticas mostram que uma variável-resposta binária gera uma função-resposta freqüentemente curvilínea. Quando ideal, essa curva tem uma forma de 's',

convergingo assintoticamente ao zero, em uma extremidade, e ao um, na outra extremidade. Contudo, a curva da função-resposta pode ser linearizada através do logaritmo natural (\log_e ou \ln), ao que se dá o nome de *transformação logit* (log it, ou ‘logaritme-a’).

3.1 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA

Um breve resumo histórico do modelo de regressão logística foi apresentado por Jan Salomon Cramer (2003) no seu livro “*Logit Model from Economics and Other Fields*”. A regressão logística foi desenvolvida no século XIX para descrever o crescimento das populações e as reações químicas no curso de autocatálise.

O modelo logístico definido na época resumia-se a uma equação, mas era razoável para se estudar o crescimento de países jovens, como os Estados Unidos.

Alphonse Quetelet (1795-1874), astrônomo belga, preocupado com o crescimento populacional exponencial, que iria conduzir a valores impossíveis de indivíduos, testou vários ajustes da equação para descrever e modelar o crescimento populacional.

Pierre François Verhulst (1804-1849), aluno de Quetelet, definiu de forma mais complexa uma função com suas propriedades, e a denominou de função logística.

Raymond Pearl (1879-1940) e Lowell J. Reed (1886-1966) estudaram novamente o crescimento da população dos Estados Unidos, utilizando a função logística.

Em 1977, a Biomedical Data Processing (BMDP) foi a primeira a oferecer um programa para computador de regressão logística.

Em 1981, Pregibon propôs medidas de resíduos e diagnósticos – estatísticas de influência.

Em 1989, Hosmer e Lemeshow generalizaram o modelo de regressão logística a uma variável independente (ou preditora) estabelecendo o modelo de regressão logística de múltiplas variáveis-preditoras. (Souza, 2006).

3.2 MODELO DE REGRESSÃO LOGÍSTICA SIMPLES

Os métodos de regressão têm como objetivo descrever as relações entre a variável-resposta (Y) e a variável-preditora (X). Na regressão logística simples, considera-se uma única variável-preditora.

Na regressão linear, a resposta é contínua, enquanto na regressão logística, a variável-resposta é dicotômica ou binária, isto é, atribui-se o valor um para o acontecimento de

interesse (sucesso, presença, relevância etc.) e o valor zero para o acontecimento complementar (fracasso, ausência, irrelevância etc.), respectivamente com probabilidades $\pi_i = P(Y_i = 1 | X_i = x)$ e $1 - \pi_i = P(Y_i = 0 | X_i = x)$. A notação π_i é utilizada para descrever a resposta condicional média de Y_i com distribuição logística, dado X_i . Hosmer e Lemeshow (1989) abordam detalhadamente o assunto em seu livro.

A regressão logística utiliza o mesmo princípio utilizado na regressão linear, considerando:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i$$

$$Y_i = \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$$

onde, β_0 é o coeficiente linear, β_1 é o coeficiente angular e ε_i é o erro ou a incerteza que afeta a determinação desses coeficientes e conseqüentemente afeta a determinação de Y_i .

A resposta esperada é dada pela função-resposta $E(Y_i)$:

$$E(Y_i) = \beta_0 + \beta_1 X_i \quad (1)$$

Na regressão logística, ocorrem as duas possibilidades:

$$Y_i = 1 \rightarrow P(Y_i = 1) = \pi_i$$

$$Y_i = 0 \rightarrow P(Y_i = 0) = 1 - \pi_i$$

De modo que, quando $Y_i = 1$:

$$E(Y_i) = \pi_i \quad (2)$$

Igualando-se (1) e (2), vemos que:

$$E(Y_i) = \beta_0 + \beta_1 X_i = \pi_i \quad (3)$$

Assim, quando a variável-resposta (Y_i) é binária (um ou zero), a função-resposta ($E(Y_i)$) e a resposta condicional média (π_i) sempre representam a probabilidade de $Y_i = 1$, para o nível da variável-preditora X_i .

O fato de se ter uma variável-resposta binária traz três conseqüências importantes:

1) *O erro (ε_i) não apresenta uma distribuição normal.* No modelo de regressão linear, o erro com distribuição normal, média zero e variância constante é expresso como:

$$\varepsilon_i = Y_i - (\beta_0 + \beta_1 X_i) = Y_i - \pi_i$$

Na regressão logística, o erro pode assumir um dos dois valores possíveis:

$$Y_i = 1 \Rightarrow \varepsilon_i = 1 - \beta_0 - \beta_1 X_i$$

$$Y_i = 0 \Rightarrow \varepsilon_i = -\beta_0 - \beta_1 X_i$$

2) *As variâncias da variável-resposta ($\sigma^2(Y_i)$) são heterogêneas.* Na regressão linear simples, tem-se a variância:

$$\sigma^2(Y_i) = E[(Y_i - E(Y_i))^2] = (1 - \pi)^2 \pi_i + (0 - \pi_i)^2 (1 - \pi_i)$$

$$\sigma^2(Y_i) = \pi_i(1 - \pi_i) = E(Y_i)(1 - E(Y_i))$$

Como:

$$\varepsilon_i = Y_i - \pi_i \quad (\pi_i \text{ constante})$$

Então, a variância na regressão logística depende de X_i :

$$\sigma^2(\varepsilon_i) = \pi_i(1 - \pi_i) = (\beta_0 + \beta_1 X_i) + (1 - \beta_0 - \beta_1 X_i)$$

3) *A função-resposta apresenta restrições.* Sempre que se tem uma variável-resposta binária, a função-resposta logística passa a representar probabilidades, de modo que:

$$0 \leq E(Y) = \pi \leq 1 \quad (4)$$

Uma resposta média, compreendida entre o intervalo de valores zero e um, é freqüentemente inapropriada, ou mesmo impossível para uma função de resposta linear. Entretanto, é o resultado que se obtém para uma função-resposta de natureza logística.

Uma função linear produz respostas binárias que são, ou 100% zero, ou 100% um. Este modelo freqüentemente não representa bem a situação de casos reais. Ao contrário, um modelo, onde as probabilidades zero e um são alcançadas assintoticamente, é em geral mais apropriado. Veja-se o exemplo da Figura 24.

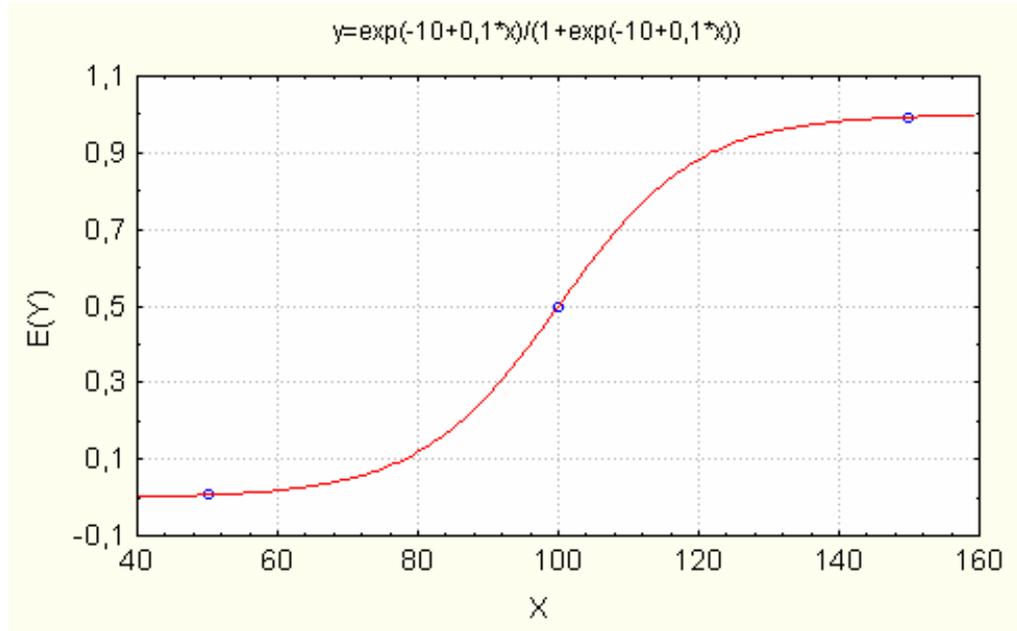


Figura 24 – Função-resposta logística de convergência assintótica a zero e a um.

As considerações teóricas e práticas sugerem que, quando a variável-resposta é binária, a forma da função-resposta será curvilínea na maioria dos casos, e receberá a denominação de função logística.

A probabilidade de sucesso ou de presença da característica de interesse no modelo logístico simples é definida como:

$$(5) \quad \pi_i = \pi(x_i) = P(Y_i = 1 \mid X_i = x_i) = \frac{\exp(\beta_0 + \beta_1 x_i)}{1 + \exp(\beta_0 + \beta_1 x_i)}$$

E a probabilidade de fracasso ou ausência da característica de interesse é:

$$1 - \pi_i = 1 - \pi(x_i) = P(Y_i = 0 \mid X_i = x_i) = \frac{1}{1 + \exp(\beta_0 + \beta_1 x_i)}$$

3.2.1 Razão das Chances (*Odds Ratio*)

A razão das chances (*odds ratio*) é definida como a chance de ocorrer um evento com parte da população sob influência de determinado fator, em relação ao restante da população não exposta ao mesmo fator (Souza, 2006).

A razão das chances é uma medida de associação muito utilizada. Por exemplo, se a razão das chances vale dois entre as variáveis-preditoras A e B, isso pode significar que a variável-preditora A tem chance duas vezes maior de ocorrer do que a variável-preditora B.

A linearização da função logística dá origem à razão das chances. Em primeiro lugar, substitui-se $E(Y)$ por π , pois a função-resposta média ($E(Y)$) de uma variável-resposta binária (Y) é a probabilidade π . Em seguida, aplica-se a função \log_e ou \ln , levando a:

$$\pi' = \ln\left(\frac{\pi}{1-\pi}\right) \quad (6)$$

$$\pi' = \beta_0 + \beta_1 X \quad (7)$$

A transformação realizada na Equação (6) denomina-se de transformação logit da probabilidade π . O termo $\pi/(1-\pi)$ é a razão das chances. A função-resposta transformada que se vê na Equação (7) é chamada de função-resposta logit. π' recebe o nome de resposta média logit, e é entendido como o logaritmo natural da razão das chances entre π_i e $(1-\pi_i)$.

A razão das chances é bastante empregada em estudos epidemiológicos, toxicológicos e em diversas outras áreas.

3.2.2 Estimativa dos Parâmetros

Supondo que (x_i, y_i) seja uma amostra independente com n pares de observações, y_i representa o valor da variável-resposta binária e x_i é o valor da variável independente da i -ésima observação em que $i = 1, 2, \dots, n$. Para o ajuste do modelo de regressão logística simples, segundo a Equação (1), é necessário estimar os parâmetros desconhecidos β_0 e β_1 , com a utilização do método de máxima verossimilhança da seguinte forma:

A distribuição de probabilidade (Bernoulli) é dada por:

$$f_i(Y_i) = \pi_i^{Y_i} (1-\pi_i)^{1-Y_i} \quad Y_i = 0, 1; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (8)$$

Como as observações Y_i são independentes, o conjunto das observações é expresso por:

$$g(Y_1, \dots, Y_n) = \prod_{i=1}^n f_i(Y_i) = \prod_{i=1}^n \pi_i^{Y_i} (1-\pi_i)^{1-Y_i} \quad (9)$$

Aplicando o logaritmo natural:

$$\ln g(Y_1, \dots, Y_n) = \sum_{i=1}^n \left[Y_i \cdot \ln\left(\frac{\pi_i}{1-\pi_i}\right) \right] + \sum_{i=1}^n \ln(1-\pi_i) \quad (10)$$

Sabe-se que $E(Y_i) = \pi_i$ para uma variável binária, e reunindo com a Equação (5) tem-se:

$$1 - \pi = (1 + \exp(\beta_0 + \beta_1 X_i))^{-1} \quad (11)$$

A partir das Equações (6) e (7), a função logarítmica da verossimilhança (L) é dada por:

$$\ln L(\beta_0, \beta_1) = \sum_{i=1}^n Y_i(\beta_0 + \beta_1 X_i) - \sum_{i=1}^n \ln(1 + \exp(\beta_0 + \beta_1 X_i)) \quad (12)$$

As equações para estimativa dos parâmetros pela máxima verossimilhança não são lineares e, portanto, são necessários métodos iterativos para resolução das mesmas, disponíveis em vários programas computacionais. Também não existe uma solução analítica para os valores β_0 e β_1 que maximizem a função de verossimilhança (13). Os métodos numéricos são necessários para encontrar as estimativas de máxima verossimilhança, b_0 e b_1 .

Encontradas as estimativas de b_0 e b_1 , substituem-se esses valores na Equação (5) para se encontrar os valores ajustados. O valor ajustado para o i -ésimo valor é dado por:

$$\hat{\pi}_i = \frac{\exp(b_0 + b_1 X_i)}{1 + \exp(b_0 + b_1 X_i)} \quad (13)$$

A função-resposta ajustada é dada por:

$$\hat{\pi} = \frac{\exp(b_0 + b_1 X)}{1 + \exp(b_0 + b_1 X)} \quad (14)$$

Com o uso da transformação logit (6), a função-resposta ajustada se torna:

$$\hat{\pi}' = b_0 + b_1 X \quad (15)$$

onde:

$$\hat{\pi}' = \ln\left(\frac{\hat{\pi}}{1 - \hat{\pi}}\right) \quad (16)$$

O valor da função-resposta ajustada (15) em $X = X_j$ é dado por:

$$\hat{\pi}'(X_j) = b_0 + b_1 X_j \quad (17)$$

E o valor da função-resposta ajustada (17) para $X = X_j + 1$ é expresso por:

$$\hat{\pi}'(X_j + 1) = b_0 + b_1(X_j + 1) \quad (18)$$

Tem-se então a seguinte diferença entre as Equações (17) e (18):

$$\hat{\pi}'(X_j + 1) - \hat{\pi}'(X_j) = b_1 \quad (19)$$

De acordo com a Equação (16), a Equação (17) é o logaritmo da chance estimada quando $X = X_j$ e denominada por $\ln(\text{chance}_1)$. Da mesma forma, a Equação (18) é o logaritmo da chance estimada quando $X = X_j + 1$ e denominada por $\ln(\text{chance}_2)$.

A razão das chances se expressa da seguinte forma:

$$\text{razão das chances} = \frac{\pi}{1 - \pi}$$

Deste modo, a diferença entre os dois valores ajustados pode ser dada por:

$$\ln(\text{chance}_2) - \ln(\text{chance}_1) = \ln\left(\frac{\text{chance}_2}{\text{chance}_1}\right) = b_1$$

Aplicando o antilogaritmo, a razão das chances estimada é dada por:

$$\hat{OR} = \frac{\text{chance}_1}{\text{chance}_2} = \exp(b_1) \quad (20)$$

Por exemplo, se a razão das chances estimada for $\hat{OR} = 1,175$, pode-se interpretar que a chance_1 tem uma possibilidade de ocorrência 17,5% maior do que a chance_2 .

A razão das chances também pode ser estimada quando existe uma diferença de c unidades na variável-preditora X , empregando-se a expressão $\exp(cb_1)$. Por exemplo: deseje-se comparar indivíduos com 10 meses e com 25 meses de experiência de trabalho em determinada função. Supondo $b_1 = 0,1615$, previamente calculado em outro evento, e $c = 15$ meses, a razão das chances é estimada por $\exp(15 * 0,1615) = 11,3$. Portanto, a pessoa com mais experiência tem uma chance onze vezes maior de terminar a tarefa do que a pessoa com menor experiência.

3.3 MODELO DE REGRESSÃO LOGÍSTICA MÚLTIPLA

O modelo de regressão logística múltiplo é muito atrativo, pois as variáveis podem ser muito flexíveis. Por exemplo, as variáveis X podem ser variáveis-preditoras diferentes, ou algumas podem representar efeitos de curvatura e/ou de interação. Também, as variáveis-preditoras podem ser quantitativas, ou elas podem ser qualitativas e representadas por variáveis indiretas.

No modelo de regressão logística múltipla, substitui-se $\beta_0 + \beta_1 X$ da Equação (5) por:

$$\beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_{p-1} X_{p-1} \quad (21)$$

Em termos matriciais, tem-se:

$$\underset{(p \times 1)}{\boldsymbol{\beta}} = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \beta_{(p-1)} \end{bmatrix} \quad \underset{(p \times 1)}{\mathbf{X}} = \begin{bmatrix} 1 \\ X_1 \\ X_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ X_{(p-1)} \end{bmatrix} \quad \underset{(p \times 1)}{\mathbf{X}_i} = \begin{bmatrix} 1 \\ X_{i1} \\ X_{i2} \\ \cdot \\ \cdot \\ X_{i(p-1)} \end{bmatrix} \quad (22)$$

Assim, pode-se escrever:

$$\boldsymbol{\beta}' \mathbf{X} = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_{(p-1)} X_{(p-1)} \quad (23)$$

$$\boldsymbol{\beta}' \mathbf{X}_i = \beta_0 + \beta_1 X_{i1} + \dots + \beta_{(p-1)} X_{i(p-1)} \quad (24)$$

$$E(Y) = \frac{\exp(\boldsymbol{\beta}' \mathbf{X})}{1 + \exp(\boldsymbol{\beta}' \mathbf{X})} \quad (25)$$

A função probabilidade da Equação (5) é generalizada por:

Uma forma equivalente é dada por:

$$E(Y) = (1 + \exp(-\boldsymbol{\beta}' \mathbf{X}))^{-1} \quad (26)$$

A transformação logit dada em (6) agora resulta em:

$$\pi' = \boldsymbol{\beta}' \mathbf{X} \quad (27)$$

Sejam as variáveis aleatórias Y_i independentemente distribuídas segundo uma função probabilidade de Bernoulli com valores esperados $E(Y_i) = \pi_i$, onde:

$$E(Y_i) = \pi_i = \frac{\exp(\boldsymbol{\beta}' \mathbf{X}_i)}{1 + \exp(\boldsymbol{\beta}' \mathbf{X}_i)} \quad (28)$$

A função logarítmica da verossimilhança, aplicada à regressão logística simples (12), estende-se diretamente ao modelo de regressão logística múltipla, através de:

$$\ln L(\boldsymbol{\beta}) = \sum_{i=1}^n Y_i (\boldsymbol{\beta}' \mathbf{X}_i) - \sum_{i=1}^n \ln(1 + \exp(\boldsymbol{\beta}' \mathbf{X}_i)) \quad (29)$$

Os métodos numéricos devem ser utilizados para encontrar os valores de $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_{(p-1)}$ que maximizam (29). As estimativas de máxima verossimilhança serão denotadas por $b_0, b_1, \dots, b_{(p-1)}$.

A função-resposta logística ajustada e os valores ajustados são dados por:

$$\hat{\pi} = \frac{\exp(\mathbf{b}'\mathbf{X})}{1 + \exp(\mathbf{b}'\mathbf{X})} = (1 + \exp(-\mathbf{b}'\mathbf{X}))^{-1} \quad (30)$$

$$\hat{\pi}_i = \frac{\exp(\mathbf{b}'\mathbf{X}_i)}{1 + \exp(\mathbf{b}'\mathbf{X}_i)} = (1 + \exp(-\mathbf{b}'\mathbf{X}_i))^{-1} \quad (31)$$

3.4 O APLICATIVO MINITAB

O Minitab® é um programa de computador proprietário voltado para fins estatísticos. Foi desenvolvido em 1972. Atualmente, mais de 30.000 entidades públicas e privadas no mundo usam essa ferramenta em seu ambiente de trabalho. Dentre elas, mais de 4000 universidades usam o Minitab nos cursos introdutórios de estatística em mais de 80 países. Também é utilizado em empresas num nível mais avançado, tendo funções específicas voltadas para gerenciamento. O Minitab pode ser utilizado em conjunto com o módulo Seis Sigma, que é uma forma de aperfeiçoar processos rotineiros.

Seus diferenciais são: fácil de usar e de aprender; sua interface é parecida com a de uma planilha eletrônica como Microsoft Excel® ou Calc® do OpenOffice, mas com a capacidade de executar análises estatísticas complexas; o Minitab oferece ferramentas de controle da qualidade, planejamento de experimentos (DOE), análise de confiabilidade e estatística geral, além de ser o software mais utilizado no desenvolvimento de projetos Seis Sigma.

Possui versão de demonstração gratuita com operacionalidade total, disponível na página da empresa Minitab Brasil, que pode ser utilizada durante 30 dias a partir da primeira data de instalação do programa (WIKIPÉDIA, 2008).

