

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PRODUÇÃO**

Marcos Rolando Picilli

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE
NITRETAÇÃO GASOSA NA REDUÇÃO DE
TRINCAS EM ANÉIS DE PISTÃO PARA
MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA**

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Produção como
parte dos requisitos para obtenção do Título de
Mestre em Ciências em Engenharia de Produção.**

Área de concentração: Qualidade e Produto

Orientador: Prof. Dr. Pedro Paulo Balestrassi

Setembro 2009

Itajubá - MG

A DEUS, origem e fim de tudo no universo, pelo dom da vida.

Aos meus queridos pais, Rolando e Marilena, pelos bons exemplos.

À minha esposa Jeanifer e as crianças Bárbara e Thiago, pelo apoio,
compreensão e incentivo incomparáveis.

Ao meu grande amigo e Orientador Dr. Pedro Paulo Balestrassi, pela
generosidade, pela motivação constante e pelo exemplo de humildade.

À empresa MAHLE Componentes de Motores por dispor de material e
equipamentos essenciais para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus colegas da MAHLE pelo incentivo e troca de conhecimentos das mais
diversas formas possíveis.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
1 Introdução	1
1.1 Considerações Iniciais	1
1.2 Justificativa	7
1.3 Objetivos	7
1.4 Limitações do trabalho	8
1.5 Metodologia de pesquisa e estrutura do trabalho	10
2 Aspectos metalúrgicos da nitretação e da nucleação de trincas	12
2.1 Fundamentos da Nitretação gasosa	13
2.2 Termodinâmica da Nitretação gasosa	18
2.3 Cinética da Nitretação gasosa	20
2.4 Técnicas e práticas de Nitretação gasosa	21
2.5 Controle do processo de Nitretação gasosa e instrumentação	32
2.6 Propriedades das peças Nitretadas: Microestrutura nos aços	37
2.7 Nucleação e Propagação de trincas e a microestrutura dos aços nitretados	39
3 Delineamento de experimentos	45
3.1 Experimentação eficiente	45
3.2 Estratégias de experimentação	51
3.2.1 A transição para o <i>DOE</i>	52
3.3 O modelo fatorial de experimentação com 2^K	54
3.3.1 Análise de variância <i>ANOVA</i> de dois fatores	55
3.3.2 Tabela de Análise de variância <i>ANOVA</i> de dois fatores	58
3.3.3 Interação entre fatores	60
3.3.4 Análise gráfica para projeto fatorial e a <i>ANOVA</i>	60
3.3.5 O modelo fatorial de experimentação: 2^K	64
3.4 Experimentos fracionários ou planejamento fatorial fracionado	65
3.4.1 Construindo uma Meia-Fração	67
3.4.2 Resolução de um Projeto Experimental	67
3.4.3 Confundimento (<i>Aliasing</i>)	69
3.5 Otimização de respostas	70
3.6 Planejamento experimental	73
4 Experimentos e Análise	76
4.1 Planejamento pré-experimental	76
4.2 Descrição da nitretação e das variáveis de estudo	81
4.3 Descrição do fluxo produtivo	85
4.4 Experimentos e Análise	86
5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	94
5.1 Conclusões	94
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	95
ANEXO A	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Ilustração de um motor de combustão interna.....	1
Figura 1.2 – Célula de potência típica com os anéis de pistão.....	3
Figura 1.3 – Anel de aço nitretado de primeira canaleta.....	4
Figura 1.4 – Micrografia de anéis de aço nitretados.....	5
Figura 1.5 – Anel de aço nitretado falhado em serviço, com trincas e destacamento.....	6
de partículas.	
Figura 1.6 – Croqui de anel de pistão de aço inoxidável martensítico nitretado.....	9
Figura 1.7 – Visão geral de um sistema Nitreg®.....	9
Figura 1.8 – Modelo de roteiro experimental adaptado	10
Figura 2.1 – Representação esquemática da difusão intersticial do nitrogênio na matriz.....	14
ferrítica (Cúbica de corpo centrada) do aço.	
Figura 2.2 – Reticulado cristalino Cúbico de Corpo Centrado.....	15
Figura 2.3 – Fenômenos na interface gás/aço durante a nitretação.....	15
Figura 2.4 – Representação esquemática da nitretação.....	17
Figura 2.5 – Diagrama Fe-N simplificado.....	18
Figura 2.6 – Diagrama de equilíbrio Fe-N.....	19
Figura 2.7 – Seção transversal de aço inoxidável martensítico nitretado, com ataque.....	20
de Nital 3 %. (200X).	
Figura 2.8 – Forno de nitretação (esquemático).....	22
Figura 2.9 – Esquema simplificado de um processo típico de nitretação.....	24
Figura 2.10 – Fornos de nitretação horizontais com queimador na saída dos gases.....	25
Figura 2.11 – Efeito da temperatura na espessura de camada.....	27
Figura 2.12 – Perfil de dureza desde a superfície de anel de pistão.....	30
Figura 2.13 – Típica tela IHM PC/PLC para forno de nitretação.....	33
Figura 2.14 – Bureta para medir dissociação de amônia.....	34
Figura 2.15 – Esquema de controle <i>on-line</i> de atmosfera.....	36
Figura 2.16 – Esquema típico da micro-estrutura de um aço nitretado.....	37
Figura 2.17 – Seção de aço AISI 440 B nitretado, com ataque nital a 2%, e sua curva.....	38
de durezas.	
Figura 2.18 – Seção transversal de aço inoxidável nitretado, sem ataque químico,	40
com trinca.(500X).	
Figura 2.19 – Trinca observada após 24 meses, na camada nitretada.....	42

Figura 2.20 – Micrografia de trinca associada a carbetto fraturado. Ataque nital a 2%.....	43
Figura 3.1 – Modelo geral de um processo ou sistema.....	47
Figura 3.2 – Exemplo de representação gráfica do espaço experimental.....	54
Figura 3.3 – Representação gráfica sobre a existência ou não de interação entre fatores....	60
Figura 3.4 – Exemplo de gráfico de Pareto para os efeitos de experimento fatorial.....	61
completo com três fatores e dois níveis.	
Figura 3.5 – Exemplo de gráfico de resíduos.....	62
Figura 3.6 – Exemplo de gráfico de dados brutos (<i>run-chart</i>).....	63
Figura 3.7 – Exemplo para construir meia-fração de fatorial com 4 fatores.....	67
Figura 3.8 – Tabela de projetos fatoriais com 2 níveis disponíveis e sua resolução.....	68
Figura 3.9 – Exemplo de confundimento dos fatores $A = B$	69
Figura 3.10 – Exemplo de confundimentos em proj. meia-fração.....	70
Figura 3.11 – Caixa de dialogo do Otimizador de resposta do software Minitab®.....	72
Figura 3.12 – Exemplo de saída do Otimizador de resposta.....	73
Figura 4.1 – Esquema do tratamento de nitretação.....	82
Figura 4.2 – Seqüência de processamento dos anéis de pistão.....	85
Figura 4.3 – Carta de controle R.....	88
Figura 4.4 – Gráfico de Pareto para os termos do modelo de regressão.....	90
Figura 4.5 – Análise gráfica de resíduos.....	91
Figura 4.6 – Gráfico de efeito das variáveis nas médias de ocorrência de trincas.....	92
Figura 4.7 – Gráfico de interações das variáveis nas médias de ocorrência de trincas.....	92
Figura 5.1 – Índice de peças aprovadas mensalmente.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Temperatura e fator k para estimar espessura de camada.....	26
Tabela 3.1 – Exemplo de matriz de experimentos “Um Fator por Vez”.....	51
Tabela 3.2 – Exemplo de matriz de experimentos Estratégia do “Vencedor Continua”.....	52
Tabela 3.3 – Exemplo de três fatores com dois níveis para um experimento.....	52
Tabela 3.4 – Exemplo para teste “ Um fator por vez” do experimento da tabela 3.3.....	53
Tabela 3.5 – Matriz de experimentos fatorial em dois níveis p/ o exemplo da Tabela 3.3....	53
Tabela 3.6 – Arranjo geral para experimento fatorial com dois fatores.....	57
Tabela 3.7 – Formulação para análise de variância do modelo fatorial.....	57
Tabela 3.8 – número de graus de liberdade para experimento fatorial com dois fatores.....	58
Tabela 3.9 – Tabela de análise de variância para experimento fatorial com dois fatores.....	59
Tabela 3.10 – Número de Experimentos para experimento fatorial completo com.....	64
dois fatores.	
Tabela 3.11 – Informações geradas a partir de um fatorial completo em dois níveis.....	65
Tabela 3.12 – Número de efeitos para fatorial completo ou meia fração com.....	66
cinco fatores.	
Tabela 4.1 – Análise exploratória dos fatores potenciais influentes no processo.....	77
Tabela 4.2 – Seleção dos fatores de estudo.....	79
Tabela 4.3 – Fatores mantidos sob controle nos experimentos.....	80
Tabela 4.4 – Fatores e níveis do estudo experimental.....	81
Tabela 4.5 – Níveis combinados de avanços de usinagem.....	84
Tabela 4.6 – Tabela de experimentos e respostas.....	87
Tabela 4.7 – Estimação dos coeficientes e ANOVA para o tamanho de trincas.....	89

Resumo

Existem atualmente duas grandes linhas no desenvolvimento dos motores de combustão interna. A primeira com foco na redução da emissão de poluentes nos gases de escape. A segunda orientada na redução da potência de atrito dos motores, de modo a melhorar sua eficiência e economia com relação ao consumo de combustíveis, com foco principal na redução do peso e do tamanho dos componentes. Os Anéis de Pistão são peças de metal que, quando instaladas nos pistões dentro dos cilindros dos motores, tornam-se circulares e auto-expansivas, proporcionando uma vedação móvel entre a câmara de combustão e o *carter* do motor. Estes componentes são submetidos à intensa demanda funcional, sendo solicitados a apresentarem uma baixa taxa de desgaste e a manterem sua integridade estrutural e funcional sob temperaturas e pressões elevadas. Em função destas exigências, é conhecida a técnica de prover-se a face de contato com o cilindro destes componentes com revestimentos ou tratamentos de superfície para melhorar a resistência ao desgaste e à corrosão. Nos motores modernos, em face da busca por redução de atrito, houve uma considerável tendência na redução da espessura dos anéis de pistão, abaixo muitas vezes de 1,2 mm. Em razão disto, houve uma migração destas aplicações para o uso de aço, principalmente aços inoxidáveis martensíticos, nos anéis de compressão próximos à câmara de combustão. Estes anéis têm suas propriedades tribológicas melhoradas pelo tratamento de nitretação gasosa. O processo de nitretação gasosa confere ao aço propriedades superficiais intermediárias entre os materiais metálicos e cerâmicos, como baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao desgaste adesivo, assim como ao desgaste por abrasão. O processo de fabricação destes anéis de pistão é afetado por diversas variáveis ou fatores, os quais agem direta ou indiretamente no resultado obtido nas peças. Em face do elevado número de fatores e interações entre estes, por vezes observam-se descontroles nestes processos produtivos, que levam a perdas de qualidade, rejeição das peças, ou até em casos não detectados internamente ao sistema produtivo, de falhas em serviço. Um dos problemas decorrentes destes descontroles é a ocorrência de trincas nas peças, que pode levar a falhas catastróficas em serviço. Neste trabalho buscou-se a estimativa adequada dos principais fatores de um processo envolvendo a nitretação gasosa, aplicado aos anéis de pistão feitos em aço inoxidável. Uma estratégia experimental foi desenvolvida resultando na otimização de um conjunto de variáveis responsáveis pelo aparecimento de trincas advindas do processo de nitretação gasosa.

Palavras-chave: Nitretação; Trincas; DOE; Anéis de Pistão.

Abstract

Nowadays lower emissions, reduced friction and low lubricant oil consumption are the main drivers for new gasoline engines. In terms of piston ring pack, the trend is to reduce ring tangential load and width. The search for reducing friction is continuous, but the interest on low friction components has increased recently, especially sparked by the fuel price increase and more rigorous emissions legislation. Piston rings are metal pieces that, when installed in the pistons inside of the cylinders of the engines, they become circulate and self-expansible, providing a movable sealing between the combustion chamber and the carter of the engine. These components are submitted to the intense functional demand, being requested to present a low wear and to keep its structural and functional integrity under temperatures and high pressures. In function of these demands, the technique is known of providing the contact face with the cylinder of these components with coatings or surface treatments to improve the wear and the corrosion resistance. In the modern engines, in face of the search for friction reduction, there was a considerable tendency in the reduction of the thickness of the piston rings, even below of 1,2 mm. In reason of this, there was a migration of these applications for the use of steel, mainly martensitic stainless steels, for the compression rings closer to the combustion chamber. These rings have improved their tribological properties by the treatment of gas nitriding. The gas nitriding process gives to the steel intermediate superficial properties among the metallic and ceramic materials, as low attrition coefficient, high resistance to the adhesive wear and abrasive wear. The process of production of these piston rings is affected by several variables or factors, which act direct or indirectly in the result obtained in the pieces. In face of the high number of factors and interactions among these, per times disarrays are observed in these productive processes, leading to quality losses, rejection of the pieces, or even in cases no detected internally to the productive system, of flaws in service. One of the current problems of these disarrays is the occurrence of cracks in the piston rings, which can take to fail catastrophic in service. In this work the appropriate estimate of the main factors of the process which involves the gas nitriding, it applied to piston rings made in stainless steel. An experimental strategy was developed resulting in the optimization of a group of variables for the emergence of cracks nucleated from the process of gas nitriding.

Word-key: Nitriding; Cracks; DOE; Piston Rings.

1. Introdução

1.1 Considerações iniciais

Os motores modernos de combustão interna devem atender a demandas de potência, associadas a um reduzido consumo de combustíveis e óleos lubrificantes, com níveis mínimos de emissão de poluentes. O conjunto denominado como célula de potência de um motor abrange, entre outros componentes, o cilindro, o pistão, biela, pino, e os anéis de pistão. A Figura 1.1 mostra uma ilustração de um motor de combustão interna, onde podemos notar os conjuntos de pistão com anéis de pistão, virabrequim, etc.

Existem atualmente duas grandes linhas no desenvolvimento dos motores de combustão interna. A primeira com foco na redução da emissão de poluentes nos gases de escape. A segunda orientada na redução da potência de atrito dos motores, de modo a melhorar sua eficiência e economia com relação ao consumo de combustíveis (TOMANIK et al. 1994). Esta segunda vertente tem foco principal na redução de peso e do tamanho dos componentes.

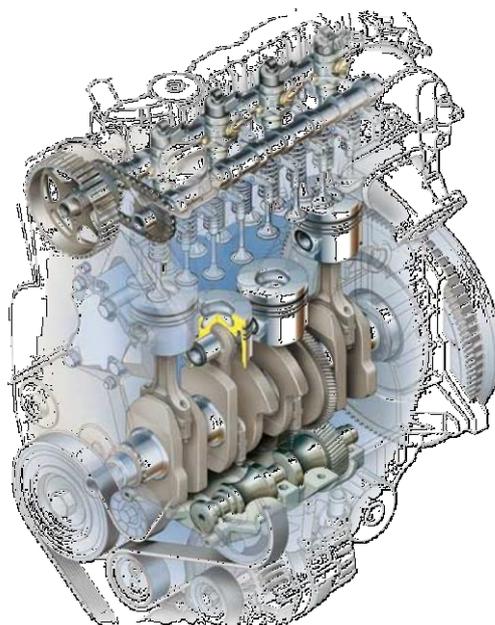


Fig. 1.1 – Ilustração de um motor de combustão interna. Fonte: Mahle Innovation and Series Development – Nocera, E. (2008).

Os Anéis de Pistão são peças de metal que, quando instaladas nos pistões dentro dos cilindros dos motores, tornam-se circulares e auto-expansivas, proporcionando uma vedação móvel entre a câmara de combustão e o *carter* do motor. Pode-se dizer que o anel de pistão é

um elemento circular com elevada força de expansão contra o cilindro. Suas principais funções são:

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

Os anéis de pistão são componentes submetidos a intensa demanda estrutural e funcional. Estes componentes são solicitados a apresentarem uma baixa taxa de desgaste e a manterem sua integridade estrutural e funcional sob temperaturas e pressões elevadas, com lubrificação por um filme de óleo mínimo. Conforme Ferrarese (2004), o anel superior ou de primeira canaleta é o principal responsável pelo desempenho do conjunto quanto à vedação dos gases da combustão para o cárter. Este componente deve suportar as enormes pressões e temperaturas geradas pela combustão, auxiliando pela vedação adequada dos gases, a transformação desta energia em movimento do pistão. Na segunda canaleta ou intermediária do pistão, temos também um anel de compressão, também chamado de anel raspador, o qual tem como principal função raspar o excesso de óleo deixado na parede do cilindro. O anel inferior, da terceira canaleta, é denominado de anel de óleo e tem como principal função o controle do filme de óleo na parede do cilindro deixado para os outros anéis. Nos anéis de óleo existe um elemento expansível responsável por promover a força de vedação do anel, que exceto no momento da combustão, é o que exerce a maior força de vedação, e por consequência o maior atrito, dentre todo o conjunto. Na Figura 1.2 podemos ver esquematicamente um cilindro em corte, mostrando o pistão e os anéis de pistão, onde podemos ver os três anéis básicos das três canaletas.

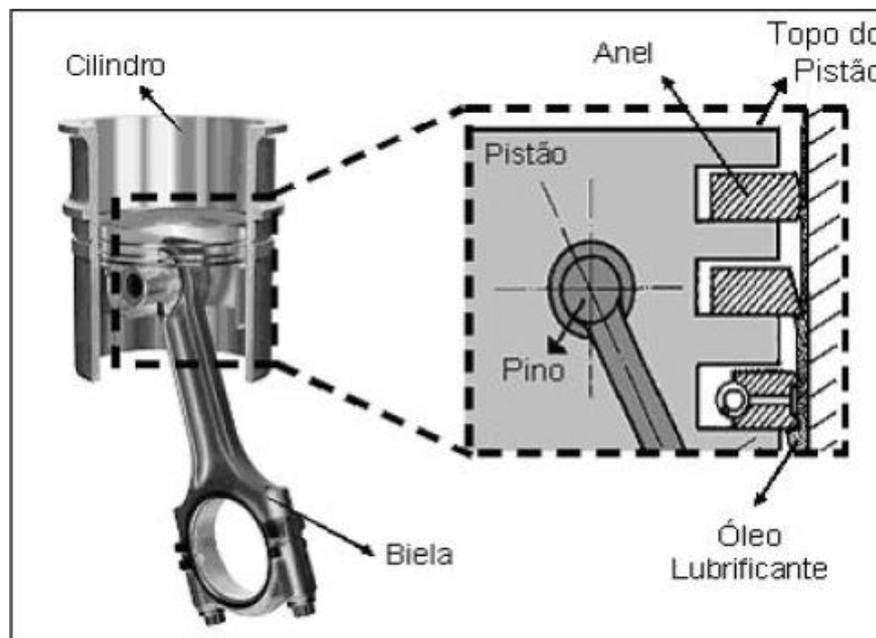


Fig. 1.2 – Célula de potência típica com os anéis de pistão. Fonte: Ferrarese (2008).

O anel de pistão superior, ou chamado de anel de compressão da primeira canaleta, está submetido às maiores exigências estruturais e funcionais, em face de sua proximidade à câmara de combustão. Em função destas exigências, é conhecida a técnica de prover-se a face de contato com o cilindro destes componentes com revestimentos ou tratamentos de superfície para melhorar a resistência ao desgaste, a resistência contra o desgaste adesivo, em caso de ruptura do filme de óleo com o cilindro, a resistência à corrosão, neste ambiente agressivo em temperatura elevada, de modo a minimizar o desgaste do motor.

Até meados dos anos 80, os anéis de compressão da primeira canaleta, foram em geral, confeccionados com ferro fundido nodular, que possui a melhor resistência mecânica entre os ferros fundidos. Estes anéis fundidos sofrem uma série de operações de usinagem por desbaste e acabamento, até a obtenção da geometria e seção transversal com as dimensões, tolerâncias e acabamentos desejados. Para atender às demandas estruturais e funcionais acima citadas, a face de contato com o cilindro, destes, são revestidas por revestimentos resistentes ao desgaste como cromo eletrolítico ou molibdênio aplicado por aspersão térmica.

Também os anéis de óleo, por estarem submetidas às maiores forças de vedação, necessitam de coberturas ou tratamentos para melhorar sua resistência ao desgaste. Como visto na Figura 1.2, estes anéis têm contato duplo com a parede do cilindro, possuindo entre as duas faces de contato espaço para remover e coletar o excesso de óleo do sistema para o cárter. Ainda hoje as faces de contato destes anéis normalmente são revestidas por cromo duro ou eletrolítico, sendo estes anéis feitos de material base em aço ou ferros fundidos.

Nos motores modernos, em face da busca por redução de atrito, houve uma considerável tendência na redução da altura dos anéis de pistão, abaixo muitas vezes de 1,2 mm para motores ciclo Otto, onde mesmo os ferros fundidos nodulares começaram a não atender à resistência mecânica requerida (TEJADA et al., 1995). Em razão disto, houve uma migração destas aplicações para o uso de aço, principalmente aços inoxidáveis martensíticos, nos anéis de compressão da primeira canaleta e também nos anéis de óleo. Estes anéis, feitos em aço inoxidável martensítico, tem suas propriedades tribológicas melhoradas pelo tratamento termo-químico de nitretação. Esta tendência também foi observada nos motores ciclo Diesel, usando-se a mesma família de aços nitretados (HELLE, 2005). A Figura 1.3 apresenta a fotografia de um anel de pistão da primeira canaleta, com altura de 1,2 mm, aplicado em motor atual de ciclo Otto (movidos a gasolina ou álcool), em aço inoxidável nitretado.



Fig. 1.3 – Anel de aço nitretado de primeira canaleta. Fonte: Mahle, (2008).

Os processos termoquímicos de endurecimento superficial em aços, nesse caso a nitretação gasosa, estabelecem uma camada superficial nas peças, que aumenta sua resistência à abrasão e desgaste. A nitretação confere ao aço propriedades superficiais intermediárias entre os materiais metálicos e cerâmicos, como baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao engripamento e ao desgaste adesivo ou *scuffing*, assim como ao desgaste. Outra vantagem na utilização da técnica de nitretação é a ausência de problemas de destacamento de revestimento observada nas técnicas anteriores, pelo fato que a camada formada na mesma é contínua ao metal base dos anéis. Os anéis de aço nitretados também evitam a geração de poluentes industriais, pela substituição dos revestimentos clássicos de cromo eletrolítico e molibdênio, tornando o processo de fabricação melhor do ponto de vista ecológico e energético, assim

como pela substituição do processo de fundição (TOMANIK et al., 1996). Na Figura 1.4 podemos ver as foto-micrografias da seção transversal de anéis de aço inoxidável nitretado, com ataque químico para revelar a camada nitretada. Nota-se na micrografia da esquerda a moldura mais escura da camada nitretada, ao redor da seção do anel e na micrografia da direita uma ampliação em detalhe da mesma. No capítulo 2 a camada nitretada será apresentada e discutida com maior detalhe.

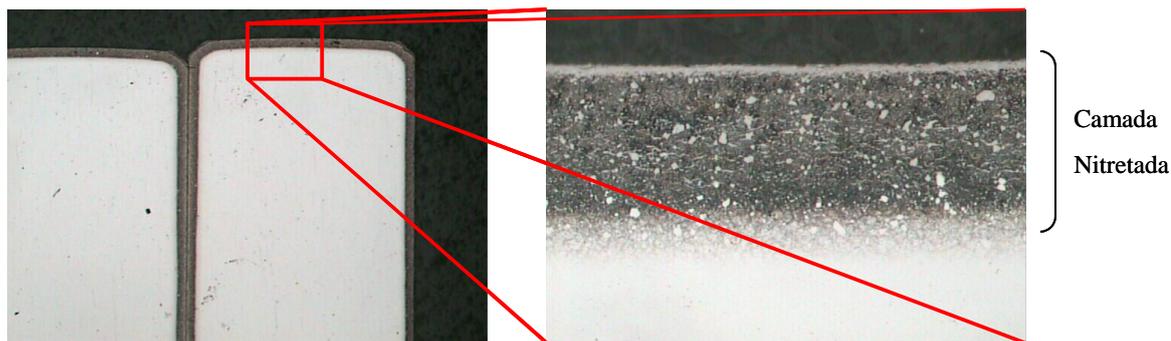


Fig. 1.4 – Micrografia de anéis de aço nitretados, na esquerda 25 X e na direita detalhe com 300X. Ataque Nital 2%. Fonte: Mahle (2008).

Como toda evolução tecnológica, houve muitos ganhos na migração da tecnologia dos anéis de pistão, antes feitos em ferros fundidos revestidos, para o uso de aço inoxidável martensítico nitretado, provenientes de fios e fitas de aço conformadas mecanicamente, para obter a forma anelar ou de anéis, sendo seguida por operações leves de acabamento das faces e do processo de nitretação. Pode-se pontuar, que também houve ganhos no desempenho dos anéis e dos motores, assim como na economia de processamento e redução das perdas em poluentes e energéticas (TOMANIK et al., 1996).

O processo de fabricação dos anéis de aço nitretados é afetado e controlado por diversas variáveis ou fatores, as quais agem direta ou indiretamente no resultado obtido nas peças, desde a correta e homogênea qualidade obtida nestas, até a ocorrência de defeitos de não homogeneidade, corrosão superficial e trincas. Em face do elevado número de variáveis e interações entre estas, por vezes observam-se descontroles nestes processos produtivos, que levam à perdas de qualidade, rejeição das peças, ou até em casos não detectados internamente ao sistema produtivo, de falhas em serviço. Um dos problemas decorrentes destes eventuais descontroles é a ocorrência de trincas nas peças, que pode levar à falhas catastróficas em serviço, com o desprendimento de partículas que podem danificar os cilindros, ou ainda pior, pela quebra das mesmas. A Figura 1.5 mostra no lado direito em corte transversal em

micrografia, a vista da propagação de trinca, onde houve desprendimento de partículas do anel de aço nitretado, com a vista de frente do lado esquerdo da figura, o qual trabalhou num motor.

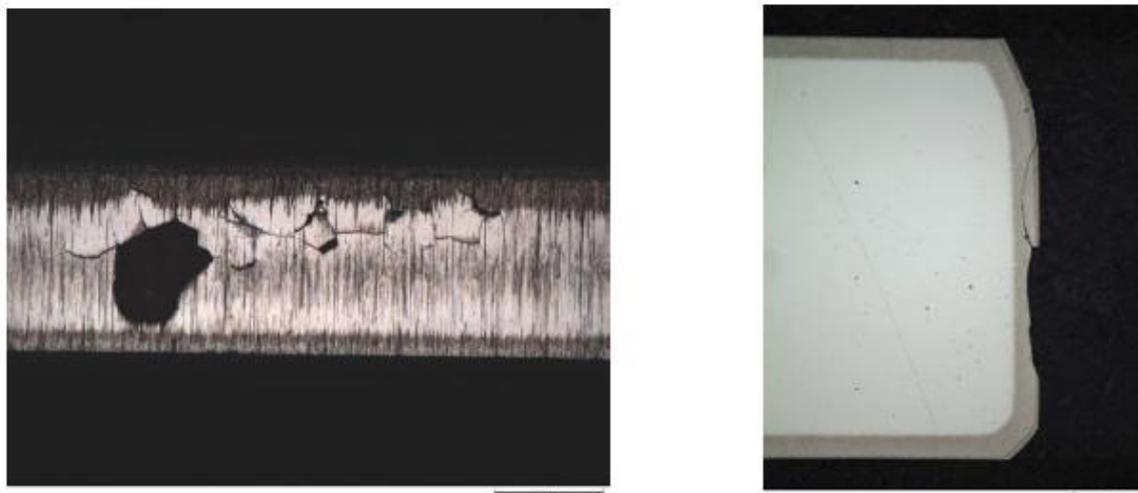


Fig. 1.5 – Anel de aço nitretado falhado em serviço, com trincas e destacamento de partículas.
Fonte: *Piston Ring Damages – Internal reference manual – Mahle*. (Junho 2008).

No processo de fabricação de anéis de aço nitretado, após o tratamento de nitretação gasosa, uma amostragem dos anéis é submetida a avaliação metalúrgica, para verificar se os requisitos de espessura de camada e dureza foram satisfeitos. Também se avalia se houve a ocorrência de eventuais defeitos nas peças, falhas de camada e a ocorrência de trincas. Por ser um teste destrutivo, em um lote regular de produção uma pequena fração de peças é destruída para análise, sorteada ao longo de diversas posições que estavam no forno, para representarem o lote produzido. Este tratamento tem, contudo, apresentado um maior grau de complexidade e ou dificuldade no controle de processo. Mesmo com a utilização de processo e equipamento de última geração, o qual possibilita um adequado controle da atmosfera, temperatura, assim como outros parâmetros, tem havido frequentemente alguns descontroles no mesmo, devido aos diversos fatores e suas interações, ocorrendo pequenas trincas nas peças, que são inaceitáveis do ponto de vista de confiabilidade. Estas ocorrências colocam assim todo o lote ou fornada na condição de material rejeitado. Devido a estes descontroles no processo, ou efeito danoso de algum fator ou alguns fatores, observou-se a ocorrência intermitente de trincas na camada nitretada dos anéis, logo após este tratamento. Este fato levava à rejeição de todo o lote, pelo risco de usar estas peças nos motores, tornando o processo instável.

1.2 Justificativa

No mercado brasileiro de motores de combustão interna, o movimento migratório na direção da utilização de anéis de pistão feitos em aço inoxidável nitretado foi iniciado em meados da década de 90, seguindo os passos dos motores japoneses que iniciaram na década de 80, estes logo seguidos por aplicações na Europa. Esta migração de paradigma tecnológico foi extremamente relevante, e continua nos dias atuais, a ponto de ter sido emitida a primeira edição específica para estes produtos a norma ISO 6622-2, em outubro de 2003, com o título de *Rectangular rings made of steel*, assim como um dos mais expressivos fabricantes de fitas e fios de aço inoxidável japonês ter depositado a patente US 4948556 cobrindo anel de pistão e material para anéis de pistão, em 1990.

O volume de anéis de pistão feitos em aço inoxidável nitretado para uso na primeira canaleta, nos dias de hoje, podem representar algo maior do que 70 % para as aplicações em motores a gasolina, álcool e motores denominados *flex-fuel*, também conhecidos como de ciclo Otto. Se pensarmos apenas na produção brasileira de motores, que em 2008 foi superior a 2.5 milhões de unidades, conforme informe estatístico de 05 de fevereiro de 2009 da ANFAVEA (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores), pode-se inferir que tendo em média quatro cilindros, foram aplicados apenas na indústria nacional em torno de sete milhões de anéis de compressão em aço inoxidável nitretado.

Na empresa onde foi realizado este estudo, a produção diária desta modalidade de anéis flutua entre 50 a 70 mil unidades, que por ano pode representar em média cerca de 16 milhões de peças para anéis da primeira canaleta. Assim como também algo em torno de cinco a sete mil unidades por dia, dos anéis de óleo da terceira canaleta, que por ano pode representar cerca de 1,6 milhões de peças, sendo que ao redor de 50 % deste volume é exportado.

1.3 Objetivos

Os processos de manufatura, tais como tratamentos térmicos e usinagem, são eminentemente multivariados, por se estabelecerem relacionamentos funcionais para as múltiplas características de saída (respostas) a partir de um conjunto de variáveis de entrada (fatores). Na indústria este comportamento pode levar à perdas significativas de qualidade e recursos, em face de eventuais desconroles nos processos complexos devido ao efeito desses fatores e ou de suas interações.

Em face dos riscos de produzir anéis de pistão em aço inoxidável nitretado, com a ocorrência potencial e aleatória de trincas nas peças, tal pesquisa tem o seguinte como objetivo principal:

Otimizar as variáveis de um processo termo-químico de nitretação gasosa aplicado a anéis de pistão de aço inoxidável nitretado, para eliminar o problema de trincas.

Os objetivos secundários do trabalho são:

- Aplicar uma abordagem experimental para o problema envolvendo Delineamento de Experimentos.
- Utilizar um modelo de otimização para o objetivo principal.

1.4 Limitações do trabalho

O presente trabalho foi conduzido em fabricante de anéis de pistão do grupo Mahle, situada no sul do estado de Minas Gerais, na cidade de Itajubá. O grupo Mahle está entre os 30 maiores fabricantes mundiais de autopeças, tendo sede em Stuttgart, na Alemanha. O grupo Mahle produz pistões, anéis de pistões, pinos para pistões, camisas de cilindros, bielas, válvulas, filtros, entre outros sem número de produtos aplicados aos motores de combustão interna. O grupo possui cerca de 100 instalações em quatro continentes, entre fabricas, escritórios, entrepostos e centros de tecnologia.

Com relação aos anéis de aço inoxidável martensítico nitretados, estes são produzidos na razão de mais de 50 mil unidades por dia, para o mercado nacional e de exportação. Dentre esta produção diária, o tipo escolhido de anel de pistão de compressão, objeto deste estudo, tem uma taxa de produção diária ao redor de 15 a 20 mil unidades, sendo que cada lote de produção nasce com cerca de 12 mil unidades. Cada lote de produção, em regime, representará uma única fornada de nitretação. Os anéis são provenientes de fitas de aço inoxidável martensítico, de material equivalente ao aço AISI 440 B, recebidas do fornecedor no estado temperado e revenido, sendo bastante homogêneas, com durezas na faixa de 38 a 42 HRC (372 a 412 HV). A composição química nominal deste material é de 0,85% de carbono, 17% de cromo, 1% de molibdênio, 0,40% de silício, 0,30 % de manganês, 0,10% de vanádio e o restante de ferro.

Estes anéis, representados em croqui na Figura 1.6, tem como dimensões básicas as seguintes:

$$h1 = 1,2 \text{ mm (altura nominal)}$$

$a_1 = 3,4$ mm (radial nominal)

$D_1 = 100$ mm (diâmetro nominal no cilindro)

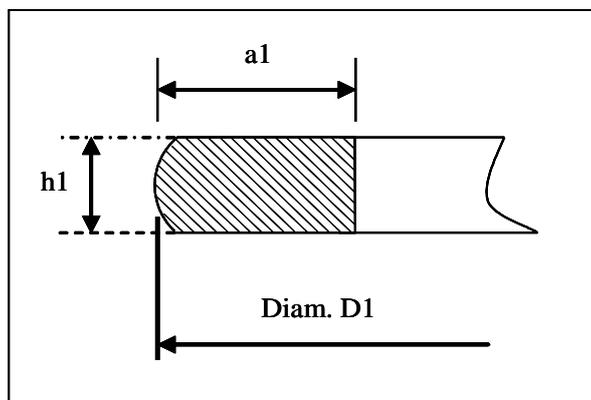


Fig. 1.6: Croqui de anel de pistão de aço inoxidável martensítico nitretado. Fonte ISO 6621, (2003).

O processo de nitretação consagrado para este tipo de produto é a nitretação gasosa, que no caso da Mahle é conduzida em processo Nitreg-S®, da empresa Nitrex Metal Inc., com uma receita de processo inicialmente desenvolvida em conjunto pela Mahle e por esta empresa. Este processo utiliza um sistema que compreende o forno, um painel de comando e controle de gases, um analisador de gases, um sistema computadorizado para automaticamente controlar todo o processo, um dispositivo para a dissociação prévia de amônia, válvulas de controle e vazão mássica de gases, controle de temperatura e controle de potência de aquecimento. Na Figura 1.7 temos uma vista geral deste sistema.



Fig. 1.7: Visão geral de um sistema Nitreg®. Fonte: Nitrex Metal Inc. (2006).

Os anéis de pistão do estudo em questão, após a operação de nitretação, para estarem adequados aos processamentos de acabamento seguintes, devem obedecer às seguintes especificações: I) atingir uma dureza mínima de 900 HV (Vickers com carga de 0,05 Kgf) a uma profundidade de 0,040 mm; II) atingir uma dureza mínima de 700 HV (Vickers com carga de 0,10 Kgf) a uma profundidade de 0,060 mm; III) estarem isentos de trincas; IV) ter camada branca de no máximo 0,005 mm, em média; V) Espessura de camada total de 0,060 a 0,075 mm (apenas como referência), sob ataque de nital a 2%.

1.5 Método de pesquisa e Estrutura do Trabalho

O método de pesquisa selecionado para a abordagem ao problema objeto deste estudo é o método de pesquisa experimental, que consiste em determinar um objeto de estudo, selecionar os fatores capazes de influenciá-lo, definir as formas de controle e de observação dos efeitos, ou respostas, que os fatores produzem no objeto (GIL, 1988). As etapas desenvolvidas nesta dissertação se adequam à metodologia experimental, como podemos ver representadas na Figura 1.8. Devido ao elevado número de fatores ou variáveis envolvidas neste processo, e a complexidade das potenciais interações entre estas, para controle e robustez do processo de nitretação, o uso de Delineamento de Experimentos (*Design of Experiments* – DOE) é a metodologia natural a ser adotada. Coleman e Montgomery (1993), sugerem que a solução de problemas de processos industriais pode ser alcançada com mais facilidade e robustez quando os experimentos são planejados e as respostas analisadas com métodos e técnicas estatísticas, assim como indicam uma seqüência ou passos adequados para a condução dos trabalhos de investigação e melhoria.

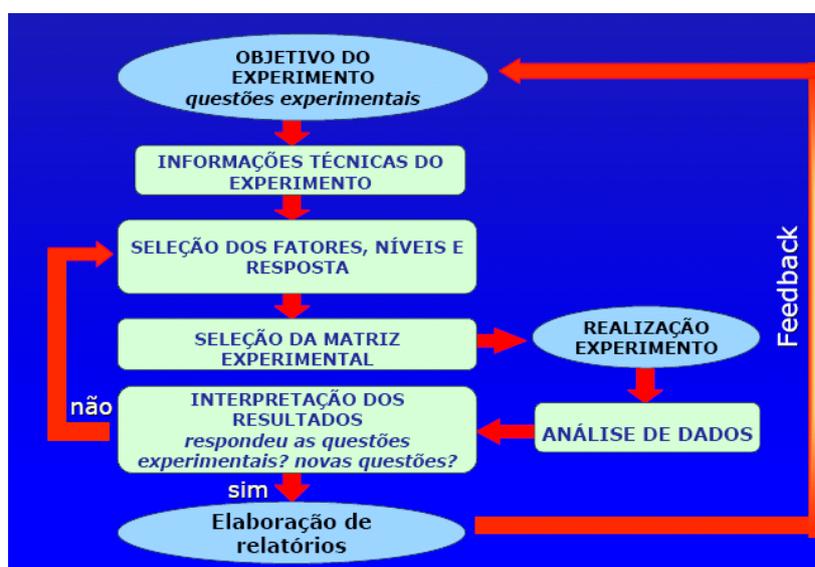


Fig. 1.8: Modelo de roteiro experimental adaptado. Fonte: ANTONY et al., (1998).