Neste trabalho, foi utilizado o módulo de regressão logística binária do Minitab, cujas potencialidades são apresentadas através de um exemplo a partir do seu próprio tutorial.

A regressão logística binária examina a relação entre uma ou mais variáveis-preditoras e uma resposta binária. A variável-resposta binária tem duas possíveis saídas, como a presença ou a ausência de um defeito. Fatores e covariáveis podem ser usados como

variáveis-preditoras em um modelo logístico binário. O modelo logístico binário ajustado é às vezes usado para classificar observações em uma de duas categorias.

Suponha que uma companhia, fabricante de engrenagens, esteja investigando a efetividade de uma visita técnica para demonstrar as vantagens de uma nova liga metal-cerâmica, chamada Keramet. 350 empresas receberam a propaganda das novas engrenagens por correio eletrônico, e algumas receberam também uma visita técnica. Após um período, foi feita uma pesquisa aleatória com 71 empresas daquelas 350.

A pesquisa abortava o seguinte:

- se compraram ou não engrenagens com a nova liga (Compra)
- o faturamento médio da empresa (em milhares) (Receita)
- se fazem ou não estoque de peças para reparos (Estoque)
- se receberam ou não a visita técnica (Visita).

Há três possibilidades para função de ligação, que permitem ajustar uma classe ampla de modelos de resposta binária. São elas o inverso da função distribuição logística cumulativa (logit), o inverso da função distribuição normal padrão cumulativa (normit = probit), e o inverso da função distribuição de Gompertz (gompit = complementar log log).

É necessário escolher uma função de ligação que resulte um bom ajuste dos dados coletados. Pode-se usar a estatística da qualidade do ajuste para comparar os resultados com diferentes funções de ligação. Uma vantagem da função de ligação logit é que ela provê a estimativa da razão das chances para cada variável-preditora no modelo. (Se a razão das chances for um, não há associação).

*Função de ligação: **Logit***

Informação da resposta

<i>Variável</i>	<i>Valor</i>	<i>Contagem</i>
<i>Compra</i>	<i>1</i>	<i>22 (Evento)</i>
	<i>0</i>	<i>49</i>
<i>Total</i>	<i>71</i>	

Para esses dados, os pesquisadores escolheram usar a função de ligação **Logit**.

O programa apresentou as seguintes informações sobre a resposta:

- **Variável:** o nome da variável-resposta.
- **Valor:** os dois níveis de resposta binária.
- **Contagem:** o número de observações para cada nível de resposta.
- **Evento:** o evento de referência (maior valor, ou data mais recente, ou último texto em ordem alfabética).
- **Total:** o número de observações feitas.

O nome da resposta é **Compra**, os valores da resposta binária são **1** (compra das engrenagens) e **0** (sem compra das engrenagens), **22** empresas compraram as engrenagens (1) e **49** empresas não compraram as engrenagens (0), a compra das engrenagens (1) foi considerada o evento de referência, e foram **71** observações.

Os valores-p testam se uma relação observada é estatisticamente significativa ou não.

Identifica-se o valor-p na parte inferior da tabela de regressão abaixo. Compara-se este valor-p ao seu nível- α . Um nível- α comumente usado é 0,05. Se o valor-p é maior do que o nível- α escolhido, não há associação significativa e a interpretação termina. Se o valor-p é menor ou igual ao nível- α selecionado, a associação é significativa entre ao menos uma variável-preditora e a resposta. As variáveis-preditoras significativas podem ser encontradas examinando-se o valor-p de cada uma contra o nível- α aplicado. (Quando a hipótese nula é verdadeira e é rejeitada, comete-se um erro do tipo I. α é a probabilidade, ou o nível de significância, de ocorrer o erro do tipo I.

Tabela de Regressão Logística Preditora	Razão das		95% CI		Z	P		
	Coef	Chances	Inferior	Superior			SE Coef	
Constante	-3,01593		0,939357		-3,21	0,001		
Visita								
Sim		0,92	1,03419	8,63	0,571803	1,81	0,071	2,81
Estoque								
Sim		0,78	1,43275	22,45	0,856498	1,67	0,094	4,19
Receita	0,0137436		0,0194916		0,71	0,481	1,01	
0,98	1,05							

Log-Verossimilhança = -38,383

Teste de que todas as inclinações são zero: $G = 11,130$, $DF = 3$, Valor-P = **0,011**

O valor-p para testar se todas as inclinações são zero é **0,011**. Assuma-se que o nível- α seja de 10% ou 0,10. Como 0,011 é menor do que 0,10, conclui-se que há uma relação significativa entre a resposta e ao menos uma das variáveis-preditoras. Observando-se em seguida o valor-p de cada variável-preditora, Visita ($p = 0,071$) e Estoque ($p = 0,094$) são ambas significativas ao nível de significância de 10%. Também se pode concluir que não há associação significativa entre Receita e Compra das engrenagens, pois valor-p = 0,481 > 0,1.

A regressão logística examina a relação entre uma ou mais variáveis-preditoras e a resposta binária. O modelo de regressão logística tem a forma:

$$G(\text{probabilidade do evento}) = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k$$

Onde

- G é a função de ligação (logit, normit/probit ou gompit/complementar log log);

- as estimativas de β_0 são chamadas de Coeficiente Constante na tabela do Minitab;
- as estimativas de β_1, \dots, β_k são chamadas de Coeficiente Preditor na mesma tabela.

Essa equação logística pode ser usada para examinar como a probabilidade de um evento se altera, quando as variáveis-preditoras mudam.

A interpretação dos coeficientes estimados é relativa ao nível de referência do preditor (menor número, ou menor data, ou menor letra na ordem alfabética). Coeficientes positivos indicam que um dos preditores impacta mais provavelmente a resposta binária do que a referência. E vice-versa para os coeficientes negativos. Coeficientes próximos de zero indicam que a associação entre o preditor e a resposta binária pode não ser importante.

Tabela de Regressão Logística

Preditora	Coef	SE Coef		Razão das Z	95% CI	
		Inferior	Superior		P	
Constante	-3,01593	0,939357	-3,21	0,001		
Visita						
Sim		1,03419	0,571803	1,81	0,071	2,81
	0,92	8,63				
Estoque						
Sim		1,43275	0,856498	1,67	0,094	4,19
	0,78	22,45				
Receita	0,0137436	0,0194916	0,71	0,481	1,01	
0,98	1,05					

Log-Verossimilhança = -38,383

Teste de que todas as inclinações são zero: G = 11,130, DF = 3, Valor-P = 0,011

- O coeficiente positivo para Visita (**1,03419**) implica que a empresa que recebeu a visita técnica irá mais provavelmente comprar a engrenagem do que a empresa que não teve a visita técnica. Note que o nível de referência para Visita é Não, apesar de na tabela visualize o Sim.
- Semelhantemente, o coeficiente positivo para Estoque (**1,43275**) implica que uma empresa que faz estoque vai mais provavelmente comprar as engrenagens do que uma empresa que não faz estoque. Note que o nível de referência para Estoque é Não.
- O coeficiente positivo para Receita (**0,0137436**) implica que quanto maior a receita, mais provavelmente uma empresa vai comprar as engrenagens. Esta conclusão somente vale para a faixa de receitas da amostra, isto é, receitas menores do que R\$ 75.000. (O valor-p

relativamente grande sugere que esta associação não é importante. Deve-se excluir esta variável-preditora e reajustar o modelo.)

Uma vantagem da função de ligação logit é que ela fornece uma estimativa da razão das chances para cada variável-preditora no modelo. Quanto maior a razão das chances, maior é a chance de uma variável-preditora impactar a resposta binária relativa à referência do preditor. Uma razão das chances igual a um indica não haver associação entre o preditor e a resposta.

Portanto, a razão das chances pode ser interpretada como:

Tabela de Regressão Logística

Preditora	Coef	SE Coef		Razão das Z	95% CI	
		Inferior	Superior		P	
Constante	-3,01593	0,939357	-3,21	0,001		
Visita						
Sim		1,03419	0,571803	1,81	0,071	2,81
	0,92	8,63				
Estoque						
Sim		1,43275	0,856498	1,67	0,094	4,19
	0,78	22,45				
Receita	0,0137436	0,0194916	0,71	0,481	1,01	
0,98	1,05					

Log-Verossimilhança = -38,383
Teste de que todas as inclinações são zero: G = 11,130, DF = 3, Valor-P = 0,011

- A empresa que recebeu a visita técnica tem uma chance **2,81** vezes de comprar as novas engrenagens do que a empresa que não recebeu (assumindo valores comuns para as outras variáveis). Note que a referência para Visita é **Não**.
- Uma empresa que faz estoque de peças tem uma chance **4,19** vezes de comprar as novas engrenagens do que a empresa que não faz (assumindo valores comuns para as outras variáveis). Note que a referência para Estoque é **Não**.
- Uma empresa com receita R\$ 1.000,00 (uma unidade) maior do que outra empresa tem **1,01** vezes de comprar as novas engrenagens (assumindo valores comuns para as outras variáveis). Uma razão das chances mais significativa é obtida ao comparar empresas com maior diferença de receitas. Se a receita for medida em incrementos de R\$ 10.000,00, a razão das chances se torna 1,15, indicando que uma empresa com uma receita R\$ 10.000,00 maior do que a de outra tem chance 1,15 de comprar o produto. (Entretanto, o valor-p relativamente grande sugere que esta associação não é importante. Provavelmente este preditor seria excluído e o modelo seria reajustado.)

Quando se está refinando um modelo logístico, deseja-se escolher um modelo (função de ligação e variáveis-preditoras) que resulte em bom ajuste dos dados. Pode-se usar as estatísticas da qualidade do ajuste para se comparar diferentes modelos. Um baixo valor-p indica que as probabilidades preditas desviam das probabilidades observadas de um modo que a distribuição binomial não prevê. Entende-se por distribuição binomial uma distribuição de probabilidade que surge da contagem do número de sucessos das tentativas independentes onde, para cada tentativa, a resposta pode ser categorizada sucesso ou fracasso.

Automaticamente, o Minitab fornece três testes de qualidade do ajuste. Pearson, *Deviance* (ou Desvio) e Hosmer-Lemeshow. Comparando-se os três testes:

Testes de Qualidade do ajuste

<i>Method</i>	<i>Chi-Square</i>	<i>DF</i>	<i>P</i>	
<i>Pearson</i>	61,0629	49	0,116	
<i>Deviance</i>	57,8995	49	0,180	
<i>Hosmer-Lemeshow</i>	5,579		8	0,694

Tabela das Freqüências Observadas e Esperadas:

<i>Valor</i>	<i>Grupo</i>					
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
	7	8	9	10	<i>Total</i>	
<i>1</i>						
<i>Obs</i>	1	1	1	0	2	1
	4	4	5	3	22	
<i>Esp</i>	0,4	0,7	1,1	1,5	1,7	2,0
	2,8	3,5	4,3	4,0		
<i>0</i>						
<i>Obs</i>	6	6	6	7	5	6
	3	3	3	4	49	
<i>Esp</i>	6,6	6,3	5,9	5,5	5,3	5,0
	4,2	3,5	3,7	3,0		
<i>Total</i>	7	7	7	7	7	7
	7	7	8	7	71	

Pearson e *Deviance* são tipos de resíduos para modelos logísticos. Eles são medidas úteis para avaliar quão bem o modelo selecionado ajusta os dados. Quanto maior o valor-p, melhor é a qualidade do ajuste pelo modelo.

Ambos os testes de Pearson e *Deviance* possuem valores-p maiores do que 0,10, indicando que não há evidência suficiente para o modelo não ajustar adequadamente os dados, quando o nível- α é menor ou igual a 0,10.

O teste de Hosmer-Lemeshow avalia o ajuste do modelo ao comparar as freqüências observadas e esperadas. O teste agrupa os dados pelas probabilidades estimadas da menor

para a maior, e então executa um teste do Qui-quadrado para determinar se as frequências observadas e esperadas são significativamente diferentes.

Testes de Qualidade do ajuste

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	61,0629	49	0,116
Deviance	57,8995	49	0,180
Hosmer-Lemeshow	5,579	8	0,694

Tabela das Frequências Observadas e Esperadas:

Valor	Grupo					
	1	2	3	4	5	6
	7	8	9	10	Total	
1						
Obs	1	1	1	0	2	1
Esp	4	4	5	3	22	
	0,4	0,7	1,1	1,5	1,7	2,0
	2,8	3,5	4,3	4,0		
0						
Obs	6	6	6	7	5	6
Esp	3	3	3	4	49	
	6,6	6,3	5,9	5,5	5,3	5,0
	4,2	3,5	3,7	3,0		
Total	7	7	7	7	7	7
	7	7	8	7	71	

O valor-p relativamente grande (**0,694**) para o teste indica que há consistência ou proximidade entre as frequências observadas (Obs) e esperadas (Esp). A maior diferença entre esses valores está no Grupo 4:

- Para o Valor 1, a frequência observada é **0**, mas **1,5** observações eram esperadas.
- Para o Valor 0, a frequência observada é **7**, mas somente **5,5** observações eram esperadas.

Examinando-se a tabela das frequências observadas e esperadas, percebe-se que os valores Obs e Esp são bem próximos.

A tabela de Medidas de Associação, mostrada abaixo, contém o seguinte:

- Informação dos pares. Apresenta o número e a porcentagem de pares de observações com diferentes valores-resposta, que são pares concordantes (resposta ‘sucesso’ com alta probabilidade), pares discordantes (resposta ‘sucesso’ com baixa probabilidade) e pares ligados (observações iguais às probabilidades previstas).
- Somers’D. Mostra quantos pares existem, que sejam mais concordantes do que discordantes, divididos pelo número total de pares.

- Goodman-Kruskal Gama. Mostra quantos pares existem, que sejam mais concordantes do que discordantes, divididos pelo número total de pares, excluindo os pares ligados.
- Kendall's Tau-a. Mostra quantos pares existem, que sejam mais concordantes do que discordantes, divididos pelo número total de pares de observações, incluindo os pares com o mesmo valor-resposta.

Para criar os pares usados nessas estatísticas, cada 'sucesso' observado é combinado com todos os 'fracassos'. Anota-se então se a probabilidade de 'sucesso' predita pelo modelo é maior para o 'sucesso' real.

- Se a probabilidade prevista é maior para a observação tipo 'sucesso', o par é considerado concordante.
- Se a probabilidade prevista é menor para a observação tipo 'sucesso', o par é considerado discordante.
- Se a probabilidade prevista é igual para a observação tipo 'sucesso' e tipo 'fracasso', o par é considerado ligado.

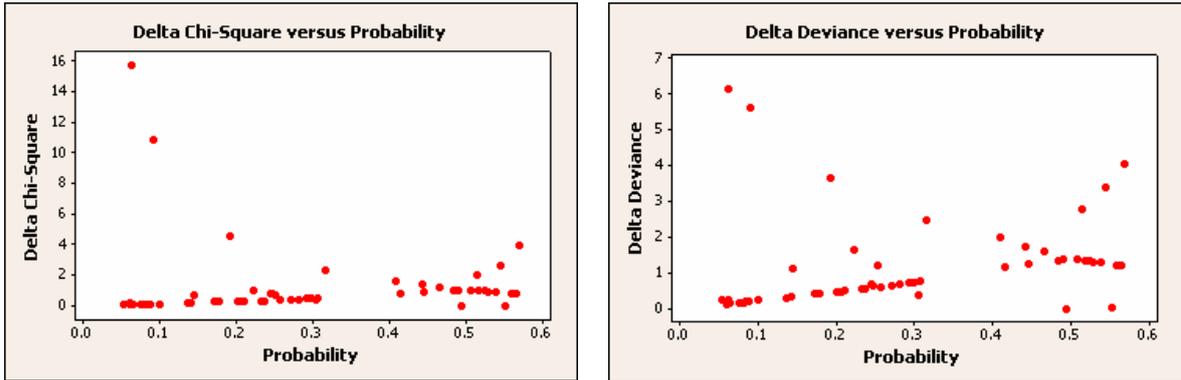
Maiores valores para Somers'D, Goodman-Kruskal Gama e Kendall's Tau-a indicam que o modelo tem melhor habilidade preditiva.

Medidas de Associação: (Entre a variável-resposta e as probabilidades preditas)

<i>Pares</i>		<i>Número</i>	<i>Percentual</i>	<i>Resumo das</i>
<i>Medidas</i>				
<i>Concordantes</i>		783	72,6	
	<i>Somers' D</i>		0,46	
<i>Discordantes</i>		283	26,3	
	<i>Goodman-Kruskal Gamma</i>	0,47		
<i>Ligados</i>		12	1,1	
	<i>Kendall's Tau-a</i>		0,20	
<i>Total</i>		1078		100,0

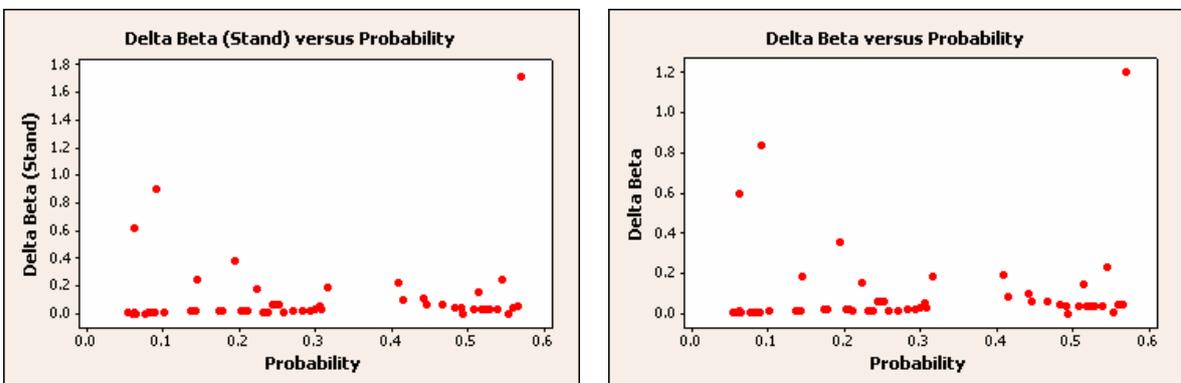
Houve **72,6%** de pares concordantes contra **26,3%** de pares discordantes. Portanto, há quase uma chance 50% melhor de um par ser concordante do que discordante. Somers' D (**0,46**) e Goodman-Kruskal Gama (**0,47**) estão muito próximos, porque há poucos pares ligados. Somers' D incluiu os pares ligados nestes cálculos; Goodman-Kruskal Gama não.

Os gráficos seguintes são usados para identificar fatores/covariáveis que não se ajustaram bem ao modelo. O delta qui-quadrado e a delta *deviance* medem a variação na estatística da qualidade do ajuste de Pearson e a variação na estatística da qualidade do ajuste da *deviance*, respectivamente, devidas à remoção de um fator/covariável particular.



Os fatores/covariáveis que têm valores grandes de delta qui-quadrado ou de delta *deviance* (pontos afastados dos demais) correspondem a baixas probabilidades previstas. São empresas sem estoque, que não receberam visita técnica e mesmo assim compraram as engrenagens. (O Minitab possui capacidade de identificar os pontos no gráfico.) Os valores de probabilidade e dos preditores com ajuste pobre indicam locais onde o modelo ajusta precariamente os dados.

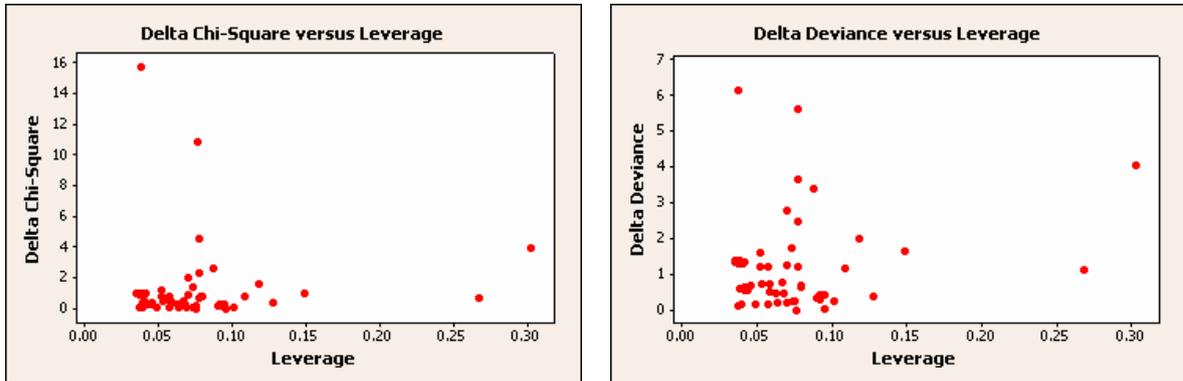
Os próximos gráficos se aplicam à identificação de fatores/covariáveis que têm uma forte influência nos coeficientes estimados da regressão. O delta beta (padronizado ou não) mede a variação nos coeficientes da regressão (usando os resíduos padronizados de Pearson) devida à remoção de um fator/covariável particular.



Um valor grande de delta beta (padronizado ou não) frequentemente corresponde a um fator/covariável com grande alavancagem e/ou grande resíduo. A alavancagem é útil para identificar fatores/covariáveis que podem ter uma grande influência nos coeficientes da regressão. A alavancagem depende somente das variáveis-preditoras (por serem opostas à variável-resposta). Maior alavancagem indica maior influência de uma dada observação.

O maior delta beta (padronizado ou não) corresponde a uma probabilidade prevista elevada. Este ponto se refere a uma empresa com estoque, que recebeu a visita técnica, e ainda não comprou as engrenagens (resíduo grande). Os valores de probabilidade e dos preditores indicam locais que influenciam fortemente os coeficientes da regressão.

Nos gráficos que seguem, observam-se os fatores/covariáveis que não se ajustaram bem ao modelo. Como já foi mencionado, o delta qui-quadrado e a delta *deviance* medem a variação na estatística da qualidade do ajuste devida à remoção de um fator/covariável particular.

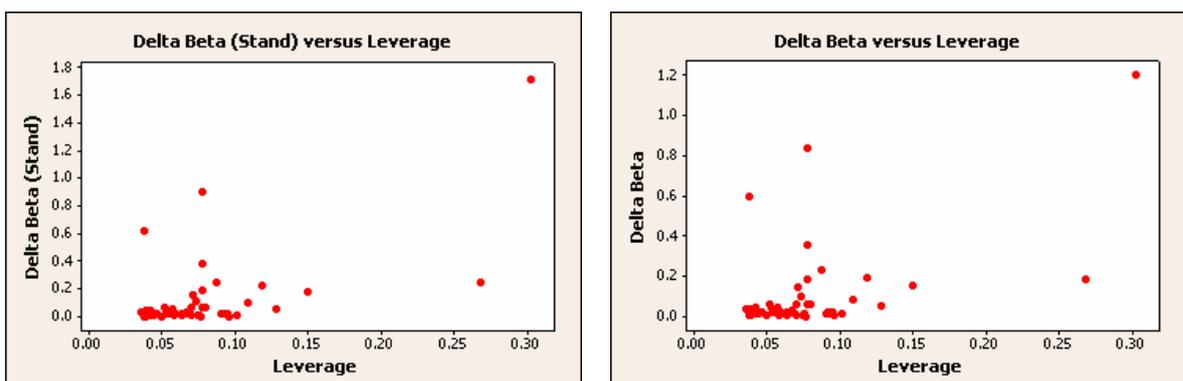


Os fatores/covariáveis, que possuem os maiores valores de delta qui-quadrado e de delta *deviance* (pontos afastados do grupo), correspondem às menores alavancagens. Esses são pontos de empresas sem estoque que não receberam a visita técnica e ainda assim compraram as engrenagens.

O delta qui-quadrado e a delta *deviance* podem ser grandes devido a um grande resíduo (de Pearson ou de *deviance*) e a uma grande alavancagem. Aqui, como o resíduo de Pearson é grande e a alavancagem é baixa, pode-se concluir que esses pontos se ajustam precariamente pelo modelo.

Os dois últimos gráficos permitem identificar fatores/covariáveis que têm uma forte influência nos coeficientes estimados da regressão. O delta beta (padronizado ou não) mede a variação nos coeficientes da regressão (usando resíduos padronizados ou não de Pearson) devida à remoção de um fator/covariável particular.

Um valor alto de delta beta (padronizado ou não) corresponde frequentemente a um fator/covariável com alta alavancagem e/ou alto resíduo.

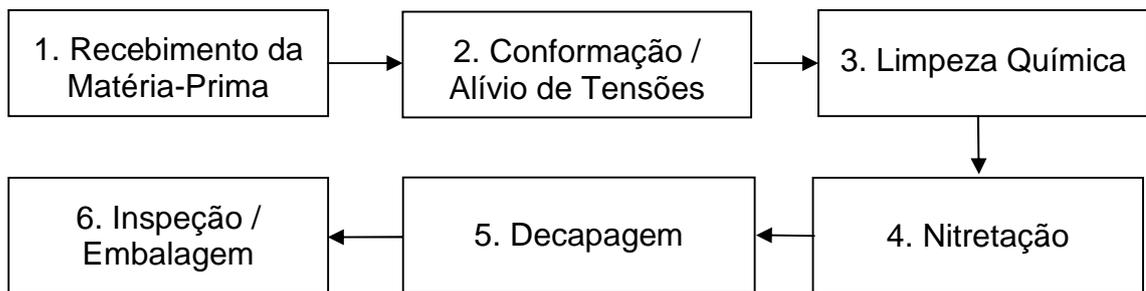


O maior valor de delta beta (padronizado ou não) corresponde a uma elevada alavancagem prevista. Este ponto corresponde a uma empresa com estoque que recebeu a visita técnica e ainda não comprou as engrenagens. Este ponto tem delta qui-quadrado e delta *deviance* moderadamente altos e uma grande alavancagem, o que aumenta o delta beta (padronizado ou não).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 VARIÁVEIS DE PROCESSO

O processo de fabricação dos anéis espaçadores compreende as seguintes etapas, conforme foi visto na seção 2.3:



A fim de estudar a causa das trincas nos espaçadores, que é o objeto deste trabalho, era preciso identificar os parâmetros de processo por etapa:

Recebimento da Matéria-Prima. A partir do Certificado de Teste da matéria-prima (Figura 14), foram identificadas as seguintes variáveis:

- Composição: C (carbono), Si (silício), Mn (manganês), P (fósforo), S (enxofre), Ni (níquel) e Cr (cromo).
- Mecânicas: Espessura-Mín(ima), Espessura-Máx(ima), Dureza_Mín(ima), Dureza_Máx(ima), Lim(ite)_Resist(ência) e Alongamento.

Conformação / Alívio de Tensões. Conforme a Figura 22, as possíveis variáveis para esta etapa são:

- Conformação: Geometria_Ferramental.
- Alívio de Tensões: TempoAT, TemperaturaAT.

Por falta de registros, essas variáveis não puderam ser consideradas.

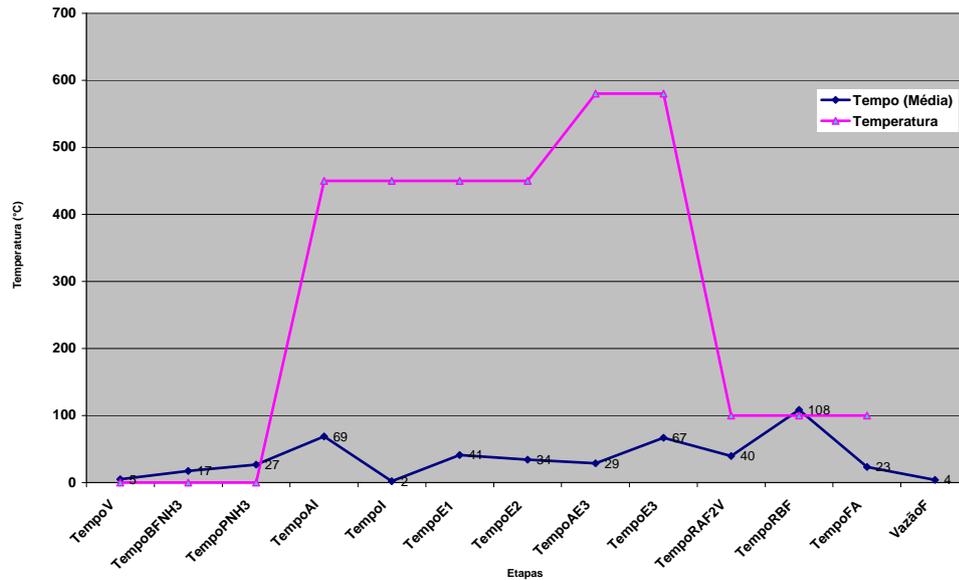
Limpeza Química. Esta etapa também tem algumas variáveis previstas na Figura 22, mais outras necessárias:

- Limpeza Química: TempoLQ, TemperaturaLQ, pHLQ, ComposiçãoLQ, Fabricante LQ, EstocagemLQ.

Por falta de registros, essas variáveis não puderam ser consideradas.

Nitretação. Nesta etapa do processo, além das variáveis indicadas na Figura 23, muitas outras foram consideradas, por causa da documentação farta e atualizada existente.

- Informações do forno: OPA, Data, Forno, Op(erador)_Iní(cio), Op(erador)_Fim, Quantidade_carga.
- Pré-aquecimento do forno: TempoV, AbsPresBV.
- Purga da tubulação com amônia: TempoBFNH₃, AbsPresBFNH₃.
- Preenchimento do forno com amônia: TempoPNH₃, FornoPresPNH₃, AbsPresPNH₃.
- Aquecimento prévio à injeção de amônia: TempoAI.
- Injeção de amônia: TempoI.
- Estágio 1: TempoE1.
- Estágio 2: TempoE2, VazãoE2, VazãoE2_2, K_NE2.
- Aquecimento para o Estágio 3: TempoAE3, TZPAE3.
- Estágio 3: TempoE3, VazãoE3, VazãoE3_2, K_NE3.
- Resfriamento do forno: TempoRAF2V, TempoRBF, TempoFA, VazãoF.
- Anéis nitretados: C(amada)branca, CamadaA, CamadaB, CamadaE, CamadaH, C(amada)nitretada_E, C(amada)nitretada_I, Dureza_Méd(ia), Dureza_Núcleo.



A relação de variáveis, que acaba de ser apresentada, deixa perceber que o tempo é essencial à operação do forno. A Figura 25 reúne de forma lógica os tempos acima.

Figura 25 – Programa de temperatura típico de um forno de nitretação.

Decapagem, Inspeção / Embalagem. Devido ao fato das trincas surgirem logo após a nitretação, não há necessidade de se definir variáveis de processo para controlar estas etapas.

4.2 REGRESSÃO LOGÍSTICA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

As tabelas e gráficos que seguem são o resultado da regressão logística binária da variável-resposta Trincas – presentes ou não – contra 53 variáveis-preditoras, usando os dados criteriosamente coletados em 95 cargas de anéis espaçadores.

A Tabela 4 apresenta o resumo da estatística de regressão logística binária. Em primeiro lugar, deve-se examinar a qualidade do ajuste obtido, antes das variáveis-preditoras serem consideradas. Com apenas 15 iterações, o logaritmo da verossimilhança convergiu a um valor, antecipando que os dados se ajustam facilmente ao modelo. Os valores-p elevados, obtidos pelos métodos de Pearson e da *deviance*, confirmam o ajuste das variáveis e mostram que foram perfeitamente concordantes. A tabela de freqüências observadas, e previstas pelo modelo de ajuste, indica a consistência da modelagem dos dados, em harmonia com o valor-p alto de Hosmer-Lemeshow. Nas medidas de associação, os pares concordantes somaram 93%. Isso fez com que as medidas de Somers e de Goodman-Kruskal fossem altas. A presença de

poucos pares ligados tornou essas medidas praticamente iguais. A medida de Kendall ficou menor porque o denominador da função considera todos os pares possíveis de observação.

Os preditores apresentam um valor-p geral, fruto da modelagem, que deve ser menor do que o nível- α pretendido, ou grau de confiança, usualmente exigido ($p = 0,05$). Neste caso, a relação $0,002 < 0,05$ valida a associação obtida entre os preditores. Observando a razão das chances, valores iguais a um não representam associações; somente valores superiores, tais como aqueles de Op_Ini e de Op_Fim. Porém, o valor-p prevalece em importância sobre a razão das chances, e preditores com valor acima de 0,1 devem ser excluídos. Por esse critério, outras duas variáveis poderiam ser selecionadas, Forno e Quantidade_carga. Contudo, valores negativos do coeficiente β_0 também excluem preditores.

A observação do comportamento do coeficiente β_0 e da razão das chances permite concluir que β_0 é negativo, quando a razão das chances é menor do que um; β_0 é zero, quando a razão das chances é um; e β_0 é positivo, quando a razão das chances é maior do que um. Certamente, um compromisso coerente com a função *exponencial* que vincula as Equações (6) e (7).

Então, usando o valor-p, como principal critério, e o coeficiente β_0 /razão das chances, como critério auxiliar, pode-se eliminar a variável-preditora que menos se ajusta ao modelo, executar nova modelagem, fazer nova eliminação e assim por diante. A ordem de exclusão do primeiro ao último preditor foi **OPA, Op_Ini, Op_Fim, Forno, Data, Quantidade_carga**. Isso dá uma idéia da importância relativa de cada variável.

Tabela 4 – Regressão logística binária das variáveis informativas do forno.

Trincas versus OPA; Data; Forno; Op_Ini; Op_Fim; Quantidade_carga

Step Log-Likelihood
15 -14,3659

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count
Trincas	Y	7 (Event)
	N	88
Total		95

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds Ratio	95% CI	
						Lower	Upper
Constant	111,357	844,541	0,13	0,895			
OPA	-0,0000459	0,0001308	-0,35	0,726	1,00	1,00	1,00
Data	0,0101779	0,0163391	0,62	0,533	1,01	0,98	1,04
Forno	-1,82844	0,829929	-2,20	0,028	0,16	0,03	0,82
Op_Ini	0,417139	0,548248	0,76	0,447	1,52	0,52	4,44
Op_Fim	0,411715	0,528830	0,78	0,436	1,51	0,54	4,26
Quantidade_carga	0,0003334	0,0001204	2,77	0,006	1,00	1,00	1,00

Log-Likelihood = -14,366
Test that all slopes are zero: G = 21,251, DF = 6, P-Value = 0,002

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	55,5817	88	0,997
Deviance	28,7317	88	1,000
Hosmer-Lemeshow	7,1584	8	0,520

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group										Total	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Y												
Obs	0	0	0	0	0	0	0	2	0	5		7
Exp	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	0,9	4,8		
N												
Obs	9	10	9	10	9	10	9	8	9	5		88
Exp	9,0	10,0	8,9	9,9	8,9	9,8	8,7	9,5	8,1	5,2		
Total	9	10	9	10	9	10	9	10	9	10		95

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures
Concordant	572	92,9	Somers' D 0,86
Discordant	41	6,7	Goodman-Kruskal Gamma 0,87
Ties	3	0,5	Kendall's Tau-a 0,12
Total	616	100,0	

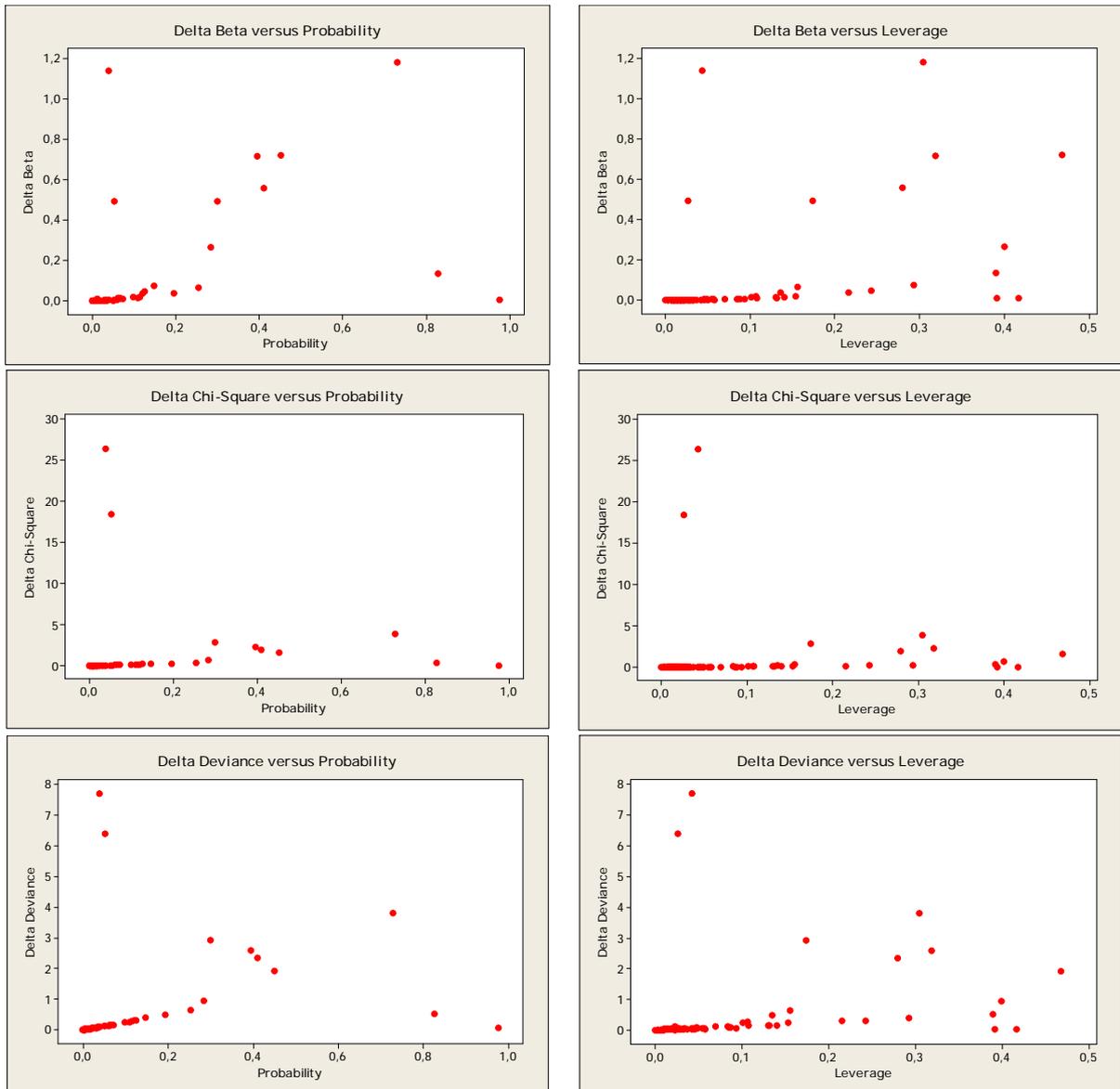


Figura 26 – Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis informativas do forno.

Os gráficos da Figura 26 são a expressão visual de todas as variáveis-preditoras, cuja síntese produziu os coeficientes β e as medidas de qualidade do ajuste. Os gráficos de delta beta em função da probabilidade/alavancagem relacionam-se ao cálculo dos coeficientes β . Quanto maior a alavancagem, maior a influência que determinado ponto teve na construção do coeficiente. Observa-se um grupo de pontos mais unidos e outro mais disperso. Todos os pontos são considerados, independente da aglutinação ou da dispersão que apresentem. Os gráficos de delta chi-quadrado e de delta *deviance* representam os resíduos de Pearson e da *deviance*. Aqui também os pontos mais próximos são de menor influência ou alavancagem, e os mais distantes, maior influência. O resultado, que se obtém com todos os pontos, é a qualidade do ajuste, que foi aferida pelas medidas de Somers, Goodman-Kruskal e Kendall.

Tabela 5 – Regressão logística binária das variáveis de pré-aquecimento do forno.