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica com foco nos aspectos metalúrgicos da nitretação, da nucleação de trincas e sua prevenção.

No capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica com foco nos aspectos do planejamento e desenvolvimento experimental, assim como o detalhamento do método de pesquisa experimental selecionado para a abordagem.

No capítulo 4 é conduzido o desenvolvimento experimental para o problema objeto deste estudo, a análise estatística dos dados coletados nos experimentos industriais realizados, assim como as discussões, com base no planejamento e desenvolvimento experimental apresentado no capítulo 3.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho, as limitações encontradas, assim como sugestões para trabalhos futuros.

2. Aspectos metalúrgicos da nitretação e da nucleação de trincas.

A nitretação gasosa é um destes processos que muito tem evoluído nos últimos anos, tornando-se um dos tratamentos mais utilizados em peças de motor, tal como nos anéis de pistão, principalmente na Ásia. Este fato pode ser atestado pelo elevado número de patentes depositados naquela região, principalmente por pesquisadores das indústrias japonesas, tais como US 4.557.492, US 5.013.371, EP 0.588.558 B1, entre outras.

A nitretação de aços é um processo termo-químico no qual ocorre a difusão de átomos de nitrogênio no reticulado cristalino do metal de base, de modo a promover um endurecimento deste, por meio de distorção deste reticulado e também pela precipitação de compostos entre nitrogênio e átomos de ferro e ou elementos de liga, denominados nitretos.

Outro fator atrativo do processo é que o tratamento é conduzido em temperaturas inferiores à de transformação para fase austenítica, onde há mudança micro-estrutural dos aços, como também inferior às temperaturas de revenido dos aços temperados, possibilitando manter a dureza original do núcleo do material, assim como minimizando deformações causadas pelo gradiente térmico.

A nitretação é um processo de enriquecimento da vizinhança à superfície por meio de difusão de átomos de nitrogênio, a qual confere às peças tratadas uma maior proteção ao desgaste, impacto e corrosão. Embora a tecnologia tenha sido proposta no início do século 20, a mesma permaneceu sub-utilizada até a poucos anos, em face de não haver métodos precisos disponíveis de controle de processo.

Existem comercialmente 4 tipos ou técnicas do tratamento termo-químico de nitretação, sendo estes: Nitretação em “caixa” por meio sólido, nitretação gasosa, nitretação a sal, também conhecida como por banho de sais fundidos e nitretação iônica. Este trabalho tem como foco a nitretação gasosa, pelo qual não exploraremos as demais técnicas.

Nitretação gasosa é fundamentalmente conduzida dentro de um forno com atmosfera predominante de Amônia (NH_3), a qual se dissocia em contato com a superfície metálica aquecida, tal como a retorta do forno e as peças a serem tratadas. Esta dissociação fornece nitrogênio em estado nascente que se difunde pelo metal, em parte se incorporando ao reticulado cristalino e formando parcialmente nitretos de ferro e outros componentes da liga, de modo a endurecê-la. Este grau de dissociação depende da temperatura e vazão de gás ou gases, e tem sido na maioria dos processos comerciais os únicos meios de controle.

Atmosferas apenas com amônia, nos processos utilizados desde os primórdios, não ofereciam muita flexibilidade de controle do processo e, em alguns casos, pode ocorrer nas peças a formação de camadas externas muito frágeis, espessas e quebradiças. Nestas camadas denominadas de brancas ou compostas, por vezes as peças apresentam alguma porosidade. Tal fato era mais comum até os anos 80 (TYMOWSKI et al, 1994).

Como caminhos paliativos, desde finais dos anos 60, foram desenvolvidos alguns processos comerciais com atmosferas mistas entre amônia e outros gases, tais como nitrogênio, monóxido de carbono, hidrogênio, etc., em diversas proporções e misturas, como forma de minimizar a esfoliação e ruptura superficial das camadas brancas frágeis, tencionadas e porosas (CZELUSNIAK ET AL, 1994). Entretanto, estes caminhos apenas minimizavam estas probabilidades, devido ainda ao pouco controle disponível nos processos e atmosferas. Nestes processos comerciais eram controlados basicamente: a temperatura de nitretação e a vazão volumétrica do gás ou da mistura de gases.

A formação desta camada composta ou branca depende principalmente da temperatura de tratamento, da composição da atmosfera dentro do forno (por consequência da atividade de nitrogênio), da composição do aço sendo submetido ao tratamento e do tempo de exposição ao mesmo (SPROGE e MIDEA, 1995).

2.1 Fundamentos da Nitretação gasosa

A nitretação gasosa consiste no enriquecimento da superfície de um aço com átomos de nitrogênio, oriundos da quebra ou dissociação de moléculas de amônia, submetidas a encharque de temperatura por tempo definido, usualmente na zona de fase ferrítica do aço, entre 500°Celsius até ao redor de 600°Celsius.

As moléculas de amônia quando submetidas às temperaturas de nitretação são instáveis, decompondo-se em contato com a superfície do aço e ou da retorta metálica do forno. Os produtos desta dissociação são hidrogênio molecular e nitrogênio molecular ou nitrogênio nascente dissolvido nos interstícios da matriz ferrítica do aço, de acordo com trabalhos de Lightfoot e Jack (1973), assim como posteriormente Grosch (1997), conforme a equação (Eq. 1) abaixo:



Na superfície do aço ocorre a reação da (Eq. 1), seguida da (Eq. 2), liberando os átomos de nitrogênio na forma nascente ou atômica, onde este pode ser adsorvido pela matriz ferrítica do aço, ocorrendo sua dissolução nesta, a qual pode ser representada esquematicamente na Figura 2.1. O nitrogênio nascente, no estado atômico, tem uma boa afinidade pelo ferro, por esta razão irá difundir-se nesta matriz com relativa facilidade. Quanto maior for a temperatura de tratamento, mais rápida e profunda será a difusão dos átomos de nitrogênio. Esta temperatura é mantida, em geral, abaixo da temperatura que o aço se temperado, foi tratado com revenimento, assim como abaixo da temperatura de transformação para austenita, conforme já indicado, entre 500° Celsius a aproximadamente 600° Celsius. Este fato traz o benefício de obter boas camadas nitretadas, sem afetar o núcleo do metal de base e evitando distorções.

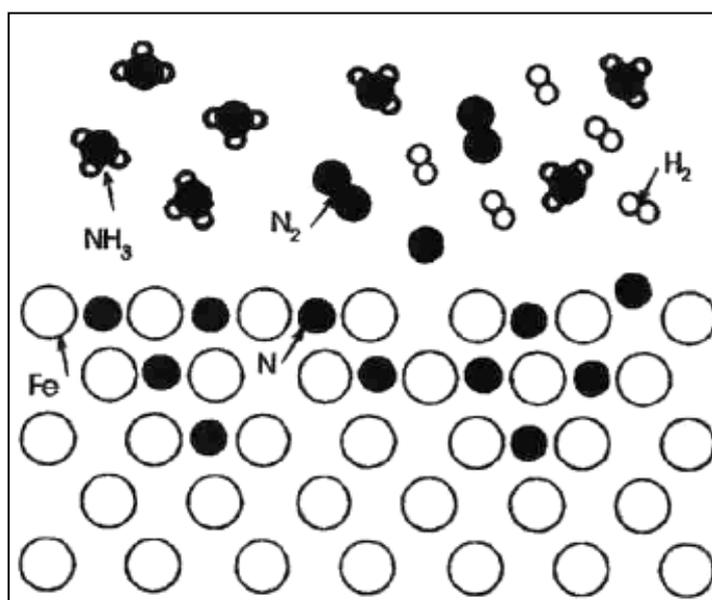


Fig. 2.1: Representação esquemática da difusão intersticial do nitrogênio na matriz ferrítica (Cúbica de corpo centrada) do aço. Fonte: David Pye (2003).

A matriz ferrítica do aço apresenta orientação cristalina chamada de cúbica de corpo centrado, ou CCC, onde os átomos de ferro estão dispostos nos vértices de um cubo, contando com mais um átomo no centro deste, conforme esquema da Figura 2.2. Como podemos inferir na Figura 2.2, há espaços, ou interstícios em posições octaédricas, que são locais estatisticamente vazios, nos quais os átomos de nitrogênio difundem-se para dentro do reticulado cristalino do aço, chamada de difusão intersticial.

Neste caso, a passagem de átomos pequenos, como o nitrogênio que possui diâmetro atômico de 0,104 nm, por entre os átomos da rede cristalina da matriz de ferro, é muito

provável e tanto mais fácil quanto maior for a temperatura. Explicações mais detalhadas a respeito do fenômeno de difusão no estado sólido podem ser vistas no capítulo 8 do livro do A.F. Padilha.

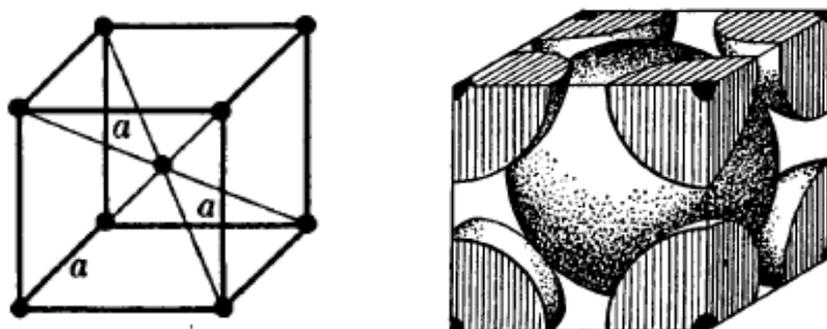


Fig. 2.2: Reticulado cristalino Cúbico de Corpo Centrado. Fonte: Padilha (1997).

Voltando para a nitretação, Czelusniak et Al. (1994), propõem a seguinte representação esquemática do mecanismo de transferência do nitrogênio desde o gás, até o substrato metálico do aço e as fases formadas, conforme a Figura 2.3. Os números de 1 a 13 no texto abaixo são correspondentes aos da Figura 2.3.

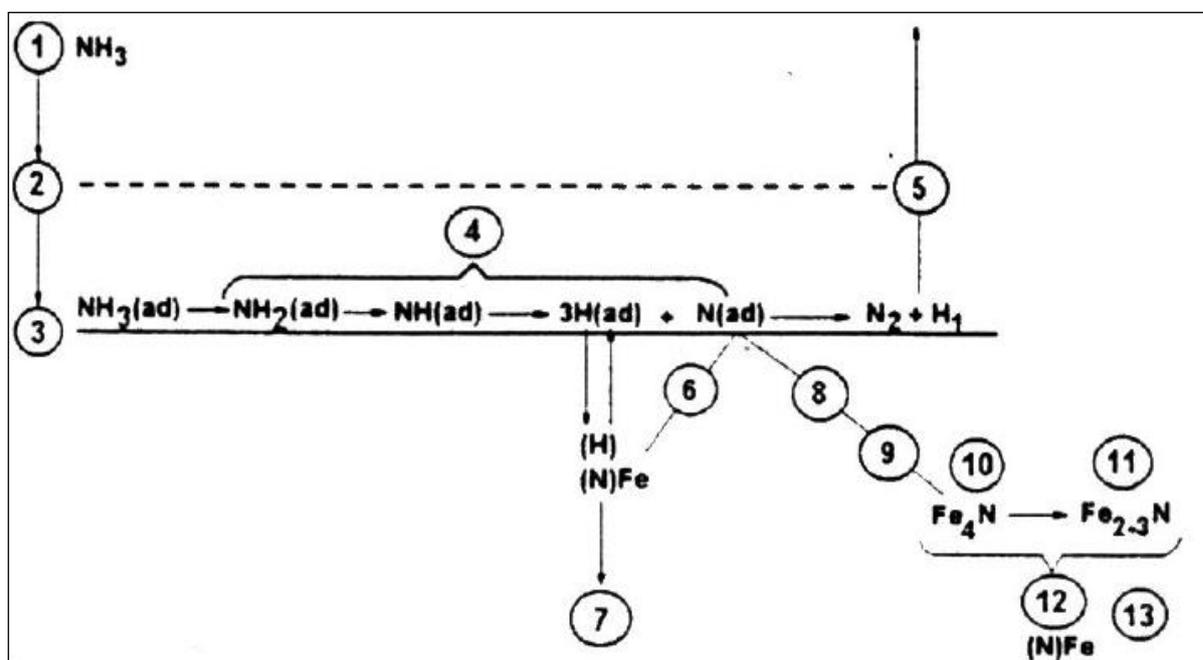


Fig. 2.3: Fenômenos na interface gás/aço durante a nitretação. Fonte Czelusniak (1994).

1. Transporte das moléculas de NH_3 na zona transitória imediatamente adjacente à superfície do componente de aço;

2. Difusão de NH_3 através desta zona;
3. Adsorção de moléculas de NH_3 pela superfície do aço;
4. Quebra catalítica das moléculas de NH_3 ;
5. Transporte de moléculas de N_2 e H_2 re-combinados na zona transitória;
6. Transporte de nitrogênio nascente adsorvido ao interior do aço;
7. Difusão do nitrogênio da superfície para a direção do núcleo dirigido pelo gradiente de concentração;
8. Nucleação localizada de nitretos γ' (Fe_4N) e ϵ (Fe_{2-3}N), após superar a concentração máxima de dissolução do nitrogênio na fase ferrítica do aço;
9. Crescimento do núcleo de nitretos;
10. Formação e crescimento da fase compacta γ' (Fe_4N);
11. Formação e crescimento da fase compacta ϵ (Fe_{2-3}N);
12. Incremento da camada superficial consistindo de nitretos γ' (Fe_4N) e nitretos ϵ (Fe_{2-3}N), conhecida como camada branca;
13. Difusão do nitrogênio na interface ferrita/nitretos dentro do substrato do aço, com a formação da camada de difusão;

Um fato fundamental para que ocorra a nitretação é que haja um gradiente de concentração de nitrogênio nascente desde a atmosfera gasosa até o substrato do aço, com a conseqüente adsorção e difusão, tornando possível a formação de fases de nitretos. Como veremos na seção seguinte, o tipo de fase formada depende diretamente da concentração de nitrogênio na determinada região.

A Figura 2.4 mostra um esquema que complementa a idéia da Figura 2.3. Esta figura mostra esquematicamente, onde vemos a etapa I, ocorrer a difusão na interface gás-aço, que irá promover o enriquecimento do ferro ou do aço com o nitrogênio, onde há a nucleação de nitretos tipo γ' (Fe_4N) após a saturação da solubilidade de nitrogênio e na seqüência a difusão do mesmo na fase α (ferrítica), ao longo da direção do núcleo do aço, tudo motivado pelo gradiente de concentração entre a interface e o metal.

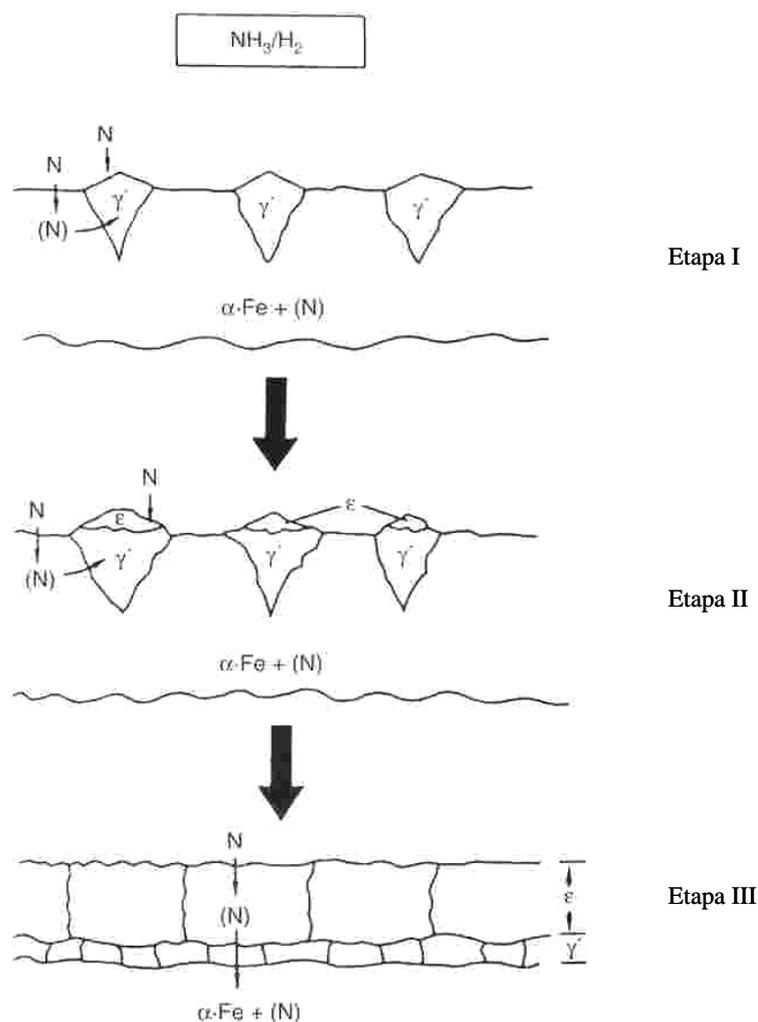


Fig. 2.4 Representação esquemática da nitretação. Fonte Pye (2003).

Na etapa II, à medida que há o enriquecimento do teor de nitrogênio na fase γ' , pela constante adsorção deste e sua difusão para o aço, há a formação da fase de nitretos tipo ϵ (Fe_{2-3}N), também com um crescimento de núcleos e migração mais interior da fase γ' , continuando a deslocar-se para o interior do metal a frente de difusão na fase α .

Na etapa III, temos a continuidade do enriquecimento do teor de nitrogênio na fase de nitretos tipo ϵ (Fe_{2-3}N), seguidos pela difusão e migração para a fase de nitretos tipo γ' (Fe_4N), ambas com seus diversos núcleos crescendo e se coalescendo, formando então uma camada compacta, conhecida como camada branca ou composta. Enquanto está sob o tratamento, continuam os átomos de nitrogênio a se deslocarem para o interior do metal na frente de difusão, na fase α , que é denominada por camada de difusão.

2.2 Termodinâmica da Nitretação gasosa

A Figura 2.5 mostra esquematicamente, de forma simplificada, o diagrama de fases Fe-N, conforme simplificação de Figueroa (2006), no qual temos três fases dominantes: Fase α (ferrítica) onde há solução sólida de nitrogênio no ferro, limitada ao redor de 0,1 % em peso ou cerca de 0,4 % atômica em torno da temperatura de 590°C, fase de nitretos tipo γ' (Fe_4N) e fase de nitretos tipo ϵ (Fe_{2-3}N), assim como as fases mistas e transitórias.

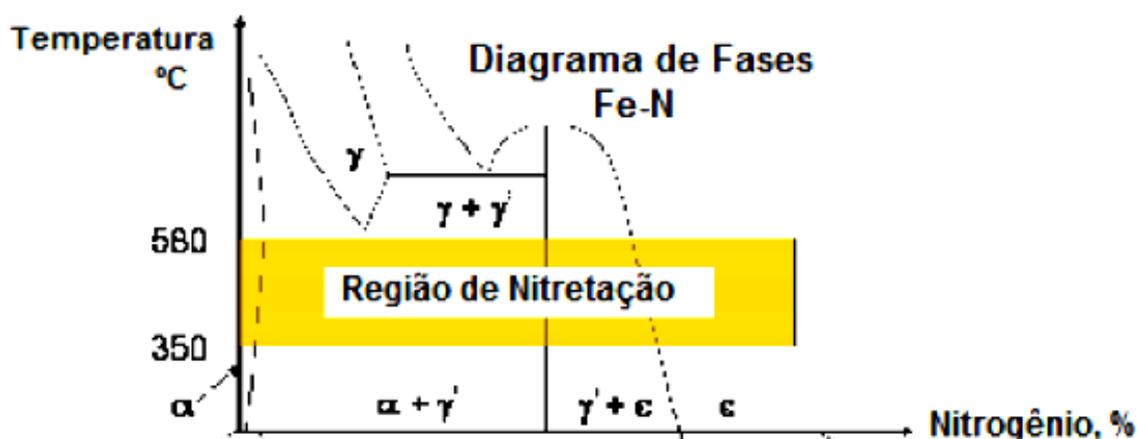


Fig. 2.5: Diagrama Fe-N simplificado. Fonte: Figueroa, (2006).

O limite de solubilidade do nitrogênio no ferro é dependente da temperatura, e conforme Pye (2003), a liga a base de ferro absorverá de 5,7 a 6,1 % de N na temperatura de 450°C, e acima desta concentração absorvida de N, haverá o predomínio da formação de núcleos de nitretos tipo ϵ (Fe_{2-3}N), que serão a fonte de fornecimento de N para a difusão no substrato, em face do gradiente de concentração. A nitretação do aço levará, de forma simplificada, à formação das seguintes fases:

- Fase α , cúbica de corpo centrado, a qual dissolve ao redor de 0,001 % N na temperatura ambiente e 0,115 % N a 590°C;
- Fase de nitretos γ' (Fe_4N), cúbica de face centrada, que dissolve de 5,7 a 6,1 % de N;
- Fase de nitretos ϵ (Fe_{2-3}N), hexagonal, que dissolvem na faixa ao redor de 8 a 11% de N;
- Regiões mistas de duas ou mais fases;

A Figura 2.6 apresenta o diagrama de fases Fe-N estudado por Ghiglione et al. (1994), onde vemos no eixo X a quantidade de N em % peso e no eixo Y a temperatura em graus Celsius.

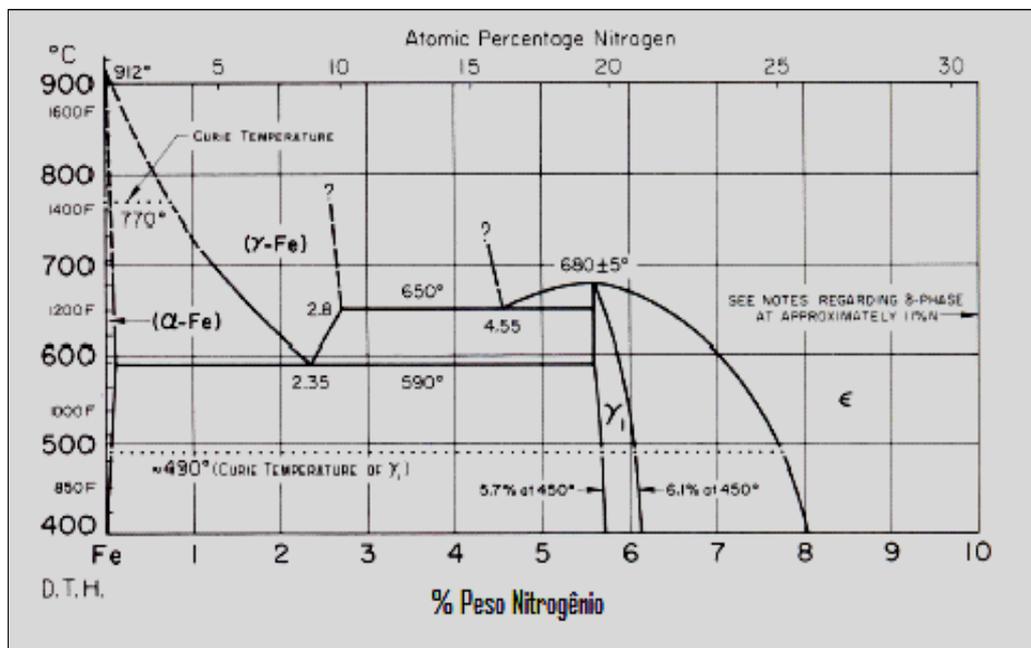


Figura 2.6: Diagrama de equilíbrio Fe-N. Fonte: Ghiglione et al. (1994).

Podemos dizer que na temperatura ambiente temos entre zero a 5,7 % de nitrogênio, e estão presentes as fases α e γ' , entre 5,7 a 6,1 % de N, predomina a fase γ' , entre 6,1 a 8,15 % de N, temos presentes as fases γ' e ϵ , como de 8,15 a 11,0 % de N, predomina a fase ϵ . Durante a nitretação ocorrerá o processo de difusão, com a migração de átomos de nitrogênio adsorvidos na superfície para dentro do aço, da camada mais externa e rica neste, composta pelos nitretos γ' e ϵ . Esta camada externa de nitretos é denominada de camada composta ou branca, e suprirá átomos de N para o interior do aço, formando a chamada camada de difusão, com o N na forma intersticial ou na forma de nitretos de ferro ou de elementos de liga, por exemplo, de cromo, precipitados na matriz. Como há a presença de carbono no aço, que também se combina com os átomos de ferro e de elementos de liga, teremos também a precipitação de carbonetos, e misturas de carbo-nitretos, além dos nitretos referidos. A Figura 2.7 apresenta uma foto-micrografia de um aço inoxidável martensítico nitretado, onde se destacam as camadas denominadas como branca e de difusão, onde podemos observar vários nitretos e ou carbo-nitretos revelados por meio de ataque químico a base de ácido nítrico em solução de álcool etílico a 3 %.

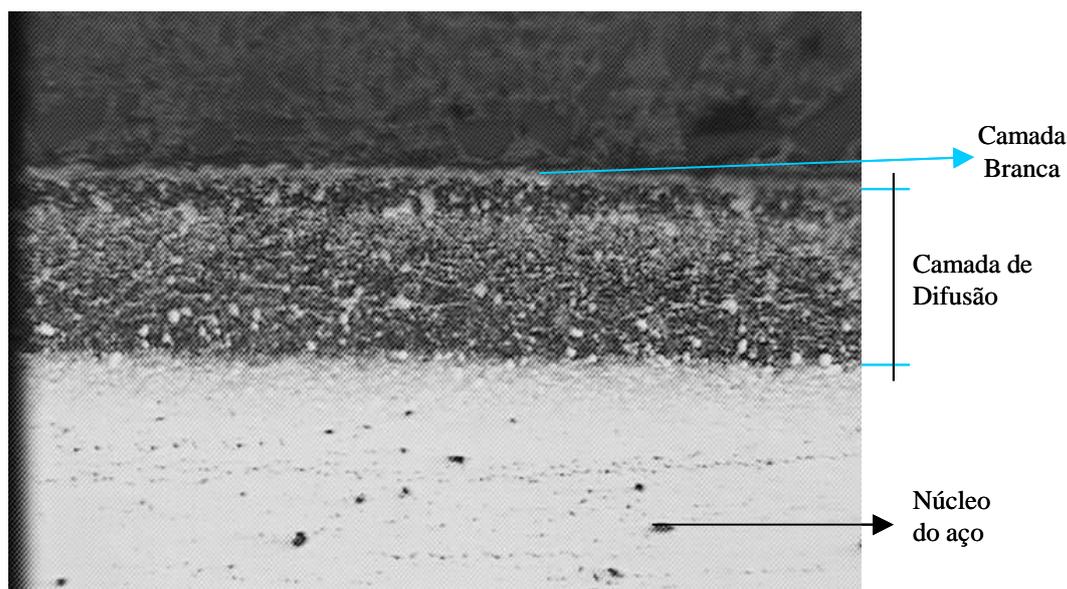


Figura 2.7. Seção transversal de aço inoxidável martensítico nitretado, com ataque de Nital a 3 %. (200X). Fonte: Mahle Componentes de Motores do Brasil Ltda, (2007).

2.3 Cinética da Nitretação gasosa

Conforme os estudos de Lightfoot e Jack (1977), a profundidade de camada nitretada, obtida por tratamentos, em tempo e temperaturas constantes, é bastante influenciada pela presença de elementos de liga nos aços, principalmente os elementos Cromo, Alumínio, Vanádio, Molibdênio. Podemos dizer que a velocidade de difusão do nitrogênio é inversamente proporcional a estes elementos contidos nos aços. Convém lembrar que o aço objeto deste estudo contém um elevado teor do elemento Cromo, ao redor de 17 %, assim como Carbono ao redor de 0,9%, por ser um aço inoxidável martensítico da classe AISI 440 B.

Também há um o efeito do elemento carbono, na nucleação dos nitretos tipo γ' e ϵ , os quais influirão na taxa de suprimento e difusão dos átomos de nitrogênio para o interior da camada de difusão e sua conseqüente propagação para o interior do metal base (Pye, 2003).

Ao lado dos efeitos dos elementos de liga nos aços, mostram efeito na cinética da nitretação: A temperatura do tratamento, a composição dos gases, o potencial nitretante, explicitado pela atividade de nitrogênio nascente na atmosfera gasosa, a vazão dos gases, a pressão dos gases, a condição superficial do aço a ser tratado, assim como a condição microestrutural do mesmo.

As temperaturas usuais de nitretação, em geral, estão compreendidas entre 460° Celsius e 600° Celsius, estando os processos comerciais mais usuais entre 500° Celsius até

590° Celsius. Quanto maior for a temperatura de nitretação, maior será a profundidade de difusão do nitrogênio, afetando o comportamento do perfil de durezas resultante, o qual veremos com maior detalhe na seção 2.6. Temperaturas mais elevadas favorecem a difusão intersticial do nitrogênio, com isto favorecendo uma maior cinética.

Outro fator importante a considerar é o potencial nitretante, explicitado pela disponibilidade de nitrogênio nascente junto a superfície do aço a ser nitretado. É necessário haver gradiente de concentração desde o gás, até o substrato, como visto na Figura 2.3, para que haja a migração do N desde a zona de maior concentração para a de menor concentração, no interior do aço, atuando este gradiente como força motriz da difusão.

A vazão dos gases da atmosfera nitretante também é importante para manter a disponibilidade adequada de nitrogênio a se dissociar na forma nascente e ser adsorvido junto à superfície do aço. Uma vazão muito pobre levará a um gradiente insuficiente para promover a difusão, assim como uma vazão excessiva irá diluir e lavar as moléculas em reação com a superfície do metal, dificultando a formação e adsorção de nitrogênio em estado nascente, ou de forma mais simples (N), tornando a cinética de formação e crescimento da camada nitretada mais difícil.

A composição da atmosfera de gases utilizada na nitretação também tem um papel muito importante na formação das camadas. Muitos processos comerciais utilizam o gás Amônia (NH_3), associado com os gases, Nitrogênio (N_2), como também Hidrogênio (H_2) e em alguns casos até monóxido de carbono (CO), todos como moléculas diluentes da atmosfera de Amônia, de modo a diminuir a disponibilidade de Nitrogênio nascente (N), como forma de controlar a espessura e característica da camada composta de nitretos ou camada branca. Porém com isto, podendo diminuir a potencial cinética de difusão. Entretanto, como veremos no capítulo de controle do processo de nitretação, para obter-se uma camada nitretada adequada, com características de dureza, mecânicas e livre de trincas, controlar a composição da atmosfera nitretante, mesmo diminuindo sua velocidade de difusão, pode ser desejável.

2.4 Técnicas e práticas de Nitretação gasosa

A Figura 2.8 apresenta de forma esquemática um forno típico para o processo de tratamento de nitretação a gás. Este modelo é conhecido como forno vertical de ar-circulante, mais apropriadamente falando devemos denominar de gás-circulante. Trata-se de uma estrutura tubular com uma câmara de processo denominada de retorta interna, sendo esta selada para que não haja vazamento dos gases para as áreas circundantes. Entre as paredes

externas isolantes térmicas e a retorta são instaladas as resistências de aquecimento. Conforme se observa na Figura 2.8, o sistema terá um tanque ou cilindros com o suprimento de gases, no caso NH_3 , um tanque com função de dissociar NH_3 , tubulações de entrada de gases na retorta, que certamente deverão ter dispositivos para controle de vazão e pressão. Terá também um motor ligado ao ventilador que faz a circulação interna dos gases, um cesto de trabalho para as peças a serem tratadas, tubulações de exaustão dos gases, dispositivos para análise da atmosfera de saída, em geral para avaliar o grau de dissociação da amônia. De acordo com Pye (2003), um bom forno de nitretação deve prover um preciso e uniforme controle de temperatura de processo, suficiente vazão de gases e adequada circulação na câmara dos mesmos.

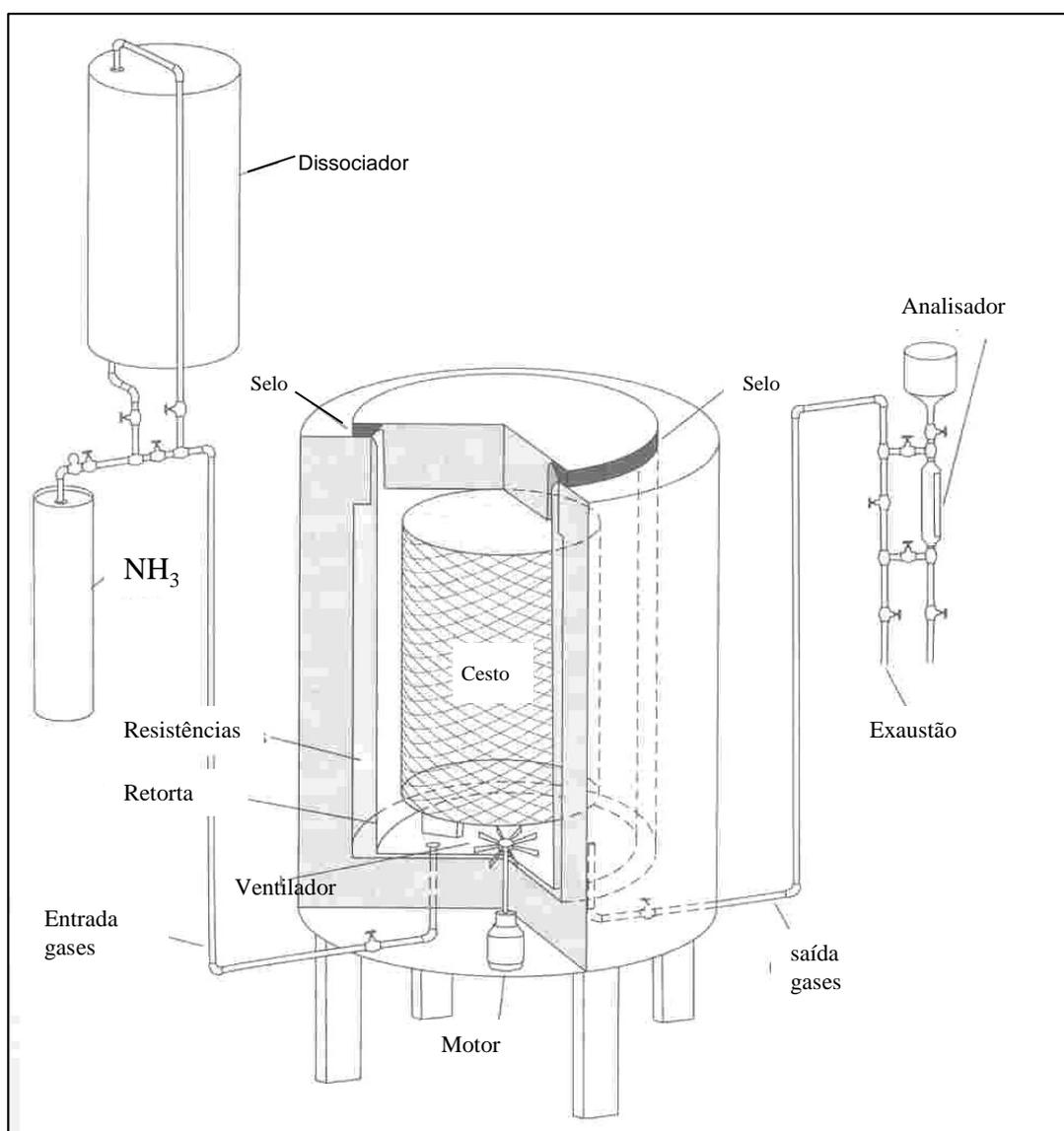


Figura 2.8: Forno de nitretação (esquemático). Fonte Pye (2003).

O processo consiste em colocar as peças, em geral de aço, no cesto metálico, colocando-o dentro da retorta do forno. As peças a serem nitretadas, assim como o cesto e a retorta do forno deverão estar limpos, isentos de sujidades como óleos e graxas, e muito bem secos para iniciar o processo. Novamente conforme Pye (2003), mesmo algumas marcas de digitais nas superfícies a serem nitretadas poderão afetar esta área das peças, assim como resíduos de umidade ou oleosidades podem interferir no bom desempenho de processo e na qualidade das peças tratadas.

Fecha-se então a tampa do forno e então se começa a injeção os gases dentro da câmara e a aquecer o sistema. A injeção de gases é feita desde o início da fase de aquecimento com vazão adequada, para promover a expulsão do ar contido na retorta, que é deletério ao processo. Efetua-se injeção de amônia, ou amônia junto com algum outro gás, que pode ser nitrogênio, hidrogênio, monóxido de carbono, etc... O ventilador interno à retorta força a circulação dos gases em todas as regiões do cesto e da mesma, sendo exaurido pela tubulação de exaustão posicionada adequadamente. Isto proporciona um adequado contato da superfície das peças com o fluxo de gases, tal qual uma lavagem, de maneira o mais homogênea possível.

A retorta do forno deverá ser de material resistente ao calor, como os aços inoxidáveis tipo AISI 309 ou 319, e em alguns casos de material com alto teor de níquel, como as ligas comercialmente chamadas de Inconel. O forno deverá ser muito bem selado, para que não haja qualquer fuga de atmosfera contendo amônia para a área em torno. Em geral os fornos são bastante selados contra vazamentos, construídos para conter tampa tipo flange, com anéis seladores de material resistente ao calor, sendo ainda refrigeradas a água para evitar distorções. Amônia é extremamente tóxica e qualquer vazamento deve ser evitado.

À medida que a temperatura se eleva, chegando a níveis acima de 450° Celsius, começa a haver a reação da amônia com a superfície metálica das peças, cesto e retorta, havendo a dissociação da mesma, quando se iniciam as reações descritas na Figura 2.3. Alguns sistemas possuem um elemento denominado como dissociador de amônia, instalado antes da entrada de gases da retorta do forno, permitindo injetar parte deste gás já dissociado, com as moléculas quebradas como indicado na equação [Eq.1] deste capítulo, acelerando as reações de nitretação.