Trincas versus TempoV; AbsPresBV

Step Log-Likelihood
5320 -21,1703

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds Ratio	95% CI	
						Lower	Upper
Constant	-33,0518	3666537	-0,00	1,000			
TempoV	-0,838390	0,477424	-1,76	0,079	0,43	0,17	1,10
AbsPresBV	0,672447	73330,7	0,00	1,000	1,96	0,00	*

Log-Likelihood = -21,170
Test that all slopes are zero: G = 7,642, DF = 2, P-Value = 0,022

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	4,28683	11	0,961
Deviance	6,44725	11	0,842
Hosmer-Lemeshow	3,20671	3	0,361

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group					Total
	1	2	3	4	5	
Y						
Obs	0	0	0	7	0	7
Exp	0,0	0,0	0,4	5,1	1,5	
N						
Obs	15	11	18	38	6	88
Exp	15,0	11,0	17,6	39,9	4,5	
Total	15	11	18	45	6	95

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures	
Concordant	364	59,1	Somers' D	0,52
Discordant	42	6,8	Goodman-Kruskal Gamma	0,79
Ties	210	34,1	Kendall's Tau-a	0,07
Total	616	100,0		

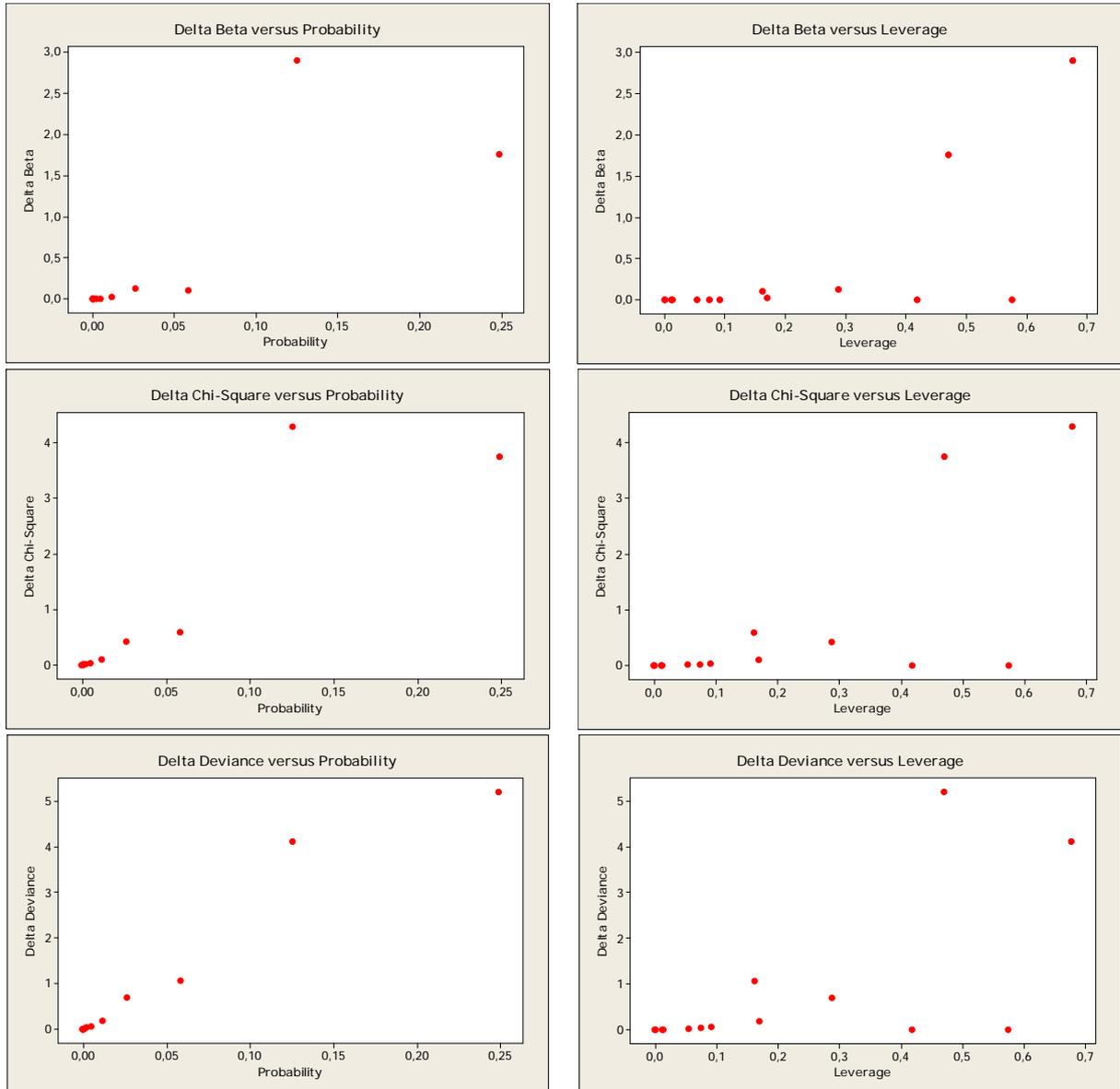


Figura 27 – Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis de pré-aquecimento do forno.

Os dois preditores da Tabela 5 necessitaram de 5320 iterações. A qualidade do ajuste, segundo os métodos de Pearson e da *deviance*, foi muito boa. Entretanto, o resultado pelo método de Hosmer-Lemeshow evidenciou a falha do modelo para prever alguns valores. As medidas de associação resultaram em muitos pares ligados, o que provocou uma diferença grande entre os valores de Somers e Goodman-Kruskal. A medida de Kendall foi ainda pior.

O valor-p geral ficou abaixo de 0,05, o que não aconteceu com o valor-p individual das duas variáveis. A regressão logística entre as Trincas e cada preditor isoladamente também não rendeu resultados aceitáveis. Portanto, os dois preditores podem ser eliminados.

Os gráficos da Figura 27 mostram a predominância da dispersão das variáveis, e porque o modelo logístico não acomodou bem os dados.

Tabela 6 – Regressão logística binária das variáveis de purga da tubulação com amônia.

Trincas versus TempoBFNH3; AbsPresBFNH3

Step Log-Likelihood
6 -19,4228

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds Ratio	95% CI	
						Lower	Upper
Constant	234,693	98,1513	2,39	0,017			
TempoBFNH3	-0,511593	0,400825	-1,28	0,202	0,60	0,27	1,32
AbsPresBFNH3	-0,329547	0,142866	-2,31	0,021	0,72	0,54	0,95

Log-Likelihood = -19,423
Test that all slopes are zero: G = 11,137, DF = 2, P-Value = 0,004

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	61,0149	13	0,000
Deviance	18,9002	13	0,126
Hosmer-Lemeshow	3,9079	6	0,689

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group								Total	
	1	2	3	4	5	6	7	8		
Y										
Obs	0	0	0	1	0	1	4	1	7	
Exp	0,1	0,1	0,2	0,2	1,0	0,8	3,8	0,8		
N										
Obs	16	9	13	9	21	8	11	1	88	
Exp	15,9	8,9	12,8	9,8	20,0	8,2	11,2	1,2		
Total	16	9	13	10	21	9	15	2	95	

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures	
Concordant	508	82,5	Somers' D	0,69
Discordant	85	13,8	Goodman-Kruskal Gamma	0,71
Ties	23	3,7	Kendall's Tau-a	0,09
Total	616	100,0		

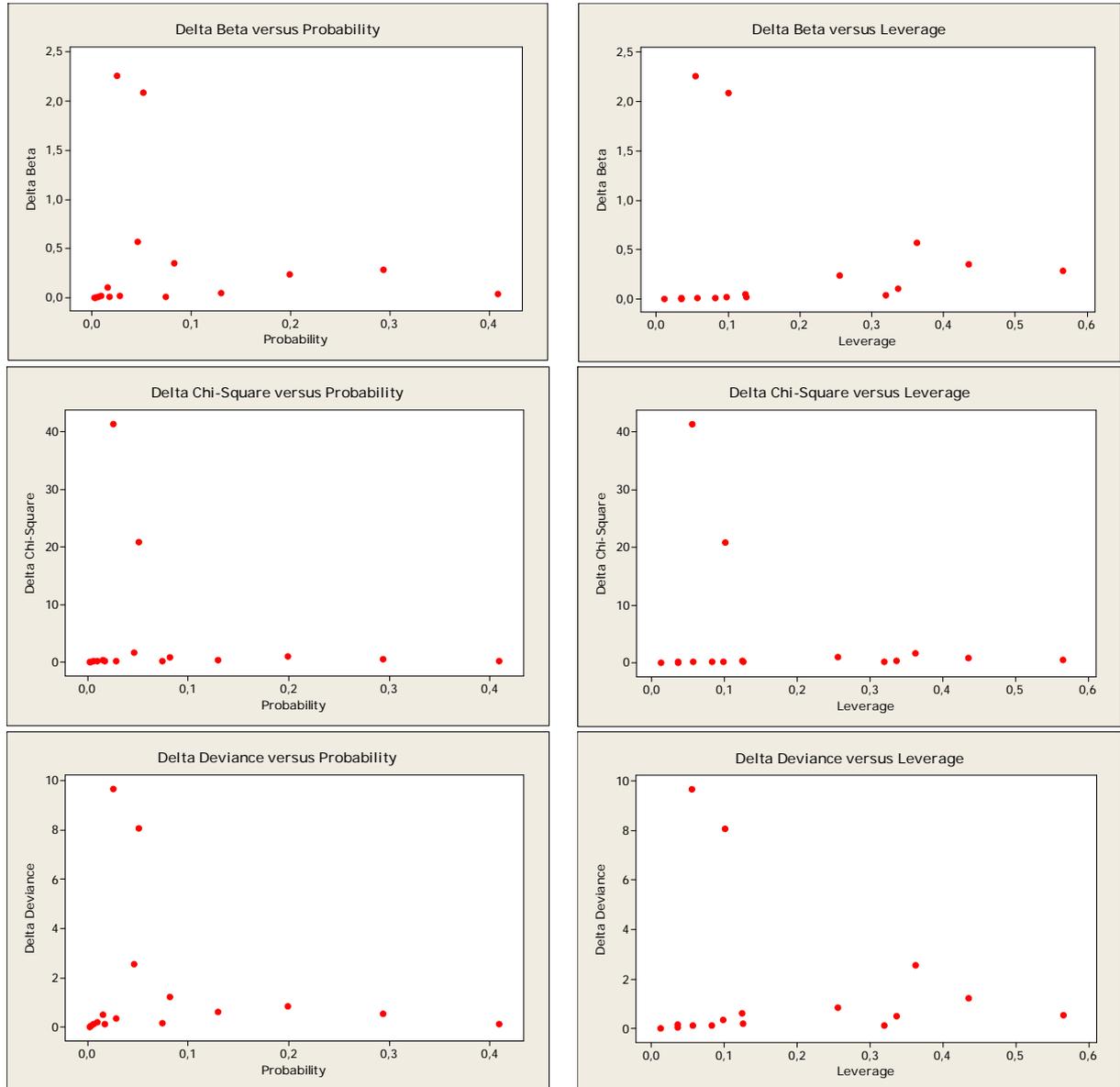


Figura 28 – Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis de purga da tubulação com amônia.

Com seis iterações, o logaritmo da verossimilhança convergiu a um valor (Tabela 6). Apesar desse resultado, a qualidade do ajuste foi muito baixa, considerando os resíduos de Pearson e da *deviance*. O método de Hosmer-Lemeshow confirmou a habilidade do modelo em prever respostas categorizadas. As medidas de associação renderam bons resultados às medidas de Somers e de Goodman-Kruskal, ao contrário do que sucedeu com as de Kendall.

Só a variável-preditora AbsPresBFNH3 teve um valor-p aceitável, mesmo com valor-p geral igual a 0,004. Todavia, a razão das chances de ambas ficou abaixo de um, traduzindo uma associação precária entre a variável-resposta e os preditores. A modelagem individual das variáveis foi favorável a **AbsPresBFNH3**, mas com razão das chances menor do que um.

Nos gráficos da Figura 28, a imagem da dispersão predominante.

Tabela 7 – Regressão logística binária das variáveis de preenchimento do forno com amônia.

Trincas versus TempoPNH3; FornoPresPNH3; AbsPresPNH3

Step Log-Likelihood
9977 -18,0854

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds Ratio	95% CI	
						Lower	Upper
Constant	5174,10	89802,7	0,06	0,954			
TempoPNH3	-0,360601	0,771251	-0,47	0,640	0,70	0,15	3,16
FornoPresPNH3	-1250,13	22450,7	-0,06	0,956	0,00	0,00	*
AbsPresPNH3	-0,233858	0,0909592	-2,57	0,010	0,79	0,66	0,95

Log-Likelihood = -18,085
Test that all slopes are zero: G = 13,812, DF = 3, P-Value = 0,003

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	1,62496	8	0,990
Deviance	2,51849	8	0,961
Hosmer-Lemeshow	1,10169	3	0,777

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group					Total
	1	2	3	4	5	
Y						
Obs	0	2	0	4	1	7
Exp	0,0	1,4	0,6	4,2	0,8	
N						
Obs	31	35	11	10	1	88
Exp	31,0	35,6	10,4	9,8	1,2	
Total	31	37	11	14	2	95

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures	
Concordant	473	76,8	Somers' D	0,69
Discordant	48	7,8	Goodman-Kruskal Gamma	0,82
Ties	95	15,4	Kendall's Tau-a	0,10
Total	616	100,0		

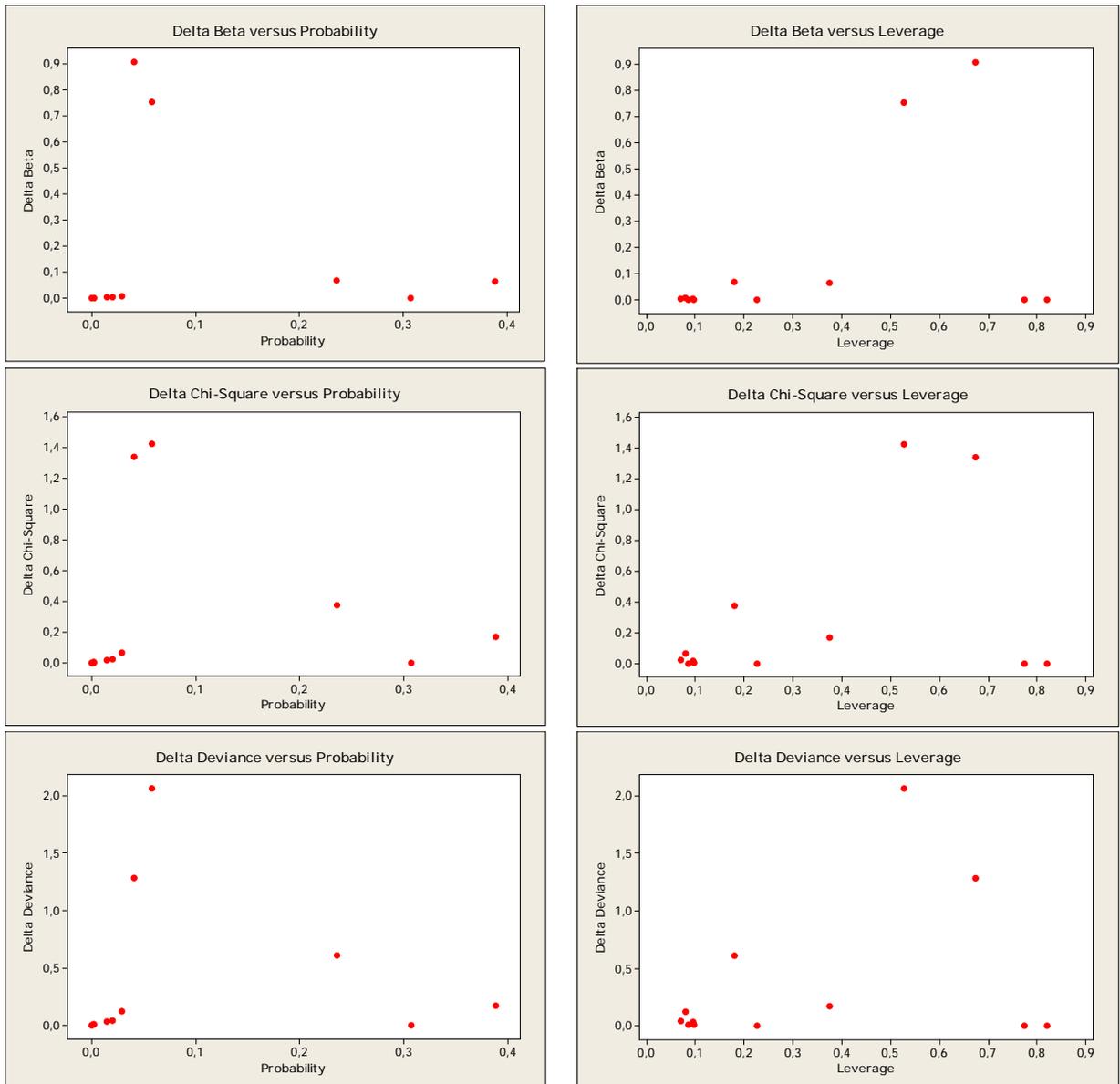


Figura 29 – Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis de preenchimento do forno com amônia.

Somente depois de 9977 iterações, o logaritmo da verossimilhança alcançou um valor constante. A qualidade do ajuste foi excelente pelos métodos de Hosmer-Lemeshow, Pearson e *deviance*. As medidas de associação também reforçam o sucesso do modelo, mormente por Somers e Goodman-Kruskal. Vide Tabela 7.

O valor-p geral contribuiu igualmente para validar o modelo logístico. Mesmo com todos esses resultados favoráveis, os coeficientes β foram negativos e as razões das chances ficaram abaixo de um. Somente uma variável-preditora teve seu valor-p abaixo de 0,05. Eliminando uma variável após cada modelagem, obteve-se a seqüência: **FornoPresPNH3**, **TempoPNH3**, **AbsPresPNH3**.

Percebe-se um ligeiro acúmulo de pontos nos gráficos da Figura 29.

Tabela 8 – Regressão logística binária da variável aquecimento prévio à injeção de amônia.

Trincas versus TempoAI

Step Log-Likelihood
6 -16,3106

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds	95% CI	
					Ratio	Lower	Upper
Constant	-15,0872	3,98538	-3,79	0,000			
TempoAI	0,169184	0,0507841	3,33	0,001	1,18	1,07	1,31

Log-Likelihood = -16,311
Test that all slopes are zero: G = 17,361, DF = 1, P-Value = 0,000

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	24,6406	28	0,647
Deviance	18,7583	28	0,905
Hosmer-Lemeshow	3,0655	7	0,879

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group									Total
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Y										
Obs	0	0	0	0	1	1	0	3	2	7
Exp	0,0	0,1	0,2	0,2	0,5	0,5	0,9	2,4	2,3	
N										
Obs	9	11	13	13	15	10	10	6	1	88
Exp	9,0	10,9	12,8	12,8	15,5	10,5	9,1	6,6	0,7	
Total	9	11	13	13	16	11	10	9	3	95

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures	
Concordant	541	87,8	Somers' D	0,77
Discordant	68	11,0	Goodman-Kruskal Gamma	0,78
Ties	7	1,1	Kendall's Tau-a	0,11
Total	616	100,0		

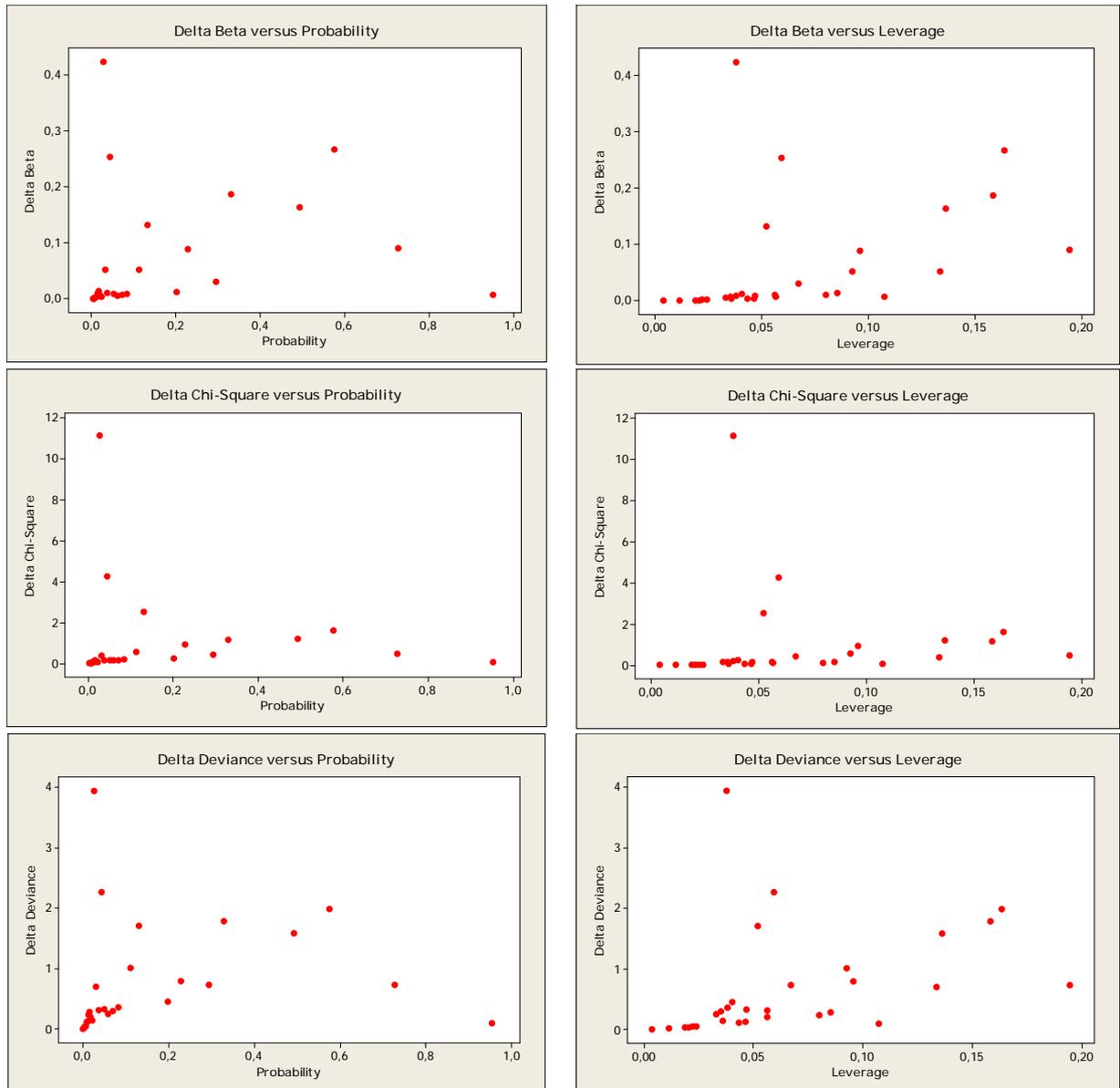


Figura 30 – Gráficos da qualidade do ajuste da variável aquecimento prévio à injeção de amônia.