Ao atingir a temperatura determinada para o processo, em geral comercialmente entre 500 a 590° Celsius, o sistema de controle irá manter a mesma dentro de uma faixa estreita, com variação recomendada de mais ou menos 5° Celsius, pelo intervalo de tempo necessário e definido para atingir a espessura de camada desejada. Durante todo este intervalo de tempo

haverá fluxo de amônia e/ou amônia e outros gases, de modo a manter suficiente suprimento para as reações, mantendo o gradiente adequado de nitrogênio nascente.

O fluxo contínuo, assim como a circulação contínua da amônia, são fatores imperativos para prevenir a estagnação dos gases junto às superfícies a serem tratadas. Isto se faz mantendo uma vazão adequada e contínua de gases, mas também a utilização de fornos com ventilador re-circulante que ajudam a manter homogênea a temperatura e também a atmosfera nos diferentes pontos das superfícies em tratamento.

Durante todo o processo de nitretação, quando a temperatura é mantida em um patamar, deverá haver controle da vazão dos gases e do grau de dissociação de amônia. Na Figura 2.8 temos o analisador, em paralelo com a tubulação de exaustão, no qual verifica-se o grau de dissociação de amônia, que está saindo do forno. Em processos mais modernos este analisador manual foi substituído por sondas de oxigênio ou de outros gases, monitoradas eletronicamente, conforme veremos no item 2.5, (SPROGE e MIDEA, 1995).

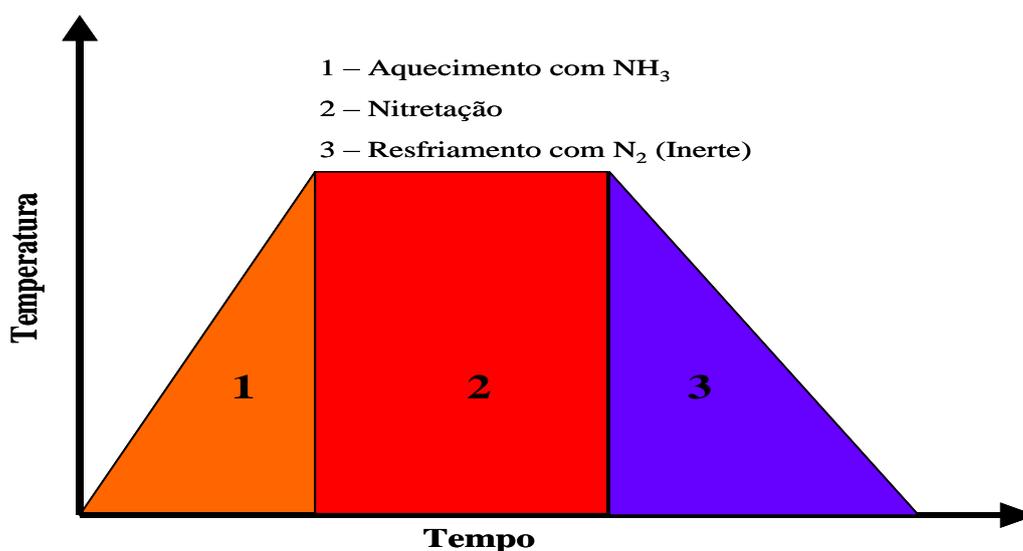


Figura 2.9: Esquema simplificado de um processo típico de nitretação.

A Figura 2.9 mostra um esquema simplificado de um processo típico de nitretação, onde na etapa 1 temos o aquecimento que é efetuado em conjunto com a injeção contínua de amônia e ou amônia e outro gás, de modo a expulsar todo o ar do sistema e a garantir a quantidade de amônia adequada para o início das reações, mostradas na Figura 2.3. Ao entrar na etapa 2, haverá a manutenção do patamar de temperatura, chamada de temperatura de nitretação, mantendo vazão adequada de amônia e ou amônia e outro gás durante o intervalo de tempo requerido, para obter a camada desejada, tal como espessura da camada e características de dureza. Inicia-se então a etapa 3, de resfriamento, onde o fluxo contendo amônia é interrompido, para interromper as reações, injetando-se preferencialmente o gás

nitrogênio com uma vazão de gases mais elevada que a usual da etapa 2, para resfriar as peças e o forno, sendo este inerte para reações com a superfície das peças em tratamento, esgotando toda a amônia do sistema.

Durante todo o processo, desde o aquecimento até o final do esfriamento, todos os gases exauridos deverão ser queimados por uma chama alimentada por combustível e ar, em face da amônia ser tóxica. Os sistemas e processos comerciais possuem um queimador na saída de exaustão dos gases seguido de chaminé. Na Figura 2.10 temos um exemplo de fornos de nitretação a gás, horizontais, com o queimador em destaque. Sistemas de alarme caso haja falha no queimador devem ser instalados para correção imediata e ou para evacuar as pessoas da área em torno.

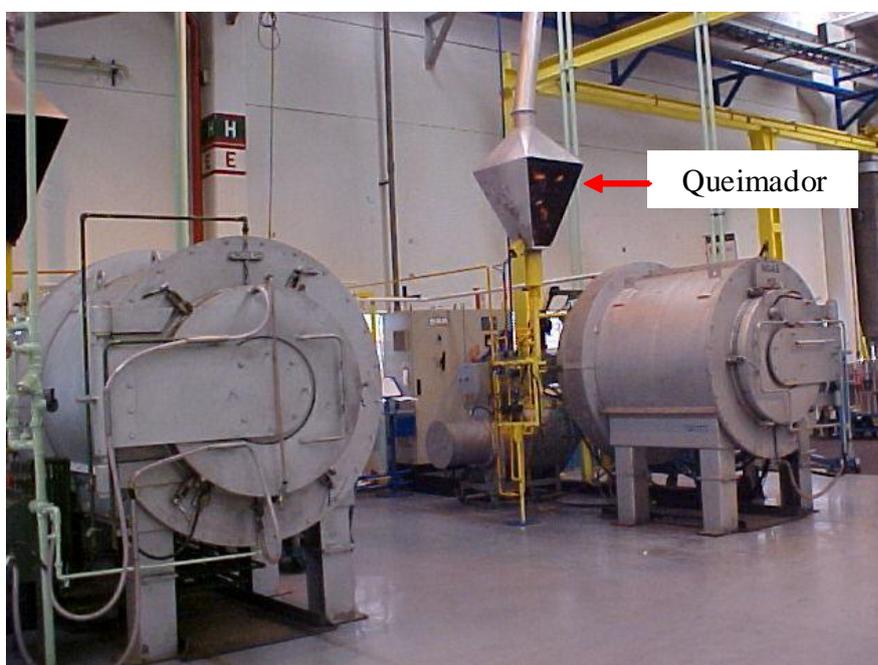


Figura 2.10: Fornos de nitretação horizontais com queimador na saída dos gases. Fonte Mahle Componentes de Motores Brasil Ltda. (2007).

Em um processo típico de nitretação, o intervalo de tempo definido para a etapa 2, mostrado na Figura 2.9, poderá variar de alguns minutos até 20 horas ou mais. Este intervalo será definido em função do tipo de aço a ser tratado, da espessura de camada desejada, assim como das características de dureza superficial e na camada de difusão requerida. Com isto, o ciclo de tempo de tratamento total, desde o fechamento do forno até a abertura para retirada das peças, com as fases de aquecimento, nitretação e resfriamento, poderão variar de algumas horas, tal como seis ou sete horas, até 1 ou 2 dias. Conforme Pye (2003), Lightfoot (1977) e

Ghiglione (1994), entre outras referências, a espessura de camada é muito influenciada pelos seguintes fatores:

- Tempo de tratamento
- Temperatura
- Composição dos gases (Potencial de Nitretação “Kn”)
- Tipo de aço a ser tratado
- Condição superficial do aço a ser tratado

Conforme Pye (2003) apud F.E.Harris (1943), desde os anos 40 para os principais aços comuns de baixa liga e baixo carbono, a equação (Eq.3), uma equação simples empírica pode ser usada para estimar a espessura de camada nitretada, como uma referência inicial, tendo como base a temperatura de nitretação, resultando no fator empírico K, a raiz quadrada do tempo “t, em horas, obtendo-se a espessura de camada em polegadas. Vide Tabela 2.1.

$$\text{Espessura Camada} = K \sqrt{t} \quad (\text{Eq. 3})$$

Tabela 2.1: Temperatura e fator k para estimar espessura de camada.
Fonte: Pye, página 237 (2003).

Temperatura (°C)	Temperatura (°F)	Fator K
495	925	0,00046
510	950	0,00056
525	975	0,00068
550	1025	0,00097
565	1050	0,00116
580	1075	0,00136
595	1100	0,00160

Fazendo uma coletânea de diversos autores, como Czelusniak et al. (1994), Bell (1973), Tymowski et al. (1994), Limodin (2005), Pinedo (1999), Vatauvuk (1994), além de muitos outros já citados e o Metals Handbook Vol. 4, podemos inferir que, para o processo de fabricação de anéis de pistão feitos de aço inoxidável nitretado, inúmeros fatores podem interferir no resultado esperado de camada nitretada, por consequência, podendo contribuir para a nucleação de trincas ou não, tais como:

- Concentração de NH₃ (Amônia)

- Temperatura de nitretação
- Porcentagem de dissociação de NH_3
- Potencial de nitretação (Kn)
- Quantidade de peças (área superficial envolvida)
- Tempo de nitretação
- Tensões residuais nas peças antes do tratamento
- Microestrutura do aço previamente à nitretação
- Grau de encruamento das peças antes de tratamento
- Tipo de aço inoxidável (Teores de Carbono, Cromo, Níquel, etc.)
- Velocidade de aquecimento no forno
- Velocidade de resfriamento das peças nitretadas
- Pressão de gases (atmosfera) no forno de nitretação
- Teor de água contida na Amônia
- Acabamento superficial e grau de limpeza das peças a tratar
- Complexidade geométrica da peça (cantos vivos e reentrâncias)

É muito importante salientar que a temperatura de nitretação, definida para o patamar, tem efeito pronunciado na espessura da camada de difusão, assim como na camada branca ou composta (PYE, 2003). A Figura 2.11 mostra o efeito da temperatura de tratamento na camada de difusão, em um aço tipo AISI 4340, submetido a nitretação por 4 horas em patamar, variado entre 500 e 540 ° Celsius (SIRIN,2007).

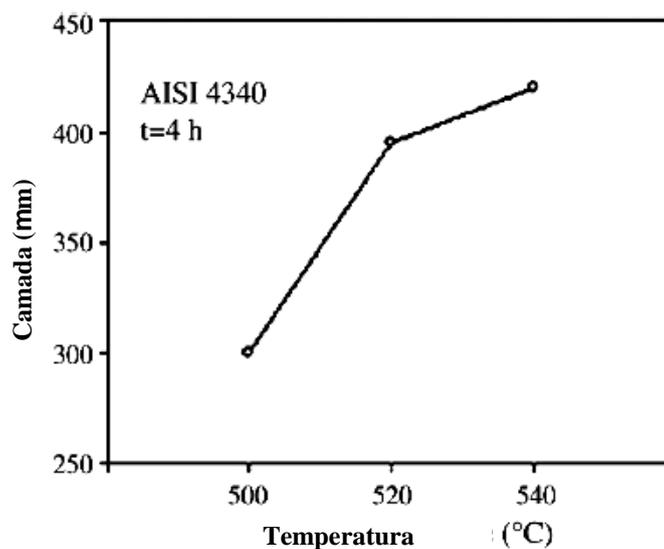


Figura 2.11: Efeito da temperatura na espessura de camada. Fonte: Sirin et al. (2007).

Como podemos observar quanto mais alta a temperatura do tratamento de nitretação, maior será a espessura da camada nitretada, para um mesmo aço a ser tratado e condições semelhantes de composição de gases.

Outro fator extremamente relevante na técnica de nitretação é a composição da atmosfera gasosa nitretante, a qual terá efeito pronunciado na formação, espessura e composição da chamada camada branca ou composta.

O potencial de nitretação K_n pode ser expresso pela equação (Eq.4), onde temos que p_{NH_3} e p_{H_2} são as pressões parciais de amônia e hidrogênio na atmosfera do forno, o qual exprime a capacidade de nitretação da atmosfera gasosa, pela concentração de equilíbrio de nitrogênio na superfície do aço a uma determinada temperatura de tratamento. Seu controle permite a formação de camadas brancas de composição e espessuras controladas, para diversos tipos de aço, incluindo os inoxidáveis. Quanto maior o K_n , maior é a concentração na interface metal-gas de nitrogênio nascente, por consequência, maior será o gradiente para a difusão no metal (TYMOWSKI, 1994).

$$K_N = \frac{p_{NH_3}}{(p_{H_2})^{3/2}} \quad (\text{Eq.4})$$

Também muito importante, e correlato ao fator potencial de nitretação K_n , é a proporção entre os gases injetados na atmosfera do forno. Nitretação se dá com o uso de amônia, porém, gases diluentes, tais como N_2 , SO_2 , H_2 , tem sido utilizados comercialmente, assim como modernamente a injeção de amônia previamente dissociada tem sido muito comum. A proporção entre a amônia e a amônia dissociada, ou com quaisquer dos outros gases diluentes, tem efeito na formação e composição da camada branca, na espessura da camada de difusão, assim como no gradiente de nitrogênio da camada, assim como no perfil das durezas obtidas ao longo da seção do aço tratado. Tal como a composição da atmosfera no forno, a quantidade a ser injetada de gases, seu volume e massa, são importantes para garantir o suficiente nível de reagentes para o suprimento de nitrogênio nascente na interface com o aço. Um excesso também pode ser danoso por lavar excessivamente a superfície das peças a serem tratadas, não permitindo que haja adsorção dos átomos de nitrogênio na quantidade requerida. Uma atmosfera muito diluída, pobre em teor de amônia, ou ainda por falta de volume de gases, ou ainda excesso e for demais lavada, não permitirá que o potencial de

nitretação Kn necessário seja atingido, produzindo camadas ora descontínuas, ou pouco espessas, ou com gradiente de durezas e nitrogênio inadequados.

Uma das técnicas mais antigas e conhecidas para o controle da espessura da camada branca, é denominada como “processo de duplo-estágio”, desenvolvido pelo Dr. Carl Floe nos anos 40. Nesta técnica, inicialmente faz-se a nitretação a temperatura ao redor de 500° C com atmosfera rica em amônia, ou seja, com uma taxa baixa de dissociação, de modo a haver uma forte nucleação dos nitretos. Segue-se então o segundo estágio a uma temperatura mais elevada entre 540 e 570° Celsius, com atmosfera mais diluída, com níveis de dissociação acima de 75%, para haver uma maior difusão dos átomos de nitrogênio na camada de difusão, estes consumidos por migração da camada branca. Diversas variantes comerciais deste processo foram desenvolvidas e são aplicadas na indústria, até hoje, por vezes com introdução de outros gases como diluentes, tais como N₂, SO₂, H₂, NF, etc...

Um dos problemas comuns na técnica de nitretação vem a ser a ocorrência de trincas, tal qual mencionado no *Metals Handbook* Vol. 4, pág. 400, edição de 1991. Isto pode ser causado pela dissociação excessiva da amônia, ou por arestas e cantos muito vivos nas peças a serem nitretadas, ou ainda, por terem camada branca excessivamente espessa, descarbonetação superficial das peças antes de nitretar ou ainda por tratamento térmico prévio inadequado.

Em 1992, Tsuchiya et al., pela empresa Nippon Piston Ring Co. Ltd. , obtiveram a patente GB 2261679, a qual estabelece um método de nitretação para anéis de pistão, com foco principal na nitretação gasosa de anéis em aço inoxidável martensítico, utilizando o conceito de nitretação de duplo-estágio de forma invertida. A patente afirma que a inovação promove um método sem os inconvenientes do estado da arte anterior, produzindo os anéis de pistão com maior resistência à trincas da camada nitretada, assim como melhor resistência ao desgaste e à quebras. O processo consiste em nitretar na primeira etapa numa faixa de temperatura mais elevada, preferivelmente entre 560° C e 600° C, seguido continuamente da segunda etapa de nitretação numa faixa de temperatura menor, preferivelmente entre 500° C e 550° C. A superfície dos anéis de pistão é nitretada inicialmente na temperatura mais alta, em razão da alta taxa de difusão do nitrogênio nascente no aço, formando então uma camada de difusão relativamente profunda, porém com perfil de gradiente de durezas não muito elevadas. A medida que o tempo de nitretação e a camada de difusão crescem, chega a haver um empobrecimento em átomos de nitrogênio da zona mais superficial, havendo um leve caimento da dureza junto à superfície, conforme pode-se ver na curva M da Figura 2.12. Em face de não haver um gradiente muito acentuado entre o suprimento superficial de nitrogênio

nascente e a taxa de difusão do mesmo no aço, há pouca ou nenhuma camada branca ou composta na superfície, assim como as durezas superficiais não são menos elevadas, fato pelo qual seriam insuficientes para a resistência ao desgaste requerida dos anéis.

Na segunda etapa deste processo, que continua a efetuar a nitretação em uma temperatura menor, a atmosfera nitretante irá continuar a fornecer os átomos de nitrogênio em taxa similar à fase anterior, porém, agora com uma taxa de difusão no aço menor. Temos então o enriquecimento da zona mais externa de nitretos de ferro e de outros elementos de liga, elevando a dureza, conforme a curva N da Figura 2.12, tornando-a mais resistente mecanicamente e ao desgaste. Na mesma patente os autores demonstram que por meio desta técnica, em comparação com o estágio de arte anterior do processo, as cargas críticas para a geração de trincas nos anéis foram elevadas com o invento, assim como demonstraram o mesmo efeito benéfico em testes de motor. Os testes comprobatórios da invenção mostram anéis de pistão nitretados por 5 a 8 horas na etapa inicial em temperatura mais alta, em geral a 580° C, seguidos de 4 a 7 horas de nitretação na temperatura mais baixa, em geral entre 510° C a 550° C.

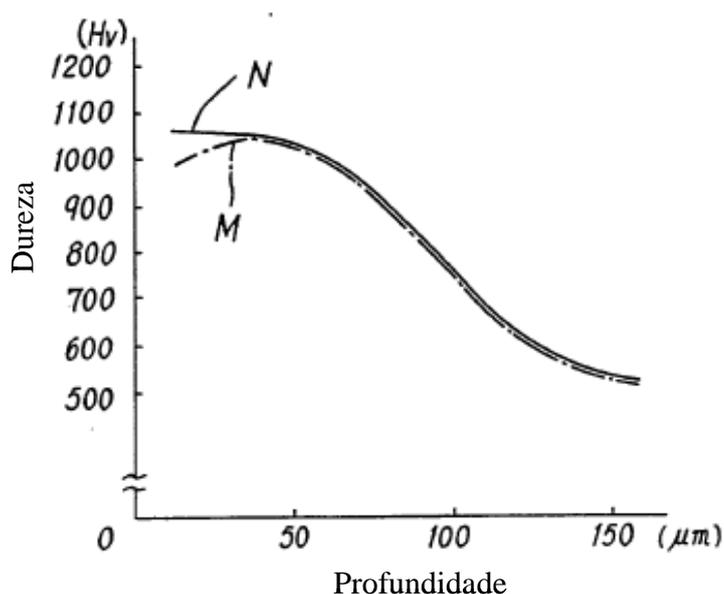


Figura 2.12: Perfil de dureza desde a superfície de anel de pistão. Fonte: Tsuchiya et al., (1992).

Como podemos ver na tese de doutorado de Nathalie Limodin (2005), assim como as temperaturas, o controle do potencial de nitretação ou de nitrogênio é fundamental para definir a proporção de fases γ' e ϵ da camada branca, assim como sua espessura. Quanto maior o potencial de nitretação, maior será a proporção de fase ϵ e sua espessura. A mesma afirma que o controle deste potencial é a chave do controle de nitretação. De fato isto significa

que é fundamental ter um bom controle e monitoramento do grau de dissociação de amônia dentro do forno, durante a nitretação, podendo-se então atuar no processo de modo a atingir os objetivos de espessuras de camada branca e de difusão, assim como nos níveis de dureza, tenacidade, etc... Os autores Lightfoot e Jack (1977) já sugeriam que, com adequados potenciais de nitretação, era possível obter aços ligados ao alumínio nitretados isentos de camada composta, porém sendo muito mais difícil tal efeito nos aços contendo o elemento cromo, como nos aços inoxidáveis martensíticos, foco deste estudo. Outros autores trabalharam no uso de atmosferas com diluição por hidrogênio, para obter camadas brancas finas e bem controladas, por consequência com bom controle da camada total. (BELL,1973). Nos processos atuais, como por exemplo no chamado Nitreg[®] da empresa canadense Nitrex Metal Inc., foram desenvolvidos sistemas com fornos controlados por computador com excelente controle da diluição de gases, usando desde a injeção da atmosfera nos mesmos, amônia e amônia dissociada, obtendo excelente controle da camada composta, quanto a espessura e a proporção de fases γ' e ϵ .

Os processos de uso comercial mais modernos e recentes, têm grande foco no controle e manipulação da atmosfera gasosa, usando sondas eletroeletrônicas de controle da atmosfera, assim como retro-alimentação destes dados em softwares para controle das vazões dos gases, como veremos no item 2.5.

A nitretação dos aços inoxidáveis, devido ao seu elevado teor do elemento cromo, pode ser efetuada com sucesso, de maneira a aumentar significativamente a dureza superficial e diminuir o coeficiente de atrito.

Principalmente no aço objeto deste estudo, que é da série de aços inoxidáveis martensíticos, denominado AISI 440B, recomenda-se que estes devam ser nitretados após os tratamentos de têmpera e revenimento, temperados desde temperaturas não muito elevadas, de modo a evitar a precipitação nos contornos de grão de compostos de carbono e nitrogênio, chamados de carbo-nitreto, que podem induzir à elevadas tensões internas, podendo nuclear trincas e/ou escamações.

A nitretação dos aços inoxidáveis requer uma etapa adequada de preparação superficial, que não é necessária nas peças feitas com aços do tipo carbono comum. O filme de óxido de cromo que confere a propriedade de resistir a oxidações e corrosões nestes aços, deve ser removido, para permitir que ocorra a nitretação, tornando-a despassivada. Este procedimento pode ser efetuado de várias maneiras, tais como: jato abrasivo úmido, decapagem, redução termoquímica em atmosfera apropriada, imersão em sais fundidos, ou por processos patenteados. Esta etapa é fundamental e obrigatória para estes aços, pois, falhas

na eliminação deste filme de óxido levarão a falhas de continuidade e homogeneidade na camada nitretada.

Nos processos mais modernos, este tratamento é chamado de despassivação, e é efetuado dentro dos fornos de nitretação gasosa, por meio de redução por hidrogênio, ou por atmosfera composta de outros elementos como, por exemplo, os da família dos halogênios, como flúor e cloro, evitando-se a presença de oxigênio na atmosfera. As peças devem ser carregadas no forno com as superfícies bem limpas, livres de sujidades, óleos, graxas, e também livre de umidade. Os ciclos de nitretação dos aços inoxidáveis podem ser considerados similares ao dos aços tipo carbono comum, ajustando temperaturas, tempos e composição de gases, conforme as características de camada nitretada requeridas.

Um fato a observar nos aços inoxidáveis nitretados, é que devido aos altos teores de cromo, no tratamento de nitretação destes aços formam-se nitretos de cromo e ferro, obtendo-se durezas superficiais bastante elevadas, tornando as peças bastante resistentes ao desgaste. Pode-se encontrar muitas aplicações na geração de energia com turbinas e na indústria de alimentos. Este benefício em muitas aplicações suplanta a queda na resistência à corrosão, em face da quebra do filme de óxido de cromo. Mesmo esta queda de resistência à corrosão já foi superada por alguns processos proprietários, como no exemplo da patente *US Patent 6726216* de 2004, pela formação de um óxido superficial resistente à corrosão, na face nitretada.

2.5 Controle do processo de Nitretação gasosa e instrumentação

Nos últimos 30 anos o processo de nitretação gasosa de aços tem experimentado um forte renascimento devido aos novos métodos de processamento. Podemos observar um grande número de patentes concedidas (Tahara et al, 1991), especialmente das chamadas nitretação iônica (plasma) e da chamada nitretação gasosa controlada, aonde um melhor entendimento dos mecanismos fundamentais das interações entre o metal e a atmosfera gasosa tem resultado em melhores sistemas e métodos de controle (PYE, 2003).

A nitretação gasosa tem como vantagens a insignificante distorção que causa nas peças, principalmente por ser conduzida em temperaturas relativamente baixas para aços, em geral menores do que 600 graus Celsius, fato que pode eliminar necessidades de processamentos posteriores, associada à boas propriedades para reduzir o desgaste, uma maior resistência à fadiga e corrosão, assim como um bom aspecto superficial nas mesmas. A chave para o recente sucesso do processo de nitretação em aços está efetivamente na habilidade de controlar a concentração de nitrogênio ativo na camada superficial das peças tratadas.

Um processo e equipamentos bem controlados irão buscar uma boa repetibilidade, ser econômico, atender plenamente às especificações metalúrgicas e dimensionais requeridas, com boa interface ao operador, manter registros e a rastreabilidade, permitir identificar tendências, etc. Deve prover possibilidades do controle principalmente de:

Temperatura

Tempo

Fluxo dos gases

Diluição dos gases, quando aplicável.

No caso da temperatura, podem ser usados sistemas convencionais de termo-pares e seus sistemas de controle com registradores de tempo-temperatura, para o controle do processo. Os sistemas atuais mais sofisticados utilizam computadores e sistemas duais PC/PLC para o controle das variáveis acima citadas, como podemos ver na Figura 2.13.

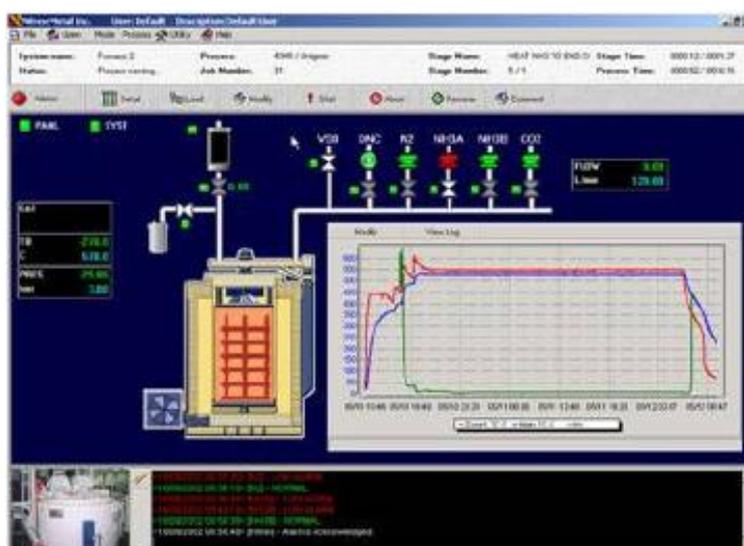


Figura 2.13: Típica tela IHM PC/PLC para forno de nitretação. Fonte: Nitrex Metal Inc.

Tais sistemas satisfazem requisitos de qualidade como ISO 9001, etc..., com adequada aquisição e armazenagem de dados, controle de processo incluindo tempo, temperatura, fluxo de gases e diluição de gases, alarmes, históricos de falhas, consumos de energia e gases, etc...

Controle de temperatura:

O controle em faixa estreita é essencial para este tratamento, onde se recomenda manter a variação da temperatura dentro da retorta ao redor de no máximo $\pm 5^{\circ}\text{C}$. Em geral estes fornos são equipados com pelo menos dois elementos termo-pares, sendo um para indicar e controlar a temperatura junto à carga em tratamento e o outro junto à zona de

resistências de aquecimento, a qual não deve exceder mais do que 5 a 15° C da temperatura estipulada para a nitretação. Estes dois sistemas de termo-pares atuam em conjunto com o ventilador circulador de gases, para manter a maior homogeneidade possível de temperatura ao redor de toda a carga sendo tratada. O arranjo feito com os dois termo-pares também ajuda a evitar a ocorrência de alta-temperatura no caso de falha de um deles. Controladores eletrônicos de temperatura são usados em conjunto com elementos termo-pares e controle de potência nas resistências de modo a assegurar mínimas variações de temperatura na fase de patamar do tratamento, assim como na convergência da curva de aquecimento, evitando super-aquecimento excessivo. Subidas repentinas de temperatura podem afetar a dureza do núcleo do metal sob tratamento, assim como difusão de forma indesejável e perfil de durezas inadequado (PYE, 2003).

Controle da atmosfera:

Nos processos de nitretação mais antigos, a atmosfera do forno era monitorada avaliando-se a quantidade de amônia dissociada ou decomposta, por meio de amostragens periódicas da mesma, usando um método simples com uma bureta graduada como esquematizada na Figura 2.14. Durante a nitretação a amônia é continuamente decomposta, ou dissociada, em nitrogênio e hidrogênio, como na equação (Eq.1), onde dos três gases, apenas a amônia é solúvel em água.

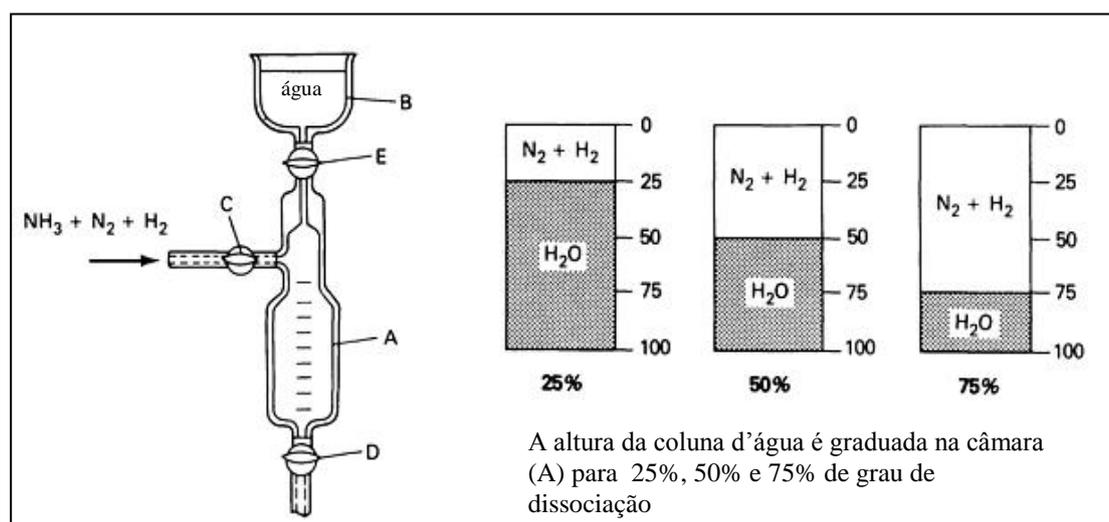


Fig. 2.14: Bureta para medir dissociação de amônia. Fonte: Pye, (2003).

Para efetuar a medição, a atmosfera de saída do forno é coletada pela abertura A, abrindo-se a torneira C e D. Após expelir todo o ar da bureta, as torneiras C e D são fechadas. Abre-se então a torneira E para que água contida na parte B entre em contato com os gases e

absorva imediatamente a amônia não decomposta. Verifica-se então a parte remanescente de gases, composta de nitrogênio e hidrogênio, que pela escala graduada mostrará o grau de dissociação ou de diluição da atmosfera.

Nos processos comerciais mais modernos, os equipamentos contem os fornos, instrumentos, computadores e sistemas capazes de controlar adequadamente a atividade do nitrogênio nascente na atmosfera gasosa, fator que determina a capacidade de obter camada nitretada de maneira desejável. Tymowski et al. (1994), Sproge e Midea, (1995), Slycke, (1989), entre outros estudaram tais sistemas. A tecnologia envolve medições durante o processo e ajustes no fluxo e na proporção dos gases, que influem no fator denominado potencial nitretante ou potencial de nitretação (Kn), que é a razão entre as pressões parciais da amônia (NH_3) com o hidrogênio. Este potencial de fato mostra a taxa de dissociação de amônia. Seu controle permite formar camadas nitretadas previsíveis e reproduzíveis, quanto à estrutura, profundidade e durezas, inclusive para aços ferramenta, que são muito mais ricos em elementos de liga, como tungstênio, cromo, molibdênio, etc., assim como para os aços inoxidáveis martensíticos, que é o principal foco deste estudo.

O coração destes sistemas esta baseada em uma sonda ou outro equipamento capaz de medir o grau de dissociação de amônia e transformá-lo em potencial de nitretação Kn. Os primeiros equipamentos para medição, estudados por Bell et al. (1973), foram baseados na análise infra-vermelha da atmosfera do forno, com base em sistemas que são usados para controlar potencial de carbono em atmosferas para cementação, ainda nos anos 70. Nos anos 90 foram desenvolvidos os sistemas de medição potenciométricos, com sondas de oxigênio, para medir a pressão parcial de oxigênio nas atmosferas nitretantes, utilizando eletrodos galvânicos de cerâmicas. Estes sistemas de medição foram estudados por diversos pesquisadores, desde os anos 60, mas obtiveram sucesso a partir dos trabalhos de Boehmer et al. (1994), Sproge et al. (1995), e tecnicamente consolidados por Czelusniak et al. (1994), um destes sistemas é comercializado pela empresa canadense Nitrex, que patenteou o sistema de controle, software, analisador de gases e o processo, como visto anteriormente, seguidos por outros sistemas similares. Recentemente Pritchard (2003) lançou outra sonda chamada Datanit®, pela empresa VAC AERO International Inc.

Vale relembrar que a dissociação da amônia se dá por efeito catalítico na superfície do aço que está sendo nitretado, o que torna fundamental para o controle de processo o monitoramento e ajuste do Kn ao longo do tempo do mesmo. Além do efeito da área superficial do aço em tratamento, a temperatura e a composição da atmosfera injetada no forno, assim a como sua vazão, terão influência na quantidade de amônia dissociada, por

consequência, no valor de K_n . Vale lembrar que quanto menor for o K_n , mais dissociada estará a amônia e mais diluída estará a atmosfera.

Na Figura 2.15 temos o esquema lógico de controle do potencial de nitretação K_n , utilizado nos processos Nitreg® e Nitreg-S®, para o adequado controle de processo. Neste sistema é feita uma amostragem constante da atmosfera contida no forno em processo, que então passa e é periodicamente analisada pelo sistema de análise dos gases, sendo na sequência avaliada e controlada pelo computador e software, este desenvolvido para ajustar e controlar o processo conforme pré-ajustado, para então manter ou ajustar a atmosfera de gases entrantes na retorta.

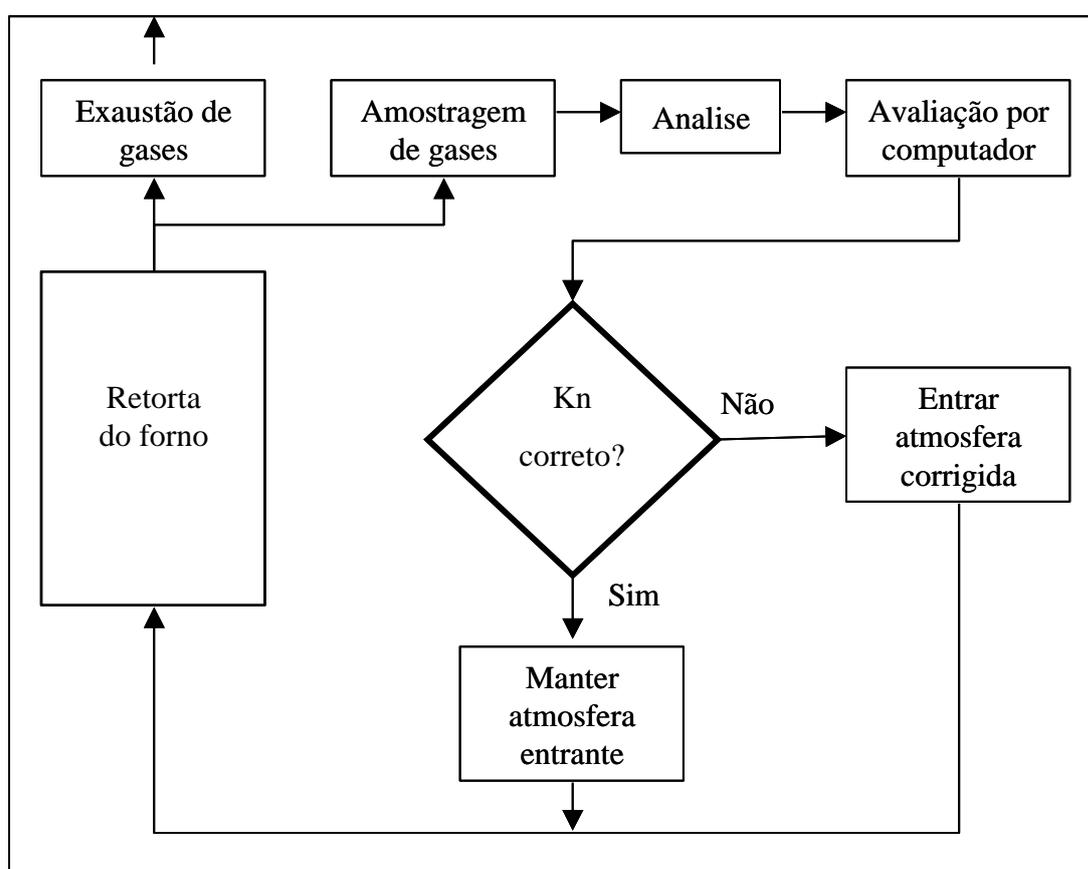


Fig. 2.15: Esquema de controle *on-line* de atmosfera. Fonte: Nitrex, (1994).

Estes sistemas controlam, também, a vazão em massa dos gases entrantes, assim como a dissociação prévia de amônia, as temperaturas da zona de aquecimento e do interior da retorta, o controle de potência de aquecimento e manutenção de temperaturas, a pressão dos gases e do forno, todas as válvulas solenóides do sistema. Controlam também sistemas de alarme e segurança, o cumprimento do ciclo, dos tempos para cada etapa e da receita definidos, além de efetuar o registro de todos os eventos durante o processo, como rastreabilidade e posterior análise.

2.6 Propriedades das peças Nitretadas: Microestrutura nos aços

A microestrutura das camadas nitretadas nos aços, em geral, é composta de três zonas principais e uma área de zona de transição, iniciando da superfície externa em direção ao núcleo dos mesmos, como se pode ver, esquematicamente, na Figura 2.16. Temos na parte mais externa a camada composta ou vulgarmente conhecida como camada branca, composta de fases mistas dos nitretos γ' (Fe_4N) e ϵ (Fe_{2-3}N), muitas vezes misturados a carbonetos e a carbo-nitretos oriundos do carbono do aço. Esta camada é muito dura e pode ser frágil, como também é algumas vezes porosa. A zona ou região imediatamente vizinha, sempre em direção ao núcleo do aço, é chamada de zona ou camada de difusão. Esta região é rica em nitretos estáveis dispersos na matriz do aço, formados pela reação dos átomos de nitrogênio com os elementos formadores de nitretos, tais como cromo, ferro, molibdênio, vanádio, etc. Na camada de difusão temos o gradiente de nitrogênio desde a superfície em direção ao núcleo, que podemos verificar pela queda de dureza, a medida que nos afastamos da superfície. Em seguida temos uma zona de transição, da camada de difusão para o núcleo do aço, não visível por meio de ataque químico reagente para metalografia, mas possível de ser notada pelo caimento das durezas, seguida pelo núcleo do aço, aonde pouco chegaram os átomos de nitrogênio, em geral de martensita revenida, onde as durezas tornam-se estáveis.

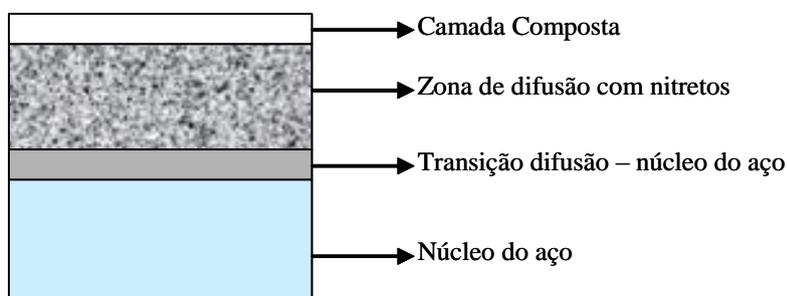


Fig. 2.16: Esquema típico da micro-estrutura de um aço nitretado.

A Figura 2.17 apresenta uma seção de aço inoxidável tipo AISI 440 B, nitretado, com sua respectiva curva de durezas em relação à profundidade desde a superfície em direção ao núcleo. Pode se observar o elevado nível das durezas na região próxima à superfície, abaixo da camada branca, em seguida caindo com a profundidade pela zona de difusão, para então atingir os níveis de dureza do núcleo de martensita revenida deste aço, que foi temperado e revenido antes de ser submetido à manufatura de anéis de pistão e da nitretação.

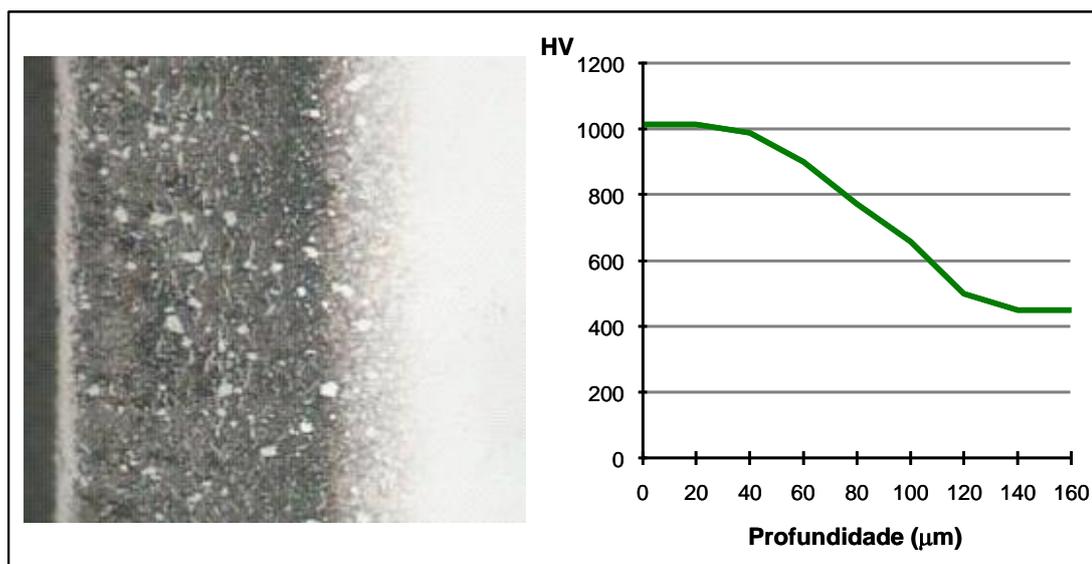


Fig. 2.17: Seção de aço AISI 440 B nitretado, com ataque nital a 2%, e sua curva de durezas. Fonte: Mahle Componentes de Motores, (2008).

O aço inoxidável AISI 440 B contém em torno de 17% de cromo, além de 0,9% de carbono, assim como manganês e silício até 1,5% máximo e molibdênio com 1,0% máximo. A nitretação gasosa dos aços contendo cromo aumenta significativamente sua resistência ao desgaste e a abrasão. A razão é creditada à formação de nitretos de cromo com elevada dureza e com elevada tensão na superfície (JU et al., 2003). A nitretação é muitas vezes empregada como um tratamento de endurecimento superficial de modo a introduzir tensões residuais compressivas na camada superficial das peças. Em geral, tais tensões se desenvolvem próximas à superfície externa da peça, enquanto que tensões de tração evoluem no interior do substrato e núcleo por causa da reação da zona não nitretada à expansão volumétrica causada pela camada rica em nitretos ou nitretada. Com a migração e difusão dos átomos de Nitrogênio para dentro dos aços ligados com cromo, como os aços inoxidáveis martensíticos, a matriz destes torna-se saturada com estes átomos até o limite de solubilidade, a partir de então iniciando a precipitação de nitretos de cromo. A quantidade e gradiente desta concentração de nitrogênio e de nitretos estabelece os níveis e perfil das tensões residuais existentes nas peças, assim como o perfil de durezas.

A nitretação torna estes aços inoxidáveis, na região superficial, com menor resistência à corrosão e oxidação, pelo fato dos átomos de nitrogênio se combinar com o cromo da matriz, formando nitretos estáveis. Este fato permite que com o ataque metalográfico por nital, solução a 2 ou 3 % de ácido nítrico em etanol, a camada nitretada seja revelada e visível.

Na região de transição e no núcleo do aço, rico em cromo, o ataque químico não mostra efeito visível, nestas zonas mantidas com a propriedade inoxidável.

2.7 Nucleação e Propagação de trincas e a microestrutura dos aços nitretados

As peças objeto deste estudo, anéis de pistão, são fabricadas em aço inoxidável cujo elemento cromo é o mais importante elemento de liga, o qual beneficia as propriedades de endurecimento, resistência, tenacidade, resistência à corrosão e deformação a quente. Este elemento está presente em níveis significativos nos aços inoxidáveis martensíticos, assim como o teor do elemento carbono, que combinados formam carbeto e conferem as excelentes propriedades descritas. O cromo, assim como outros elementos de liga do aço formadores de carbeto e nitreto, aumenta a dureza da camada nitretada, mas dificulta a penetração e difusão do nitrogênio. Deste modo, nestes aços, são produzidos perfis de dureza mais abruptos, ou seja, com a queda da dureza na camada de difusão mais acentuada, assim como com durezas bem elevadas nas vizinhanças da superfície.

O controle adequado da atmosfera e do processo contribui para que a difusão de nitrogênio e a conseqüente precipitação de nitreto ocorram de forma desejável, evitando-se assim defeitos, distorções e trincas (Pye, 2003) e (Czelusniak et al, 1994).

A nitretação para os anéis de pistão, principalmente quando efetuada em material base de aço inoxidável tem, contudo, apresentado um grau de complexidade no controle de processo. Mesmo com a utilização de processo e equipamento de última geração, que possibilita um adequado controle da atmosfera, tem havido aleatoriamente algum descontrole no mesmo, devido a diversos fatores e suas interações, ocorrendo trincas nas peças, que são inaceitáveis do ponto de vista de confiabilidade, pondo assim todo o lote ou fornada na condição de material rejeitado. A Figura 2.18 mostra um exemplo de trinca que percorre toda a extensão da camada nitretada, observada em microscópio óptico sem ataque químico. A peça, anel de pistão, é confeccionada em aço inoxidável martensítico nitretado, do tipo AISI 440 B.

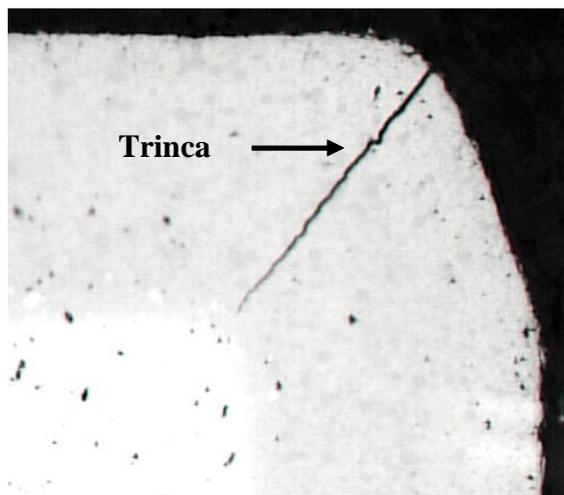


Figura 2.18: Seção transversal de aço inoxidável nitretado, sem ataque químico, com trinca.(500X). Fonte: Mahle Componentes de Motores.

A ocorrência de trincas nas camadas nitretadas, conforme citado no *Metals Handbook*, pode acontecer se a nitretação for realizada com excessiva dissociação de amônia, maior do que 85%. Pode ocorrer ainda pela existência de cantos muito vivos e abruptos nas peças, por decarbonetação excessiva antes de nitretar, por resultar do tratamento uma camada branca muito elevada, ou ainda por tratamento térmico anterior inadequado, com excesso de tensões residuais nas peças.

Nos aços contendo o elemento cromo, quando submetidos a nitretação, em face da maior afinidade do cromo pelo nitrogênio em relação ao ferro, haverá preferencialmente a precipitação de nitretos de cromo iniciados nos contornos de grão, que irão gerar tensões residuais e podem gerar poros na matriz do aço, que está super-saturada com átomos de nitrogênio (JU et al., 2003). Os mesmos autores inferem que teores de cromo influenciam no perfil e quantidade de tensões residuais e de poros.

Trabalho conduzido por Godec (2002), observou a nucleação de trincas na porosidade da camada branca, onde analisou muitas delas com microscopia eletrônica de varredura, estas se propagando por toda a extensão da camada nitretada. O estudo foi feito em pinos nitretados, de aço ligado ao cromo e molibdênio, onde verificou camadas brancas bastante porosas, em face de parâmetros de nitretação não otimizados. O autor associou a propagação das trincas ao rápido resfriamento após o tratamento de nitretação, causando grandes tensões térmicas entre a superfície nitretada e o núcleo, partindo da alta porosidade da camada composta ou branca.

A temperatura de nitretação afeta a formação das fases γ' (Fe_4N) e ϵ (Fe_{2-3}N) na camada composta, havendo suficiente e abundante suprimento de nitrogênio atômico pela

atmosfera. Temperaturas menores reduzem a formação de nitretos tipo ϵ (Fe_{2-3}N), que são mais ricos em átomos de N, porém mais duros e frágeis. O teor de carbono, quanto mais elevado, também favorece mais a formação de fase ϵ (Fe_{2-3}N). Se a espessura total da camada branca for muito grande, que na prática significa, em certos casos, maior do que 0,010 mm, também haverá tendência à maior fragilidade e à formação de trincas, onde podemos inferir que é desejável ter camadas brancas mais finas e compactas.

A penetração de nitrogênio em solução sólida, assim como as diferenças de volume entre os nitretos formados e a matriz do aço geram uma expansão da camada. Esta expansão da camada é em grande parte restringida pelo núcleo do aço, criando então tensões residuais. Estas tensões residuais são predominantemente de compressão, próximo à superfície da peça nitretada, e podem ser tensões de tração no núcleo do metal base. Conforme Limodin apud Loh (2005), há uma boa correlação entre o perfil de durezas e o perfil de tensões residuais, sendo que uma queda abrupta na dureza corresponderá a uma queda também abrupta, em valores absolutos. Ainda que ambos dependam do tipo de aço, da temperatura de nitretação e da cinética de formação e de crescimento dos nitretos.

Em trabalho recente, Tuckart et al. (2007), avaliaram o fenômeno do aparecimento de trincas em aço inoxidável martensítico AISI 420 nitretado, após algum tempo de envelhecimento ou incubação, sem qualquer perturbação ou tensão aplicada externamente. Este aço inoxidável martensítico também é utilizado para a fabricação de anéis de pistão nitretados, principalmente na terceira canaleta, nos anéis de óleo.

O trabalho foi conduzido com dois grupos de corpos de prova, temperados juntos e nas mesmas condições, onde cada grupo foi revenido em temperatura diferente, sendo um revenido a 400° C e o segundo grupo a 670° C, em seguida sendo ambos nitretados a plasma (nitretação iônica) a 400° C por 20 horas. Os dois grupos nitretados foram avaliados metalurgicamente, em comparação com peças destes que não foram nitretadas, em três intervalos de tempo: a) após a nitretação; b) após 6 meses; c) após 24 meses. Nos dois grupos não foram detectadas trincas logo após a nitretação. Na avaliação após 6 meses as trincas foram encontradas apenas no grupo que foi revenido a 400° C. Na avaliação seguinte, com 24 meses, os dois grupos apresentaram grande quantidade de trincas, todas paralelas à superfície, dentro da camada nitretada. As provas em branco, de peças não nitretadas, não apresentaram trincas. A Figura 2.19 mostra um exemplo de trinca, dentro da camada nitretada, em imagem de elétrons retro-espalhados de microscópio eletrônico de varredura, do referido trabalho. Conforme os autores, as trincas podem ser causadas por tensões residuais localizadas e a presença dos precipitados, nitretos, carbeto e carbo-nitretos, que podem ter micro-tensões de

tração nas suas vizinhanças. Isto pode ser associado à fraca união nas interfaces partículas/matriz, e podem levar à fratura localizada, gerando trinca, em função das tensões residuais. Também sugerem que diminuir as tensões residuais, ou ainda tratar termicamente as peças após a nitretação, pode evitar a geração de trincas.

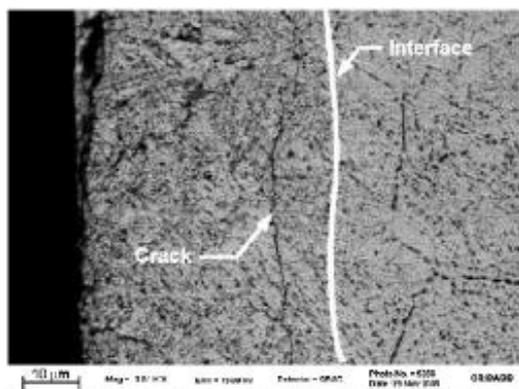


Figura 2.19: Trinca observada após 24 meses, na camada nitretada. Fonte Tuckart et al. (2007).

Como já visto anteriormente na patente GB 2261679, e na Figura 2.12, de uma empresa japonesa fabricante de anéis de pistão, esta afirma que o método produz os anéis com maior resistência à trincas da camada nitretada. O foco deste desenvolvimento foi efetuar a nitretação em dois estágios, contíguos, inicialmente em temperatura mais alta, para atingir mais facilmente as profundidades de espessura de camada requeridas, seguida no segundo estágio, de nitretação em temperatura menor. O conceito utilizado teve o intuito de evitar a queda de dureza observada próximo à superfície, perto da camada branca remanescente, na medida que o tempo de nitretação e a camada de difusão crescem, pela migração por difusão dos átomos de nitrogênio. Esta queda de dureza nesta zona pode levar a diminuição das tensões compressivas localizadas, criando uma região mais pobre em nitretos entre a camada branca e a frente de difusão seguinte, a qual poderia favorecer a nucleação de trincas. Com a segunda fase de nitretação em temperatura mais baixa, a velocidade de difusão dos átomos de nitrogênio diminui, preenchendo as regiões mais próximas à superfície com aqueles adsorvidos da atmosfera de tratamento. Outro fator importante é que com temperaturas menores, mais ainda ou nitretação em tempos mais curtos, são formados precipitados mais finos, de menores tamanhos, que em geral distorcem menos a matriz. Os nitretos formados em nitretação de ciclo muito longo e com temperaturas mais altas, tendem a crescer ou a se coalescerem, formando partículas relativamente grandes, gerando maior descontinuidade com a matriz do aço, e nas suas vizinhanças criando maior tensão de tração com esta, podendo

nuclear uma trinca em sua interface, como também nas interfaces dos carbeto e carbonitretos co-existent na matriz, a qual também está rica em átomos de nitrogênio intersticiais.

O aço, do estudo em questão, é muito rico em carbonetos, que são partículas duras oriundas da composição química e da solidificação do metal, que aumentam sua resistência ao desgaste, mas já de saída, criam descontinuidades na matriz que podem ter tamanhos de até 20 micra de diâmetro. Conforme Limodin apud Umezawa (2005), a nucleação de trincas internas pode estar associada a uma heterogeneidade micro-estrutural, a uma inclusão não metálica, a uma porosidade, a partículas de segunda fase que são carbonetos, nitretos, etc, ou com um contorno de grão, que provoque uma concentração de tensões. A Figura 2.20 apresenta um carbeto fraturado, no aço AISI 440 B nitretado, e com a respectiva trinca propagada nas duas direções.

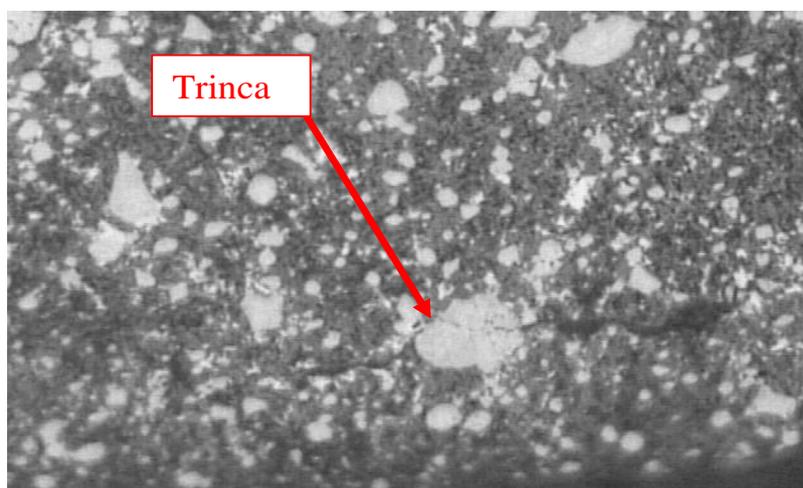


Fig. 2.20: Foto-micrografia de trinca associada a carbeto fraturado. Ataque nital a 2%. 1000 X. Fonte: Hitachi Metals Ltd (2004).

A forma, tamanho e capacidade de se deformar plasticamente das inclusões ou das partículas de segunda fase afetam a concentração de tensões. Estas partículas, carbeto, podem nuclear as trincas, e estas podem crescer e se propagar, quando estas superam o chamado tamanho crítico, tamanho este ligado ao estado de tensões internas oriundas da nitretação, como também da capacidade desta zona endurecida pela difusão do nitrogênio de absorver energia na frente de propagação das trincas nucleadas (Metals Handbook Vol.19, 10 ed.). Nos aços AISI 440 B, com o trabalho mecânico de transformar o lingote do aço em fios e fitas, por meio de laminações e trefilações, muitas destas partículas duras, carbeto ou carbonetos gerados na solidificação do metal, que são chamados de carbeto primários, os quais podem vir a fraturar, e com isto já configurar um potencial núcleo de trinca para a fase

de nitretação na fabricação do anel de pistão, que se tiver condições desfavoráveis de tensões internas e baixa tenacidade, poderá a vir a se propagar.

Capítulo 3 – Delineamento de Experimentos

3.1 Experimentação eficiente

Conduzir corretamente um processo experimental é algo que engenheiros, gerentes, administradores, assim como técnicos das mais diferentes áreas, geralmente pensam que sabem fazer, mas na grande maioria, verdadeiramente não sabem. Dentro de uma empresa a relação de causa e efeito também não é muito diferente. Geralmente busca-se sempre uma única ou poucas causas empíricas para qualquer erro ou problema que possa existir, com a tentativa simplista de resolver os problemas. De um modo geral, estas ações mais simplistas podem até minimizar ou eliminar o problema naquele momento, mas quando as reais causas e fatores interagem noutra combinação aleatória, os mesmos problemas voltam a tona cedo ou tarde.

Montgomery (2001) diz que se pode definir experimento como um teste, ou uma serie de testes, nos quais mudanças propositais são feitas nas variáveis de entrada de um processo ou sistema, de modo que possamos observar e identificar as razões pelas quais mudanças podem ser observadas nas respostas.

De acordo com Jacquez (1998), no senso geral, os delineamentos de experimentos envolvem todos os estágios de escolhas, nas quais os experimentos são usados para testar hipóteses. Dos quais incluem os objetos de experimentos, operações a serem conduzidas, medições a serem feitas, assim como na escolha dos instrumentos de medição, todos estes dependentes do nível de conhecimento existente e da tecnologia disponível.

O Projeto de Experimentos (*Design of Experiments - DOE*) é uma técnica relativamente antiga, desenvolvida a partir da década de 1920 por importantes pesquisadores na área de estatística como Fisher e posteriormente por Box, Hunter e Taguchi, entre outros (MONTGOMERY, 1991). Desenvolvendo pesquisa no *Rothamsted Agricultural Experiment Station*, em Londres, Sir Ronald A. Fisher, foi o inovador no uso dos métodos estatísticos e da análise de dados, desenvolvendo o primeiro uso da análise de variância (*ANOVA*), assim como os primeiros métodos de estatística para *DOE*. Em 1933, Fisher levou seu trabalho para a Universidade de Londres, onde o *DOE* foi aplicado na agricultura e na ciência biológica, tendo alcançado enorme sucesso. A primeira aplicação prática do *DOE* data de 1930, na *British Textile*. Depois da Segunda Guerra mundial, o *DOE* foi introduzido na indústria química e nos processos industriais de empresas, nos Estados Unidos e Europa. O interesse crescente pelo *DOE* ocorreu também no Brasil e no resto do mundo. Atualmente as organizações aumentam em muito a qualidade dos produtos e serviços com essa ferramenta.

Com o advento dos modernos programas computacionais voltados para a área, como o Minitab, Statistica, SPSS, SAS, tal técnica tornou-se acessível para o público em geral, não tão especializado, que tem utilizado-a nas mais diferentes áreas. Tais programas, realizando automaticamente os diversos cálculos estatísticos e facilitando a interpretação dos resultados, possibilitam que as aplicações sejam interpretadas com rapidez e que os resultados, antes dependentes daquele especialista em estatística, venham à tona sem grandes problemas. E dessa forma, problemas realmente complexos para a indústria são resolvidos de uma forma relativamente simples usando a metodologia de Projeto e Análise de Experimentos.

Além dos programas computacionais, um outro fator sem precedentes tem despertado o interesse pelo *DOE* nas mais diferentes organizações. Trata-se da Metodologia 6 Sigma, desenvolvida pela empresa Motorola em 1980 e adotada no mundo inteiro pela General Electric. Tal metodologia utiliza um algoritmo de resolução de problemas comumente denominado de *DMAIC* (existem também outras variações), tendo as iniciais de *Definition, Measure, Analysis, Improvement e Control*, que consolida o *DOE* como a mais importante ferramenta da fase de Melhoria (*Improvement*). Em tal fase do *DMAIC*, o *DOE* é utilizado basicamente de duas formas:

1- Como Projetos Exploratórios:

- a. Para determinar, dentro de um grande número de variáveis (*X*) que podem influenciar uma ou mais respostas (*Y*), aquelas variáveis realmente significativas que deveriam ser levadas adiante em um estudo mais complexo. Tais variáveis são comumente denominadas na Metodologia 6 Sigma de “*os poucos Xs vitais*”.

2- Como Projetos Fatoriais:

- a. Para determinar a função de transferência entre os poucos *Xs vitais* e a resposta *Y*. A equação $Y=f(X)$, nessa fase modelada, pode assumir uma gama de oportunidades e representar um processo múltiplo, multivariado, interativo, correlacionado, etc.
- b. Para definir os valores ótimos das variáveis independentes. Ou seja, definir os melhores níveis dos diversos *Xs vitais*.
- c. Para confirmar o planejamento experimental. Tendo-se o modelo de todo o processo, experimentos confirmatórios podem garantir se a equação gerada é realmente coerente com a proposição física.

Em geral, experimentos são utilizados para estudar e conhecer o desempenho de processos e sistemas, que podem ser representados conforme na Figura 3.1. Podemos visualizar um processo como a combinação de máquinas, pessoas, métodos e outros recursos que transformam entradas (como materiais e informações) em saídas, que tem uma ou mais respostas observáveis. Inúmeras ferramentas de Qualidade podem ser aqui utilizadas com o *DOE*. O *SIPOC*, por exemplo, iniciais das palavras em inglês de *Source*, *Input*, *Process*, *Output* e *Client*, que consiste em uma matriz, que identifica as entradas, os fatores controláveis, incontroláveis e as respostas que estão presentes em tal processo.

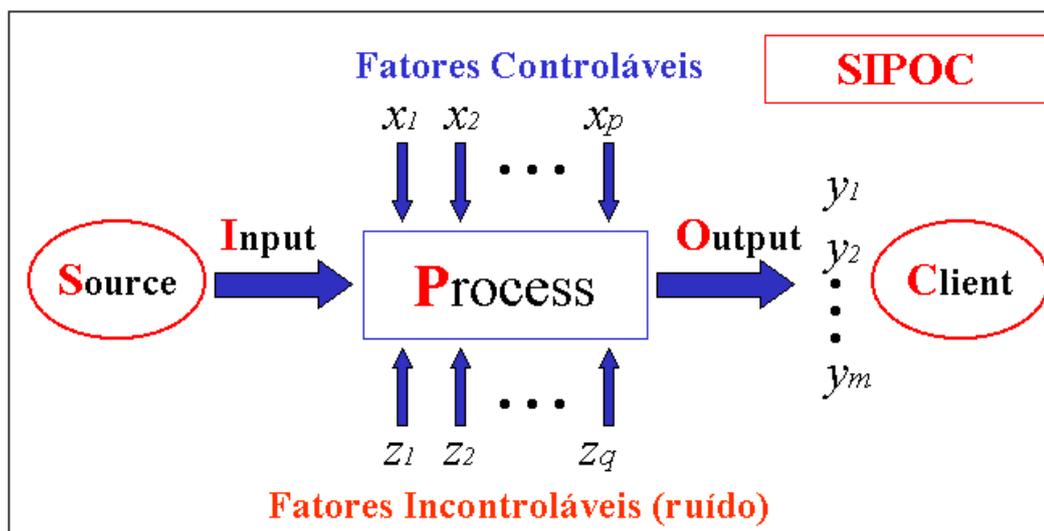


Figura 3.1: Modelo geral de um processo ou sistema. Fonte: Montgomery (1991).

Conforme Balestrassi (2007), pensar de maneira sistemática e organizada sobre um problema é a principal maneira de se obter sucesso na sua resolução. Desse modo, ao se utilizar um processo de experimentação na investigação de um problema, deve-se observar uma seqüência estruturada de ações, as quais conduzam a uma resposta precisa, eficiente e confiável. A qualidade das respostas e, principalmente, a eficiência de sua análise, dependem essencialmente dos cuidados prévios que o pesquisador deve tomar ao desenvolver a experimentação. Como o processo de experimentação pode consumir uma quantidade considerável de recursos e de tempo, todo o investimento empregado no seu planejamento colabora para o seu sucesso. Dentro deste planejamento, é recomendável se observar os seguintes itens, assim como a terminologia:

Definição do projeto: definir com clareza e objetividade aquilo que se deseja estudar. É vital para uma experimentação eficiente, ter-se sempre em mente qual é o motivo de se realizar a experimentação. A identificação das respostas, ou seja, as determinações dos objetivos almejados com a condução do experimento, norteiam o planejamento do processo e evitam que o pesquisador se desvie de seu objetivo.

Estabelecimento da situação atual em que se encontra o objeto de estudo: todo processo de experimentação parte da premissa de que a situação atual de um fenômeno não é a mais adequada ou a mais eficiente, ou mesmo, que ainda não é totalmente conhecida ou corretamente definida. É preciso definir onde se inicia o estudo. Quando, na fase de análise de dados do experimento, se determinar o comportamento atual do objeto de estudo, para estabelecer a referência inicial, uma comparação poderá ser, então, facilmente conduzida.

Variáveis de resposta: são as variáveis dependentes que sofrem efeitos, quando estímulos ou mudanças são introduzidos propositalmente nos fatores que regulam ou ajustam os processos ou sistemas. Podem existir uma ou mais variáveis resposta (Y) nos sistemas ou processos de estudo.

Definir a característica da resposta (Qualitativa ou Quantitativa): Como a análise do experimento é feita utilizando-se técnicas estatísticas, é necessário que a resposta deste seja uma variável numérica. No caso de respostas qualitativas, tais como *SIM* ou *NÃO*, ou o grau satisfação de clientes (cliente muito satisfeito, cliente pouco satisfeito), devemos utilizar escalas auxiliares, que relacionem uma qualidade a um valor numérico.

Experimento: é um teste desenvolvido, sob condições definidas, para determinar um efeito desconhecido, para ilustrar ou verificar uma lei conhecida, ou para estabelecer uma hipótese.

Seleção do Design Experimental: Selecionar um projeto experimental condizente com o objetivo planejado. O número de experimentos necessários e a forma como os fatores e níveis devem ser combinados estão intrinsecamente ligados ao objetivo do *design* (pesquisa exploratória, redução de fatores, identificação de fatores principais, otimização de processos, etc).

Fator: é qualquer variável independente que faz parte de um experimento.

Fatores de controle: são os fatores nos quais se introduzem estímulos nos experimentos. Também podem ser conhecidos como fatores de estudo, onde o objetivo principal é de introduzir estímulos ou variação proposital de modo a avaliar efeitos nas variáveis de resposta. Estes podem ser qualitativos (tipo de máquina, liga-desliga, matéria prima diferente, etc.), assim como quantitativos (temperatura, força, velocidade, etc...).

Fatores de ruído: são fatores, conhecidos ou não, que influenciam nas variáveis de resposta, os quais dentro do possível devem ser minimizados ou evitados, de modo a introduzir a menor variabilidade ou *confundimento* nas variáveis de resposta.

Níveis dos fatores: são os valores que um fator pode assumir. Por exemplo, o fator PRESSÃO, num determinado experimento, pode ter dois níveis: 25 e 35 PSI. Os níveis são

utilizados para se testar a significância do fator, ou seja, sua interferência sobre resposta. Assim, quando um fator é significativo, a mudança de nível que ele sofre implica em uma alteração na resposta medida.

Escolha dos níveis: Escolher em que níveis os fatores devem ser posicionados, de maneira que o contraste que eles proporcionem possa ser utilizado na obtenção das conclusões. O conhecimento dos parâmetros do processo ou do fenômeno estudado é vital para se determinar níveis eficientes. A escolha de níveis para os fatores pode ser auxiliada pela análise de dados históricos disponíveis, empregando-se técnicas estatísticas como a Análise de Variância (*ANOVA*) ou a Análise de Regressão. Desse modo, conhecendo-se o comportamento dos fatores torna-se mais fácil a escolha de níveis adequados para os mesmos.

Matriz de experimentos: constitui o plano formal para conduzir os experimentos. Esta matriz é composta pelos fatores de controle, os níveis dos fatores de controle e tratamentos do experimento.

Tratamentos: é um conjunto de condições que pode ser aplicado para um determinado nível das variáveis envolvidas ou fatores, na expectativa de que a resposta inicial sofra uma alteração. Esse conjunto de mudanças num experimento costuma ser chamado de *Tratamento*. Para se descobrir se dois ou mais tratamentos (conjunto de níveis dos diferentes Fatores) são estatística e significativamente diferentes, faz-se necessário quantificar as variações ocorridas na variável de resposta, quando os referidos tratamentos são aplicados. Essa variável de resposta é, expressamente, uma variável aleatória.

Efeito principal: é a diferença média observada na variável de resposta quando se muda o nível do fator de controle investigado.

Interação: Assume-se que há interação entre fatores quando o efeito que um deles tem sobre a variável de resposta é dependente do nível no qual se encontra o outro.

Aleatorização (*Randomization*): é a determinação de uma seqüência de realização dos experimentos, baseada em mecanismos randômicos, tais como sorteios ou tabelas de números aleatórios.

Erro Experimental: é a variação observada em experimentos realizados sob condições idênticas de teste. Esta quantidade de variação não pode ser atribuída às variáveis incluídas no experimento. Quando um experimento é repetido sob as mesmas condições, os resultados observados nunca são exatamente idênticos. A flutuação que ocorre de uma repetição ou réplica para outra é o que se denomina de ruído, variação experimental ou, simplesmente, erro experimental. Dentro do contexto estatístico, o termo ERRO é usado tecnicamente para expressar uma variação inevitável, não associada necessariamente a uma

CAUSA. Entre as fontes de erro experimental, pode-se citar, por exemplo, a temperatura ambiente, a habilidade pessoal do pesquisador, a idade e a pureza dos reagentes empregados em um experimento, dentre outros. Deve-se considerar ainda, que parte dessa variação pode ser atribuída a um erro de medição.

Repetição: são as múltiplas medidas ou testes, utilizadas em uma única unidade experimental (mesmo lote, mesma linha de produção, mesmo protótipo).

Réplica: é a execução múltipla do todo ou de parte do processo experimental com o mesmo conjunto de fatores em diferentes unidades experimentais.

Erros Sistemáticos ou Cumulativos: são aqueles que têm ou que tendem a ter a mesma magnitude e o mesmo sinal algébrico para um dado conjunto de condições e seguem alguns princípios matemáticos ou físicos. São constantemente próprios do mau ajuste do instrumento ou de alguma tendência do observador. São cumulativos porque tem os mesmos sinais. Se as condições são especificadas, tais erros podem ser avaliados e corrigidos.

Erros Aleatórios (Acidentais): são inevitáveis erros humanos de observação que ocorrem quando são feitas medições repetidas. Esses erros variam em magnitude, podendo ser (+) ou (-), tendendo a se compensarem. O erro aleatório é igual ao erro absoluto menos o erro sistemático (GUM, 1993, Anexo B, item B.2.21).

Erro (absoluto): é “a diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro”. É independente do valor medido e não indica por si mesmo a precisão de uma medição. Por exemplo, um erro de 2 V em uma diferença de potencial de 440 V, representa um erro absoluto de V (V). Se a voltagem fosse de 100 V, o erro continuaria sendo de 2 (V).

Blocos (Blocagem): é uma técnica do planejamento de experimental utilizada para aumentar a precisão das respostas na comparação entre fatores de interesse. A blocagem é muitas vezes utilizada para reduzir ou eliminar a variabilidade gerada por ruídos ou fatores perturbadores (MONTGOMERY, 2001). Os blocos são geralmente grupos de tratamentos relativamente mais homogêneos ou balanceados, para buscar isolar fatores ou níveis de determinados fatores que podem introduzir ruídos nas variáveis de resposta.

Medição: é uma comparação de uma quantidade desconhecida com um padrão pré-definido, feito através de um instrumento de medição. Portanto, um valor medido é apenas uma aproximação de um valor real, e não exatamente o valor em si mesmo. Desde que o valor exato não pode ser medido, uma medição contém, por definição um erro inerente.

3.2 Estratégias de experimentação

Uma vez que o problema, o processo ou processos envolvidos, assim como os fatores importantes para o modelo, foram identificados, podendo-se utilizar o conceito do modelo da Figura 3.1, será necessário avaliar quais possíveis níveis dos fatores poderiam ser testados, daí então, deparamo-nos com a questão de realização desses experimentos. Como todos os fatores podem ser alterados, quais seriam as melhores formas de combiná-los? Em suma, essa é uma das fases mais importantes da experimentação. Várias alternativas são possíveis. Iniciaremos pelos métodos tradicionais e evoluiremos até apresentarmos a moderna estratégia disponibilizada pelo *DOE (Design of Experiments)*.

A primeira e mais tradicional delas, é a Estratégia de “Um Fator por Vez” (*OFAT – One-factor-at-a-Time*). Como sugerido, há muito tempo os pesquisadores, engenheiros e técnicos vêm desenvolvendo experimentos dessa maneira. Como o próprio nome indica, esse procedimento busca variar um único fator em cada ensaio. Podemos ver no exemplo na tabela 3.1 a seguir. Na tabela de fatores, o sinal (-) indica o emprego do nível mais baixo de cada um, enquanto que o sinal (+) indica o nível mais alto. Por exemplo, suponha que um reator faz uma mistura na temperatura de 45 °C, sendo nos testes então elevada para 70 °C. Os dois níveis de temperatura serão indicados na forma (-) para 45 °C e na forma (+) para 70 °C, respectivamente.

Tabela 3.1: Exemplo de matriz de experimentos “Um Fator por Vez”.

Experimentos	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	Resultado
1. Padrão base	-	-	-	-	-	-	-	2,1
2. X1	+	-	-	-	-	-	-	2,5
3. X2	-	+	-	-	-	-	-	1,9
4. X3	-	-	+	-	-	-	-	1,9
5. X4	-	-	-	+	-	-	-	2,2
6. X5	-	-	-	-	+	-	-	2,3
7. X6	-	-	-	-	-	+	-	2,5
8. X7	-	-	-	-	-	-	+	2,3

A segunda estratégia muito utilizada é chamada de “Estratégia do Vencedor Continua” (*Stick-A-Winner Strategy*). Nesse tipo de arranjo, os fatores são também alterados à razão de um por vez, só que seguindo um determinado procedimento. Se um fator é alterado do seu nível (-) para seu nível (+) e a resposta do experimento sofrer um incremento favorável (aumento) em relação à configuração dos experimentos anteriores, o nível (+) do fator é mantido para o experimento seguinte. Caso a resposta não se altere ou diminua, o fator retorna para seu nível (-). Este procedimento é repetido para todos os fatores e para todos os ensaios. Observe na tabela 3.2. Note que o experimento (4), quando testamos o fator X3 no nível (+),

este é comparado com o experimento (2), que teve o maior resultado até então, para que no experimento (5) o fator X3 volte para o nível (-) e o fator seguinte X4 seja testado no nível (+).

Tabela 3.2: Exemplo de matriz de experimentos Estratégia do “Vencedor Continua”.