Os resultados da Tabela 8 apresentam a regressão logística de uma variável-preditora com uma variável-resposta, diferentemente das tabelas anteriores, onde se encontram dois ou mais preditores. Somers e Goodman-Kraskal renderam medidas que indicam 88% de concordância ou sucesso entre a variável-resposta e as probabilidades previstas. Os testes de Hosmer-Lemeshow e da *deviance* deram valores típicos de alta qualidade do ajuste. Os valores-p (geral e individual) deixaram clara a relação entre o **TempoAI** e as trincas. Com os coeficientes β positivos, a razão das chances apontou 1,18 vezes a probabilidade deste preditor influir na resposta, ao nível- α de 95% de confiança.

Os gráficos da Figura 30 também esboçam claramente uma região de maiores probabilidades e influências da variável-preditora, ao lado de vários pontos esparsos.

Tabela 9 – Regressão logística binária da variável injeção de amônia.

Trincas versus TempoI

Step Log-Likelihood
4 -24,8724

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds	95% CI	
					Ratio	Lower	Upper
Constant	-3,19785	1,37754	-2,32	0,020			
TempoI	0,299689	0,580865	0,52	0,606	1,35	0,43	4,21

Log-Likelihood = -24,872
Test that all slopes are zero: G = 0,238, DF = 1, P-Value = 0,626

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	0,103232	1	0,748
Deviance	0,194130	1	0,660
Hosmer-Lemeshow	0,002627	0	*

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group		Total
	1	2	
Y			
Obs	6	1	7
Exp	6,0	1,0	
N			
Obs	80	8	88
Exp	80,0	8,0	
Total	86	9	95

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures	
Concordant	81	13,1	Somers' D	0,05
Discordant	48	7,8	Goodman-Kruskal Gamma	0,26
Ties	487	79,1	Kendall's Tau-a	0,01
Total	616	100,0		

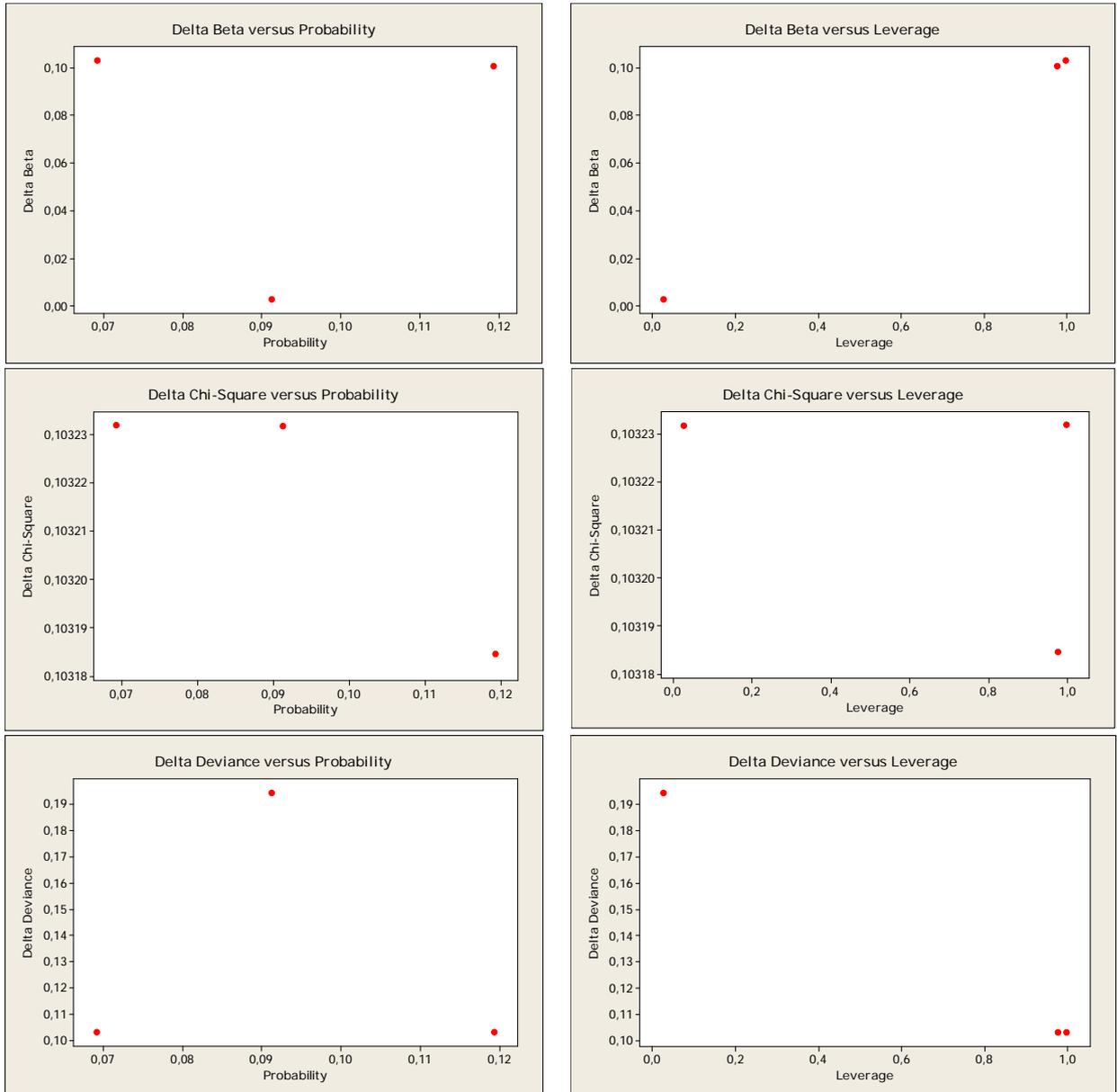


Figura 31 – Gráficos da qualidade do ajuste da variável injeção de amônia.

A Tabela 9 também traz informações sobre a regressão logística da variável-resposta em relação a uma única variável-preditora. Entretanto, neste caso os resultados são bastante pobres. Ao olhar para a qualidade do ajuste, poder-se-ia ter a impressão de que o modelo logístico é satisfatório, diante dos métodos de Pearson (0,75) e da *deviance* (0,66). Porém, o método de Hosmer-Lemeshow não conseguiu obter significância estatística entre os valores observados e esperados, pois coincidiram completamente. As medidas de associação ficaram prejudicadas pelo elevado número de pares ligados. Nem mesmo a razão das chances maior do que um favorece esta variável, uma vez que os valores-p (geral e coletivo) acima de 0,60 apontam para rejeição. Os gráficos da Figura 31 são inconcludentes.

Tabela 10 – Regressão logística binária da variável do Estágio 1.

Trincas versus TempoE1

Step Log-Likelihood
5 -24,4960

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds	95% CI	
					Ratio	Lower	Upper
Constant	-0,346885	2,11643	-0,16	0,870			
TempoE1	-0,0546379	0,0535530	-1,02	0,308	0,95	0,85	1,05

Log-Likelihood = -24,496
Test that all slopes are zero: G = 0,991, DF = 1, P-Value = 0,320

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	0,192577	2	0,908
Deviance	0,361017	2	0,835
Hosmer-Lemeshow	0,000082	0	*

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group		Total
	1	2	
Y			
Obs	4	3	7
Exp	4,0	3,0	
N			
Obs	66	22	88
Exp	66,0	22,0	
Total	70	25	95

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures	
Concordant	205	33,3	Somers' D	0,19
Discordant	88	14,3	Goodman-Kruskal Gamma	0,40
Ties	323	52,4	Kendall's Tau-a	0,03
Total	616	100,0		

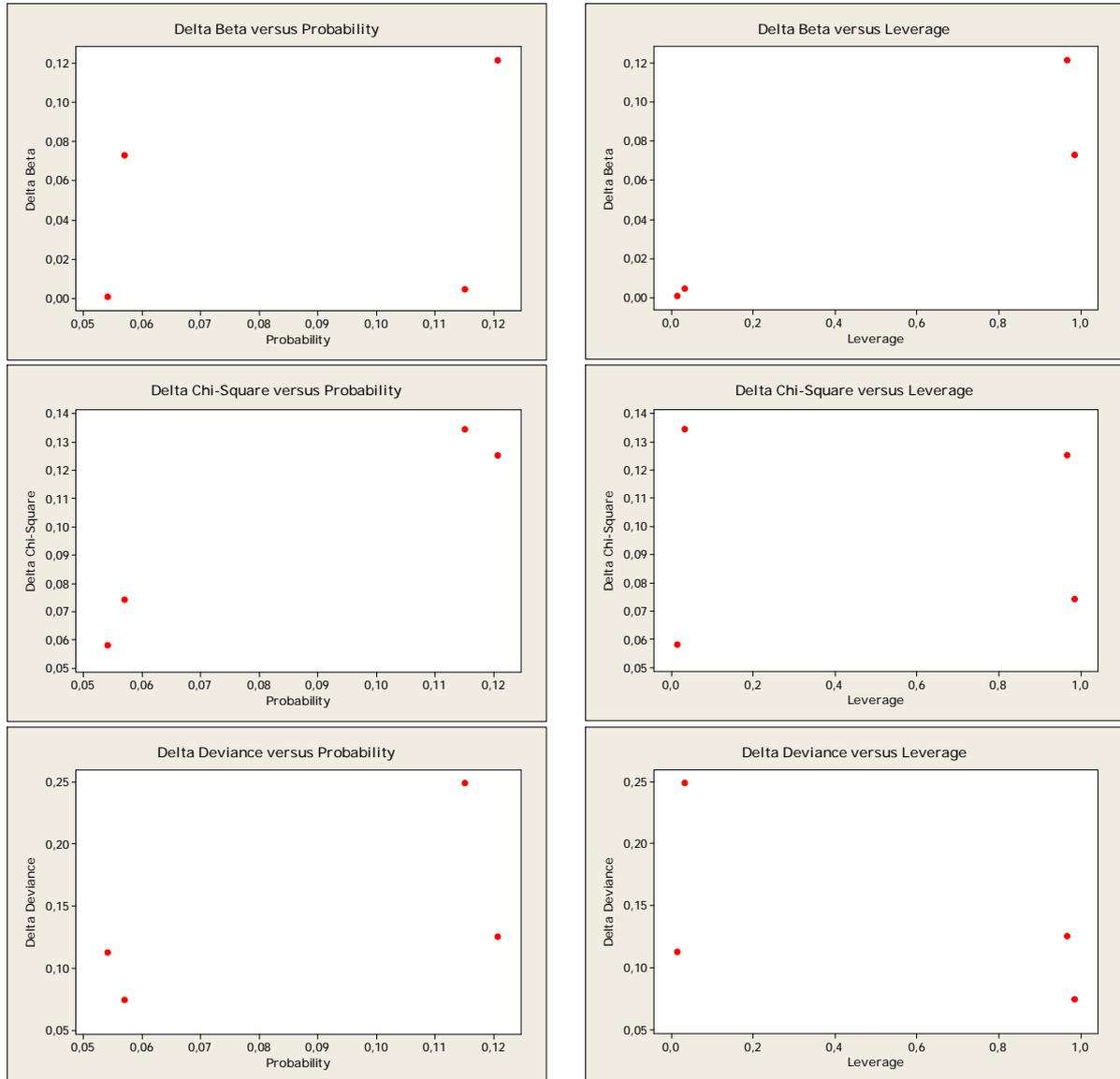


Figura 32 – Gráficos da qualidade do ajuste da variável do Estágio 1.

Novamente, a regressão logística entre uma variável-preditora e a variável-resposta não produziu resultados satisfatórios, como se vê na Tabela 10 e nos gráficos da Figura 32.

O método de Hosmer-Lemeshow não pôde avaliar a significância estatística da qualidade do ajuste uma vez que as frequências de respostas observadas e esperadas coincidiram completamente. Como o preditor assumiu poucos valores, os métodos de Pearson e da *deviance* deram valores-p próximos de um. As medidas de associação produziram mais pares ligados do que a soma dos pares concordantes com os discordantes, e por isso os testes de Somers, Goodman-Kruskal e Kendall deram valores baixos.

Quanto aos valores-p, geral e individual, sinal do coeficiente β e razão das chances, todos indicaram a rejeição do preditor.

Tabela 11 – Regressão logística binária das variáveis do Estágio 2.

Trincas versus TempoE2; VazãoE2; VazãoE2_2, KNE2

Step Log-Likelihood
6 -23,2070

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds	95% CI	
					Ratio	Lower	Upper
Constant	785,655	781,332	1,01	0,315			
TempoE2	-16,8546	17,0512	-0,99	0,323	0,00	0,00	15645352,97
VazãoE2	-0,437948	0,449710	-0,97	0,330	0,65	0,27	1,56
VazãoE2_2	0,0642083	0,132330	0,49	0,628	1,07	0,82	1,38
KNE2	-17,7242	17,8939	-0,99	0,322	0,00	0,00	34204924,56

Log-Likelihood = -23,207
Test that all slopes are zero: G = 3,569, DF = 4, P-Value = 0,468

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	35,7202	23	0,044
Deviance	22,7662	23	0,474
Hosmer-Lemeshow	4,3071	7	0,744

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group									Total
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Y										
Obs	0	0	1	1	1	0	1	3	0	7
Exp	0,2	0,2	0,9	0,5	0,6	1,3	1,3	1,8	0,3	
N										
Obs	11	9	20	8	8	13	11	7	1	88
Exp	10,8	8,8	20,1	8,5	8,4	11,7	10,7	8,2	0,7	
Total	11	9	21	9	9	13	12	10	1	95

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures
Concordant	426	69,2	Somers' D 0,45
Discordant	150	24,4	Goodman-Kruskal Gamma 0,48
Ties	40	6,5	Kendall's Tau-a 0,06
Total	616	100,0	

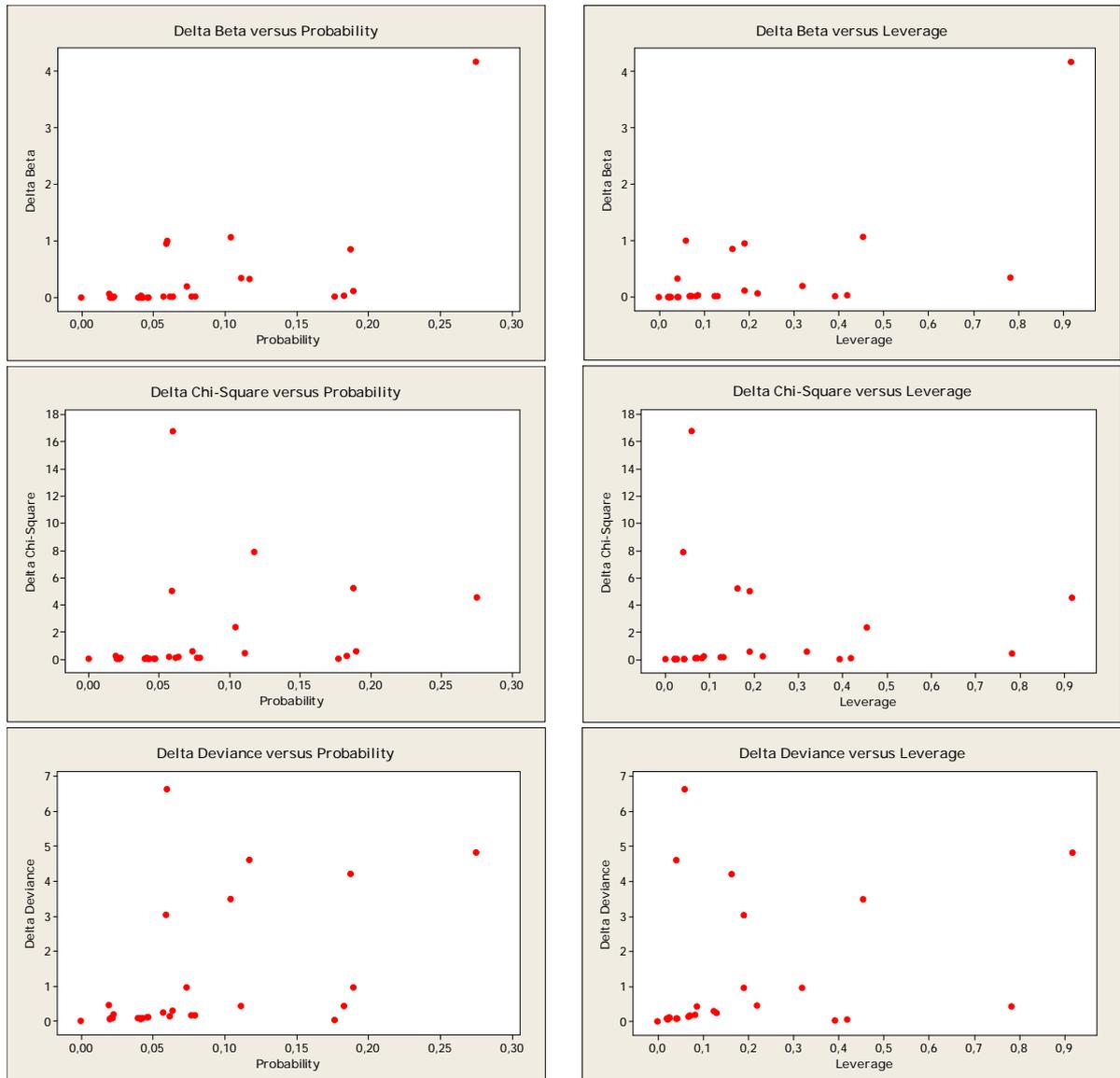


Figura 33 – Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis do Estágio 2.

Os gráficos da Figura 33 mostram a dificuldade de se obter uma boa qualidade do ajuste com esses dados. Na Tabela 11, quantifica-se o ajuste através dos testes de Pearson, *deviance* e Hosmer-Lemeshow. Somente o último deu um bom resultado, devido à categorização bem-sucedida dos dados. Entretanto, a associação de pares não deu resultados satisfatórios por causa dos pares discordantes. O valor-p geral, originado após seis iterações, superou em quase dez vezes o nível- α de confiança. E os valores-p individuais também ficaram muito acima do aceitável. A razão das chances foi negativa para todos os preditores, menos um. A eliminação sucessiva das variáveis com elevado valor-p, seguida de nova modelagem, não isolou nenhuma variável neste estágio. A regressão logística da variável-resposta com cada uma das preditoras também falhou.

Tabela 12 – Regressão logística binária das variáveis de aquecimento para o Estágio 3.