Experimentos	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	Resultado
1. Padrão base	-	-	-	-	-	-	-	2,1
2. X1	+	-	-	-	-	-	-	2,6
3. X2	+	+	-	-	-	-	-	2,4
4. X3	+	-	+	-	-	-	-	2,5
5. X4	+	-	-	+	-	-	-	2,8
6. X5	+	-	-	+	+	-	-	2,9
7. X6	+	-	-	+	+	+	-	2,7
8. X7	+	-	-	+	+	-	+	3,2

A desvantagem dessas estratégias é que não há garantia de que seja encontrada uma solução otimizada para o modelo. A solução dependerá do fator que for alterado primeiramente. Conforme Balestrassi (2007), observando-se essas duas estratégias, pode-se concluir que:

- Tais estratégias são convencionais (denominadas de multi-fatoriais) e envolvem a variação de apenas um fator por vez;
- Tais estratégias são ineficientes em determinar quais fatores agregam mais informação e afetam em maior grau a resposta.
- Tenha cuidado ao conduzir os experimentos. Preste atenção ao sistema de medição. Planeje como manter os fatores fora do estudo constantes.
- Interação é algo negligenciado nesse tipo de análise.

3.2.1 – A transição para o *DOE*

Considerando um experimento que se baseie em 3 (três) fatores a serem testados em 2 (dois) níveis, como, por exemplo, os fatores da *Tabela 3.3*. O número máximo de experimentos que se pode realizar com esse conjunto de três (03) fatores em dois (02) níveis é igual a 2^3 (8) experimentos.

Tabela 3.3: Exemplo de três fatores com dois níveis para um experimento.

FATORES	NÍVEIS DOS FATORES	
	BAIXO (-)	ALTO (+)
A (Tempo) – em horas	2,0	3
B (Vazão) – em l/min	60	80
C (Temperatura) – em °C	200	250

Se a estratégia inicial utilizada for a de um fator por vez, teríamos a situação da *Tabela 3.4*, e como visto, o número possível de combinações de 3 fatores em dois níveis é de 8

experimentos, ainda restam mais quatro (04) possibilidades não experimentadas, que seriam negligenciadas e poderiam conter uma condição mais otimizada ao modelo.

Tabela 3.4: Exemplo para teste “Um fator por vez” do experimento da tabela 3.3.

EXPERIÊNCIA	FATOR A		FATOR B		FATOR C	
1	-	2,0 h	-	60 l/min	-	200 °C
2	+	3,0 h	-	60 l/min	-	200 °C
3	-	2,0 h	+	80 l/min	-	200 °C
4	-	2,0h	-	60 l/min	+	250 °C

Se forem combinados os quatro tratamentos da Tabela 3.4 com os quatro tratamentos faltantes, temos o que se denomina *Ordem Padrão* como podemos ver na Tabela 3.5. Esta é a ordem padrão, usada pelo *DOE (Design of Experiments)*. Note que os experimentos estão balanceados, ou seja, os dois níveis dos três fatores se repetem com igual número de vezes, o que torna o experimento homogêneo. A esse procedimento dá-se o nome de *Planejamento Fatorial em Dois Níveis*.

Tabela 3.5: Matriz de experimentos fatorial em dois níveis para o exemplo da Tabela 3.3.

EXPERIÊNCIA	FATOR A		FATOR B		FATOR C	
1	-	2,0 h	-	60 l/min	-	200 °C
2	+	3,0 h	-	60 l/min	-	200 °C
3	-	2,0 h	+	80 l/min	-	200 °C
4	+	3,0 h	+	80 l/min	-	200 °C
5	-	2,0 h	-	60 l/min	+	250 °C
6	+	3,0 h	-	60 l/min	+	250 °C
7	-	2,0 h	+	80 l/min	+	250 °C
8	+	3,0 h	+	80 l/min	+	250 °C

O *Planejamento Fatorial em Dois Níveis*, que pode ser representado pela fórmula $N = 2^k$, onde N é o número de experimentos em dois níveis de k fatores. A seguir na Figura 3.2, vemos como se pode representar graficamente um experimento através do que se denomina *Espaço Experimental*.

O Cubo auxilia na visualização do espaço experimental coberto por 3 fatores. Cada vértice do cubo representa um conjunto de condições experimentais, ou tratamento. $N = 2^3 = (\text{Dois Níveis})^{(3 \text{ Fatores})} = 8$ experimentos.

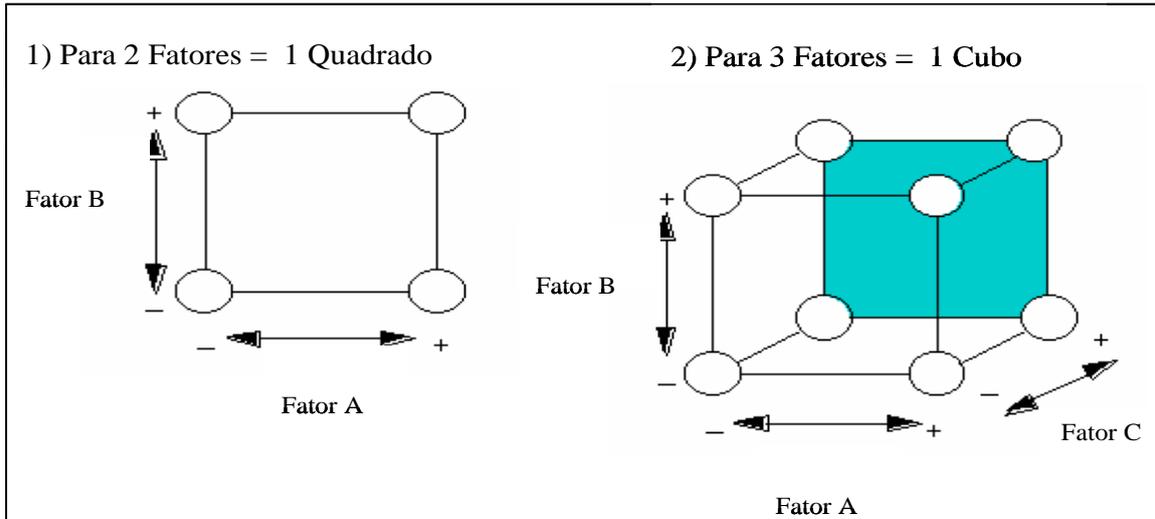


Figura 3.2: Exemplo de representação gráfica do espaço experimental.

A estratégia de um fator por vez (*OFAT: One-at-a-time*) percorre apenas uma fração do espaço experimental. Com mais de três dimensões (fatores), essas frações tornam-se cada vez menores, o que denota que essa estratégia não é boa, uma vez que perde muitas possibilidades de combinações entre os fatores. A variação de um fator por vez (pensamento convencional) aborda apenas parte do espaço experimental. Conforme Paiva (2007), esta estratégia deve ser evitada, bem como a estratégia *Stick-A-Winner*. Ambas não contemplam, inclusive, as possíveis interações entre os fatores. Em alguns experimentos o efeito de uma interação pode ser superior aos efeitos dos fatores principais.

3.3 O modelo fatorial de experimentação com 2^K

Os arranjos fatoriais completos (*Full Factorial Designs*), com 2 níveis, podem ser gerados para qualquer quantidade de fatores. De maneira geral, a resposta Y de um experimento é função exclusiva das variáveis X_1 , X_2 , até X_n , o que pode ser extrapolado para uma função genérica do tipo da equação (Eq.5), abaixo.

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (\text{Eq.5})$$

Contudo, como cada um dos fatores afeta a resposta do experimento, assim também as combinações entre os fatores, comumente denominadas *Interações*, podem afetar a resposta, e devem integrar o modelo geral. Podemos, por exemplo, escrever um modelo geral para um conjunto de três fatores, A, B e C, onde temos que:

$$\begin{array}{ll}
 Y = \text{Constante} & [\text{Média}] \\
 + k_1A + k_2B + k_3C & [\text{Fatores principais}] \\
 + k_4 AB + k_5 AC + k_6 BC & [\text{Interações ordem 2}] \\
 + k_7 ABC & [\text{Interações ordem 3}] \quad (\text{Eq.6})
 \end{array}$$

Um dos métodos mais utilizados para determinar os coeficientes da equação (Eq.6) é a análise de variância (*ANOVA*), que também poderá ser usada para avaliar se os efeitos observados são significativos nas respostas. Quando um determinado conjunto de condições é aplicado a um objeto de estudo experimental, determina-se uma resposta inicial do ensaio. Quando esse conjunto é alterado para outro nível das variáveis envolvidas, espera-se que a resposta inicial sofra uma alteração. Esse conjunto de mudanças no experimento costuma ser chamado de *Tratamento*. As diversas combinações entre os 02 (dois) níveis dos $k=3$ (três) fatores do exemplo anterior, são os tratamentos aplicados ao objeto de estudo.

Para se descobrir se dois ou mais tratamentos (conjunto de níveis dos diferentes Fatores) são estatística e significativamente diferentes, faz-se necessário quantificar as variações ocorridas na variável de resposta quando os referidos tratamentos são aplicados. Essa variável de resposta é, expressamente, uma variável aleatória. Se o planejamento fatorial (ou o tratamento) é *replicado*, os resultados representam as observações do experimento em um dado tratamento, pelo método de *ANOVA*.

3.3.1 Análise de variância *ANOVA* de dois fatores

Conforme Costa Neto (1977), a análise de variância é um método suficientemente poderoso para identificar diferenças entre as médias populacionais devidas a várias causas, ou fatores, atuando simultaneamente sobre os elementos da população. Em um fatorial completo de dois fatores, tanto o tratamento em Coluna (fator A) quanto o tratamento em Linha (fator B) são importantes. Especificamente, existe um **tratamento A**, em dois níveis, conjugado com um **tratamento B**, também em dois níveis. Pode-se dizer que cada combinação linha versus coluna representa um diferente *tratamento* a que cada elemento foi submetido. Para se avaliar a significância do efeito dos níveis do tratamento A, bem como do tratamento B, faz-se necessário testar a hipótese da existência de igualdade entre os níveis dos dois fatores. É importante determinar também, se existe interação entre os dois tratamentos. Esse *teste de Hipótese* pode ser expresso, matematicamente, como:

- **Para os dois Tratamentos:**

a) Hipótese Nula

H₀: A₁ = A₂ = 0 (os efeitos com os tratamentos de A nos níveis +1 e -1 são iguais);

b) Hipótese Alternativa – H₁: A₁ ≠ A₂ (Os tratamentos são diferentes).

- **Para a Interação:**

a) Hipótese Nula

H₀: AB_{ij} = 0 (A Interação não é estatisticamente significativa)

b) Hipótese Alternativa – H₁: AB_{ij} ≠ 0 (A interação é significativa).

O que queremos saber de fato, é se aceitamos ou rejeitamos a hipótese de que todos os tratamentos produzem, em média, o mesmo efeito. Uma vez que a variável aleatória de resposta é função dos tratamentos os quais a variável dependente recebe, um **modelo estatístico linear** desse experimento pode ser definido para descrever o comportamento das observações, que em suma, são função dos fatores empregados no estudo. Para um Planejamento Fatorial de dois (02) fatores A e B, em dois (02) níveis (+1, -1), pode-se escrever a seguinte equação (Eq.7), como modelo estatístico do experimento.

$$Y_{ijk} = \mu + A_i + B_j + (AB)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (\text{Eq.7})$$

Onde: i = é o número de níveis do fator A - ($i = 1, 2, 3, \dots, a$);

J = é o número de níveis do fator B - ($j = 1, 2, 3, \dots, b$);

k = é o número de replicações de cada combinação de fatores ($k = 1, 2, 3, \dots, n$)

O termo Y_{ijk} é a (ijk)-ésima observação obtida no experimento, onde μ é um parâmetro comum a todos os tratamentos, denominado de média geral, A_i é efeito do i -ésimo tratamento do fator A, B_j o efeito do j -ésimo tratamento do fator B, $(AB)_{ij}$, o efeito da ij -ésima interação AB entre os fatores e o termo ε_{ijk} , o componente do erro experimental ou aleatório.

Para expressar genericamente um arranjo geral de dois fatores, A e B, definiremos uma simbologia a ser adotada. Antes, porém, deve ser ressaltado que cada fator A pode possuir a níveis ($\dots, -2, -1, 0, 1, 2 \dots$), que cada fator B, b níveis ($\dots, -2, -1, 0, 1, 2 \dots$), e que ainda, um determinado tratamento pode possuir n replicações (observações). Um arranjo geral para o experimento fatorial com dois fatores, pode ser construído como sugere a Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Arranjo geral para experimento fatorial com dois fatores. Fonte: Montgomery, (2001).

		FATOR B			
		NÍVEL	1	2	...
FATOR A	1	$Y_{111}, y_{112}, \dots, y_{11n}$	$Y_{121}, y_{122}, \dots, y_{12n}$		$Y_1 b_1, y_1 b_2, \dots, y_1 b_n$
	2	$Y_{211}, y_{212}, \dots, y_{21n}$	$Y_{221}, y_{222}, \dots, y_{22n}$		$Y_2 b_1, y_2 b_2, \dots, y_2 b_n$
	...				
	a	$Y_{a11}, y_{a12}, \dots, y_{a1n}$	$Y_{a21}, y_{a22}, \dots, y_{a2n}$		$Y_{ab1}, y_{ab2}, \dots, y_{abn}$

Com referência a esses arranjos, podemos ter as seguintes formulações na Tabela 3.7, para os elementos da Tabela 3.6, para podermos estimar a variância do experimento fatorial.

Tabela 3.7: Formulação para análise de variância do modelo fatorial. Fonte: Paiva, (2004).

Soma de cada linha (Y_{SL})	$= \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}$	Média de cada linha (Y_{ML})	$= \frac{1}{bn} \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}$
Soma de cada coluna (Y_{SC})	$= \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n y_{ijk}$	Média de cada coluna (Y_{MC})	$= \frac{1}{an} \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n y_{ijk}$
Soma dentro de cada célula (Y_{SCEL})	$= \sum_{k=1}^n y_{ijk}$	Média dentro de cada célula (Y_{MCEL})	$= \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{ijk}$
Soma Geral (Y_{ST})	$= \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}$	Média Geral (Y_{MT})	$= \frac{1}{abn} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}$

Com estes somatórios descritos na Tabela 3.7, podemos escrever as equações (Eq.8) e (Eq.8A), com a **Soma de Quadrados Total** para o modelo da análise de variância.

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - y_{MT})^2 = \\
 & \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n \left(\underbrace{y_{ML} - y_{MT}} + \underbrace{y_{MC} - y_{MT}} + \underbrace{y_{MCEL} - y_{ML} - y_{MC} - y_{MT}} + \underbrace{y_{ijk} - y_{MT}} \right)^2 = \\
 & = bn \sum_{i=1}^a \underbrace{(y_{ML} - y_{MT})^2} + an \sum_{j=1}^b \underbrace{(y_{MC} - y_{MT})^2} + n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \underbrace{(y_{MCEL} - y_{ML} - y_{MC} + y_{MT})^2} \tag{Eq.8}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - y_{MC})^2 \\
 SS_T = & \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - y_{MT})^2 = \text{Soma de Quadrados Total} \tag{Eq.8A}
 \end{aligned}$$

Dessa maneira, a Soma de Quadrados Total do arranjo, $SS_{T=}$, pode ser dividida em parcelas com as somas de quadrados devido aos tratamentos de linha (fator A) SS_A , aos tratamentos de coluna (fator B) SS_B ; a soma de quadrados devido à interação entre A e B, SS_{AB} e a soma de quadrados devido ao erro experimental SS_E . Simbolicamente, pode-se escrever a equação (Eq.9):

$$SS_{T=} = SS_{A+} + SS_{B+} + SS_{AB+} + SS_E \quad (\text{Eq.9})$$

3.3.2 Tabela de Análise de variância ANOVA de dois fatores

Lembrando que cada fator A pode possuir a níveis (...,-2, -1, 0, 1, 2 ...), que cada fator B, b níveis (...,-2, -1, 0, 1, 2 ...), e ainda, que um determinado tratamento pode possuir n replicações (observações). Também temos que o número de graus de liberdade em uma soma de quadrados é igual ao número de elementos independentes naquela soma, podemos ter na Tabela 3.8 a seguintes definições:

Tabela 3.8: número de graus de liberdade para experimento fatorial com dois fatores.

Nº de Graus de Liberdade Associados a cada Efeito do Tratamento	
Efeito	Graus de Liberdade
Tratamento A	$a-1$
Tratamento B	$b-1$
Interação AB	$(a-1)(b-1)$
Erro	$ab(n-1)$
Total	$abn-1$

Podemos então construir a Tabela 3.9, que representa o processo de Análise de Variância para dois fatores (*Two-Way Anova*). A Média Quadrática é apenas o quociente entre a Soma de Quadrados e o Grau de liberdade associado, respectivamente, a cada fonte de variação. Temos ainda o termo F_0 que representa a estatística de teste para a análise de dois grupos de dados. Para os parâmetros que possuem a razão calculada F_0 , quando estas forem maiores do que a estatística F crítica, são os que têm influência no modelo, para um dado nível de significância α .

Tabela 3.9: Tabela de análise de variância para experimento fatorial com dois fatores.

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fo
Tratamento A	SS_A	$a-1$	$MS_A = \frac{SS_A}{a-1}$	$F_0 = \frac{MS_A}{MS_E}$
Tratamento B	SS_B	$b-1$	$MS_B = \frac{SS_B}{b-1}$	$F_0 = \frac{MS_B}{MS_E}$
Interação AB	SS_{AB}	$(a-1)(b-1)$	$MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{(a-1)(b-1)}$	$F_0 = \frac{MS_{AB}}{MS_E}$
Erro	SS_E	$ab(n-1)$	$MS_A = \frac{SS_E}{ab(n-1)}$	
Total	SS_T	$abn-1$		

As equações das somas de quadrados podem, ainda serem escritas, de maneira simplificada, como vemos nas equações (Eq.10), (Eq.11) e (Eq.12):

$$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{y_{st}^2}{abn} \quad (\text{Eq.10})$$

$$SS_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a y_{si}^2 - \frac{y_{st}^2}{abn} \quad (\text{Eq.11})$$

$$SS_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b y_{sj}^2 - \frac{y_{st}^2}{abn} \quad (\text{Eq.12})$$

Para obter-se uma simplificação da Soma de Quadrados referentes à interação, é aconselhável o seguinte procedimento: primeiro, calcula-se a soma de quadrados entre os totais das células ab , o que podemos denominar “Soma de Quadrados Parcial”, ou SS_P , visto na equação (Eq.13). Dessa maneira, podemos ter a equação (Eq.14) para a interação SS_{AB} e encontrar a parcela de variação devido ao erro, na (Eq.15), como SS_E .

$$SS_P = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{scel}^2 - \frac{y_{st}^2}{abn} \quad (\text{Eq.13})$$

$$SS_{AB} = SS_P - SS_A - SS_B \quad (\text{Eq.14})$$

$$SS_E = SS_T - SS_{AB} - SS_A - SS_B \quad (\text{Eq.15})$$

3.3.3 Interação entre fatores

Por definição, diz-se que existe interação entre fatores se o efeito que um deles possui sobre a resposta do experimento é dependente dos níveis em que se encontram os demais. O efeito que a temperatura ambiente tem sobre a distância de frenagem de um veículo é dependente se há ou não precipitação (Chuva). Por exemplo, um veículo parará a mesma distância, independentemente se a temperatura está acima ou abaixo de Zero, desde que não esteja chovendo. Se, ao contrário, houver precipitação, à temperaturas muito baixas, o veículo parará muito mais distante de onde pararia se não houvesse chuva. Diz-se, então, que existe *interação* entre a temperatura ambiente (X1) e a precipitação (X2) sobre a distância de frenagem (Y) do veículo. De maneira gráfica, interação entre fatores pode ser expressa como na Figura 3.3. De maneira geral, se as linhas não são paralelas, há interação entre as variáveis.

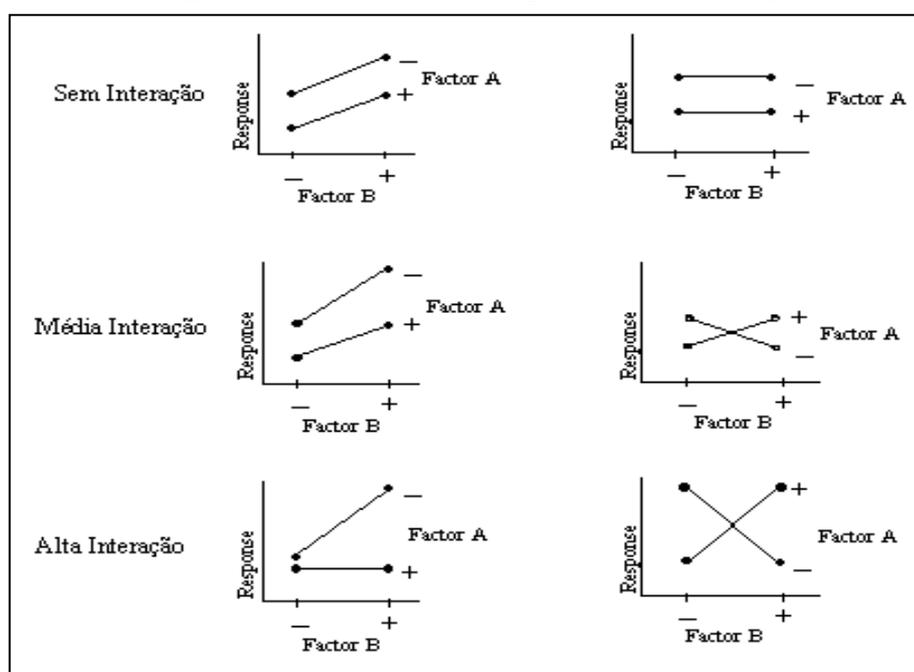


Figura 3.3: Representação gráfica sobre a existência ou não de interação entre fatores. Fonte: Balestrassi, (2007).

3.3.4 Análise gráfica para projeto fatorial e a ANOVA

Ao se proceder à Análise de Variância de um determinado conjunto de tratamentos sobre uma variável dependente, é aconselhável recorrer à análise gráfica dos elementos que originam as variações, bem como seus produtos, os resíduos. A partir desse estudo, muitas conclusões podem ser facilmente tiradas a respeito do comportamento das respostas experimentais e das variáveis envolvidas.

a) Diagrama de Pareto para os Efeitos de um Experimento:

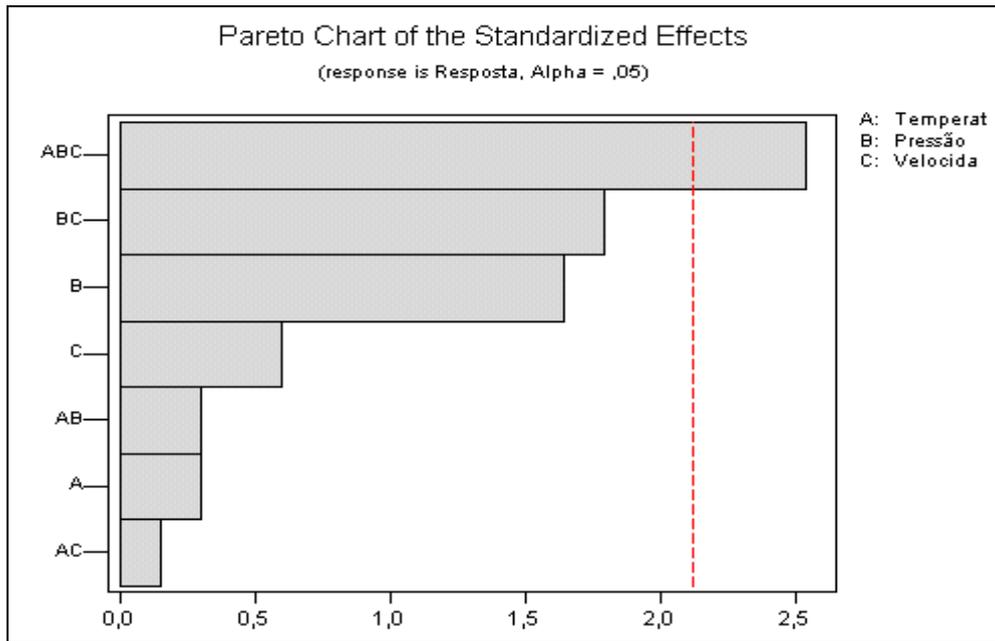


Figura 3.4: Exemplo de gráfico de Pareto para os efeitos de experimento fatorial completo com três fatores e dois níveis. Fonte: Minitab®.

O Diagrama de Pareto é um histograma ordenado de maneira decrescente. Ele expressa graficamente uma priorização. Segundo seu idealizador, todos os fenômenos possuem “poucas causas vitais e muitas triviais”. Dentro da Análise de Variância e do Planejamento Fatorial, ele é usado para demonstrar que efeitos ou interações são importantes para um modelo de otimização. A Reta Vermelha pontilhada que aparece sobre o diagrama denomina-se *Pseudo-Standard Error (PSE)*. Proveniente do *Método de Lenth*, esta reta é calculada com base na mediana dos efeitos da seguinte maneira, conforme equação (Eq.16):

$$PSE = 1,5.Md(\Theta_i) \quad \forall \Theta_i \leq 2,5.Md(\Theta_i) \quad (\text{Eq.16})$$

A fórmula acima representa o seguinte: calcula-se uma primeira mediana de todos os efeitos envolvidos no modelo; uma segunda mediana é, então, calculada só com os efeitos menores que 2,5 vezes a primeira mediana. Esse valor multiplicado por 1,5, fornece o *PSE*.

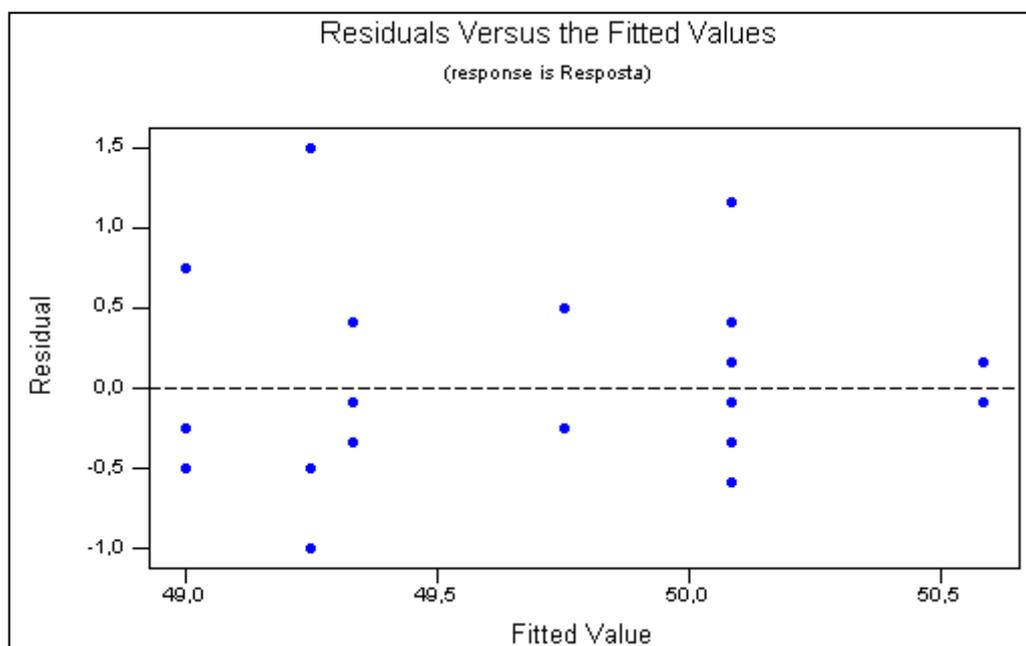
b) Gráfico dos Resíduos x a média de cada Tratamento:

Figura 3.5: Exemplo de gráfico de resíduos. Fonte: Minitab®.

Se um modelo está correto, os resíduos devem estar desestruturados, ou seja, em particular, eles não devem estar correlacionados com qualquer variável incluída na resposta predita, conforme exemplo da Figura 3.5. Um defeito que ocasionalmente ocorre, é o da *variação não constante*, tradicionalmente chamado de *Efeito Funil*. Por vezes, a variância das observações aumenta de maneira proporcional ao incremento da magnitude das observações. Por exemplo, quando a média dos resíduos de um tratamento aumenta, porque as observações aumentaram, os resíduos também aumentam. Isto atribui ao resíduo um percentual constante do tamanho da observação. Em geral, isso ocorre com os instrumentos de medição, onde o ERRO é um percentual da escala de leitura.

Variância não constante também ocorre quando os dados não são normalmente distribuídos, seguindo, portanto, uma distribuição assimétrica. Nesse tipo de distribuição a variância tende a ser função da média.

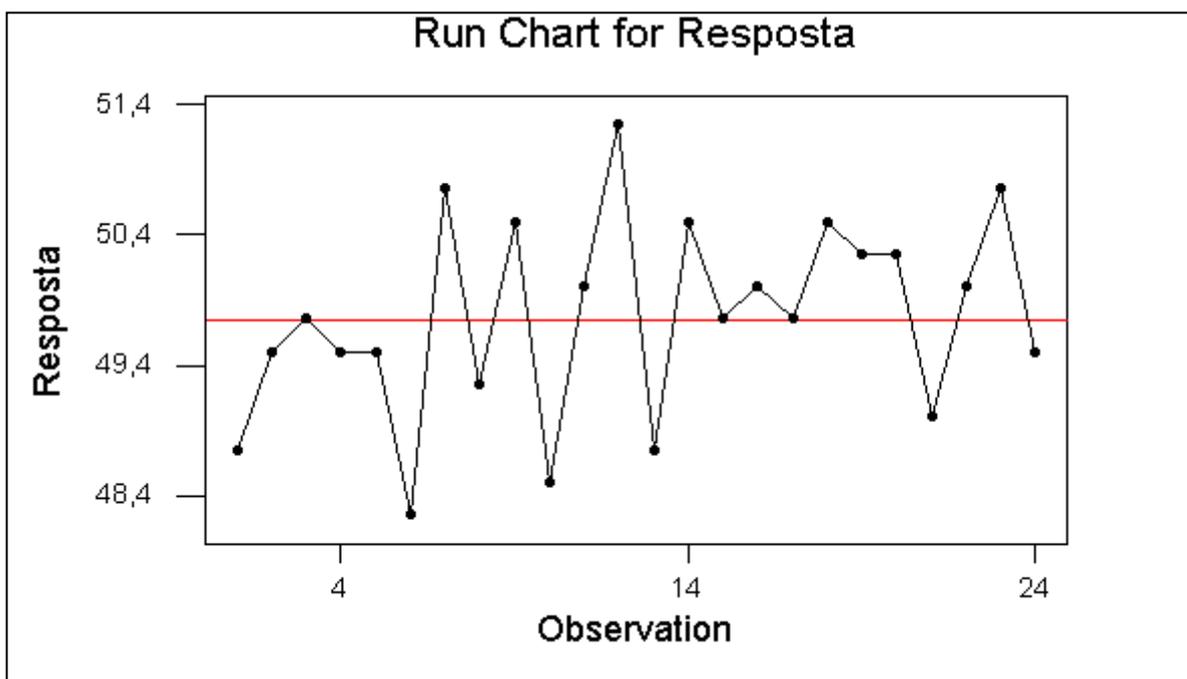
c) Gráfico com os dados Brutos (*Run-chart*):

Figura 3.6: Exemplo de gráfico de dados brutos (*run-chart*). Fonte: Minitab®.

Podemos ver um exemplo genérico na Figura 3.6. O gráfico do tipo *Run-Chart*, que é a representação gráfica das respostas do experimento em sua ordem de realização (que deve ser aleatória), pode, por exemplo, ajudar a encontrar defeitos no conjunto de dados, tais como erros, problemas ou variáveis ocultas (variável oculta é aquela que ainda não foi incluída no modelo, mas que pode afetá-lo significativamente). A análise gráfica dos dados brutos dos experimentos tem se mostrado importante. Um gráfico como esse permite a familiarização do experimentador com os resultados obtidos. Um gráfico *Run-Chart*, por exemplo, permite encontrar tendências que estejam interferindo nos resultados, bem como, reduz as chances de se efetuar conclusões errôneas ou mal interpretadas.

Gráficos dessa natureza, comumente identificam problemas potenciais, tais como:

c1) Tendências na ordem do experimento: é quando a resposta do experimento aumenta de maneira contínua, todo o tempo;

c2) Tendências em Medições: são tendências na ordem em que são feitas as medidas das variáveis. Em relação a esse problema, o gráfico identifica anormalidades associadas ao processo de medição. Um ponto muito extremo (*Outlier*) poderia indicar um erro de medição devido ao avaliador ou ao instrumento de medição. Um estudo do tipo *R&R* deve estar associado ao processo experimental para avaliar o percentual de variação do processo associado a erros dessa natureza.

c3) Possível efeito de Fator: é quando os pontos do gráfico apresentam-se separados em dois níveis distintos. Por exemplo, quando se altera o nível do fator, a resposta cresce; quando se retorna ao nível inicial, ela decresce.

c4) Arranjo Espacial: é quando o local onde o experimento é realizado influencia na magnitude de sua resposta. Um forno com várias prateleiras é um bom exemplo disso. Imagine que um alimento ou um objeto qualquer, colocado mais próximo ou mais distante da fonte de calor do forno, possa responder de maneiras diferentes.

3.3.5 O modelo fatorial de experimentação: 2^k

Projetos Fatoriais são fáceis de conduzir devido à utilização de um padrão bem estabelecido entre os níveis dos fatores. Esses projetos garantem que todos os fatores sejam testados em todos os seus níveis, por igual número de vezes, o que chamamos “Experimentos balanceados”. O Número de Experimentos é facilmente determinado por $N = (2 \text{ níveis})^k \text{ fatores} = 2^k$. Projetos Fatoriais Completos (*Full Factorial Design*) percorrem o espaço experimental inteiro. Entretanto, enquanto o número de fatores cresce linearmente, o número de experimentos cresce exponencialmente. Uma quantidade muito grande de fatores pode tornar um processo de experimentação inviável do ponto de vista econômico. A Tabela 3.10, para os Projetos Fatoriais Completos, mostra a profusão de experimentos necessários quando este é empregado.

Tabela 3.10: Número de Experimentos para experimento fatorial completo com dois fatores.

Número de Fatores	Número de Experimentos
1	2
2	4
3	8
4	16
5	32
6	64
7	128
8	256
9	512
10	1024
.	.
.	.
15	32768
.	.
.	.
20	1048576

As informações geradas, a partir de um fatorial completo em dois níveis, em função do número de fatores envolvidos, podem ser vistas na Tabela 3.11. Tal estratégia irá gerar as

informações de todos os fatores principais e de todas as interações. Observe que um número enorme de interações de alta ordem é gerado quando o número de fatores aumenta. Por exemplo em um experimento com cinco fatores em dois níveis, que será abordado no presente estudo, serão gerados 32 experimentos, teremos 16 interações de alta ordem. Quanto maior o número de efeitos que se deseja investigar, tanto maior deve ser o número de experimentos a serem conduzidos. Quando as interações de alta ordem podem, em geral, podem ser desprezadas, isso implica em uma redução significativa do número de experimentos. De fato, nos processos de fabricação industriais, mesmo com um número relevante de fatores e níveis de regulação envolvidos, os planejamentos de experimentos são realizados para resolver problemas críticos, otimizar produtos e processos e para a definição de tolerâncias que influenciam o desempenho do produto. Neste caso o conhecimento do processo já existente pelos especialistas e envolvidos irá contribuir na fase de planejamento para formular hipóteses e também a selecionar os fatores considerados mais relevantes. Na verdade, como vemos na literatura, a maioria dos sistemas é dominada por interações de baixa ordem e obviamente pelos fatores principais (MONTGOMERY, 1991; BOX e HUNTER, 1957).

Tabela 3.11: Informações geradas a partir de um fatorial completo em dois níveis. Fonte: Balestrassi, (2007).

Número de Fatores	Fatores Principais	Interações de Segunda Ordem	Interações de Ordem Superior
1	1	--	--
2	2	1	--
3	3	3	1
4	4	6	5
5	5	10	16
6	6	15	42
7	7	21	99
8	8	28	219
9	9	36	466
10	10	45	968
.	.	.	.
.	.	.	.
15	15	105	32647
.	.	.	.
.	.	.	.
20	20	190	1048365

3.4 Experimentos fracionários ou planejamento fatorial fracionado

Para a realização de experimentos industriais, em geral, há a necessidade de se explorar mais de um fator de controle ao mesmo tempo, mesmo por razões de limitação de tempo e recursos. A estratégia de experimentos fatoriais fracionados 2^{k-p} é uma abordagem

que se mostra adequada para este tipo de problema. Neste caso a equipe de projeto assume que os efeitos das interações de ordem superior (terceira em diante) podem ser desprezados. Montgomery (2001) afirma que, com esta estratégia, é possível avaliar os efeitos sobre a variável resposta, realizando apenas uma parte do fatorial completo, como por exemplo, com 2^{k-p} onde, se $p = 1$, teremos o que se chama de experimento de meia fração, sem comprometer significativamente as conclusões do estudo. São assim características evidentes na meia fração:

- O *DOE* é balanceado: Cada fator é estudado o mesmo número de vezes em cada nível (mesmo número de – e + para todos os fatores);
- O *DOE* cobre praticamente toda a região de interesse: Os planos dos cubos têm sempre dois pontos para uma fração em dois níveis;
- O *DOE* de meia fração transforma-se em fatorial completo com a eliminação de um dos fatores.

Conforme Paiva (2004) existe um julgamento que deve ser feito ao se optar entre um fatorial completo e uma meia fração, considerando o número de efeitos computados. Será que o número de experimentos no fatorial completo é justificável apenas para acrescentar informações sobre interações de ordem superiores? Como geralmente tais interações têm efeito muito pequeno, é factível preferir a condução de um planejamento experimental de meia fração, ao fatorial completo. Caso tais interações não possam ser negligenciadas e os recursos de experimentação estão disponíveis, a melhor opção será certamente o fatorial completo. A tabela 3.12 mostra para um experimento com 5 fatores, que é utilizado neste estudo, o número de efeitos para caso de fatorial completo e de meia fração.

Tabela 3.12: Número de efeitos para fatorial completo ou meia fração com cinco fatores.

Efeitos	Fatorial Completo	Meia Fração
Média	1	1
Fatores Principais	5	5
Interações 2a ordem	10	10
Interações 3a ordem	10	---
Interações 4a ordem	5	---
Interações 5a ordem	1	---
Total	32	16

3.4.1 Construindo uma Meia-Fração

A construção de uma meia fração pode ser facilmente visualizada no exemplo da Figura 3.7, para os 4 fatores A B C e D. A regra básica consiste, primeiramente, em se gerar um fatorial completo, conforme mostra a região com hachura, para três dos quatro fatores (denominados de **base geradora** do projeto). Isso resulta na metade dos experimentos para 4 fatores. Em seguida, o quarto fator é obtido (nesse caso o fator D), multiplicando-se simplesmente os sinais de A, B e C. Dessa forma, o fator D estará associado à interação de terceira ordem entre os fatores A, B e C.

A	B	C	D=ABC
-	-	-	-
+	-	-	+
-	+	-	+
+	+	-	-
-	-	+	+
+	-	+	-
-	+	+	-
+	+	+	+

Número de experimentos= $2^{4-1}=8$

Figura 3.7: Exemplo para construir meia-fração de fatorial com 4 fatores.

Como regra geral para a construção de qualquer meia fração para k fatores, os seguintes passos são adotados:

- Defina a base geradora: Um fatorial completo para os primeiros k-1 fatores. Isso consiste nos 2^{k-1} experimentos da meia fração
- Defina o k-ésimo fator, como sendo a interação dos k-1 fatores da base geradora;
- Complete a matriz de contrastes: A interação é encontrada simplesmente atribuindo ao k-ésimo fator, a multiplicação dos níveis dos fatores da base geradora.

3.4.2 Resolução de um Projeto Experimental

Ao se optar por um projeto fatorial fracionário, em detrimento de um fatorial completo, o “custo” que se paga é que interações serão *confundidas* com os fatores principais e também com outras interações. A resolução de um projeto define a quantidade de *confundimento* existente nos experimentos. Quanto maior a resolução, menor o *confundimento* presente. A notação que se usa para definir a resolução de um projeto fatorial é

um algarismo romano. Tais algarismos visam traduzir o *confundimento* esperado dos efeitos principais e interações. As principais resoluções podem ser assim descritas:

- Projetos de Resolução III – Tem os efeitos principais confundidos com as interações de segunda ordem ou superiores;
- Projetos de Resolução IV – Tem os efeitos principais confundidos com as interações de terceira ordem ou superior e as interações de segunda ordem confundidas entre si; Os efeitos principais estão livres das interações de segunda ordem.
- Projetos de Resolução V – Tem os efeitos principais confundidos com as interações de quarta ordem ou superiores; Interações de segunda ordem estão confundidas com as interações de terceira ordem ou superiores; Os efeitos principais estão livres das interações de segunda e terceira ordem e as interações de segunda ordem estão livres umas das outras.

A Figura 3.8, proveniente do programa Minitab®, fornece um escopo das diversas opções de projetos fatoriais considerando a resolução dos experimentos. Em programas similares, os mesmos recursos estão presentes.

Available Factorial Designs (with Resolution)															
		Factors													
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Runs	4	Full	III												
	8		Full	IV	III	III	III								
	16			Full	V	IV	IV	IV	III						
	32				Full	VI	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV
	64					Full	VII	V	IV						
	128						Full	VIII	VI	V	V	IV	IV	IV	IV

Available Resolution III Plackett-Burman					
Factors	Runs	Factors	Runs	Factors	Runs
2-7	8,12,16,20,....,48	20-23	24,28,32,36,....,48	36-39	40,44,48
8-11	12,16,20,24,....,48	24-27	28,32,36,40,44,48	40-43	44,48
12-15	16,20,24,28,....,48	28-31	32,36,40,44,48	44-47	48
16-19	20,24,28,32,....,48	32-35	36,40,44,48		

Figura 3.8: Tabela de projetos fatoriais com 2 níveis disponíveis e sua resolução. Fonte: Minitab® (2008).

Algumas considerações sobre resolução são dadas a seguir:

- O efeito das interações de ordem superior é via de regra menor que nas interações de segunda ordem.
- O projeto do tipo exploratório tem resolução III;

- Se várias interações de segunda ordem podem ser consideradas importantes, um projeto de resolução IV ou V é uma boa escolha para um projeto fatorial, pois, as interações de segunda ordem estão confundidas com as interações de segunda ordem ou superior e não com os fatores principais.
- Um projeto de resolução V é superior a um de resolução IV. Na resolução V temos as interações de segunda ordem livres das outras interações de segunda ordem. Dessa forma podemos definir quais interações de segunda ordem são importantes. Nos projetos de resolução IV, as interações de segunda ordem são confundidas em conjunto dificultando a definição de quais delas são realmente importantes. Existem situações onde fica mais fácil distinguir a importância dos efeitos das interações, mas em muitas vezes, experimentos adicionais são necessários para averiguar quais interações são realmente importantes.

3.4.3 Confundimento (*Aliasing*)

Um importante conceito relacionado com a estratégia de DOE fracionário denomina-se confundimento, ou também conhecido como *aliases*. O seguinte exemplo ilustra tal conceito. A resposta para um experimento com dois fatores, A e B, foi conduzida da maneira mostrada na Figura 3.9. Quando são computados os efeitos devido à A e B, toma-se a diferença entre a resposta média no nível (+) e a resposta média no nível (-). Para A e B os efeitos devido à A e B serão os mesmos. Isto é, não se pode diferenciar entre os efeitos na resposta devido a ambos. Fica complicado dizer, por exemplo, como os níveis de A e B deveriam ser definidos, no intuito de se ter uma determinada resposta. Esse é um caso típico de confundimento, representado simplesmente por $A = B$.

Run	Factor A	Factor B	Response
1	-	-	130
2	-	-	125
3	-	-	133
4	-	-	130
5	+	+	50
6	+	+	85
7	+	+	79
8	+	+	93

Figura 3.9: Exemplo de confundimento dos fatores $A = B$.

De uma forma geral, pode-se definir o confundimento como a combinação de efeitos de dois ou mais fatores em um resultado numérico (o efeito do confundimento), o qual não

pode ser separado entre os fatores geradores. Para uma meia fração, diversos confundimentos podem acontecer e isso é também um preço a pagar pela diminuição do número de experimentos em relação aos projetos fatoriais. A Figura 3.10 ilustra em exemplo.

A	B	C	D	AB	CD
-	-	-	-	+	+
+	-	-	+	-	-
-	+	-	+	-	-
+	+	-	-	+	+
-	-	+	+	+	+
+	-	+	-	-	-
-	+	+	-	-	-
+	+	+	+	+	+

A = BCD
B = ACD
C = ABD
D = ABC
AB = CD
AC = BD
AD = BC
mean = ABCD

Figura 3.10: Exemplo de confundimentos em projetos de meia-fração.

Quando se diz, por exemplo, que $B = ACD$, há o confundimento entre o fator principal B e a interação de terceira ordem ACD. Para cada conjunto de confundimento, não se pode concluir com certeza se a resposta deve-se a um ou outro fator do mesmo.

3.5 Otimização de respostas

O método para a *Otimização de Respostas* ajuda a identificar a combinação de ajustes ou níveis das variáveis de entrada ou fatores, os quais conjuntamente otimizam uma única resposta ou um grupo de respostas. Um dos métodos para otimização é o de definição de uma superfície de resposta conforme Montgomery (2001), que é uma técnica desenvolvida para a análise de problemas e otimização da resposta de situações nas quais diversas variáveis independentes (observadas) influenciam uma variável dependente (resposta).

A Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) envolve uma série de técnicas orientadas à análise de experimentos planejados, de modo a gerar informações suficientes para a modelagem das respostas de interesse, através de superfícies n-dimensionais. Após a construção de modelos para a resposta, o interesse recai na busca do ajuste ótimo, ou seja, na busca de regiões que conduzam a um valor mínimo, máximo ou nominal, conforme a característica desejada da variável resposta em estudo. Esta técnica de otimização pode ser representada por meio de um gráfico com os eixos das variáveis x_1, x_2, \dots, x_N , plotados no plano do papel e o eixo $E(Y)$ perpendicular a este plano. Os contornos da solução apresentada pela variável resposta determinam a superfície de resposta. O primeiro passo para a construção de uma superfície de resposta consiste em delimitar um modelo adequado que descreva o fenômeno, o qual é mostrado na equação (Eq.17) :

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) + e \quad (\text{Eq.17})$$

Y = variável dependente (resposta);

f = função polinomial;

x_1, x_2, \dots, x_N = variáveis independentes (observadas);

e = erro aleatório

Existe também uma medida chamada *desirability*, o método a ser utilizado neste trabalho, que mostra como está a satisfação da combinação dos objetivos para todas as respostas (DERRINGER & SUICH, 1980). A *desirability* tem uma amplitude que varia de 0 a 1, podendo ser ajustada diretamente no gráfico fornecido pelo software Minitab®, de acordo com o ponto ótimo desejado, simulando assim as diversas situações para a resposta ou grupo de respostas. Para medir a proximidade de uma resposta ao seu valor alvo, Derringer & Suich (1980) propuseram a função de preferência que converte realizações da resposta a valores no intervalo [0, 1], onde 1 é o valor mais desejável e 0, inaceitável. Análogo ao visto na equação (Eq.17), o conceito provém de estimar cada uma das Y_i respostas possíveis por regressão, dentro dos fatores e níveis dos experimentos, então transformando cada uma em sua respectiva *desirability* “ d_i ”, que deverá estar entre $0 \leq d_i \leq 1$. Combina-se então todos os valores de d_i , usando sua média geométrica, obtendo-se então a *desirability* combinada “D”. O método consiste em:

- a) Obter a individual *desirability* (d) para cada resposta Y_i ;
- b) Combinar as *desirabilities* (d) individuais para obtenção da *desirability* composta ou combinada (D);
- c) Maximizar a *desirability* composta identificando os pontos ótimos dos fatores de estudo;

Se houver somente uma resposta em estudo, a *desirability* composta será igual à individual.

Ao avaliar um projeto de experimentos usando o software Minitab®, para a otimização da(s) resposta(s), é necessário utilizar a função *Response Optimizer*. O software irá calcular qual ou quais os níveis ótimos dos fatores que se ajustam melhor à resposta desejada usando a função *desirability* (também denominada função de transferência). Na Figura 3.11 podemos observar esta caixa de diálogo do Minitab®.

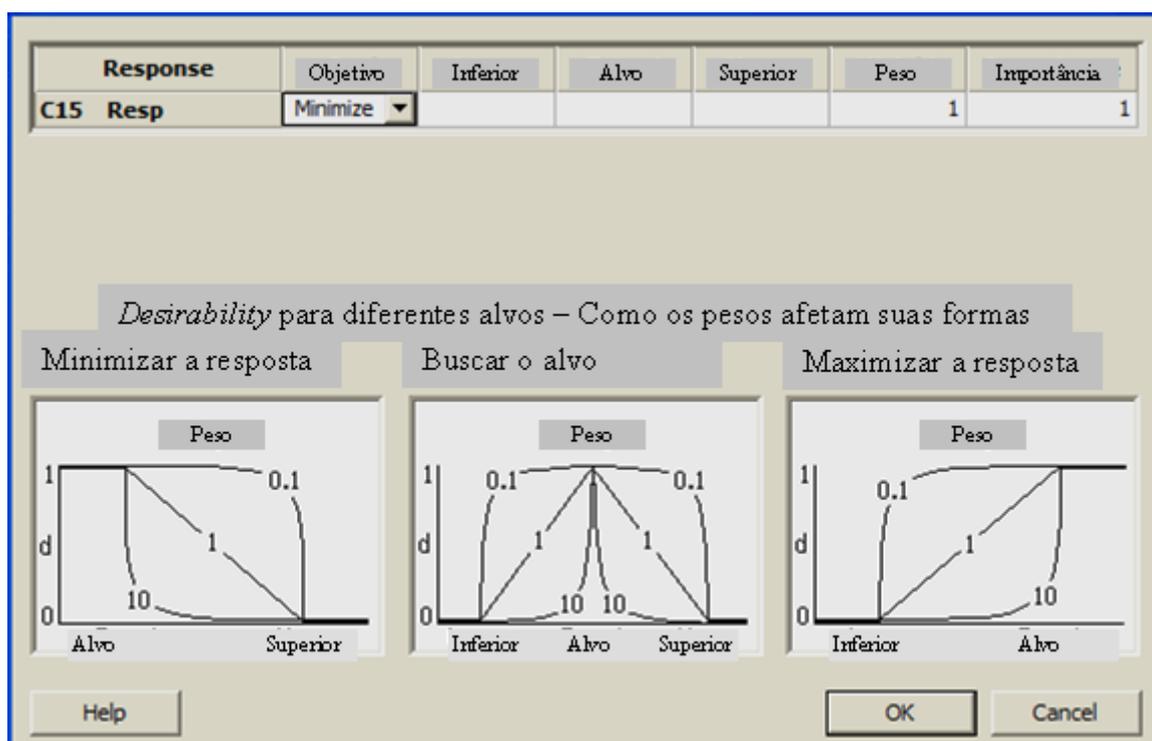


Figura 3.11: Caixa de diálogo do Otimizador de resposta do software Minitab®. Fonte Minitab®.

Neste caso deve-se selecionar primeiro se a resposta objetivada será considerada como um valor objetivo especificado, ou então escolher se minimizar ou maximizar é melhor. Deve-se então definir os objetivos de alvo, mínimo e máximo desejáveis. Os três objetivos possíveis são:

- Minimizar a resposta (menor é melhor)
- Resposta no alvo (no alvo é melhor)
- Maximizar a resposta (maior é melhor)

Como ilustração, podemos supor que tal qual no objetivo deste trabalho, a resposta desejada se quer minimizar. Mesmo assim é necessário determinar um valor de alvo e um valor máximo aceitável para a resposta. A *desirability* para esta resposta abaixo do alvo será 1, enquanto acima do máximo aceitável será zero. Quando a resposta estiver próxima ao alvo, a *desirability* será próxima a 1.

Em seguida definir e ajustar um peso entre 0,1 e 10, que irá traduzir o quanto se quer enfatizar a obtenção do ótimo desejado em relação ao alvo. O formato da função *desirability* (d) será influenciado pelo peso atribuído. Para o peso de 0,1, teremos menor ênfase no alvo, ou seja, respostas com valores mais distantes do mesmo ainda fornecerão valores de (d) próximos a 1. Para peso no valor de 1 (um), a ênfase no alvo e no(s) contorno(s) será igual. Enquanto que se atribuirmos peso 10, haverá uma forte ênfase no alvo, onde pequenos

afastamentos do mesmo diminuem bastante a *desirability* (d). A Figura 3.12 mostra um exemplo da saída do Otimizador de resposta, onde as barras vermelhas indicam os níveis dos fatores onde a *desirability* composta (D) tem seu valor máximo..

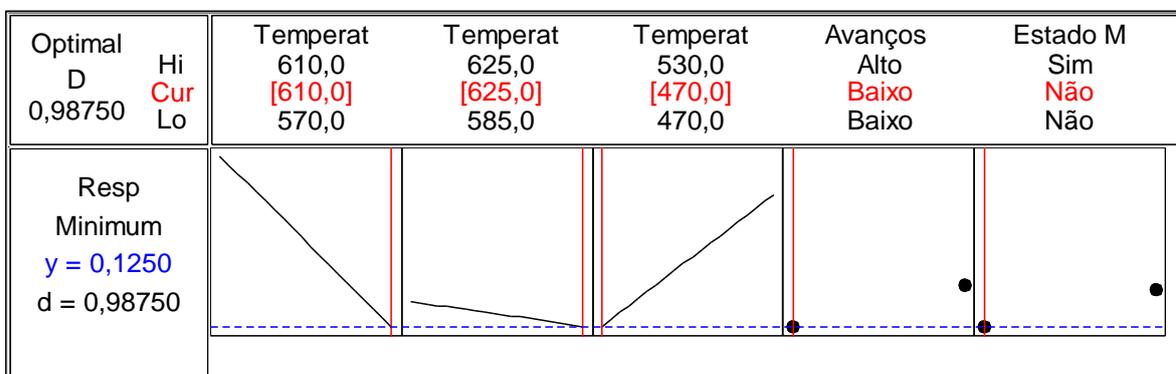


Figura 3.12: Exemplo de saída do Otimizador de resposta. Fonte Minitab®.

O software Minitab® permite de maneira simples, que o pesquisador flutue entre os níveis dos fatores, com o movimento das barras vermelhas, de modo a observar seus potenciais efeitos e buscar a solução ótima e conveniente para o sistema. Por esta razão, este método foi escolhido para ser utilizado neste trabalho.

3.6 Planejamento experimental

Devido ao elevado número de variáveis envolvidas no processo e a complexidade das potenciais interações entre estas, para controle e robustez do processo de nitretação, o uso de Delineamento de Experimentos (*Design of Experiments* – DOE) é a metodologia natural a ser adotada. Coleman e Montgomery (1993) sugerem que a solução de problemas de processos industriais pode ser alcançada com mais facilidade e robustez quando os experimentos são planejados e as respostas analisadas com métodos e técnicas estatísticas, assim como indicam uma seqüência ou passos adequados para a condução dos trabalhos de investigação e melhoria, descritos em síntese a seguir:

- a. Reconhecimento e estabelecimento (definição) do problema;
- b. Escolha de fatores, níveis e faixas de trabalho;
- c. Seleção da variável resposta;
- d. Seleção da matriz experimental (projeto de experimentos);
- e. Realização dos experimentos;
- f. Análise estatística dos dados;
- g. Conclusão e recomendações.

a. *Reconhecimento e estabelecimento do problema:* Parece óbvio do ponto de vista industrial ou de engenharia, entretanto nem sempre isto é tão simples como parece. Nesta fase é primordial o envolvimento de especialistas das diversas áreas envolvidas – Qualidade, Manufatura, Pesquisa e Desenvolvimento etc. Estes especialistas muitas vezes podem ter seus pontos de vista conflitantes. Conhecer o problema melhora substancialmente o foco da equipe e contribui em muito para a solução do mesmo.

b. *Escolha de fatores, níveis e faixas de trabalho.* Nesta fase a equipe deve selecionar os fatores de controle (variáveis independentes), fatores de ruído e os níveis de ajuste que serão experimentados. O conhecimento prático do processo pela equipe, aliado à compreensão teórica do processo, são fundamentais nesta etapa. Também deve-se definir o método de medição dos fatores, assim como a escala numérica utilizada.

c. *Seleção da variável resposta.* Variáveis de resposta são variáveis dependentes que sofrem algum efeito nos testes, quando estímulos são introduzidos propositalmente nos fatores que regulam ou ajustam os processos de fabricação. Para experimentos industriais, a escolha de uma variável resposta possível de mensurar, tal como resistência, dureza, pressão, custo, etc., envolve primeiro a relação intrínseca de evidenciar quando há o problema, ou seja, estiver relacionada ao mesmo, assim como envolve um adequado estudo de capacidade e capacidade do meio de medição, de modo a ser possível detectar variações advindas dos experimentos, sem introduzir demasiado ruído no sistema.

d. *Seleção da matriz experimental (projeto de experimentos):* O termo projeto denota uma matriz onde as colunas representam os n fatores de controle e cada linha representa uma combinação de k níveis destes fatores. Quando diversos fatores são potencialmente importantes, a melhor estratégia é planejar algum tipo de experimento fatorial (Montgomery, 2001). Ao selecionar ou construir a matriz experimental, devem ser considerados o número de fatores de controle, o número de níveis e os fatores não controláveis (ruídos) do processo. Um projeto fatorial clássico pode ter n níveis e k fatores, levando a um número de combinações ou linhas de n^k . Esta etapa requer cuidado e apoio estatístico para a equipe do projeto. Experimentos fatoriais quando envolvem um número significativo de fatores são de tamanho grande e quantidade de corridas elevados, que podem ser limitados ou não factíveis pela disponibilidade de recursos e ou de tempo requeridos. Alguns *softwares* como Minitab, Statistica, SPSS, JMP, Matlab, entre outros, podem ajudar na escolha e análise desses projetos experimentais. Usando nos fatores e seus níveis a experiência dos especialistas, para avaliar por simulação se os modelos e fatores escolhidos estão adequados, pode-se economizar muito tempo e reduzir custos, ao assumirem algumas possíveis simplificações. Ainda nesta fase são

definidas as seqüências das corridas, o número de réplicas, as restrições dos experimentos e as possíveis interações entre os fatores que estão sendo avaliados.

e. Realização dos experimentos: Nesta etapa é muito importante que o processo seja acompanhado pela equipe de projeto ou por um responsável, para assegurar que todas as premissas e procedimentos sejam executados conforme o plano. É desejável que o responsável tenha um bom conhecimento prático e técnico do processo em estudo. Este responsável deve acompanhar os testes com um diário de bordo, anotando quaisquer fatos ou mudanças que possam interferir nos experimentos, assim como quaisquer observações que possam ser relevantes. Montgomery (2001) considera a pesquisa experimental como um processo iterativo, ou seja, informações e respostas colhidas na(s) primeira(s) rodada(s) ou corrida(s) de teste são utilizadas como dados de entrada para demais corridas e até para reavaliação da matriz escolhida e dos fatores.

f. Análise estatística dos dados: Nesta etapa os dados são compilados e analisados. Métodos gráficos e numéricos, análise de resíduos e a adequação de modelos empíricos podem ser utilizados para avaliar efeitos principais e de interações entre fatores de processo. Os *softwares* previamente mencionados ajudam na busca de adequadas matrizes experimentais e a executar análises. Os conceitos estatísticos são aplicados para a correta interpretação dos resultados, para avaliar e obter indicações dos fatores de controle e seus efeitos nas respostas observadas.

g. Conclusões e recomendações: Ao finalizar a etapa de análise de dados, o grupo de trabalho deve extrair conclusões práticas dos resultados, assim como recomendações para melhoria de processo de fabricação. Podem ainda levantar novas questões para trabalhos futuros e também propor testes e experimentos confirmatórios com relação ao projeto de experimentos verificado, de modo a validar as melhores combinações encontradas e o modelo empírico.

Capítulo 4 – Experimentos e Análise

A seqüência experimental sintetizada anteriormente, sugerida por Coleman e Montgomery (1993) e apresentada no item 3.6 do capítulo 3, é normalmente interativa e pouco rígida. Alguns passos podem ser feitos simultaneamente, ou até em ordem invertida, sem haver prejuízo aos resultados esperados. Os passos *a*, *b* e *c* são comumente considerados como fase de planejamento pré-experimental. Os passos *d*, *e* e *f* constituem o núcleo da fase experimental propriamente dita.

4.1 Planejamento pré-experimental

Considerando o reconhecimento do problema e a sua definição (passo *a*), a seguinte descrição pode ser convenientemente estabelecida:

A existência de trincas em anéis de pistão feitos de aço inoxidável nitretado, para motores de combustão interna, pode gerar falhas catastróficas, com severas conseqüências para os usuários e fabricantes... Quais as variáveis do processo termo-químico de nitretação gasosa são responsáveis pelo aparecimento de trincas? Como essas variáveis podem ser controladas?

Diversas são as variáveis que podem ser consideradas no processo de nitretação, com o objetivo de eliminar a ocorrência de trincas em anéis de pistão, feitos em aço inoxidável endurecidos superficialmente por tratamento de nitretação gasosa, para motores de combustão interna. Em uma análise exploratória foram listados e avaliados pelo grupo de trabalho todas as variáveis ou fatores potenciais, dentro do conhecimento destes, passíveis de interferirem na resposta da ocorrência de trincas nas peças nitretadas, conforme mostra a Tabela 4.1.

O processo para a seleção dos fatores de estudo para o processo, foi inicialmente construído por um *brainstorm* envolvendo cerca de dez pessoas, entre técnicos especialistas, metalurgistas, engenheiros de produção e operários envolvidos no dia a dia do processo. Este grupo estava envolvido nas várias etapas de fabricação das peças, desde a conformação mecânica da fita de aço em anéis, nas operações de usinagem, no tratamento térmico de alívio de tensões e na nitretação. Houve três reuniões de trabalho com este grupo, de modo a entender e discutir o problema de ocorrência de trincas, as possíveis causas e as observações do grupo. Como resultado das discussões, foram computados todos os potenciais fatores, que poderiam estar influenciando no processamento das peças e no problema. Inicialmente 43 fatores foram apontados, transcritos exatamente como o grupo referenciou. Este grupo também

definiu e atribuiu um índice denominado de *sensibilidade* associada ao controle das variáveis no processo, que está associado à capacidade do grupo intervir ou não nos níveis destes fatores na prática industrial, no objeto do estudo: (variáveis incontroláveis (0), que são aquelas que o grupo não conseguiria influir, de médio controle ou de elevado custo (1), aquelas onde a intervenção é possível, mas de maior dificuldade, maior custo ou com implicações em outras áreas ou produtos, e fatores com sensibilidade controlável (2), onde haveria plenas condições do grupo de intervir e manter um nível de controle definido e adequado).

Tabela 4.1: Análise exploratória dos fatores potenciais influentes no processo.

Variável	Sensibilidade	Variável	Sensibilidade
Encruamento da matéria prima	1	Fluido de corte na usinagem RTPF	2
Tipo de aço AISI 440 B X AISI 420	2	Óleo da retífica lateral	1
Tensões (Fator) de enrolamento	1	Entrada e saída de NH3	1
Diâmetro de enrolamento	2	Qualidade de NH3	1
Altura da fita	2	Dissociador de NH3	0
Tensões da matéria prima	0	Entrada de operação do 3º forno	1
Temperatura de nitretação	2	Sensor de kN (analisador de gases)	1
Atmosfera de nitretação	2	Pressão de NH3	2
Controlador de temperatura Nitrex	1	Vazão de NH3	2
Temperatura ambiente	0	Ferramental de nitretação	2
Avanço na retífica lateral (RL)	2	Pressão de escovamento	2
Rebolo de retífica. lateral	2	Linha de NH3 (perda de carga,etc..)	1
Preparação metalográfica	2	Pressão interna no forno	2
RTPF - avanço	2	Homogeneidade de temperatura no Nitrex	1
RTPF - rebolo	2	<i>Mass flow controllers</i>	1
RTPF x Lapidação	2	Ferramental de alívio de tensões	1
Quantidade de anéis no Forno	2	Tempo de nitretação	1
Temperatura ATEN	2	Corte das bobinas	1
Velocidade de aquecimento da NGAS	1	Montagem e desmontagem dos expansores	1
Temperatura NGAS 2nd stage	2	Estado magnético dos anéis	2
Perfil de nitrogênio no anel	1	Queimador de gases triplo X individual	1
Volume de produção (área de metal)	1	Obs.: 0=incontrolável, 1=Médio controle, 2=Controlável	

Após a tabulação destes fatores ou das variáveis, a equipe decidiu-se pela investigação experimental dos fatores com sensibilidade 2, ou seja, com os fatores passíveis de serem controlados. Entretanto, ainda foram computados 21 fatores com sensibilidade 2, fato que mostrava ser muito difícil o desenvolvimento de uma abordagem experimental para o problema envolvendo Delineamento de Experimentos, de um número tão elevado de fatores, em face das dificuldades de operacionalizar tantos experimentos, possíveis interações e combinações. O grupo novamente se reuniu para buscar uma alternativa a este problema, com a tarefa de reduzir o número de fatores de estudo, de modo a torná-lo viável do ponto de vista

operacional e econômico, porém com a missão de manter a relevância destes para a busca da solução do problema de ocorrência de trincas nos anéis. Através de discussão e votação, onde todos os participantes da equipe podiam votar em 5 fatores que julgavam serem mais influentes no processo, com respeito ao aparecimento de trincas, foi efetuada a rodada de seleção dos mesmos. Inicialmente houve um impasse nos resultados da escolha, que levou o grupo a uma seleção de oito fatores, do total de 21 anteriores. O grupo continuou a lutar por fixar-se na meta de 5 fatores e voltou a buscar alternativas. Deste modo foram escolhidos quatro fatores, após uma discussão dos especialistas com a equipe, todos estes ligados a modificações no estado do material e ou com a nitretação, os quais tomavam como base a fundamentação teórica, que poderiam ter peso relevante na resposta ao problema. Assim o impasse foi parcialmente resolvido, e ainda foi criado um quinto fator, discutido com a equipe, como a combinação de três outros, todos ligados às operações de usinagem das faces das peças, antes da operação de nitretação, que poderiam ter influência quanto ao estado de tensões residuais nos anéis de pistão, por encruamento ou esforços mecânicos, ou por criarem micro-defeitos superficiais que poderiam vir a nuclear as trincas. Com isto, foram selecionados os seguintes fatores: *Temperatura de Nitretação*, *Temperatura NGAS 2nd stage*, *Temperatura ATEN*, *Estado magnético dos anéis* e o quinto fator que foi chamado de *Avanços RL/RTPF/Escovamento*. Neste caso, o chamado quinto fator, a combinação dos três fatores componentes foi definida como uma combinação bem mais simples do que uma plena combinação de todos, onde ou seriam todos em um nível chamado de baixo ou todos eles em um nível alto. Desta fase de seleção, de fatores pela equipe, obteve-se a Tabela 4.2, onde aparece a decisão do grupo de estudar ou fixar cada fator com os respectivos votos, assim como o estado escolhido para o fator, quando fixado ou se o fator faria parte do “DOE”.

Apesar do fator denominado por *Preparação metalográfica* ter obtido seis votos, havendo um sentimento geral de que uma má preparação induz trincas nos corpos de prova, preparados de amostras das peças nitretadas, todos concordaram que este fator pode interferir na resposta procurada, presença ou não de trincas. Entretanto, o grupo concluiu que este é um fator que não tem influência no processo de fabricação como atuador no produto anel de pistão, mas pode vir a ter influência na avaliação, como ruído ou indutor ao erro, se viesse a causar trincas que não foram oriundas das variabilidades ou instabilidades de processo. A decisão do grupo quanto a este fator foi de manter fixo, com um único analista, único método e amostragem para esta avaliação.

Outro fator que devemos ressaltar é a *Temperatura ATEN*, a qual refere-se à temperatura de alívio de tensões, que mesmo com apenas um voto, após longa defesa dos

especialistas com base na revisão bibliográfica, foi incluído como variável de estudo pelo grupo. Como podemos ver no capítulo 2, a nucleação de trincas pode estar associada às tensões residuais existentes na matriz de aço das peças, em face da conformação mecânica e dos esforços de usinagem, que durante o aquecimento da nitretação tenderão a se relaxar, mas podem definir novos perfis e estados de tensões, interagindo com outros fatores ou variáveis.

Tabela 4.2: Seleção dos fatores de estudo.

Variável (Fator)	Votos	Decisão	Estado
Tipo de aço AISI 440 B X AISI 420	4	Fixar	AISI 440 B
Diâmetro de enrolamento	2	Fixar	Usual de produção
Altura da fita	2	Fixar	2 mm
Temperatura de nitretação	5	Estudar	DOE
Atmosfera de nitretação	0	Fixar	Usual de produção
Avanço na retífica lateral (RL)	4	Estudar	(DOE) Combinada
Rebolo de retífica lateral	1	Fixar	Usual de produção
Preparação metalográfica	6	Fixar	Ver tabela 4.3
RTPF - avanço	3	Estudar	(DOE) Combinada
RTPF - rebolo	1	Fixar	Usual de produção
RTPF x Lapidação	1	Fixar	RTPF
Quantidade de anéis no forno	2	Fixar	300 pçs. + carga
Temperatura ATEN	1	Estudar	DOE
Temperatura NGAS 2nd stage	3	Estudar	DOE
Fluido de corte na RTPF	0	Fixar	Usual de produção
Pressão de NH3	0	Fixar	Usual de produção
Vazão de NH3	1	Fixar	Usual de produção
Ferramental de nitretação	1	Fixar	Usual de produção
Pressão de escovamento	0	Estudar	DOE (Combinada)
Pressão interna no forno	0	Fixar	Usual de produção
Estado magnético dos anéis	3	Estudar	DOE

Os fatores excluídos do Delineamento de Experimentos, como variáveis de estudo, foram todos mantidos sob controle, de modo a influir o mínimo possível nos ensaios experimentais. Tais fatores foram definidos de acordo com a Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Fatores mantidos sob controle nos experimentos.

Fator	Tipo de controle para manter fixo
Tipo de aço Matéria prima	Apenas 01 Rolo de matéria prima, fio de aço inoxidável de lote único do mesmo. O aço em questão tem designação AISI 440B, com 17 a 18 % Cr, 0,8 a 0,95 % C, 1,0 % máx. de Mn e Si, Mo máx. de 1,5 %. O arame recebido é temperado e revenido para nível de dureza entre 38 a 42 HRC.
Diâmetro de enrolamento	Mesmo tipo de anel com 100 mm nominal
Altura da fita de matéria prima	Mesmo tipo de anel com h1= 1,2 mm
Atmosfera do forno	Mantida as mesmas proporções em cada etapa da nitretação para todas as experiências, conforme a atual de produção.
Rebolo de retifica Lateral	Tipo de rebolo fixo.
Usinagem RL Retifica Lateral	Máquina de usinagem RL, tipo de rebolo conforme acima e respectivo operador fixos
Preparação metalográfica	Amostragem para análise metalúrgica, método de análise e analista mantidos fixos.
RTPF - rebolo	Tipo de rebolo fixo.
RTPF x Lapidação	Escolhido sempre a operação RTPF.
Quantidade de anéis no forno	Usados 300 anéis (ou peças) com complemento de peças refugo para manter fornada cheia.
Fluído de corte na RTPF	Mantido o usual de produção.
Pressão de NH ₃	Mantido o usual de produção.
Vazão de NH ₃	Mantido o usual de produção.
Ferramental de Nitretação	Mantido sempre o mesmo para todos os testes
Pressão interna no forno	Mantido o usual de produção.
Nitretação	Forno de nitretação único n. 2

Com as variáveis escolhidas pelo grupo, os especialistas propuseram dois níveis de estudo para cada uma delas, oriundas da experiência destes no processo de fabricação, assim como das limitações de equipamento e da literatura. Estes níveis foram escolhidos também com a premissa de que as camadas nitretadas atingissem os valores requeridos pelo cliente final das peças. Os anéis, após a operação de nitretação, para estarem adequados aos processamentos de acabamento seguintes, devem obedecer às seguintes especificações:

- I) Atingir uma dureza mínima de 900 HV (Vickers com carga de 0,05 Kgf) a uma profundidade de 0,040 mm;
- II) Atingir uma dureza mínima de 700 HV (Vickers com carga de 0,10 Kgf) a uma profundidade de 0,060 mm;
- III) Estarem isentos de trincas;
- IV) Ter camada branca de no máximo 0,005 mm, em média;
- V) Espessura de camada total de 0,060 a 0,075 mm (apenas como referência), sob ataque de nital a 2%.

A Tabela 4.4 apresenta os fatores de estudo e os níveis selecionados para a fase pré-experimental correspondente ao passo *b* da seção anterior, descritos a seguir.

Tabela 4.4: Fatores e níveis do estudo experimental.

Variável de Estudo (Fator)	Nível (-)	Nível (+)
Temperatura de nitretação	570° C	610° C
Temperatura ATEN	585° C	625° C
Temperatura NGAS 2nd stage	470° C	530° C
Avanços de usinagem RL/RTPF/Escovamento	Baixo	Alto
Estado magnético dos anéis	Sem desmagnetização	Desmagnetizado

4.2 Descrição da nitretação e das variáveis de estudo

A nitretação dos experimentos foi conduzida em um forno denominado Num. 2, do tipo Nitreg-S®, com uma receita de processo respeitando as variáveis de estudo da tabela 4.4 e os fatores fixos mostrados na tabela 4.3. Este processo utiliza um sistema que compreende o forno, um painel de comando e controle de gases, um analisador de gases, um sistema computadorizado para automaticamente controlar todo o processo, um dispositivo para a dissociação prévia de amônia, válvulas de controle e vazão mássica de gases, controle de temperatura e controle de potência de aquecimento. O processo, após o carregamento das peças e ferramentais no forno, acondicionados em um cesto de liga tipo inconel, segue as seguintes etapas, como podemos ver esquematicamente nos números da Figura 4.1:

- 1- Vácuo para exaurir o ar do forno por 10 minutos;
- 2- Aquecimento até a *Temperatura NGAS 2nd stage*, com 100% de amônia;
- 3- Manutenção na *Temperatura NGAS 2nd stage* por 15 minutos;
- 4- Aquecimento até a *Temperatura de nitretação*, com 100% de amônia;

5- Manutenção na *Temperatura de nitretação*, com atmosfera de amônia e amônia dissociada, conforme processo padrão, pelo tempo de 150 minutos;

6- Resfriamento com atmosfera de nitrogênio até 80° C;

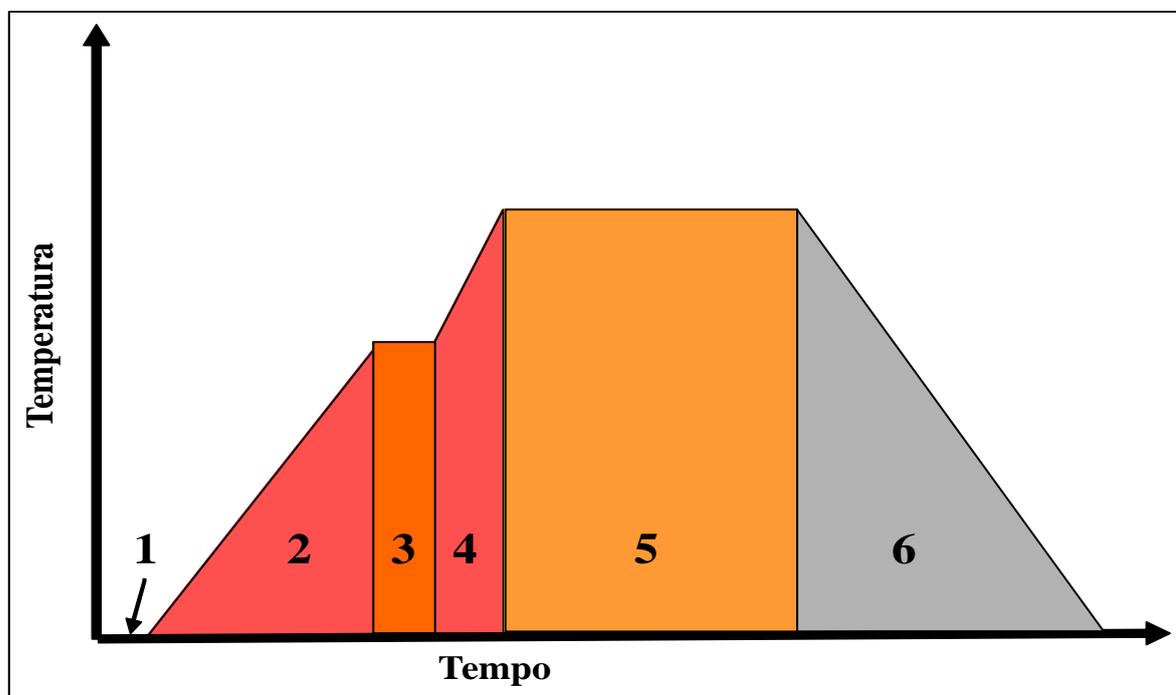


Figura 4.1: Esquema do tratamento de nitretação.