Trincas versus TempoAE3; TZPAE3

Step Log-Likelihood
6 -17,3218

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds Ratio	95% CI	
						Lower	Upper
Constant	13,7566	59,3200	0,23	0,817			
TempoAE3	0,412644	0,130922	3,15	0,002	1,51	1,17	1,95
TZPAE3	-0,0492731	0,101058	-0,49	0,626	0,95	0,78	1,16

Log-Likelihood = -17,322
Test that all slopes are zero: G = 15,339, DF = 2, P-Value = 0,000

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	18,4006	22	0,682
Deviance	19,0546	22	0,642
Hosmer-Lemeshow	3,7601	6	0,709

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group								Total	
	1	2	3	4	5	6	7	8		
Y										
Obs	0	0	0	1	1	0	2	3		7
Exp	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	1,1	3,6		
N										
Obs	13	14	15	12	13	10	7	4		88
Exp	12,9	13,8	14,7	12,6	13,4	9,3	7,9	3,4		
Total	13	14	15	13	14	10	9	7		95

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures	
Concordant	531	86,2	Somers' D	0,75
Discordant	70	11,4	Goodman-Kruskal Gamma	0,77
Ties	15	2,4	Kendall's Tau-a	0,10
Total	616	100,0		

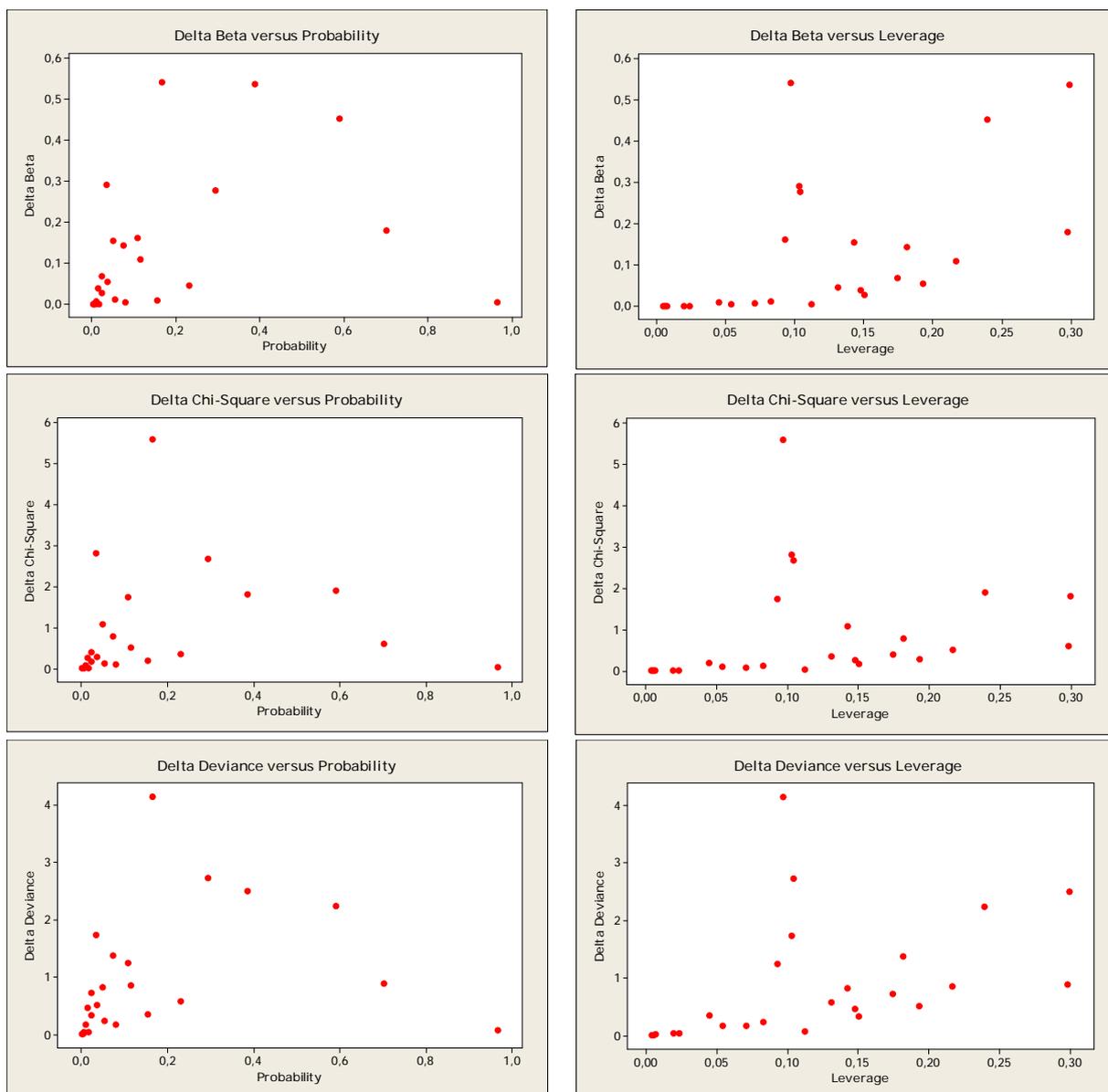


Figura 34 – Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis de aquecimento para o Estágio 3.

Como se observa na Tabela 12, a regressão logística dos dados produziu um modelo razoável, cuja qualidade do ajuste mostrou valores-p acima da média, através dos métodos de Pearson, *deviance* e Hosmer-Lemeshow. 86% de sucesso, 11% de insucesso e 2% indefinido foi o resultado das medidas de associação, com bom desempenho dos testes de Somers e Goodman-Kruskal, principalmente.

O valor-p geral confirmou a validade da regressão, assim como o valor-p individual do preditor TempoAE3. A outra variável foi excluída, e a remodelagem rendeu um resultado ainda melhor com razão das chances de uma vez e meia para **TempoAE3**.

Os pontos dos gráficos na Figura 34, embora pareçam aleatoriamente dispersos, deram qualidade do ajuste maior do que 60%.

Tabela 13 – Regressão logística binária das variáveis do Estágio 3.

Trincas versus TempoE3; VazãoE3; VazãoE3_2; KNE3

Step Log-Likelihood
8 -19,3452

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds Ratio	95% CI	
						Lower	Upper
Constant	-126,067	110,575	-1,14	0,254			
TempoE3	1,46298	1,09423	1,34	0,181	4,32	0,51	36,88
VazãoE3	-0,174218	0,427339	-0,41	0,684	0,84	0,36	1,94
VazãoE3_2	-0,0702710	0,123195	-0,57	0,568	0,93	0,73	1,19
KNE3	78,1718	62,2261	1,26	0,209	8,90392E+33	0,00	8,26997E+86

Log-Likelihood = -19,345
Test that all slopes are zero: G = 11,292, DF = 4, P-Value = 0,023

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	12,4891	20	0,898
Deviance	8,1080	20	0,991
Hosmer-Lemeshow	2,1346	5	0,830

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group							Total
	1	2	3	4	5	6	7	
Y								
Obs	1	0	1	0	2	1	2	7
Exp	0,9	0,5	0,5	0,4	1,3	1,3	2,1	
N								
Obs	22	12	10	9	21	13	1	88
Exp	22,1	11,5	10,5	8,6	21,7	12,7	0,9	
Total	23	12	11	9	23	14	3	95

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures	
Concordant	382	62,0	Somers' D	0,38
Discordant	148	24,0	Goodman-Kruskal Gamma	0,44
Ties	86	14,0	Kendall's Tau-a	0,05
Total	616	100,0		

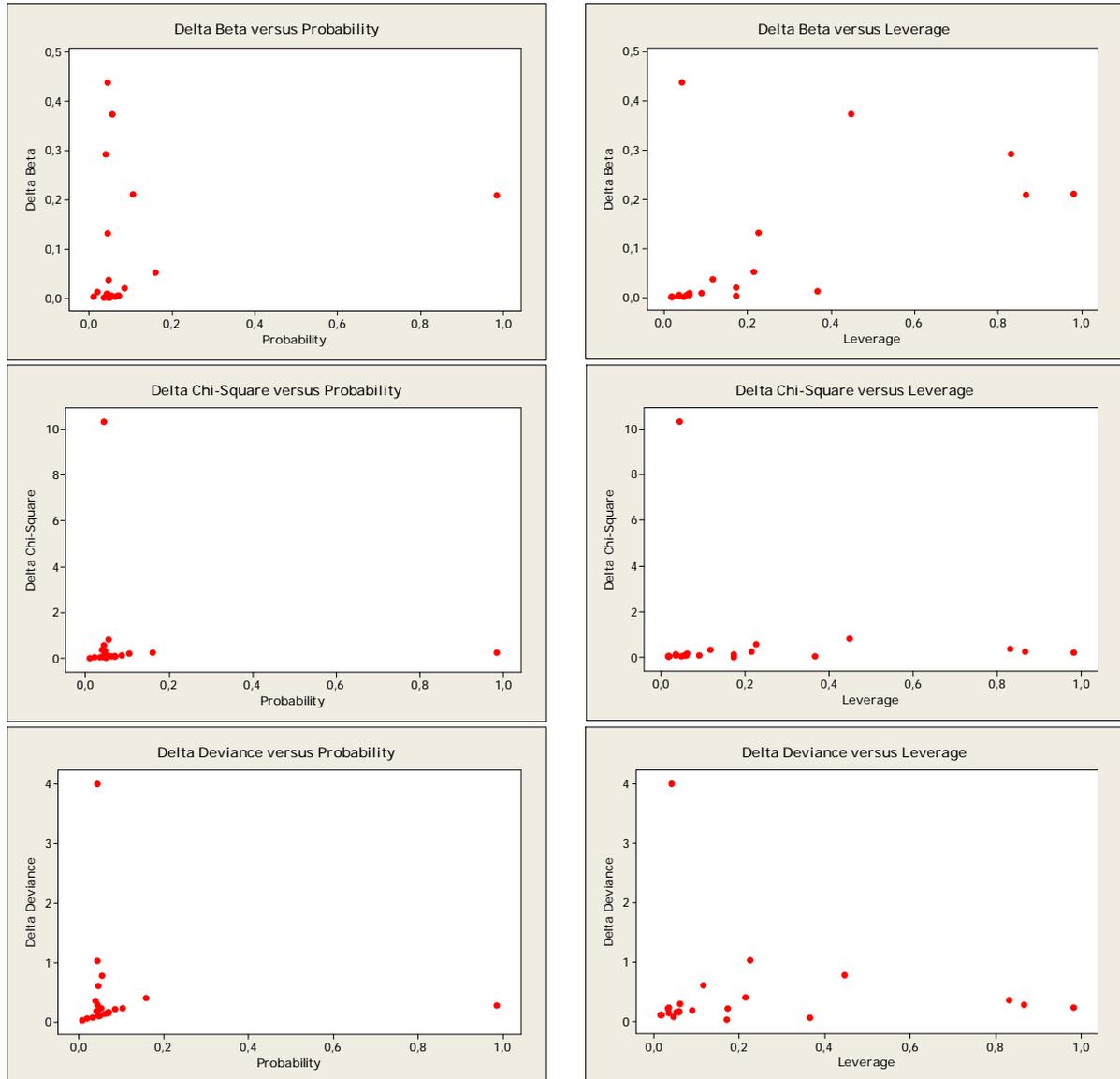


Figura 35 – Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis do Estágio 3.

Após oito iterações, as variáveis-preditoras da Tabela 13 produziram excelente qualidade do ajuste, de acordo com os testes de Pearson, *deviance* e Hosmer-Lemeshow. Porém, as medidas de associação indicaram quase 40% de pares discordantes e ligados, o que prejudicou os resultados de Somers, Goodman-Kruskal e Kendall. O valor-p geral, abaixo de 0,05, não se refletiu nos valores individuais, que apontaram para a rejeição de todas as variáveis. Eliminando a de maior valor-p, remodelando, eliminando a próxima, remodelando, obtém-se duas variáveis, TempoE3 e KNE3, com valor-p = 0,188, mas com razão das chances muito favorável, TempoE3 (4,4) e KNE3 ($6,5 \cdot 10^{35}$). Mesmo em circunstâncias como esta, o critério do valor-p < 0,05 prevaleceu. A regressão entre as Trincas e cada uma daquelas variáveis também aponta a rejeição. Os gráficos da Figura 35 mostram os pontos reunidos em um setor, o que favorece a determinação dos coeficientes β .

Tabela 14 – Regressão logística binária das variáveis de resfriamento do forno.

Trincas versus TempoRAF2V; TempoRBF; TempoFA; TempoR; (VazãoF)

Step Log-Likelihood
6 -15,9190

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds Ratio	95% CI	
						Lower	Upper
Constant	-16,6398	9,62617	-1,73	0,084			
TempoRAF2V	0,0270034	0,143484	0,19	0,851	1,03	0,78	1,36
TempoRBF	0,0906936	0,0681122	1,33	0,183	1,09	0,96	1,25
TempoFA	-0,0148532	0,0412766	-0,36	0,719	0,99	0,91	1,07
TempoR	0,0051248	0,0342641	0,15	0,881	1,01	0,94	1,07

Log-Likelihood = -15,919
Test that all slopes are zero: G = 18,145, DF = 4, P-Value = 0,001

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	58,0465	90	0,996
Deviance	31,8381	90	1,000
Hosmer-Lemeshow	2,7623	8	0,948

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group										Total	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Y												
Obs	0	0	0	0	0	0	1	1	1	4	7	
Exp	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,6	1,2	4,3		
N												
Obs	9	10	9	10	9	10	8	9	8	6	88	
Exp	9,0	9,9	8,9	9,9	8,9	9,8	8,7	9,4	7,8	5,7		
Total	9	10	9	10	9	10	9	10	9	10	95	

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures
Concordant	559	90,7	Somers' D 0,82
Discordant	55	8,9	Goodman-Kruskal Gamma 0,82
Ties	2	0,3	Kendall's Tau-a 0,11
Total	616	100,0	

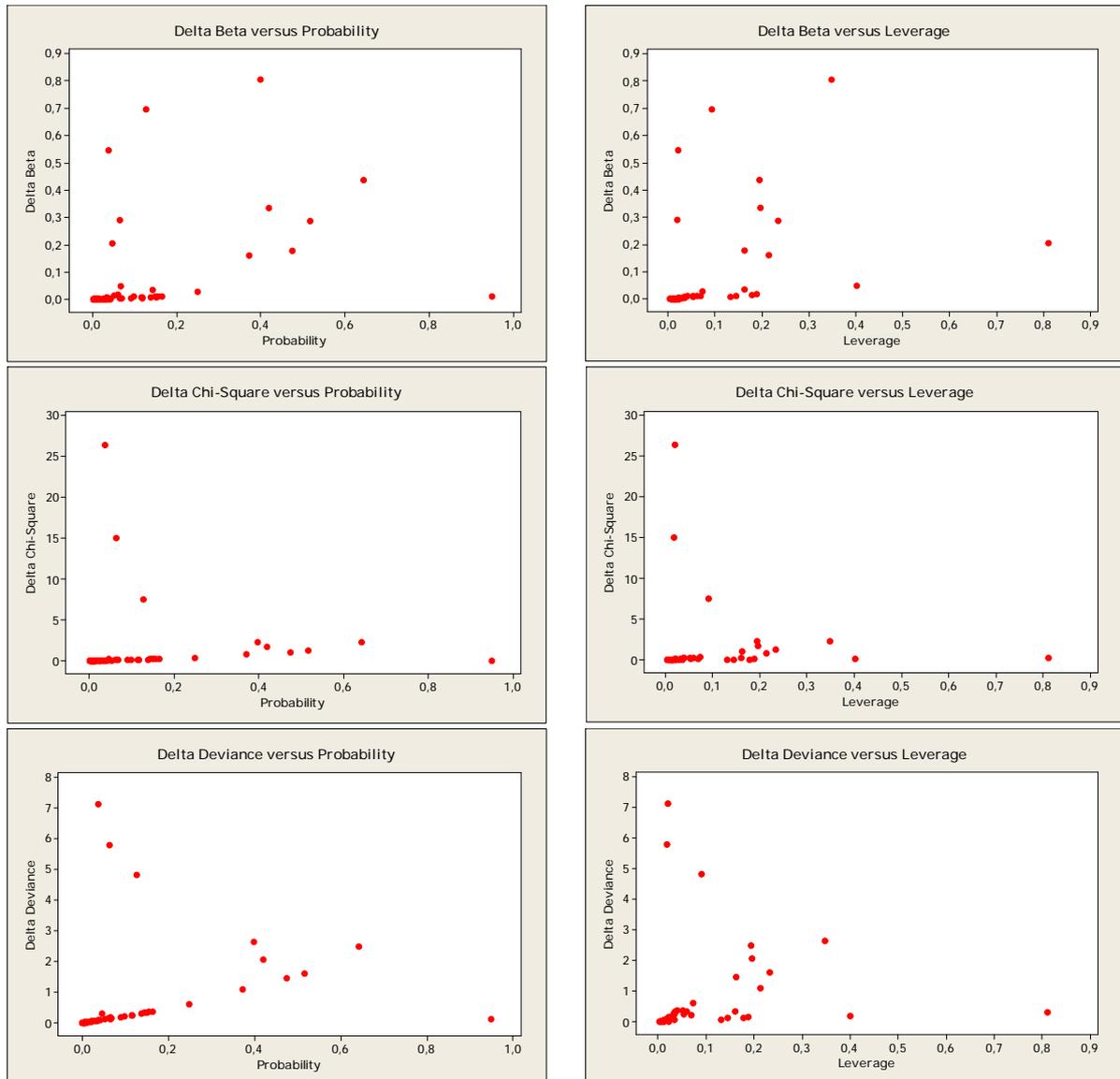


Figura 36 – Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis de resfriamento do forno.

As variáveis de resfriamento são TempoRAF2V, TempoRBF, TempoFA, TempoR e VazãoF. Todavia, a presença de **VazãoF** impede o ajuste das demais variáveis-preditoras, porque ela somente assume os valores 0 e 5, tendo portanto comportamento de resposta binária. Aliás, se VazãoF ocupar o lugar da variável-resposta, todos os tempos se ajustam, sendo VazãoF em função do TempoFA o melhor resultado. Excluindo VazãoF, obtém-se os dados da Tabela 14.

O exame da qualidade do ajuste pelos métodos de Hosmer-Lemeshow, *deviance* e Pearson; os gráficos da Figura 36, mostrando nítidas regiões de confluência dos pontos; os testes de associação de Somers, Goodman-Kruskal e Kendall; e o valor-p geral, todos corroboram com o sucesso da modelagem das variáveis. Eliminando-se sucessivamente as variáveis **TempoR**, **TempoRAF2V** e **TempoFA**, permanece **TempoRBF**.

Tabela 15 – Regressão logística binária das variáveis dos anéis nitretados.

Trincas versus Cbranca; CamadaA; CamadaB, CamadaE, CamadaH,
Cnitretada_E, Cnitretada_I, Dureza_Med, Dureza_Núcleo

Step Log-Likelihood
7 -17,7077

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds Ratio	95% CI	
						Lower	Upper
Constant	22,3458	18,1730	1,23	0,219			
Cbranca	-0,301592	0,971909	-0,31	0,756	0,74	0,11	4,97
CamadaA	0,0997030	0,213847	0,47	0,641	1,10	0,73	1,68
CamadaB	0,0493996	0,238289	0,21	0,836	1,05	0,66	1,68
CamadaE	-0,222504	0,217007	-1,03	0,305	0,80	0,52	1,22
CamadaH	-0,153635	0,289909	-0,53	0,596	0,86	0,49	1,51
Cnitretada_E	-0,594445	0,449464	-1,32	0,186	0,55	0,23	1,33
Cnitretada_I	1,12259	0,544045	2,06	0,039	3,07	1,06	8,93
Dureza_Med	-0,0285128	0,0154501	-1,85	0,065	0,97	0,94	1,00
Dureza_Núcleo	-0,0215413	0,0309977	-0,69	0,487	0,98	0,92	1,04

Log-Likelihood = -17,708
Test that all slopes are zero: G = 14,567, DF = 9, P-Value = 0,104

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	146,458	85	0,000
Deviance	35,415	85	1,000
Hosmer-Lemeshow	9,415	8	0,308

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group										Total	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Y												
Obs	0	0	0	1	0	0	1	0	1	4	7	
Exp	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,9	1,2	3,6		
N												
Obs	9	10	9	9	9	10	8	10	8	6	88	
Exp	9,0	10,0	9,0	9,9	8,8	9,7	8,5	9,1	7,8	6,4		
Total	9	10	9	10	9	10	9	10	9	10	95	

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures
Concordant	511	83,0	Somers' D 0,67
Discordant	101	16,4	Goodman-Kruskal Gamma 0,67
Ties	4	0,6	Kendall's Tau-a 0,09
Total	616	100,0	

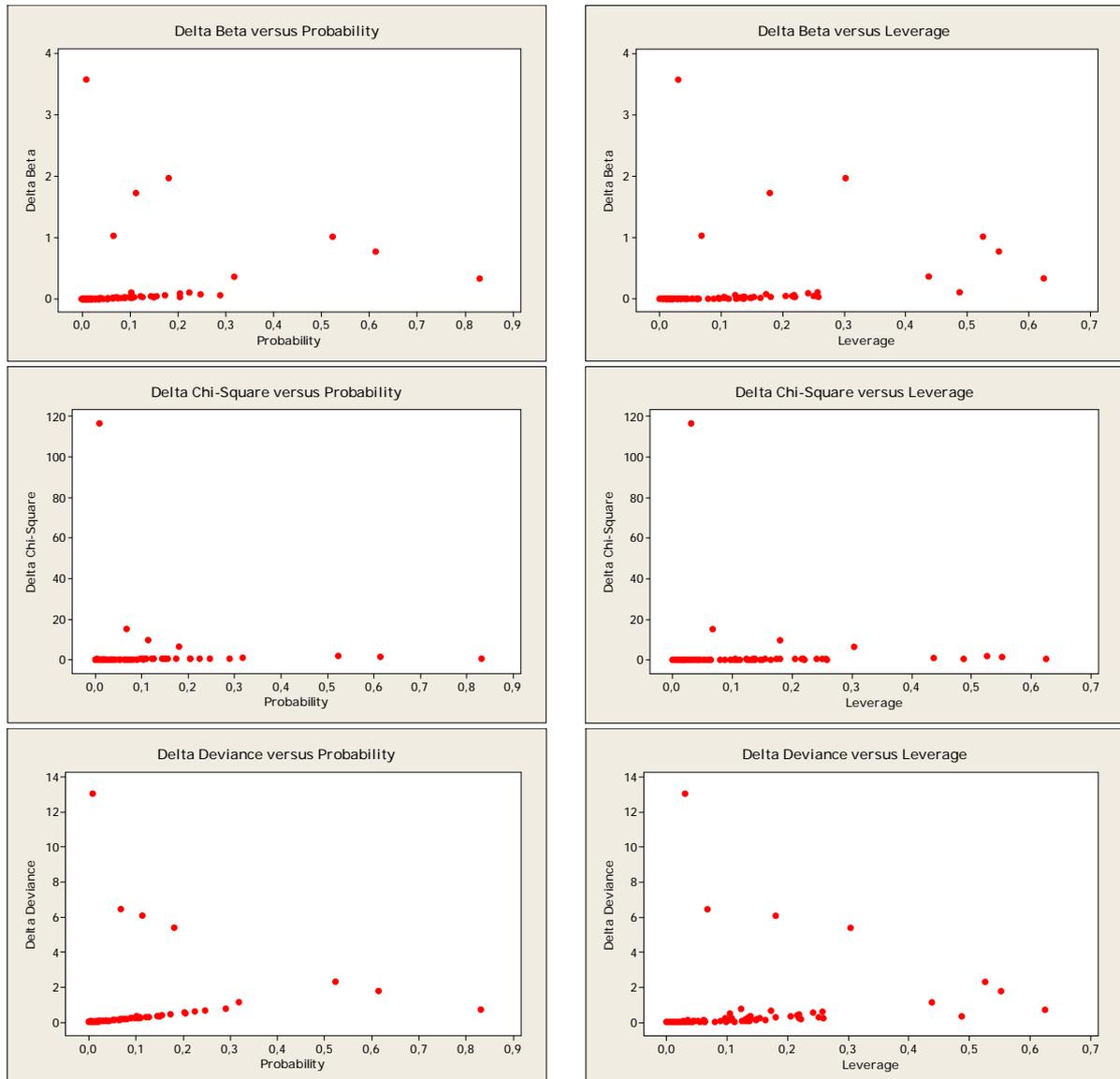


Figura 37 – Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis dos anéis nitretados.