Depois do tratamento de nitretação, o cesto contendo peças é retirado do forno e as mesmas foram guardadas para análise de todas as rodadas experimentais.

Com relação às variáveis de estudo, segue uma descrição detalhada destas:

- *Temperatura de nitretação*: Temperatura do patamar, mantida dentro da retorta do forno por um tempo definido, na qual é conduzido efetivamente o tratamento termo-químico. Nesta etapa do processo as peças são submetidas a uma atmosfera gasosa nitretante, na qual ocorrerão as reações de dissociação da amônia, com a liberação de átomos de nitrogênio. Os átomos de nitrogênio no estado nascente serão adsorvidos pela superfície dos anéis de pistão, combinando-se com os átomos de ferro, cromo e outros elementos da liga, formando os nitretos, assim como se difundindo para dentro do metal. Como já citado anteriormente na revisão da literatura, a temperatura de nitretação influi no grau de dissociação da atmosfera, assim como influi na velocidade de difusão dos átomos de nitrogênio no metal de base submetido ao tratamento. Para o experimento em questão serão testados dois níveis de temperatura, o nível baixo a 570° C e o nível alto a 610° C. Estes níveis foram escolhidos em razão de que o processo produtivo estava ajustado para

590° C, de modo a conhecer o comportamento ao entorno deste. Temperaturas mais altas do que 610° C não são recomendáveis por duas razões, a primeira por se aproximarem da temperatura de revenimento da fita de aço, que é a 640° C e pela segunda razão, que quando muito elevadas, estas temperaturas produzem camadas nitretadas muito profundas mas com durezas bem mais baixas junto à superfície, pela alta taxa ou velocidade de difusão. Este fato foi comprovado pelo grupo em um experimento exploratório, não atingindo a especificação requerida.

- *Temperatura ATEN*: Temperatura de alívio das tensões, na qual as peças são submetidas, neste estudo por 90 minutos, ao tratamento térmico dentro de uma retorta de um forno com ar ou com atmosfera inerte, para relaxamento das tensões residuais oriundas da conformação mecânica do arame na forma anelar. Esta temperatura de tratamento é conduzida abaixo da faixa de temperatura do tratamento de revenimento da matéria prima, que neste caso é de 640° C, de modo que não haja queda de dureza perceptível. No caso do aço utilizado esta temperatura deve ser abaixo dos 640°C. Conforme a literatura e a prática metalúrgica, quanto mais elevada esta temperatura, ainda numa faixa onde se mantém o aço sem transformação de fase e sem perder as propriedades de dureza e mecânicas requeridas, maior será o nível de relaxamento das tensões residuais. Para este estudo foram testados dois níveis de temperatura, o nível baixo a 585° C e o nível alto a 625° C. Estes níveis foram escolhidos em razão de que o processo produtivo estava ajustado para 605° C. Níveis de *temperatura ATEN* muito abaixo não seriam recomendados, pois, ficariam abaixo do nível mais baixo da temperatura de nitretação.
- *Temperatura NGAS 2nd stage*: Também denominada de temperatura de ativação da nitretação, conduzida em patamar inferior ao da mesma, na qual já há a introdução do gás amônia a 100%, de modo que haja as primeiras reações de dissociação na superfície de metal das peças tratadas, aonde ocorrem os primeiros núcleos de nitretos e o início da formação da camada branca (Sproge e Midea,1995). Pode-se afirmar que nesta fase do processo ocorrem os germes da etapa I vista na Figura 2.4, os quais serão fundamentais para o bom resultado do tratamento. Nesta etapa, com duração de tempo definida para este estudo de 15 minutos, dá-se a ativação da superfície para permitir a adsorção e difusão dos átomos de nitrogênio (Tymowski et al, 1994). Neste estudo serão testados dois níveis de temperatura, o nível baixo a 470° C e o nível alto a 530° C. Estes níveis foram escolhidos

em razão de que o processo produtivo estava ajustado para 500° C, de modo a conhecer o comportamento ao entorno deste.

- Avanços de usinagem RL/RTPF/Escovamento: Estas etapas de usinagem são respectivamente: a operação de RL, usinagem por retificação plana, utilizando rebolo abrasivo das faces laterais dos anéis de pistão, operação de RTPF, que é a usinagem por retificação da face externa anelar das peças e a operação de escovamento, também na face anelar externa, utilizando escova de cerdas plásticas contendo abrasivo para limpar e alisar esta superfície. Estas etapas podem vir a introduzir tensões residuais no metal de base das peças usinadas, pelo esforço de corte ou polimento. Avanços baixos submetem a esforços mais leves, assim como avanços severos, no presente trabalho, denominados de altos, podem causar tensões residuais, deformações plásticas, etc. Peças com elevados níveis de tensões residuais podem vir a apresentar trincas, para aliviar estas, quando em serviço ou quando submetidas a tratamentos térmicos de endurecimento, como a nitretação. Neste estudo a combinação dos três fatores componentes foi definida como uma combinação bem mais simples do que uma plena combinação de todos, onde ou seriam todos em um nível chamado de baixo ou todos eles em um nível alto, todos especificados conforme os especialistas. Na Tabela 4.5 são mostrados os dois níveis combinados dos três fatores.

Tabela 4.5: Níveis combinados de avanços de usinagem.

	Nível baixo	Nível alto
Operação RL	0,010 mm/passe a 2 rpm	0,015 mm/passe a 5 rpm
Operação RTPF	0,010 mm/min	0,100 mm/min
Escovamento	Pressão = 0,8 atm por 120 s	Pressão = 1,2 atm por 120 s

- Estado magnético dos anéis (peças): As peças de aço quando submetidas aos esforços de corte por usinagem, por vezes tornam-se magnetizadas. No processo em questão, nas operações de retificação das faces laterais RL e na face externa RTPF os anéis saem com algum resíduo magnético, em face de partes das máquinas estarem magnetizadas e possivelmente também pelo trabalho mecânico de corte. Nos testes foram utilizados tanto peças com os resíduos magnéticos, da maneira como estas saem das operações de usinagem, versus peças desmagnetizadas, por bobinas eletromagnéticas. Neste caso havia a suspeita empírica, por parte do grupo de trabalho, que as peças magnetizadas poderiam ter um comportamento distinto, quando são submetidos ao tratamento termo-químico, com a difusão dos átomos de nitrogênio.

Finalizando a fase pré-experimental, o comprimento de trincas, observadas em seções metalográficas (em microns) ao microscópio, será a variável de resposta correspondente ao passo *c* da seção anterior.

4.3. Descrição do fluxo produtivo

A figura 4.2 mostra a seqüência de processamento das peças que foram utilizadas em todas as rodadas dos experimentos e sintetiza o passo *e* apresentado no capítulo 3. No item 4.4 a matriz de experimentos será abordada com detalhes. Em primeiro lugar, na seleção de matéria prima, um único carretel de fio de aço inoxidável foi utilizado para confeccionar todas as peças de todos os experimentos. Na seqüência, como segundo passo, todas as peças utilizadas nos testes foram conformadas no formato anelar, em seqüência, acompanhadas de um especialista, de modo a garantir que os parâmetros de conformação fossem mantidos constantes, minimizando quaisquer efeitos descontrolados.



Figura 4.2: Seqüência de processamento dos anéis de pistão.

Seguindo o fluxo da Figura 4.2, as peças foram tratadas termicamente para o alívio de tensões, que é um fator sob estudo, divididas em 4 blocos conforme a tabela 4.6, sendo dois blocos com temperatura de 585°C e os demais com 625°C. Sempre foi mantido o mesmo forno de tratamento, com um operador monitorando os parâmetros. Foram efetuadas 3 replicações dos 4 blocos, tal quais as três replicações dos experimentos.

Após todas as rodadas de tratamento térmico de alívio de tensões, as peças foram usinadas nas faces com as operações denominadas RTPF, Escovamento e RL, que juntas formaram o denominado quinto fator combinado, seguindo após para a operação de nitretação, conforme planejamento dos experimentos de 1 a 16 da tabela 4.6. Após a operação de nitretação foram reunidos todos os 16 experimentos de cada rodada, para que estes fossem analisados juntos, pelo analista e método escolhidos, via análise metalográfica.

4.4 Experimentos e Análise

Para a seleção da matriz experimental (correspondente ao passo d do algoritmo da seção 3) algumas opções são escolhas naturais para tal matriz. A escolha de um arranjo fatorial completo com $k=32$ rodadas ($k=2^5$) permitiria a análise de todas as variáveis principais e suas possíveis interações sem nenhum *confundimento* entre os efeitos do modelo proposto. Tal *confundimento* (ou do termo em inglês, *aliasing*), consiste na dúvida interpretação de um efeito ou interação com outras interações. Em caso de *confundimento*, ao olharmos para um determinado efeito na resposta decorrente da variação de um fator de entrada, isso poderia estar sendo gerado por uma interação. Quando desejamos diminuir o número de rodadas experimentais a escolha de um fatorial fracionado é a segunda melhor opção, em detrimento da presença de *confundimentos*. Um delineamento fatorial fracionário, com $k=2^{5-1}=16$ rodadas, ou de meia fração, possui uma *resolução V* onde os fatores principais são confundidos com interações de 4ª ordem. Tal resolução, de uma forma geral, pode ser considerada suficiente para a maioria dos projetos experimentais uma vez que os efeitos das interações de 4ª ordem são geralmente mínimos e podem ser negligenciados. Tal projeto experimental foi, por isso, adotado nesse trabalho, em face dos ganhos em minimizar o custo e o tempo necessário para conduzir todos os testes, com o mínimo prejuízo.

Experimentos com menor resolução como os de Plackett-Burman (com $k=12$ rodadas) ou os fatoriais fracionados com $k=2^{5-2}=8$ rodadas (ou de oitava fração) são considerados de resolução III, onde os efeitos dos fatores principais estão confundidos com o efeito das interações de segunda ordem, que via de regra, não podem ser negligenciadas.

Além da definição do projeto experimental, as *replicações* de todas as rodadas foram consideradas fundamentais para a análise dos resultados. A existência de replicações possibilita o uso de testes de hipóteses na análise estatística dos resultados. Dessa forma, foram conduzidos 16 experimentos em 3 replicações, conforme a seqüência exemplificada na Tabela 4.6. Apesar da seqüência dos ensaios, apresentados na tabela, possuir um padrão bem definido, a forma aleatória foi a realmente utilizada. Tal aleatorização é um dos conceitos de sustentação do delineamento de experimentos.

Tabela 4.6. Tabela de experimentos e respostas.

Ensaio	Temp. nitretação	Temp. alívio de Tensões	Temp. ativ. (2nd stage) NGAS	Avanços de usinagem (RL/TTPF/ Escov.)	Estado magnético (Desmag.)	R1	R2	R3	Média	Desvio Padrão
1	570 C	585 C	470 C	Baixo	Não	43	24	5	24.00	19.00
2	570 C	585 C	470 C	Alto	Sim	55	48	41	48.00	7.00
3	570 C	585 C	530 C	Alto	Não	195	232	213	213.33	18.50
4	570 C	585 C	530 C	Baixo	Sim	163	176	170	169.66	6.50
5	570 C	625 C	470 C	Alto	Não	59	59	59	59.00	0.00
6	570 C	625 C	470 C	Baixo	Sim	86	64	51	67.00	17.69
7	570 C	625 C	530 C	Baixo	Não	192	183	187	187.33	4.50
8	570 C	625 C	530 C	Alto	Sim	206	215	210	210.33	4.50
9	610 C	585 C	470 C	Alto	Não	5	48	0	17.66	26.38
10	610 C	585 C	470 C	Baixo	Sim	39	20	1	20.00	19.00
11	610 C	585 C	530 C	Baixo	Não	54	41	58	51.00	8.88
12	610 C	585 C	530 C	Alto	Sim	86	46	90	74.00	24.33
13	610 C	625 C	470 C	Baixo	Não	7	4	0	3.66	3.51
14	610 C	625 C	470 C	Alto	Sim	1	2	2	1.66	0.57
15	610 C	625 C	530 C	Alto	Não	66	76	82	74.66	8.08
16	610 C	625 C	530 C	Baixo	Sim	42	46	70	52.66	15.14

Os valores observados nas respostas R1, R2 e R3, os quais representam cada um, a somatória de medição em micron, do comprimento de trincas observadas em 27 seções metalográficas, de peças coletadas sistematicamente em diversas posições do forno de nitretação, em cada ensaio. Todas as análises metalúrgicas foram conduzidas pelo mesmo analista, utilizando um único método de preparação e análise.

Procedendo à análise estatística dos dados (passo *f* do capítulo 3) muitos dados e gráficos podem ser utilizados. Uma carta de controle de amplitudes (R) mostra a variação do subgrupo para as três replicações, em cada um dos 16 experimentos, conforme Fig. 4.3. Apesar da carta de amplitude R estar sob controle percebe-se que existe uma grande variabilidade dentro de um subgrupo. Isso apresenta a grande volatilidade dos dados e a importância do controle da variabilidade do processo, representada pelo desvio-padrão, que pode ser visto na tabela 4.6.

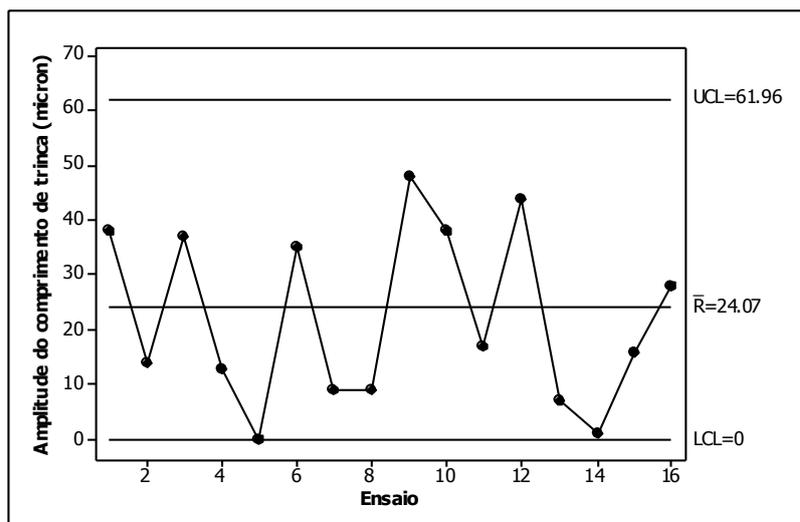


Figura 4.3: Carta de controle R.

A tabela de análise de variância (ANOVA), com a estimação dos efeitos dos fatores para o comprimento de trincas, pode ser vista na Tabela 4.7. Tal tabela faz um sumário dos efeitos principais e das interações de segunda ordem, responsáveis por um bom modelo polinomial, com um coeficiente de determinação ajustado de 93.65%. Os valores P estão associados a testes de hipóteses, que ao nível de 5%, rejeitam a hipótese nula de igualdade dos termos do modelo quando menores que o nível de significância.

Pode-se notar que os fatores *temperatura de nitretação* e *temperatura NGAS 2nd stage*, mostram os maiores efeitos, que são considerados pela sua grandeza em módulo, respectivamente com -85,5 e 99,08, seguidos pela interação entre ambos, com -46,67. Também o valor de P, nos três casos é zero, evidenciando a sua significância. A literatura metalúrgica está alinhada com o efeito pronunciado do fator *temperatura de nitretação*, no que tange a minimizar a ocorrência de trincas. Em temperaturas de nitretação mais elevadas o gradiente de nitrogênio, assim como o perfil de durezas, se apresenta de forma mais suave em sua queda em direção ao núcleo do metal base das peças tratadas, com isto propiciando gradientes de tensões menos bruscos, como podemos ver no capítulo 2,

Entretanto, o fator *temperatura NGAS 2nd stage*, que mostra o efeito mais pronunciado, merece continuidade de estudos do fenômeno, em face da literatura pesquisada não explorá-lo de forma muito direta e profunda. Pode-se dizer que o peso pronunciado deste fator foi inesperado para o grupo de especialistas envolvidos. Nesta temperatura se dá a ativação da nitretação, de modo que haja as primeiras reações de dissociação na superfície de metal das peças tratadas, e ocorrem os primeiros núcleos de nitretos e o início da formação da

camada branca. Certamente poderá haver uma relação com a morfologia e tipo dos nitretos nucleados.

Tabela 4.7: Estimação dos coeficientes e ANOVA para o tamanho de trincas.

<u>Termo</u>	<u>Efeito</u>	<u>Coef</u>	<u>SE</u> <u>Coef</u>	<u>T</u>	<u>P</u>	<u>Significância</u> <u>(5%)</u>
Constante		79.63	2.98	26.72	0.00	**
Temperatura Nitretação		-85.5	-42.75	2.98	-14.34	0.00
Temperatura ATEN		4.83	2.42	Jan-00	0.81	0.427
Temperatura NGAS 2nd stage		99.08	49.54	2.98	16.62	0.00
Avanços de Usinagem		15.46	7.73	2.98	2.59	0.017
Estado Magnético		1.54	0.77	2.98	0.26	0.798
Temperatura Nitretação*Temperatura ATEN		-12.42	-6.21	2.98	-2.08	0.05
Temperatura Nitretação*Temperatura NGAS 2nd stage		-46.67	-23.33	2.98	-7.83	0.00
Temperatura Nitretação*Avanços de Usinagem		-5.29	-2.65	2.98	-0.89	0.385
Temperatura Nitretação*Estado Magnético		-1.21	-0.6	2.98	-0.2	0.841
Temperatura ATEN*Temperatura NGAS 2nd stage		-0.5	-0.25	2.98	-0.08	0.934
Temperatura ATEN*Avanços de Usinagem		-6.71	-3.35	2.98	-1.13	0.273
Temperatura ATEN*Estado Magnético		0.21	0.1	2.98	0.03	0.972
Temperatura NGAS 2nd stage*Avanços de Usinagem		12.54	6.27	2.98	2.1	0.048
Temperatura NGAS 2nd stage*Estado Magnético		-6.54	-3.27	2.98	-1.1	0.285
Avanços de Usinagem*Estado Magnético		-9.25	-4.63	2.98	-1.55	0.030
S = 17.4124 R-Sq = 96.29% R-Sq(adj) = 93.65%						
<u>Fonte</u>	<u>GL</u>	<u>Seq SS</u>	<u>Ai SS</u>	<u>Ai MS</u>	<u>F</u>	<u>P</u>
Efeitos Principais	5	142519	145224	29044.7	95.8	0.00
Interações de Segunda Ordem	10	22944	22944	2294.4	7.57	0.00
Erro Residual	21	6367	6367	303.2		
Erro Puro	21	6367	6367	303.2		
Total	36	171831				

O gráfico de Pareto, para os efeitos dos termos do modelo, está representado na Fig. 4.4. A linha de corte (denominada de linha de Lenth) revela os efeitos significativos considerados em termos dos valores *t de Student*. Assim como já vistos a ANOVA, aqui também os fatores *temperatura de nitretação* e *temperatura NGAS 2nd stage*, mostram-se significativos, seguidos pela interação entre ambos. Este fato reforça a significância estatística dos dois fatores.

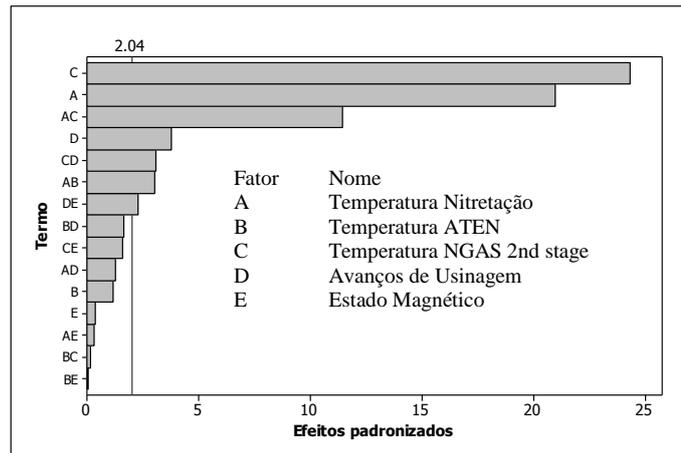


Figura 4.4: Gráfico de Pareto para os termos do modelo de regressão.

Os fatores e interações em negrito na Tabela 4.7 e também representados pelo gráfico de Pareto da Fig. 4.4, compõem o seguinte modelo de regressão, que pode ser considerado representativo ao problema proposto. Em termos de previsão, os valores devem ser substituídos relativamente por suas variáveis codificadas (-1 e +1), correspondentes aos níveis descritos na Tabela 4.4.

$$\begin{aligned}
 \text{Tam. Trinca} = & 79.63 \\
 & -42.75(\text{Temperatura Nitretação}) \\
 & + 49.54(\text{Temperatura NGAS 2nd stage}) \\
 & + 7.73(\text{Avanços de Usinagem}) \\
 & - 6.21 (\text{Temperatura Nitretação*Temperatura ATE}) \\
 & - 23.33(\text{Temperatura Nitretação*Temperatura NGAS 2nd stage}) \\
 & + 6.27(\text{Temperatura NGAS 2nd stage*Avanços de Usinagem}) \\
 & - 4.63(\text{Avanços de Usinagem*Estado Magnético})
 \end{aligned} \tag{Eq.22}$$

Que também podemos escrever da forma literal, mais simples, na equação (Eq.23).

$$\begin{aligned}
 \text{Tam. Trinca} = & 79.63 - 42.75A + 49.54C + 7.73D - 6.21 AB \\
 & - 23.33AC + 6.27CD - 4.63DE
 \end{aligned} \tag{Eq.23}$$

Onde:

Fator	Nome
A	Temperatura Nitretação
B	Temperatura ATEN
C	Temperatura NGAS 2nd stage
D	Avanços de Usinagem
E	Estado Magnético

A análise de resíduos, fundamental para a definição de qualquer modelo de regressão, revela que os resíduos podem ser considerados independentes e normalmente distribuídos, como pode ser visto na Fig 4.5.

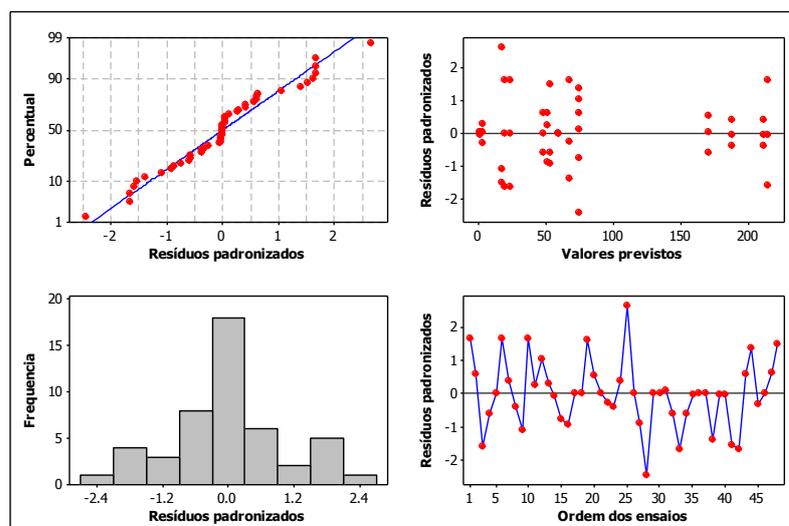


Figura 4.5: Análise gráfica de resíduos.

Na Figura 4.6 pode-se verificar o efeito nas médias de ocorrência de trincas de cada uma das variáveis de estudo com a mudança de seus níveis. Novamente, os dois fatores, *Temperatura de nitretação* e a *Temperatura de ativação da nitretação (2nd stage NGAS)*, mostram seus efeitos pronunciados, ou seja, a ocorrência de trincas diminui quando o fator *Temperatura de nitretação* é ajustado em nível mais elevado, assim como quando a *Temperatura de ativação da nitretação* é ajustada em nível mais baixo. Podemos verificar isto também na Tabela 4.7 e no modelo de regressão da equação (Eq.22) ou (Eq.23). Conforme a literatura, o mínimo recomendado para que haja a nucleação de nitretos e se inicie a reação de nitretação está ao redor de 450°C , relativamente próximo ao nível baixo do fator *Temperatura de ativação da nitretação (2nd stage NGAS)*. Por outro lado, as temperaturas usuais de tratamento pleno de nitretação gasosa estão situadas entre 530°C a 620°C , com o seu mínimo usual muito próximo ao nível alto escolhido para este fator. Pode-se dizer que praticamente os extremos potenciais para a *Temperatura de ativação da nitretação (2nd stage NGAS)* foram varridos.

Com relação ao fator *Temperatura de nitretação*, o experimento buscou os níveis baixo e alto equidistantes ao redor do valor de processo usualmente praticado. Mesmo com a ocorrência de trincas diminuindo quando o fator *Temperatura de nitretação* é ajustado em nível mais elevado, para efeitos produtivos práticos, este nível alto está nas fronteiras da prática, pois, com *Temperatura de nitretação* acima de 610°C outras características da especificação, como durezas e espessura de camada não seriam satisfeitas robustamente.

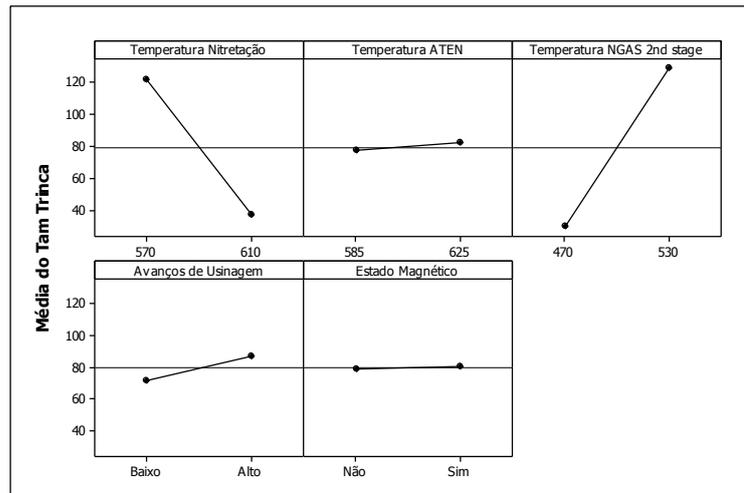


Figura 4.6: Gráfico de efeito das variáveis nas médias de ocorrência de trincas.

Na Fig. 4.7 as interações de segunda ordem podem ser analisadas. Em tal gráfico as linhas não paralelas indicam a existência de interações. A interação mais pronunciada aqui acontece entre os fatores *Temperatura Nitretação* e *Temperatura NGAS 2nd stage*, os quais também mostraram ser as variáveis de efeito mais pronunciado, como visto na Fig. 4.6.

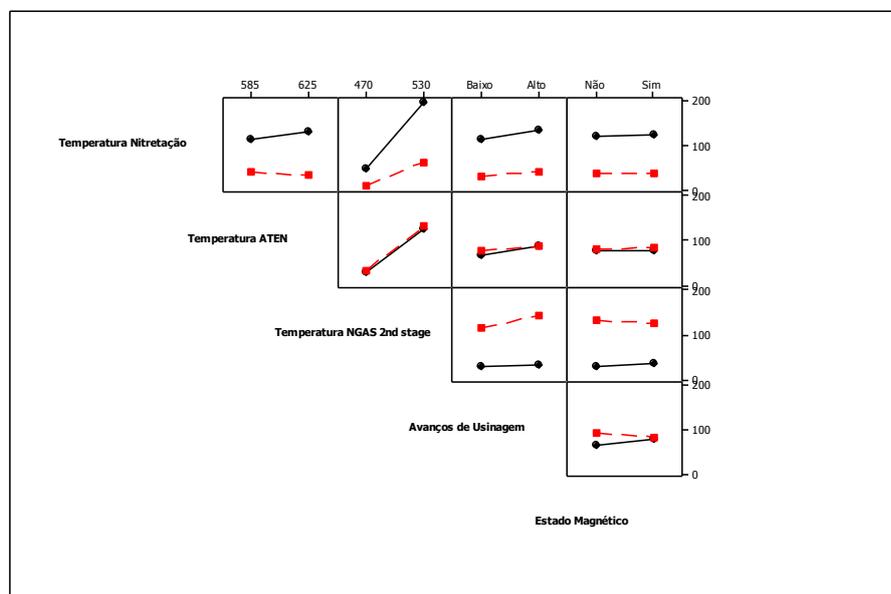


Figura 4.7: Gráfico de interações das variáveis nas médias de ocorrência de trincas.

A solução otimizada para minimizar o tamanho das trincas pode ser obtida usando a função *Desirability* de Deringer. Para tal foi utilizada a função para otimização de resposta do software Minitab®, que opera neste conceito, onde a figura 3.12 do capítulo 3 apresenta a saída gráfica desta análise. A *desirability composta* prevista foi de 0.98 (onde o valor de 1.00

representa um perfeito ponto de ótimo) e a solução global para o problema proposto pode ser então dada por:

Temperatura Nitretação = 610° C

Temperatura ATEN = 625° C

Temperatura NGAS 2nd stage = 470° C

Avanços de Usinagem = Baixo

Estado Magnético = Não

Capítulo 5 – Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1 Conclusões

O projeto de experimentos aplicado a processos metalúrgicos, tratamentos termo químicos e soldagem, em geral com múltiplos fatores atuantes, tem se mostrado eficaz na melhoria contínua e busca de maior domínio e controle de processos. Este fato pode ser observado em diversos trabalhos e publicações. No objeto de estudo, o uso de projetos de experimentos como metodologia mostrou-se adequado. Em um processo, onde inicialmente a análise exploratória junto aos especialistas, listou 43 fatores com potencial de influir isoladamente ou com interações na ocorrência de trincas, a investigação experimental conduziu a um estágio bastante robusto, focados em 5 fatores considerados como principais. Após a conclusão da investigação experimental, os níveis dos fatores de estudo foram ajustados na condição resultante como melhor solução, obtida usando a função *Desirability* de Deringer. A solução otimizada para minimizar o tamanho das trincas com a *desirability composta* prevista foi de 0.98 e a solução global para o problema proposto aplicada foi:

Temperatura Nitretação = 610° C

Temperatura ATEN = 625° C

Temperatura NGAS 2nd stage = 470° C

Avanços de Usinagem = Baixo

Estado Magnético = Não

Os resultados foram monitorados nos meses seguintes, com a solução acima aplicada, onde os demais fatores mantidos sob controle durante os experimentos flutuaram na sua variabilidade usual, utilizando quaisquer rolos da matéria prima especificada, as diversas máquinas e fornos disponíveis, como em qualquer processo produtivo. Como podemos ver na Figura 5.1, principalmente nos meses listados de 5 a 9, houve uma significativa melhora nos casos de rejeição, demonstrando uma maior estabilidade no nível de processo emergido do estudo.

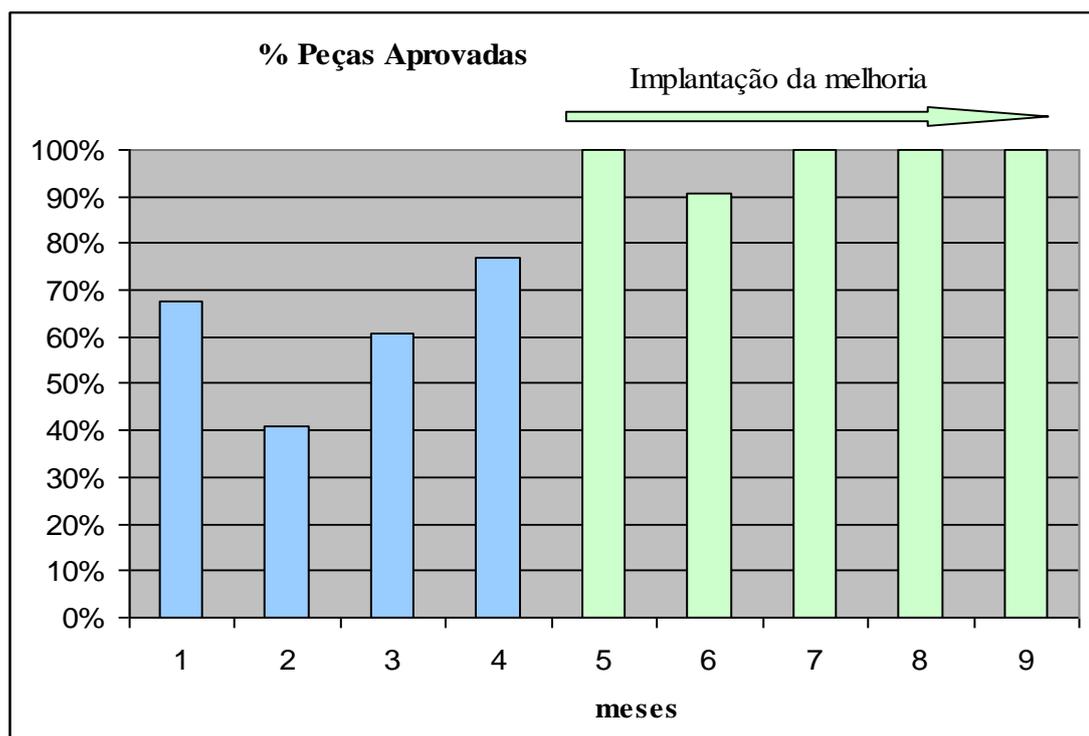


Figura 5.1: Índice de peças aprovadas mensalmente. Fonte: Mahle (2007).

Os resultados mostraram que diversos fatores e interações foram relevantes na ocorrência de trincas. Os fatores *Temperatura Nitretação* e *Temperatura ATEN* (*alívio de tensões*), ajustados para valores de níveis mais altos, mostraram serem melhores para evitar a ocorrência de trincas, assim como esta conclusão encontra-se alinhada com a literatura existente, no sentido de evitar a ocorrência de trincas. Por outro lado, o fator *Temperatura NGAS 2nd stage* (*ativação da nitretação*) mostrou ter grande influência nos resultados, com melhor resultado em seu nível (-), que foi na temperatura de 470° C. Um fato é que este fator é pouco explorado na literatura e seu melhor entendimento pode ser sugerido para trabalhos futuros.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como já explorado anteriormente, a nitretação a gás é afetada por inúmeros fatores tanto no tratamento termo-químico em si, assim como por operações anteriores, como por exemplo, outros tratamentos térmicos, estado superficial das peças, tensões residuais de usinagem, etc. No presente estudo foram explorados os fatores mais ligados ao problema de trincas em particular, sem explorar o maior rendimento possível de outras variáveis de resposta, como perfis de dureza e otimização econômica do tratamento e efeitos da composição da atmosfera de nitretação, por exemplo. Em face disto, seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

-
- Estudar o efeito do potencial de nitretação Kn na ocorrência de trincas;
 - Estudar os efeitos da composição da atmosfera nitretante na ocorrência de trincas;
 - Utilizar o método de “Superfície de resposta” para otimizar o processo, quanto a redução de tempos e de custo, obtendo satisfação das especificações;
 - Estudar o efeito do DOE aplicado neste trabalho em diferentes especificações de aços utilizados para anéis de pistão nitretados;
 - Estudar um modelo matemático para uso em simulação do tratamento de nitretação para diversos aços, em função de vários fatores de processo em relação às variáveis de resposta como profundidade de camada e durezas;

CRACK AVOIDANCE IN STEEL PISTON RINGS THROUGH THE OPTIMIZATION OF PROCESS AND GAS NITRIDING PARAMETERS

Piccilli, M. R.

Mahle Componentes de
Motores do Brasil Ltda.

marcos.piccilli@br.mahle.com

Balestrassi, P. P.

UNIFEI

pedro@unifei.edu.br

Paiva, A. P.

UNIFEI

appaiva@unifei.edu.br

Ferreira, J. R.

UNIFEI

jorofe@unifei.edu.br

Abstract

The research work described in this paper has aimed at the adequate estimate of the main variables of a thermochemical gas nitriding process applied to stainless steel parts for engine components. An experimental strategy has been developed which has resulted in the optimization of a set of variables which lie at the root of the occurrence of cracks stemming from the process of nitridization.

Keywords: Nitriding; Cracks; DOE.

1. Introduction

Several thermal and thermochemical treatments have been developed which propose to improve the resistance and durability of metallic artifacts, especially those made of steel. Thermochemical case hardening processes for steel – in this instance gas nitriding – forms a superficial layer on the parts, which increase their resistance to abrasive wear and scuffing. Such processes are manipulated, affected and controlled by several variables, which directly or indirectly bear on the results obtained in the parts, from the proper, homogeneous quality of such parts to flaws connected with lack of homogeneity, superficial corrosion or cracks. Due to the large number of variables and of interactions among them, occasional disorders can be observed in those productive processes, giving rise to loss of quality, rejection of the parts, or even operation failures, when those disorders are not detected within the productive system. One of the problems arising from the aforementioned disorders is the occurrence of cracks on the parts, whose breaking can lead to catastrophic operation failures.

Therefore, the research work described in this paper aims at the optimization of the variables of a thermochemical gas nitriding process applied to stainless steel parts for engine components in order to address the problem of cracks on such parts. A bibliographical revision on the subject is described in section 2, and an experimental approach to the problem is developed in section 3. The main conclusions drawn from the research work are presented in section 4.

2. Metallurgical aspects of nitriding and of cracks

Manufacturing processes, such as thermal treatment and machining, are eminently miscellaneous, given that in those processes functional relationships are established between a set of input variables (factors) and multiple exit characteristics (responses). In industrial settings this can lead to significant loss of quality and of resources, owing to occasional disorders in those complex processes as an effect of the factors or their interactions.

Gas nitriding is one such process which has been greatly advanced in recent years, having become one of the most widely used treatments for engine parts, particularly in Asia. This fact is demonstrated by the large number of filed patents in that region, such as US 4.557.492, US 5.013.371, EP 0.588.558 B1, among others.

Steel nitriding is a thermochemical process in which there is diffusion of nitrogen atoms into the crystal structure of the base metal, yielding the hardening of the latter through the distortion of that structure as well as through the precipitation of compounds between nitrogen and iron atoms and/or alloy elements, called nitrides.

Nitriding is a process of superficial diffusion which gives the treated workpieces stronger protection against wear, impact and corrosion. Despite dating back to the early 20th century, it was rather underused until the 1980s, in view of the unavailability of precise methods to control the process.

Gas nitriding is fundamentally carried out in a furnace with an atmosphere where ammonia (NH_3) is predominant. When in contact with heated metallic surfaces, such as the retort of the furnace and the workpieces, ammonia dissociates. This dissociation provides nascent nitrogen which diffuses into the metal and which partly incorporates into the crystal structure, partially forming iron nitrides and other alloy components, so as to harden the alloy. The degree of dissociation depends on the temperature and the flow of gas, and those have been the only means of control in most commercial-use processes.