O resultado da primeira regressão logística está sumarizado na Tabela 15. A qualidade do ajuste pode ser percebida pelos gráficos da Figura 37, onde se observa o arranjo bem ordenado dos pontos, apesar do número elevado de variáveis. Entretanto, o valor-p geral da primeira regressão (0,104) não assegurava a validade dos resultados para o nível- α de 95%, nem mesmo os testes de qualidade do ajuste. O único valor-p que satisfazia o nível- α era o do preditor **Cnitretada_I**. Excluindo CamadaB, remodelando, e excluindo Cbranca, o valor-p geral alcançou o intervalo de confiança desejado, igualmente a variável **Dureza_Med**. Daí em diante, foram também excluídas CamadaH, CamadaA, Dureza_Núcleo, Cnitretada_E, CamadaE, restando apenas **Cnitretada_I** e **Dureza_Med**. Juntas, elas produzem o melhor ajuste. Se forem isoladas, os resultados individuais dão valor-p $> 0,05$.

Tabela 16 – Regressão logística binária das variáveis mecânicas dos anéis.

Trincas versus Espessura-Min; Espessura-Max; Dureza_Min; Dureza_Max; Lim_Resist; Alongamento

Step Log-Likelihood
7 -18,8594

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds Ratio	95% CI	
						Lower	Upper
Constant	23,1445	58,9470	0,39	0,695			
Espessura-Min	-230,239	267,180	-0,86	0,389	0,00	0,00	2,73353E+127
Espessura-Max	-27,0600	197,634	-0,14	0,891	0,00	0,00	3,00452E+156
Dureza_Min	0,553405	0,256319	2,16	0,031	1,74	1,05	2,87
Dureza_Max	-0,117817	0,231793	-0,51	0,611	0,89	0,56	1,40
Lim_Resist	-0,0321661	0,0496106	-0,65	0,517	0,97	0,88	1,07
Alongamento	-0,0476745	0,162292	-0,29	0,769	0,95	0,69	1,31

Log-Likelihood = -18,859
Test that all slopes are zero: G = 12,264, DF = 6, P-Value = 0,056

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	198,218	17	0,000
Deviance	29,401	17	0,031
Hosmer-Lemeshow	12,062	6	0,061

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group								Total	
	1	2	3	4	5	6	7	8		
Y										
Obs	0	1	0	0	0	0	3	3	7	
Exp	0,0	0,1	0,3	0,6	0,8	1,0	1,4	2,8		
N										
Obs	16	10	13	15	13	10	6	5	88	
Exp	16,0	10,9	12,7	14,4	12,2	9,0	7,6	5,2		
Total	16	11	13	15	13	10	9	8	95	

Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures
Concordant	511	83,0	Somers' D 0,67
Discordant	99	16,1	Goodman-Kruskal Gamma 0,68
Ties	6	1,0	Kendall's Tau-a 0,09
Total	616	100,0	

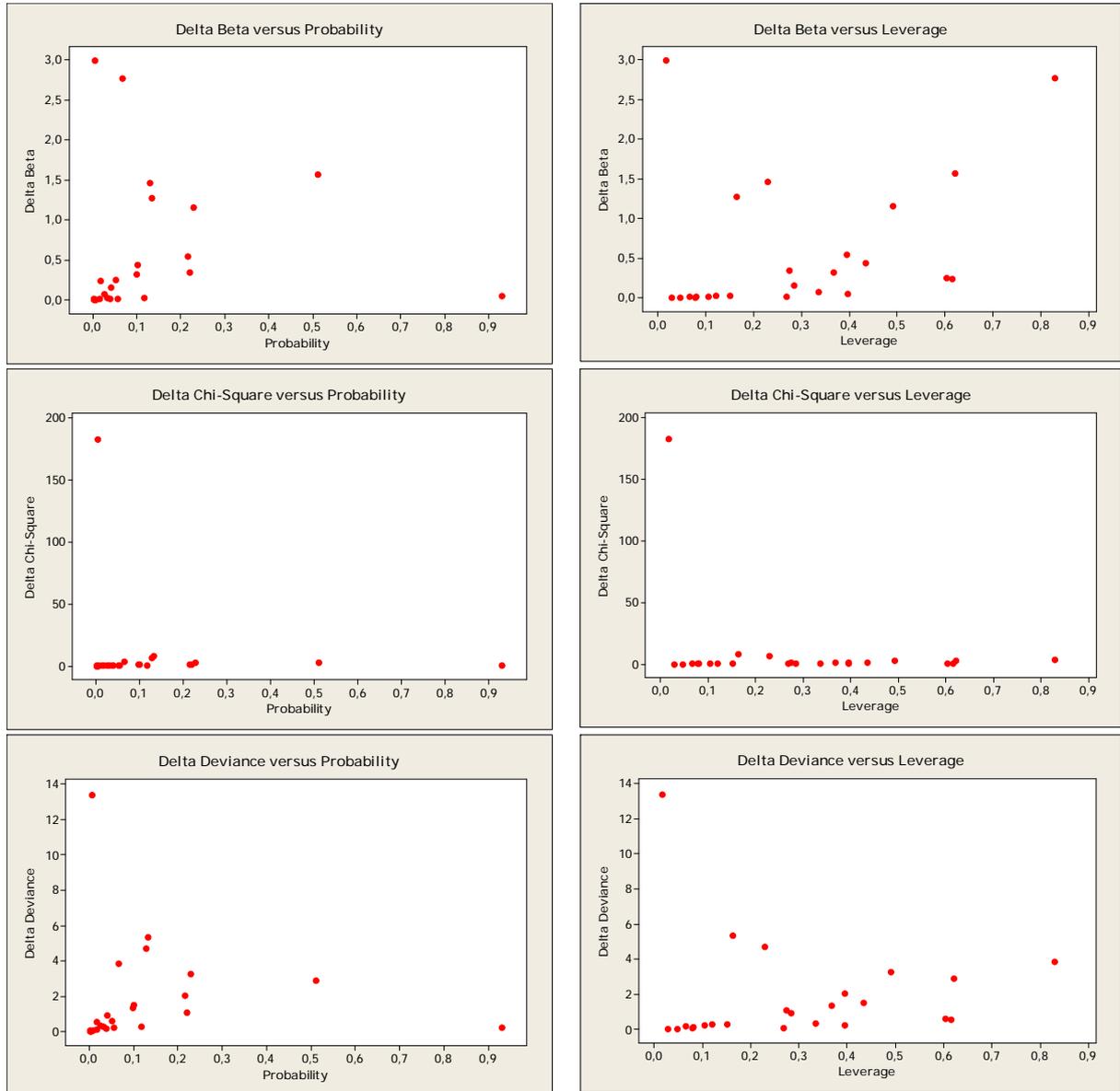


Figura 38 – Gráficos da qualidade do ajuste das variáveis mecânicas dos anéis.

Desde a primeira modelagem destas variáveis-preditoras, o valor-p da Dureza_Min já estava dentro do limite desejado, como se observa na Tabela 16. Os testes da qualidade do ajuste deram resultados ruins, ao contrário do que poder-se-ia esperar pelo exame ligeiro dos gráficos da Figura 38. Os testes de associação foram melhores.

As variáveis foram sendo excluídas nesta ordem: **Espessura-Max**, **Alongamento**, **Dureza_Max**, **Lim_Resist**, **Espessura-Min**, restando por último a **Dureza_Min**. A menos da Dureza_Min, nenhum preditor individualmente deu o nível- α desejado com as Trincas.

Há de se notar que a dureza neste grupo de variáveis se refere ao substrato, isto é, o anel metálico antes da nitretação, enquanto que a dureza no grupo anterior de variáveis (Tabela 15) diz respeito à camada nitretada.

Tabela 17 – Regressão logística binária das variáveis de composição dos anéis.

Trincas versus C; Si; Mn; P; S; Ni; Cr

Step Log-Likelihood
7 -18,3271

Link Function: Logit

Response Information

Variable	Value	Count	
Trincas	Y	7	(Event)
	N	88	
	Total	95	

Logistic Regression Table

Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds Ratio	Lower	95% CI	Upper
Constant	97,6531	310,308	0,31	0,753				
C	235,845	219,947	1,07	0,284	2,66818E+102	0,00	4,45855E+289	
Si	18,1204	13,4687	1,35	0,179	74059993,23	0,00	2,15958E+19	
Mn	-26,7695	45,3501	-0,59	0,555	0,00	0,00	9,48310E+26	
P	866,042	470,860	1,84	0,066	*	0,00		*
S	-660,216	610,561	-1,08	0,280	0,00	0,00	9,81533E+232	
Ni	-4,32257	19,2452	-0,22	0,822	0,01	0,00	3,19561E+14	
Cr	-3,96059	6,38247	-0,62	0,535	0,02	0,00	5161,81	

Log-Likelihood = -18,327
Test that all slopes are zero: G = 13,328, DF = 7, P-Value = 0,064

Goodness-of-Fit Tests

Method	Chi-Square	DF	P
Pearson	31,4330	8	0,000
Deviance	13,9039	8	0,084
Hosmer-Lemeshow	3,0200	5	0,697

Table of Observed and Expected Frequencies:
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)

Value	Group							Total
	1	2	3	4	5	6	7	
Y								
Obs	0	0	0	2	1	3	1	7
Exp	0,1	0,1	0,2	0,8	1,6	2,9	1,3	
N								
Obs	29	10	10	12	15	11	1	88
Exp	28,9	9,9	9,8	13,2	14,4	11,1	0,7	
Total	29	10	10	14	16	14	2	95

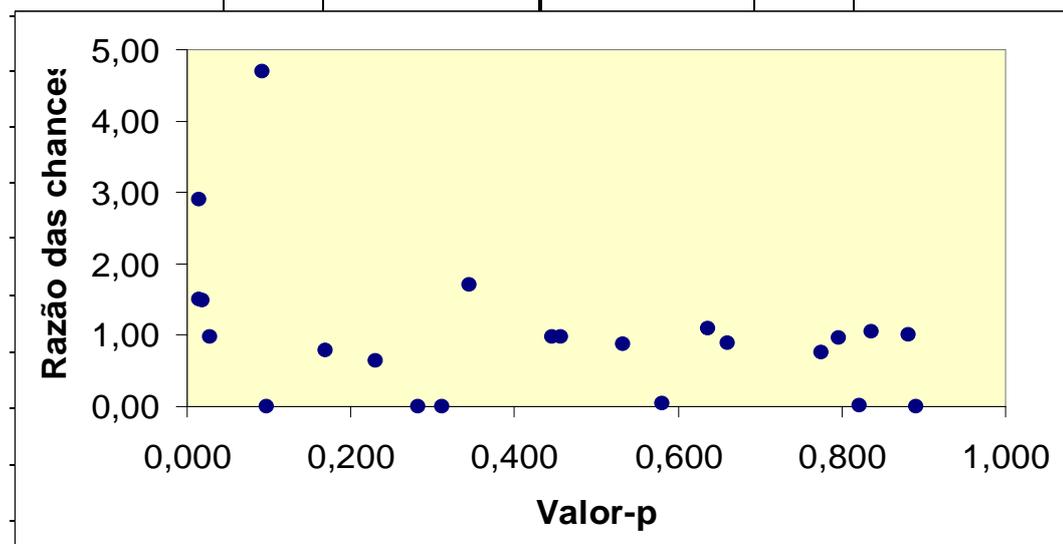
Measures of Association:
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)

Pairs	Number	Percent	Summary Measures
Concordant	495	80,4	Somers' D 0,66
Discordant	87	14,1	Goodman-Kruskal Gamma 0,70
Ties	34	5,5	Kendall's Tau-a 0,09
Total	616	100,0	

O resumo da seleção de variáveis de processo pode ser visto na Tabela 18. Esses resultados foram obtidos no instante da exclusão, ou quando se deu a inclusão do preditor, que aparece em destaque. A Figura 40 mostra a Razão das Chances contra o Valor-p de cada variável da Tabela 18.

Tabela 18 – Resultado da seleção das variáveis-preditoras.

Variável-Preditora	Valor-p	Razão das Chances	Variável-Preditora	Valor-p	Razão das Chances
OPA	0,726	1,00	TempoRBF	0,001	1,10
Data	0,085	1,00	TempoFA	0,491	0,99
Forno	0,097	0,32	VazãoF	-	-
Op_Inf	0,483	1,44	TempoR	0,881	1,01
Op_Fim	0,533	1,35	Cbranca	0,775	0,76
Quantidade_carga	0,001	1,00	CamadaA	0,637	1,10
TempoV	0,077	0,42	CamadaB	0,836	1,05
AbsPresBV	1,000	1,96	CamadaE	0,169	0,79
TempoBFNH ₃	0,202	0,60	CamadaH	0,660	0,89
AbsPresBFNH₃	0,015	0,70	Cnitretada_E	0,230	0,64
TempoPNH ₃	0,739	0,79	Cnitretada_I	0,019	1,49
FornoPresPNH ₃	0,956	0,00	Dureza_Méd	0,028	0,97
AbsPresPNH₃	0,001	0,77	Dureza_Núcleo	0,446	0,98
TempoAI	0,001	1,18	Espessura-Mín	0,097	0,00
TempoI	0,606	1,35	Espessura-Máx	0,891	0,00



K _N E3	0,312	0,16	Cr	0,580	0,04
TempoRAF2V	0,790	1,04	Variável-Resposta: Trincas		

Figura 40 – Distribuição dos pares (Valor-p ; Razão_das_Chances).**Tabela 19** – Regressão logística binária da seleção de variáveis mais relevantes.

Trincas versus Quantidade_carga, AbsPresBFNH3, AbsPresPNH3, TempoAI, TempoAE3, TempoRBF, Cnitretada_I, Dureza_Med, P, Dureza_Min											
Step	Log-Likelihood										
10304	-0,0000										
Link Function: Logit											
Response Information											
Variable	Value	Count									
Trincas	Y	7	(Event)								
	N	88									
	Total	95									
Logistic Regression Table											
Predictor	Coef	SE Coef	Z	P	Odds Ratio	95% Lower	CI Upper				
Constant	9997,71	503602	0,02	0,984							
Quantidade_carga	-0,0297982	55,1606	-0,00	1,000	0,97	0,00	8,7E+46				
AbsPresBFNH3	-40,1293	28819,5	-0,00	0,999	0,00	0,00		*			
AbsPresPNH3	-39,2848	28883,4	-0,00	0,999	0,00	0,00		*			
TempoAI	-33,9268	34141,9	-0,00	0,999	0,00	0,00		*			
TempoAE3	57,8512	93073,7	0,00	1,000	1,33188E+25	0,00		*			
TempoRBF	81,4546	11339,3	0,01	0,994	2,37287E+35	0,00		*			
Cnitretada_I	143,445	26728,5	0,01	0,996	1,98392E+62	0,00		*			
Dureza_Med	-13,3871	2615,99	-0,01	0,996	0,00	0,00		*			
P	119713	61906253	0,00	0,998	*	0,00		*			
Dureza_Min	274,921	45279,3	0,01	0,995	2,49221E+119	0,00		*			
Log-Likelihood = -0,000											
Test that all slopes are zero: G = 49,983, DF = 10, P-Value = 0,000											
Goodness-of-Fit Tests											
Method	Chi-Square	DF	P								
Pearson	0,0000000	84	1,000								
Deviance	0,0000000	84	1,000								
Hosmer-Lemeshow	0,0000000	8	1,000								
Table of Observed and Expected Frequencies:											
(See Hosmer-Lemeshow Test for the Pearson Chi-Square Statistic)											
		Group									
Value	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
Y											
Obs	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	7
Exp	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,0	
N											
Obs	9	10	9	10	9	10	9	10	9	3	88
Exp	9,0	10,0	9,0	10,0	9,0	10,0	9,0	10,0	9,0	3,0	
Total	9	10	9	10	9	10	9	10	9	10	95
Measures of Association:											
(Between the Response Variable and Predicted Probabilities)											
Pairs	Number	Percent	Summary Measures								
Concordant	616	100,0	Somers' D 1,00								
Discordant	0	0,0	Goodman-Kruskal Gamma 1,00								
Ties	0	0,0	Kendall's Tau-a 0,15								
Total	616	100,0									

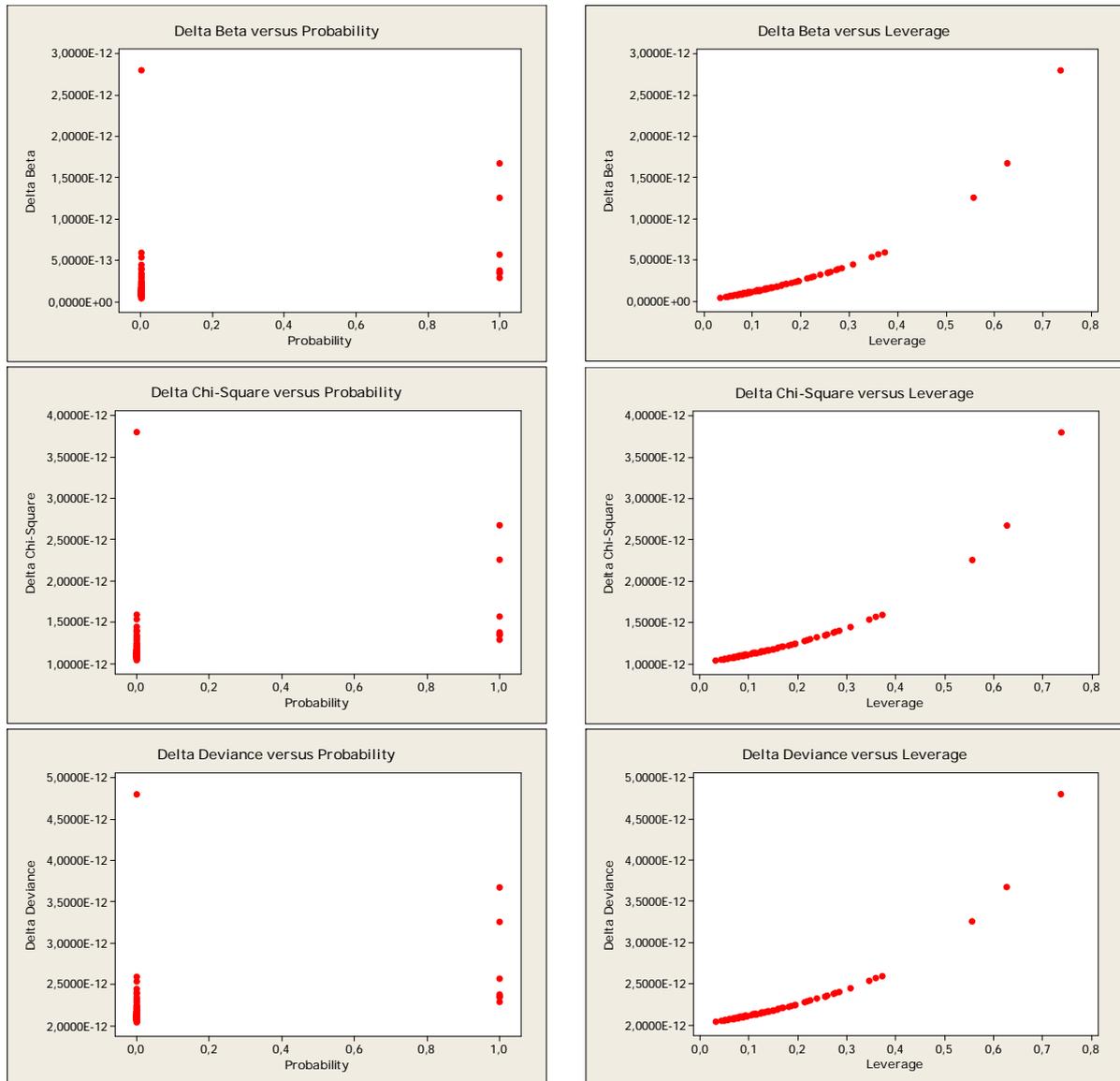


Figura 41 – Gráficos da qualidade do ajuste da seleção de variáveis mais relevantes.

Iterando 10304 vezes as variáveis-preditoras, selecionadas nas regressões logísticas anteriores, produziram o resultado mais apurado que este método permite (Tabela 19). Começando pela qualidade do ajuste, observa-se o valor-p máximo nos testes pelos métodos de Hosmer-Lemeshow, Pearson e da *deviance*. A Figura 41 traz gráficos bem delineados, com concentração de pontos em determinadas regiões, mostrando ainda outros mais afastados, que evidenciam uma distribuição estatística.

As medidas de associação também foram exemplares, e os testes de Kendall, Somers e Goodman-Kruskal renderam os maiores valores.

O valor-p geral indicou o ajuste daquelas dez variáveis, as quais foram sendo eliminadas uma a uma paulatinamente na seqüência de cima para baixo anotada na Tabela 20.

O critério usado para as exclusões foi o mesmo anterior: maior valor-p e nova modelagem. Entretanto, algumas vezes duas ou mais variáveis apresentaram o mesmo valor-p, após a remodelagem. Nesses casos, os preditores empatados eram processados separadamente, mas a indicação de exclusão era aplicada ao grupo maior de variáveis, e seguia-se outra modelagem.

Atentando para os resultados da Tabela 20, percebe-se que a razão das chances oscilou bastante, enquanto o valor-p teve um comportamento decrescente mais uniforme. As duas últimas variáveis atendem o nível- α de confiança e apresentam razões das chances coerentes com as posições que ocupam.

Tabela 20 – Resultado final da regressão logística binária.

Variável	Valor-p	Razão de chances
Quantidade_carga	0,982	1,00
TempoAE3	1,000	28144
AbsPresBFNH3	0,953	1,01
TempoAI	0,999	0,00
P	0,998	-
Cnitretada_I	0,332	2,04
Dureza_Med	0,112	0,97
Dureza_Min	0,059	2,03
AbsPresPNH3	0,007	0,74
TempoRBF	0,005	1,12

Portanto, as duas variáveis de maior importância, segundo a regressão logística binária realizada são TempoRBF (tempo de resfriamento a baixo fluxo de amônia) e AbsPresPNH₃ (pressão dentro do forno preenchido com amônia). Porém, os responsáveis técnicos pelo processo de nitretação encontraram empiricamente uma variável capaz de eliminar as trincas: Quantidade_carga.

Como se observa na Tabela 20, a Quantidade_carga foi a primeira variável daquele grupo de dez a ser eliminada. Aparentemente, há uma incoerência entre o resultado teórico e a observação experimental. Para esclarecer esse ponto duvidoso, convém apreciar os gráficos de dispersão das variáveis Quantidade_carga e TempoRBF, na Figura 42. Ambos os diagramas são parecidos: a) na linha horizontal do zero, a maioria das nitretações não apresenta trincas; b) na linha horizontal do um, a partir de um certo ponto, o aumento da variável (carga ou tempo) favorece o aparecimento de trincas. Assim, fica estabelecido que essas variáveis têm

comportamento semelhante. Quanto maior a carga, maior o tempo de resfriamento. Por conseguinte, reduzir a chance de trincas implica em reduzir o tempo de resfriamento (resultado logístico) ou diminuir a carga (resultado empírico).

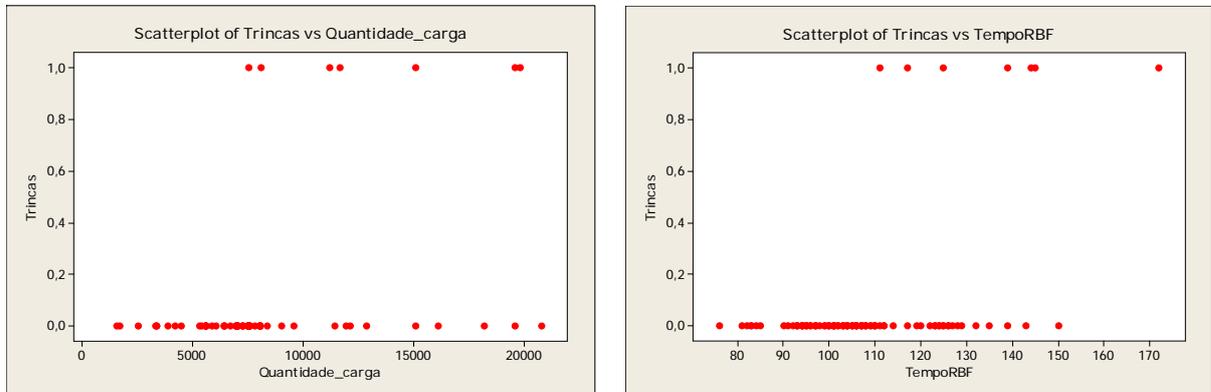


Figura 42 – Comportamento de Quantidade_carga e TempoRBF em relação às Trincas.

Abaixo de aproximadamente 7500 anéis ou 110 horas de resfriamento, os espaçadores são pouco susceptíveis a trincas. Então, entre as duas variáveis deve haver uma boa correlação de Pearson. Como se vê adiante, a correlação resultou 0,7. Valor que deveria ser maior para se ter a certeza de uma boa correlação entre as variáveis.

Pearson correlation of **Quantidade_carga** and **TempoRBF** = 0,685
P-Value = 0,000

Para melhor esclarecimento, observe-se a Figura 43. A variável Quantidade_carga é menos previsível do que TempoRBF. Isso se percebe pela disposição mais linear dos tempos, dentro das faixas de maior probabilidade. Logo, a correlação de 0,7 é excelente, perante os dados experimentais.

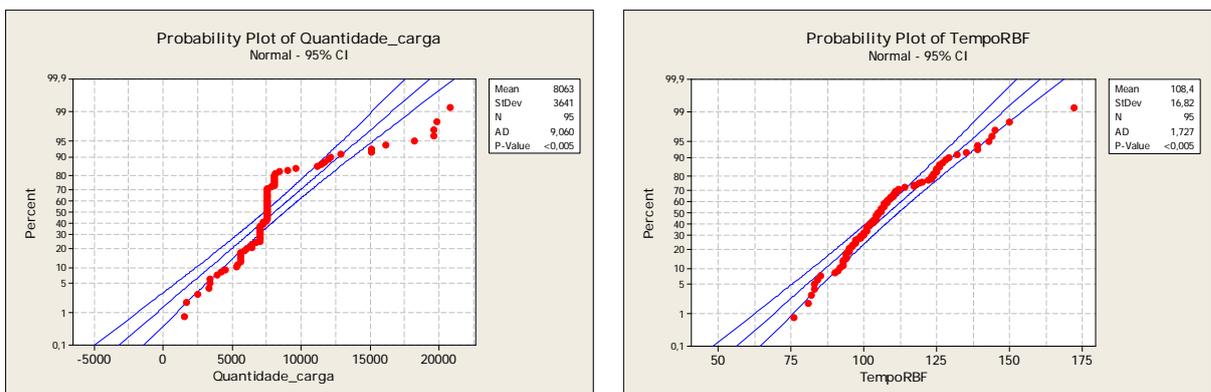


Figura 43 – Comportamento de Quantidade_carga e TempoRBF em relação à probabilidade.

Falta discutir o comportamento da variável AbsPresPNH₃, frente à Quantidade_carga e ao TempoRBF. Para adiantar a discussão, a Figura 44 pode ser analisada. Nota-se que o Tempo RBF tem uma distribuição muito próxima à normal, cuja curva é formada por pequenos degraus. A curva Quantidade_carga afasta-se mais da normal, e exibe degraus maiores. Mas, AbsPresPNH₃ tem apenas três degraus ou três valores, apesar de acompanhar a distribuição normal.

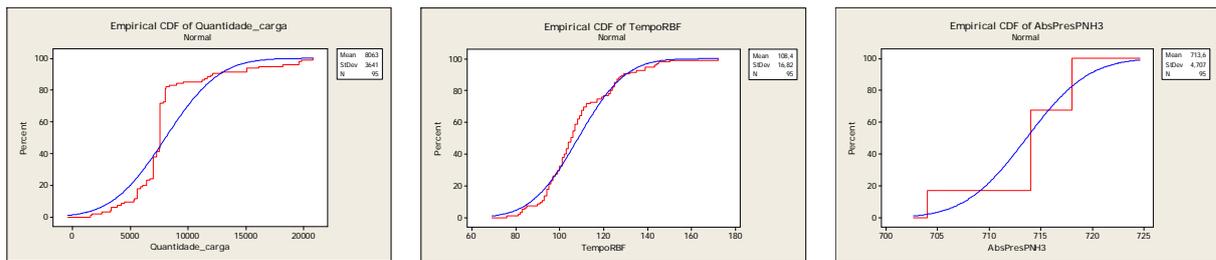


Figura 44 – Função de distribuição cumulativa das variáveis Quantidade_carga, TempoRBF e AbsPresPNH₃.

Os gráficos de dispersão de AbsPresPNH₃ em função da Quantidade_carga e de probabilidade confirmam a observação dos três valores (Figura 45).

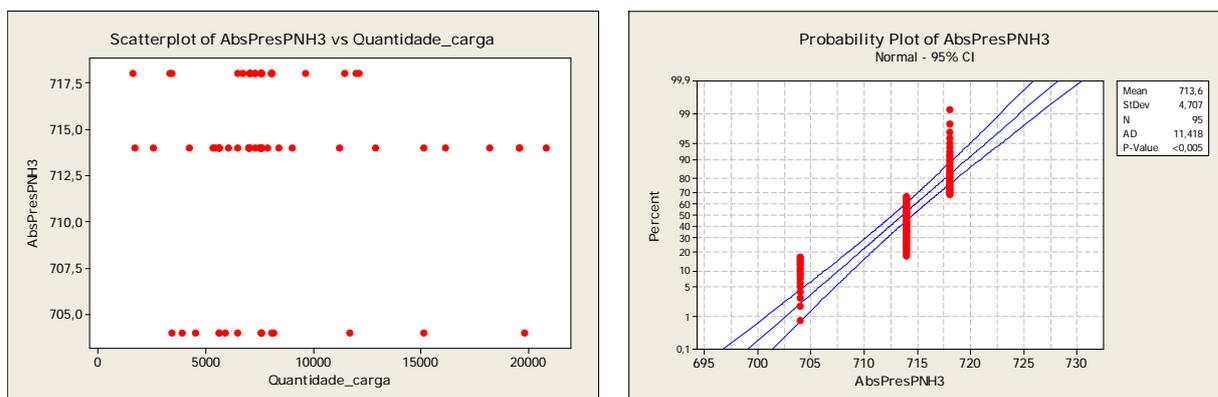


Figura 45 – Dispersão e probabilidade da variável AbsPresPNH₃.

Sem uma distribuição mais homogênea dos valores de AbsPresPNH₃, fica muito difícil compatibilizar o desempenho desta variável com Quantidade_carga ou TempoRBF. A título de curiosidade, a Figura 46 mostra a inter-relação espacial entre as três variáveis.

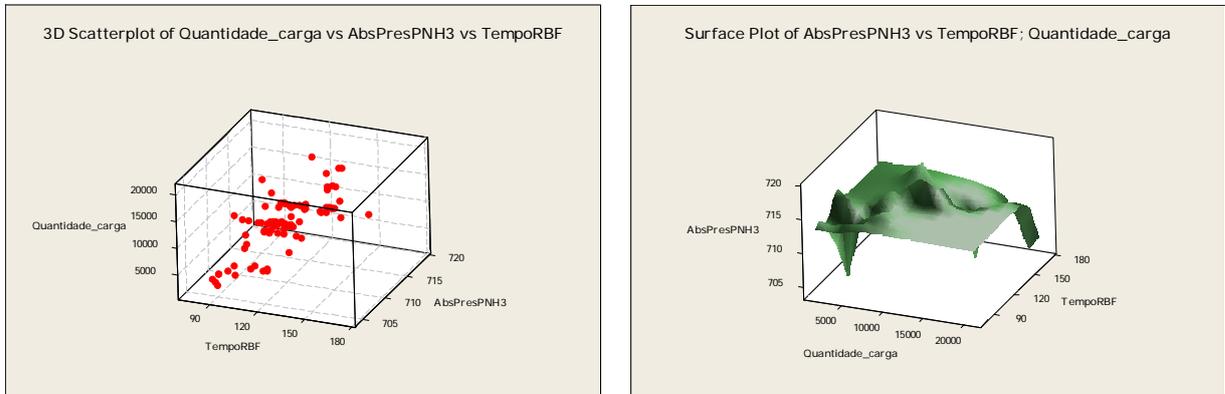


Figura 46 – Diagramas tridimensionais de três variáveis de processo.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

As variáveis com maior probabilidade no aparecimento das trincas, selecionadas por regressão logística, foram tempo de resfriamento do forno e pressão de amônia dentro do forno antes do Estágio 1. A primeira apresentou também uma correlação com a quantidade de espaçadores.

As cargas com quantidades inferiores a 7500 anéis nitretados e com tempo de resfriamento inferior a 110 minutos não apresentaram trincas, conforme se constatou experimentalmente.

Não ocorreram casos de trinca nos espaçadores, após as informações dos resultados serem prestadas à empresa, desde novembro de 2007 até a presente data.

5.2 SUGESTÕES

É aconselhável que a Mahle se empenhe, junto ao fabricante dos fornos, de acertar melhor as rampas de aquecimento e resfriamento para viabilizar a nitretação de carga maiores.

À Mahle, fica a indicação de realizar um Delineamento de Experimentos (DOE) a partir deste trabalho, com vista a analisar o processo físico-químico de ocorrência das trincas, aproveitando a competência dos centros de pesquisa da empresa e da universidade.

A Mahle deve desenvolver um programa computacional para coletar informações de todo a nitretação, armazená-las em um banco de dados e analisá-las, a fim de conhecer perfeitamente os pontos críticos do processo de nitretação.

6 REFERÊNCIAS

AEROTECNOLOGIA. Motores alternativos de aeronaves. http://www.aerotecnologia.com.br/tecnicos/motores/aula_016.htm. Acesso em dez. 2008.

BELL, T. Controlled Nitriding in Ammonia - Hydrogen Mixtures. *In: AMERICAN SOCIETY FOR METALS*, comp. Source book on nitriding, Metals Park, 1986. p.259-65.

BIELAWSKI, J.; BARANOWSKA, J.; SZCZECINSKI, K.. Microstructure and properties of layers on chromium steel. Szczecin, 2005.

CRAMER, J. S.; Logit models from economics and other fields. Cambridge: Cambridge University, 2003. 184 p.

CHIAVERINI, V.. Aços e Ferros Fundidos. 7ª ed.. São Paulo, Associação Brasileira de Metais (ABM), 2005.

GOODE, P.D. et al.. Nuclear Instruments & Methods, v.189, p. 161-8, 1981.

HONEYCOMBE, R.W.K.. Steels - Microstructure and Properties. 3ª ed.. London, Bedford Square, 243 p.,1987.

HONG, Du; HILLERT, M. An Assessment of the Fe-C-N System. Zeitschrift fur Metallkunde, v. 82, n. 4, p. 310-6, 1991.

HOSMER, D.W.; LEMESHOW, S. Applied Logistic Regression. New York: John Wiley, 1989, 307 p.

HUME-ROTHERY, W. The structure of alloys of iron. Oxford, Pergamon Press, 1966.

JACK, K.H.. The effect of substitutional alloying elements on the behaviour of interstitial solutes in iron. A review of current work at Newcastle. Scandinavian Journal of Metallurgy, v.1, p. 195-202, 1972.

JACK, D.H.; JACK,K.H. Invited review: carbides and nitrides in steel Materials Science and Engineering, v.11, p. 1-27, 1973.

JACK, K.H.. Nitriding *In: CONFERENCE ON HEAT TREATMENT'73*, London, 1973. Proceedings. London, The Metals Society, p. 39-50, 1975.

KURNEY, A.S.W.; MOHAN, R.M.; MALLYA, R.M. Nitriding of steels - an overview. *In: GUPTON, P.S.,ed. The heat treating source book*, Metals Park, ASM. p. 127-33, 1986.

LILIENTAL, Witold K.; TYMOWSKI, George J.; TARFA, Nabil. Melhorando as propriedades mecânicas superficiais de ligas ferrosas através da nitretação a gás controlada e automática. <http://www.tratamento-termico@combustol.com.br>. Acesso em nov. 2006

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. 2ª Ed.. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

MORTIMER, B.; GRIEVSON, P.; JACK, K.H. Precipitation of nitrides in ferritic iron alloys containing chromium Scandinavian Journal of Metallurgy, v. 1, p.203-9, 1972.

Nitrex. Melhorando as propriedades mecânicas superficiais de ligas ferrosas na nitretação a gás controlada e automática. <http://www.tratamento-termico@combustol.com.br>. Acesso em nov. 2006

NOVIKOV, I. Teoria dos tratamentos térmicos dos metais. Rio de Janeiro, Ed. UFRJ, 550 p.,1994.

NOVIKA KURNEY, A.S.W.; MOHAN, R.M.; MALLYA, R.M.. Nitriding of steels – An overview. *In*: GUPTON, P.S., ed.. The heat treating source book, Metals Park, ASM, 1986. p. 127-33.

PYE, David. Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing. 1ª ed.. Ohio, ASM Internacional, 2003. 256 p.

RAMAN, S.G.S.; JAYAPRAKASH, M.. Influence of plasma nitriding on plain fatigue and fretting fatigue behaviour of AISI 304 austenitic stainless steel. Chennai, 2006

ROGALSKI, Z. et al.. Application of oxynitriding to a new grade of high-speed steel designed for thermochemical treatment. *In*: INTERNATIONAL HEAT TREATMENT CONFERENCE, 16, Stratford-upon-Avon, 1976. Proceedings. London, The Metals Society, 1976. p.21-6.

RUHL, R. C.; COHEN, M. P. Splat quenching of iron-carbon alloys. Transactions of the AIME, v.245, n.2. p.241-51, 1969.

SANTOS, C.A. Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços-carbono implantados com nitrogênio. Porto Alegre, 1987. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SOCIETY FOR METALS, comp. Source book on nitriding. Metals Park, 1986. p.259-65.

SOUZA, E.C.. Análise de Influência Local no Modelo de Regressão Logística. Piracicaba, 2006. Tese (Mestrado) – Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

SUN, Y.; BELL, T.. Plasma surface engineering of low alloy steel. Materials Science and Engineering, v. A140, 1991, p. 419-34.

Wikipédia. Mnitab. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Mnitab>. Acesso em dez 2008.