Used from early days, atmospheres composed exclusively of ammonia offered little flexibility in the control of the process and, in some cases, the formation of excessively fragile, thick and brittle superficial layers. In such layers, called white (or compound), some porosity was occasionally observed on the workpieces, a fact which was more frequent until the 1980s (Tymowski et al, 1994).

As a palliative, from the late 1960s on a number of commercial-purpose processes were developed which used atmospheres where ammonia was mixed with other gases, such as nitrogen, carbon monoxide, hydrogen, etc., in different amounts and combinations, as a way of mitigating the spalling and rupture of the fragile, tough and porous white layers (Czelusniak et al, 1994). However, such alternatives did little but minimize the probabilities of obtaining those unwanted effects, given the poor control of the processes and atmospheres which was available. In those commercial-purpose processes, it was basically the temperature of nitriding and the volumetric flow of gas or mixture of gases which was controlled.

The formation of the above-mentioned white layer mainly depends on the temperature of treatment, on the composition of the internal atmosphere of the furnace (as a consequence of the activity of nitrogen), on the composition of the steel being treated and on how long that steel is subjected to treatment. (Sproge and Midea, 1995).

Figure 1 shows an example of a nitrided layer in martensitic stainless steel fundamentally containing 13% chromium and 0.6% carbon, alongside with the white layer. Here the white layer is thin, on average up to four microns thick, and is compact and well-bonded.

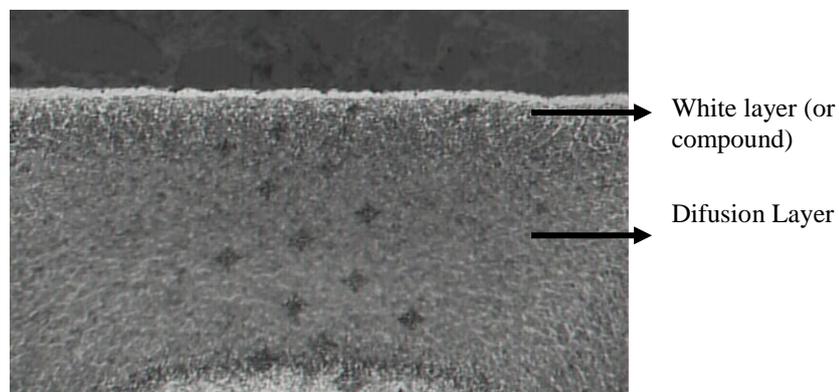


Figure 1: Martensitic stainless steel nitrided cross section, Nital 3% etched.(500X)
Source: Mahle Componentes de Motores do Brasil Ltda.

In the past 30 years, the process of gas nitriding has seen intense resurgence thanks to new processing methods, for which a large number of issued patents has been observed (Tahara et al, 1991), particularly concerning ion (plasma) nitriding and the process called controlled gas nitriding, in which a deeper understanding of the fundamental mechanics of interaction between metal and atmosphere has yielded better control systems and methods (Pye, 2003).

Gas nitriding counts among its advantages causing insignificant distortion in the workpieces, mainly because it is carried out in relatively low temperatures as far as steel is concerned, generally lower than 600°C, which can eliminate the need for later processing; good wear-reduction properties; better resistance to fatigue and corrosion as well as a good superficial appearance of the workpieces.

Key to the recent success of steel nitriding is the effective ability to control the concentration of active nitrogen in the superficial layer of the treated workpieces. In some recent processes, controlling the activity of nitrogen in the atmosphere has made it possible to control the activity of nascent nitrogen, a determining factor in obtaining the nitrided layer [(Tymowski et al, 1994), (Sproge and Midea, 1995), (Slycke, 1989)]. Such technology involves measurements during the process and adjustments to the factor called nitriding potential (Np), which is the ratio between the partial ammonia (NH₃) pressures and those of hydrogen. The nitriding potential indicates the actual ammonia dissociation rate. Controlling it allows to form predictable nitrided layers whose structure, depth and hardness are replicable in tool steel, which is far richer in alloy elements such as tungsten, chromium, molybdenum, etc., as well as in stainless steel, the focus of study here.

The workpieces used as the object of this study are made of stainless steel in whose alloy chromium is the main element, which favors their properties of hardening, resistance, toughness, imperviousness to corrosion and to deformation by heat. Chromium is found in significant amounts in martensitic stainless steel, as is carbon. Their combined presence produces the excellent qualities described above.

Gas nitriding significantly increases resistance to adhesive and abrasive wear in chromium-containing stainless steel. This is attributed to the formation of chromium nitrides with high degrees of hardness and to the superficial stress on the outer layer (Ju et al, 2003). Nitriding is often used as a case hardening treatment so as to introduce residual compressive stresses onto the superficial layer of workpieces. Such stresses generally develop near the outer surface of the workpiece, whereas tensile stresses evolve inside the substrate and core because of the reaction of the non-nitrided zone to the volumetric expansion caused by the nitrided layer. As nitrogen atoms migrate and diffuse into chromium-alloyed steels, such as martensitic stainless steels, the matrix of the latter becomes saturated with the former to the limit of solubility, point at which the precipitation of chromium nitrides begins. It is the amount and gradient of that concentration of nitrogen and nitrides that determines the level and profile of the residual stresses on the workpieces, as well as the hardness profiles.

The adequate control of the atmosphere and of the process contributes to the occurrence of nitrogen diffusion and consequent precipitation of nitrides in a desirable manner, thus avoiding deformations, distortions and cracks. [(Pye, 2003), (Czelusniak et al, 1994)].

Nevertheless, controlling the process of this treatment for engine components has proved to be highly complex, especially when it is applied to stainless steel. In spite of the use of state-of-the-art techniques and equipment, which allows competent atmospheric control, random disorders stemming from a diversity of factors and their interactions have been observed in the process. Such disorders give rise to minute cracks in the workpieces which are unacceptable as far as reliability is concerned. Thus, whole lots or batches of components have to be classified as refuse. Figure 2 shows an example of a roughly 50-micron deep crack

on a section of a nitrided workpiece, seen in an optical microscope without chemical etching. The workpiece shown is made of martensitic stainless steel, type AISI 440 B, containing approximately 0.9% carbon and 17% chromium. Figure 3 shows the cracked surface of the workpiece seen in a stereo microscope, 20x.

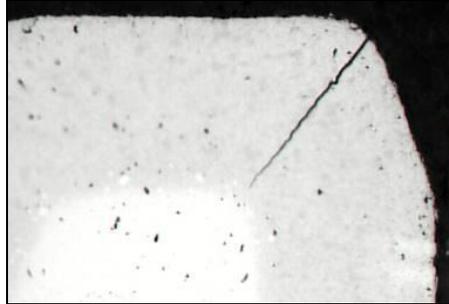


Figure 2: Crack on nitrided stainless steel piston ring, without etch. (500X)

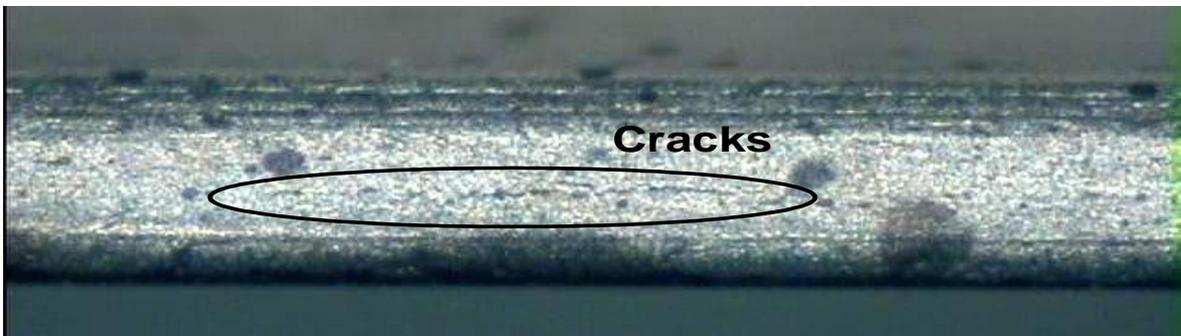


Figure 3: Surface aspect of cracked part. (20X)

3. Experimental Planning

Given the large number of variables involved and the complexity of the potential interactions between them which may affect the control and robustness of the nitriding process, DOE – Design of Experiments - stands as the natural choice of methodology. Coleman and Montgomery (1993) remark that solutions to problems in industrial processes can be reached more easily and robustly when the experiments are planned and the results analyzed through statistical methods and techniques. They also point out a sequence of steps to be taken when conducting optimization work, concisely described as follows:

- a. *Recognition and definition of the problem;*
- b. *Selection of factors, levels and range of work;*
- c. *Selection of the response variable;*
- d. *Selection of the experimental matrix (plan of experiments);*
- e. *Conduction of experiments;*
- f. *Statistical analysis of the data;*
- g. *Conclusions and recommendations.*

a. Recognition and definition of the problem: Although it may seem obvious from an engineering- or industrial-minded perspective, this is often not that simple. The involvement of specialists from the different areas connected with the problem – Quality, Production, Research & Development, etc. – is key at this point. Such specialists may have conflicting points of view. Knowing the problem substantially improves the team's focus and greatly contributes to its solution.

b. Selection of factors, levels and range of work: During this phase the team should

select the control factors (independent variables), noise factors and adjustment settings to be used. Of fundamental importance here is the practical knowledge of the process on the part of the team, coupled with the theoretical comprehension of it. The method to be used for measuring the factors, as well as the numerical scale to be used should also be defined here.

c. Selection of the response variable: Response variables are dependent variables which present modifications in tests whenever stimuli are intentionally introduced into the factors which regulate or adjust the manufacturing processes. In industrial experiments, the choice of a feasible response variable, such as resistance, hardness, pressure, cost, etc., involves firstly considering its intrinsic relationship with the existence of the problem, so that it will make evident such existence. Secondly, it involves a competent study of the capability and capacity of the measurement method, so that it will enable the detection of variations deriving from the experiments without inserting excessive noise into the system.

d. Selection of the experimental matrix (plan of experiments): The term project denotes a matrix in which the columns represent n control factors and each line represents a combination of k levels of those factors. When several factors are potentially important, the best strategy is to plan some sort of factorial experiment (Montgomery, 2001). When the experimental matrix is selected or built, the number of control factors, the number of levels and the unexplained variations (noise) ought to be considered. A classical factorial project can have n levels and k factors, affording an n^k number of lines or combinations. This phase demands caution and statistical support to the project team. When they involve a significant number of factors, factorial experiments are large in size and in amount of rounds, which may be rendered limited or impractical due to the unavailability of resources or time. Some software packages, among which Minitab, Statistica, SPSS, JMP, Matlab, can help in the selection and in the analysis of those experimental projects. Time can be saved and costs can be reduced by having experienced specialists assess the adequacy of the factors and their levels through simulation, some possible simplifications being considered. Also in this phase, the sequences of rounds, the number of replications, the restrictions of the experiments and the possible interactions between the evaluated factors are defined.

e. Conduction of experiments: In this phase, it is crucial that the project be overseen by the project team or by someone in charge, in order to ensure the carrying out of all premises and procedures according to plan. The person in charge should preferably have a good deal of technical and practical knowledge of the process being studied. They ought to keep a journal of the tests, noting down any facts or changes which may interfere in the experiments, as well as any relevant observations. Montgomery (2001) sees experimental research as an iterative process, that is, information and responses collected in the first test round(s) or run(s) are used as input data in the following runs and even for the assessment of the selected matrix and factors.

f. Statistical analysis of the data: In this stage the data are compiled and analyzed. Graphical and numerical methods, residuals analysis, and the conforming of empirical models may be used in the assessment of the main effects of the process, as well as those of the interactions between its factors. The above-mentioned software packages may help in the search for an appropriate experimental matrix and in carrying out analyses. Statistics concepts are employed in order to correctly interpret the results, to evaluate and obtain indications of the control factors and their effects in the observed responses.

g. Conclusions and recommendations: As they complete the data analysis stage, the team should draw practical conclusions from the results and elaborate recommendations seeking the improvement of the manufacturing process. They may also pose new questions to

be used in future research work, as well as propose confirmatory tests and experiments so as to validate the best combinations observed and the empirical model.

4- Development

The experimental sequence summarized in the above section is normally interactive and flexible. Some of the steps may be carried out simultaneously or in an inverted order without detriment to the expected results. Steps *a*, *b* and *c* are usually seen as part of a pre-experimental stage of planning. Steps *d*, *e* and *f* make up the nucleus of the experimental stage itself.

4.1- Pre-experimental planning

Considering the recognition and definition of the problem (step *a*), the following description can be appropriately made of the case in hand:

The existence of cracks in stainless steel engine component parts may give rise to catastrophic failures, with grave consequences for both users and manufacturers of piston rings. What variables in the gas nitriding process are responsible for the occurrence of cracks? How can such variables be controlled?

For the purpose of eliminating the occurrence of cracks in stainless steel engine components which are case-hardened through a gas nitriding treatment, several variables can be taken into account in terms of that treatment. All potential variables likely to interfere in the occurrence of cracks in the nitrided parts were listed and evaluated by the research team, as shown in Table I.

Table I. Potential factors analysis and evaluation.

Factor	Sensitivity	Factor	Sensitivity
Raw material cold work hardening	1	Cutting fluid at RTPF	2
Steel grade AISI 440 B X AISI 420	2	Cutting fluid at side grinding	1
Stresses from coiling	1	Inlet and exhaust of NH ₃	1
Coiling diameter	2	Quality of NH ₃	1
Wire width	2	NH ₃ dissociator	0
Raw material residual stresses	0	Start of new furnace at line	1
Nitriding temperature	2	kN sensor de (gás analyzer)	1
Nitriding atmosphere	2	NH ₃ pressure	2
Temperature controller at furnace	1	NH ₃ flow rate	2
Room temperature	0	Nitriding tooling	2
Side grinding in-feed	2	Brushing pressure	2
Side grinding wheel	2	NH ₃ pipeline (pipe resistance,etc..)	1
Metallurgical Analysis method	2	Furnace pressure	2
RTPF – in-feed	2	Temperature homogeneity	1
RTPF – grinding wheel	2	Mass flow controllers	1
RTPF x Lapping	2	Stress relief tooling	1
Quantity of rings at furnace	2	Nitriding time	1
Stress relief temperature	2	Parts cutting	1
Heating speed at furnace	1	Tooling racks assembling	1
Nitriding activation temperature (NGAS 2nd stage)	2	Magnetic residue at rings	2
Nitrogen profile at rings	1	Gas burner triple X single	1
Parts area at furnace	1	uncontrollable [0], medium-controllability [1], controllable [2]	

The process of selecting the study factors started with a brainstorm session including ten participants, among who there were specialist technicians, metallurgists, production engineers and operators involved in the everyday routine of the manufacturing process in its different stages. The participants had three meetings with a view to discussing and understanding the occurrence of cracks. As a result, all the potential factors which might influence the parts processing and the problem were reckoned. At first, 43 factors were indicated, transcribed above exactly as referred to by the team, which also defined and ascribed to each factor a *sensitivity* index associated to the controllability of the variables in the process (uncontrollable variables [0], medium-controllability variables [1], controllable variables [2]).

After tabulating the variables, the team decided for the experimental investigation of all factors rated 2, that is, factors likely to be controlled. That decision was reached through a vote where all team members indicated the 5 factors they judged the most influential in the occurrence of cracks. Thus, the four most voted factors were chosen, alongside with a fifth factor, elected by the team as a combination of three others, all of which connected with the machining of the workpieces' faces before the nitriding operation. In this instance the combination of those three factors was defined as a far simpler combination than a full combination of all factors, where either all of them would be defined as a low level or as a high level. Table 2 below was obtained from this factor selection stage, and it shows the team's decision whether to study or to fix each factor.

Table 2: Factors selection for DOE.

Factor	Vote	Decision	Level
Steel grade AISI 440 B X AISI 420	4	Kept	AISI 440 B
Coiling diameter	2	Study	Regular production
Wire width	2	Kept	2 mm
Nitriding temperature	5	Study	DOE
Nitriding atmosphere	0	Kept	Regular production
Side grinding in-feed	4	Study	Combined
Side grinding wheel	1	Kept	Regular production
Metallurgical Analysis method	6	Kept	See text
RTPF – in-feed	3	Study	Combined
RTPF – grinding wheel	1	Kept	Regular production
RTPF x Lapping	1	Kept	RTPF
Quantity of rings at furnace	2	Kept	See text
Stress relief temperature	1	Study	DOE
Nitriding activation temperature (<i>NGAS 2nd stage</i>)	3	Study	DOE
Cutting fluid at RTPF	0	Kept	Regular production
NH3 pressure	0	Kept	Regular production
NH3 flow rate	1	Kept	Regular production
Nitriding tooling	1	Kept	Regular production
Brushing pressure	0	Study	DOE (Combined)
Furnace pressure	0	Kept	Regular production
Magnetic residue at rings	3	Study	DOE

Even though the factor *Metallographic preparation* got six votes, there was broad consensus among team members that poor preparation would lead to cracks in the nitrided workpiece samples. This factor was therefore fixed by the team following a long discussion, seeing that it does not act on the manufacturing process, but rather on the evaluation. Likewise, the factor *Stress-relief temperature* was included as a study variable despite having gotten only one vote, after a long defense of this decision on the part of the specialist, based on the bibliographical review.

The excluded factors were held in check so as to have a minimal influence on the experiments. Such factors were defined as shown in Table 3.

Table 3: Factors kept under control.

Factor	Blocking control
Stress relief furnace	Selected the furnace number # 1.
Side grinding machining RL	Selected just 01 machine type RL, just one grinding wheel and same operator for all tests.
Machining RTPF	Selected just one machine type RTPF, selected one tooling set , just one grinding wheel and same operator for all tests
Raw material wire	Same wire spool from one single batch of steel grade type AISI 440B, based on 17% to 18 % Cr, 0,8% to 0,95 % C, Mn and Si 1,0 % max. And Mo 1,5 % maximum. Wire as received quenched and tempered for 38 to 42 HRC.
Brushing	Brush type same for all tests, selected one tooling set , just one machine and same operator for all tests.
Metallurgical Analysis method	Sampling, method and metallurgist kept the same.
Nitriding	Selected the furnace number #2.

Once the team had selected the variables, the specialists suggested two study levels for each one of them, grounded on their own experience of the manufacturing process, as well as on the shortcomings of equipment and literature. Those levels were also chosen on the assumption that the nitrided layers should conform to the requirements of the parts' final customer. Table 4 relates the study factors to the levels selected for the pre-experimental stage which corresponds to step *b* of the previous section. The variables are described below.

Table 4: Factors and levels of the DOE.

Factor or study variable	Level (-)	Level (+)
Nitriding temperature	570 C	610 C
Stress relief temperature	585 C	625 C
Nitriding activation temperature (<i>NGAS 2nd stage</i>)	470 C	530 C
In-feed rates on RL/RTPF/Brushing	Low	High
Estado magnético dos anéis	De-magnetized	Magnetized

- Nitriding temperature: Temperature maintained inside the furnace retort where the thermochemical treatment is carried out. In this stage of the process the workpieces are subjected to a nitriding atmosphere for a defined period of time, during which the dissociation of ammonia with the consequent release of nitrogen atoms is expected to take place. As mentioned earlier in this paper, the nitriding temperature acts upon the degree of dissociation of the atmosphere as well as on the diffusion rate of nitrogen atoms into the base metal being treated.
- In-feed rates on RL/RTPF/Brushing: These machining stages are respectively RL, side grinding of the work pieces lateral faces with an abrasive grinding wheel, RTPF, profile grinding of the external faces named outer diameter and outer diameter brushing to reduces roughness using plastic-bristled brushes containing abrasives. These stages may

introduce residual stresses into the machined work pieces base metal through the cutting strain or the polishing. Low in-feed rates subject the work pieces to lighter strain, whereas more severe in-feed rates, here named high, may cause residual stresses, plastic deformations, etc. In order to relieve residual stresses, the work pieces that have high levels thereof may have cracks while under work or hardening heat-treatments such as nitriding.

- **Magnetic status of the rings (work pieces):** When subjected to the strains inherent to machining, steel workpieces occasionally become magnetized. In the tests, both workpieces containing residual magnetism and workpieces which were de-magnetized by electromagnetic coils were used. Founded on empirical evidence, team members suspected that the magnetized workpieces might behave differently when put through heat treatment with the diffusion of nitrogen atoms.
- **Stress-relief temperature:** Temperature to which the workpieces are exposed - in this study for 90 minutes - to heat treatment in a furnace with air or an inert atmosphere, seeking the relief of residual stresses resulting from the mechanical shape coiling of the steel wire. This temperature is set below the temperature range for tempering of the raw material, so as not to allow any perceptible loss of hardness. Such temperature for the steel used here is below 640°C. According to metallurgical practice and literature, the higher the stress-relief temperature, the greater the relief of residual stresses.
- **Nitriding activation temperature (NGAS 2nd stage):** Lower than the full nitriding temperature, at this temperature gaseous ammonia is introduced to the end of allowing early dissociation reactions on the surface of the workpieces and, consequently, the first nitrides nucleuses and white layer (Sproge e Midea, 1995). In this step, whose duration is clearly defined, the surface of the work pieces is activated as a means to permit the adsorption and diffusion of nitrogen atoms (Tymowski et al, 1994).

Closing the pre-experimental stage, the length of cracks (measured in microns) observable through metallographic study was defined as the response variable corresponding to step *c* of the previous section.

4.2. Experiments and Analysis

Some options seem to be natural choices in the selection of the experimental matrix (corresponding to step *d* of section 3's algorithm). The selection of a complete factorial arrangement with $k=32$ rounds ($k=2^5$) would allow the analysis of all main variables and their possible interactions without any aliasing between the effects of the proposed model. Such aliasing consists of the dubious interpretation of an effect or interaction with other interactions. In the occurrence of aliasing, when we look at a particular effect in the response caused by the variation of an input factor, that may have been caused by an interaction. When we want to decrease the number of experimental rounds, the selection of a fractioned factorial is the second best option, despite the occurrence of aliasing. In this study, the fractioned factorial arrangement, with $k=2^{5-1}=16$ rounds has the *resolution level V*, where the main factors are aliased with fourth-order interactions. Such resolution level can generally be considered sufficient for most experimental projects given that the effects of fourth-order interactions are negligible. That experimental project was therefore adopted in this research work. Experiments with less resolution, as Plackett-Burman's (with $k=12$ rounds), or higher fractioned factorials with $k=2^{5-2}=8$ rounds are classified as resolution level III. At that level, the effects of the main factors are aliased with the effects of second order interactions, which cannot be overlooked. Another class of experimental planning, the Taguchi methods, have

restrictions in the presence of interactions, but capture important robustness aspects. This strategy has been adapted here for effects of comparison.

Apart from the choice of experimental project, the replications of all rounds were deemed fundamental for the results analysis. The existence of replications allows the use of hypothesis testing in the statistical analysis of the results. Thus, 16 experiments were conducted in 3 replications as the sequence exemplified in Table 5 shows. Even though the sequence of assays on the table shows a well-defined pattern, a random sequence was actually used, it being randomization is a cornerstone of design of experiments.

Figure 4 shows the processing sequence of the workpieces used in all experiment rounds and summarizes step *e* presented in section 3. Firstly, a single spool of stainless steel wire was used in manufacturing all the workpieces used in all of the experiments. Next, all the workpieces used in the tests were shape coiled in a single sequence, under a specialist's supervision, so as to guarantee the uniform observance of parameters and minimize any effects beyond control. According to the planned flow, the workpieces were heat-treated for stress relief, which is one of the studied factors here. The workpieces underwent treatment divided into 4 blocks, two of which at a temperature of 585°C and the remaining two at 625°C - as seen in Table 5. The same furnace was used, an operator monitoring the parameters at all times. 3 replications of the 4 blocks were produced.

After all stress relief heat treatment rounds, the rings had their faces machined in the operations RTPF, Brushing and RL, according to the plan of experiments 1 to 16 in Table 5.

Table 5: Experiments and responses matrix.

Run	Nitriding temperature	Stress relief temperature	Temp. ativ. (NGAS 2nd stage)	In-feed (RL/TTPF/Brush.)	Magnetic status (De-magnetized)	R1	R2	R3	Avg.	Std. Dev.
1	570 C	585 C	470 C	Low	Not	43	24	5	24.00	19.00
2	570 C	585 C	470 C	High	Yes	55	48	41	48.00	7.00
3	570 C	585 C	530 C	High	Not	195	232	213	213.33	18.50
4	570 C	585 C	530 C	Low	Yes	163	176	170	169.66	6.50
5	570 C	625 C	470 C	High	Not	59	59	59	59.00	0.00
6	570 C	625 C	470 C	Low	Yes	86	64	51	67.00	17.69
7	570 C	625 C	530 C	Low	Not	192	183	187	187.33	4.50
8	570 C	625 C	530 C	High	Yes	206	215	210	210.33	4.50
9	610 C	585 C	470 C	High	Not	5	48	0	17.66	26.38
10	610 C	585 C	470 C	Low	Yes	39	20	1	20.00	19.00
11	610 C	585 C	530 C	Low	Not	54	41	58	51.00	8.88
12	610 C	585 C	530 C	High	Yes	86	46	90	74.00	24.33
13	610 C	625 C	470 C	Low	Not	7	4	0	3.66	3.51
14	610 C	625 C	470 C	High	Yes	1	2	2	1.66	0.57
15	610 C	625 C	530 C	High	Not	66	76	82	74.66	8.08
16	610 C	625 C	530 C	Low	Yes	42	46	70	52.66	15.14

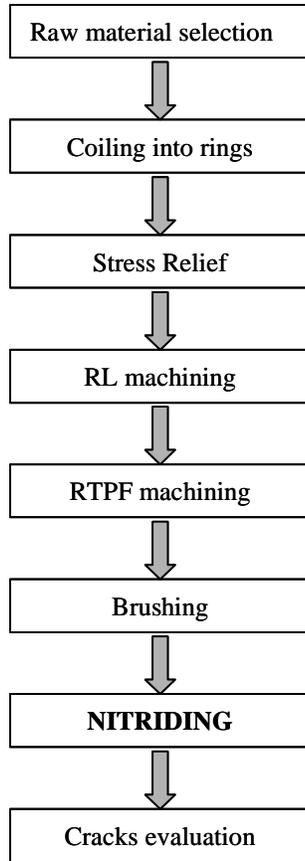


Figure 4 – Process flow.

The figures seen in responses R1, R2 and R3 stand for the sum (in microns) of the crack length measured in 27 metallographic cross sessions on work pieces systematically collected in each assay from different same points of the nitriding furnace. All of the metallurgical analyses were performed by the same analyst using a single method of preparation and analysis.

Proceeding to the statistical analysis of the data (step *f* in section 3), a variety of data and graphs may be used. An range control chart (R) shows the subgroup variation in the three replications, as seen in Figure 5. Although chart R was under control, great oscillation within a subgroup is noticeable. That highlights the high degree of volatility of the data and the importance of controlling the variability of the process, represented by the standard deviation.

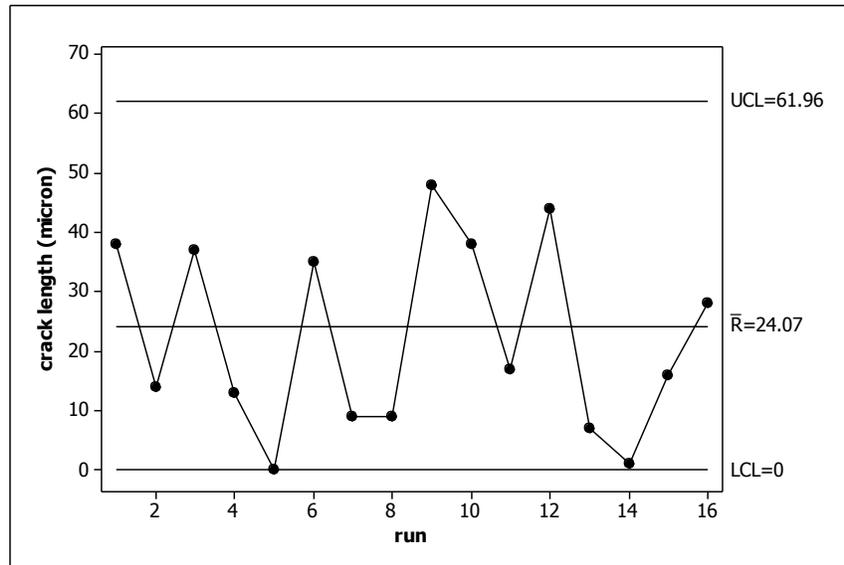


Figure 5: R control chart.

The analysis of variance (ANOVA) table and the estimate of the factors' effects on the length of cracks is seen in Table 6. This table summarizes the main effects and the second-order interactions responsible for a good polynomial model with an adjusted

coefficient of determination of 93.65%. The P figures are associated to tests of hypotheses which at the level of 5% reject the null hypothesis of equality of the model's terms when smaller that the significance level.

Table 6: Coefficient estimation and ANOVA for cracks size.

<u>Term</u>	<u>Efect</u>	<u>Coeff</u>	<u>SE</u> <u>Coeff</u>	<u>T</u>	<u>P</u>	<u>Significance</u> <u>(5%)</u>
Constant		79.63	2.98	26.72	0.00	**
Nitriding Temperature	-85.5	-42.75	2.98	-14.34	0.00	**
Stress relief temperature	4.83	2.42	Jan-00	0.81	0.427	
Nitriding activation temperature (NGAS 2nd stage)	99.08	49.54	2.98	16.62	0.00	**
In-feed rates on RL/RTPF/Brushing	15.46	7.73	2.98	2.59	0.017	**
Magnetic status	1.54	0.77	2.98	0.26	0.798	
Nitriding Temperature * Stress relief temperature	-12.42	-6.21	2.98	-2.08	0.05	**
Nitriding Temperature * Nitriding activation temperature (NGAS 2nd stage)	-46.67	-23.33	2.98	-7.83	0.00	**
Nitriding Temperature * In-feed rates on RL/RTPF/Brushing	-5.29	-2.65	2.98	-0.89	0.385	
Nitriding Temperature * Magnetic status	-1.21	-0.6	2.98	-0.2	0.841	
Stress relief temperature * Nitriding activation temperature (NGAS 2nd stage)	-0.5	-0.25	2.98	-0.08	0.934	
Stress relief temperature * In-feed rates on RL/RTPF/Brushing	-6.71	-3.35	2.98	-1.13	0.273	
Stress relief temperature *Magnetic status	0.21	0.1	2.98	0.03	0.972	
Nitriding activation temperature (NGAS 2nd stage)* In-feed rates on RL/RTPF/Brushing	12.54	6.27	2.98	2.1	0.048	**
Nitriding activation temperature (NGAS 2nd stage)*Magnetic status	-6.54	-3.27	2.98	-1.1	0.285	
In-feed rates on RL/RTPF/Brushing *Magnetic status	-9.25	-4.63	2.98	-1.55	0.030	

S = 17.4124 R-Sq = 96.29% R-Sq(adj) = 93.65%

<u>Source</u>	<u>GL</u>	<u>Seq SS</u>	<u>Aj SS</u>	<u>Aj MS</u>	<u>F</u>	<u>P</u>
Main effects	5	142519	145224	29044.7	95.8	0.00
2nd order interaction	10	22944	22944	2294.4	7.57	0.00
Residual Error	21	6367	6367	303.2		
Pure Error	21	6367	6367	303.2		
Total	36	171831				

The Pareto chart for the effects of the model's terms is represented in Figure 6. The cut line (called Lenth line) shows the significant effects considered in terms of the *Student-t* figures.

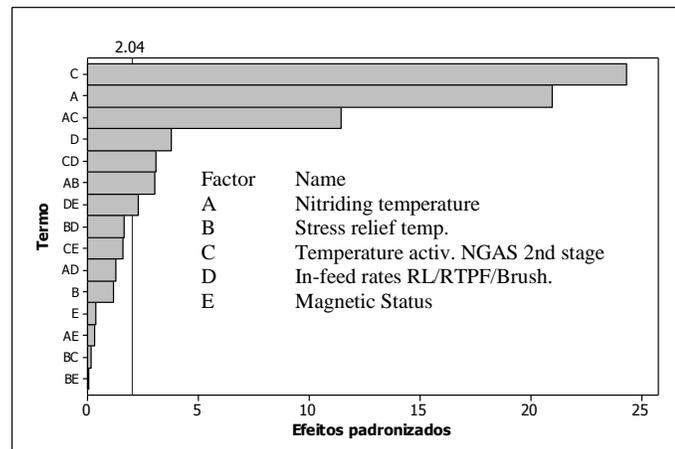


Figure 6 – Pareto chart for regression terms.

The boldfaced factors and interactions in Table 6, also represented in the Pareto chart of Figure 6 constitute the following regression model, which can represent the proposed problem. For the effects of forecast, the figures are to be relatively replaced with its coded variables (-1 and +1) which correspond to the levels described in Table 4. The analysis of residuals, which is fundamental to the definition of any regression analysis model, reveals that the residuals can be considered independent and normally distributed, as seen in Figure 7.

Crack length = 79.63

-42.75(Nitriding Temperature)

+ 49.54(Nitriding activ. Temper. NGAS 2nd stage)

+ 7.73(in-feed rates on RL/RTPF/Brushing)

- 6.21 (Nitriding Temperature * Stress relief Temperature)

- 23.33(Nitriding Temperature * Nitriding activ. Temper. NGAS 2nd stage)

+ 6.27(Nitriding activ. Temper. NGAS 2nd stage *In-feed rate RL/RTPF/Brushing)

4.63(In-feed rate RL/RTPF/Brushing*Magnetic Status)

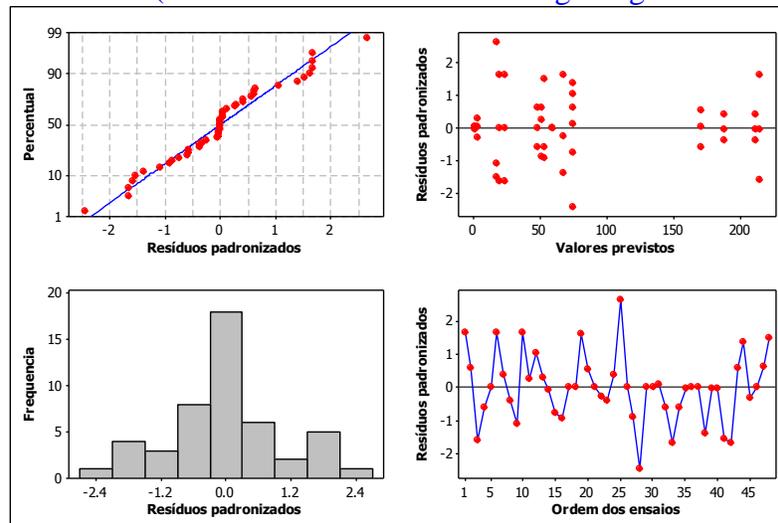


Figure 7: Residues chart analysis.

The effect of changing the levels of each one of the studied variables on the average occurrence of cracks is explicit in Figure 8. The effects of two factors stand out, namely *Nitriding Temperature* and *Nitriding Activation temperature NGAS 2nd stage* .

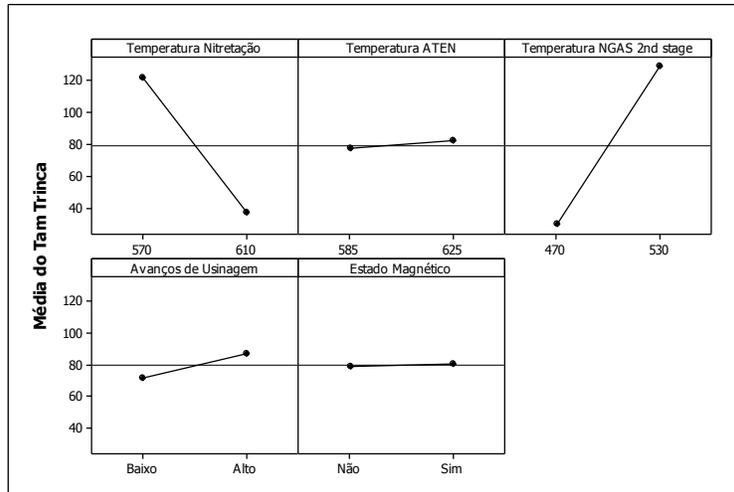


Figure 8: Crack occurrence average effects from factors.

Second-order interactions can be observed in Figure 9. In this graph the non-parallel lines indicate the existence of interactions. Here, the most dramatic interaction is the one between the variables *Nitriding Temperature* and *Nitriding Activation Temperature (2nd stage NGAS)*.

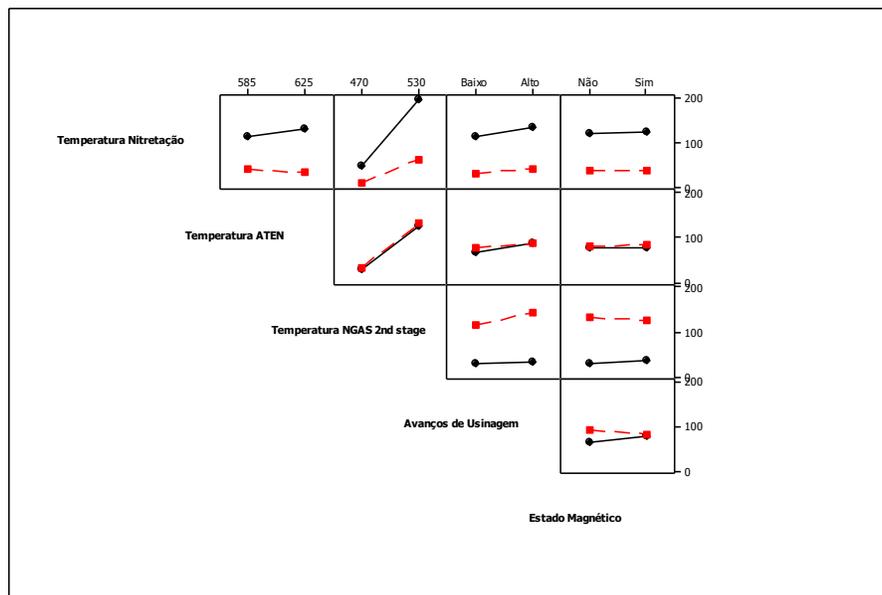


Figure 9: Gráfico de interações das variáveis nas médias de ocorrência de trincas.

The optimized solution to minimize the length of cracks can be attained by using Deringer’s *Desirability* function. The forecast *compound desirability* was 0.98 (where the figure 1.00 represents a perfect optimal point) and the global solution to the proposed problem can be expressed as:

- Nitriding Temperature = 610
- ATEN Temperature = 625
- NGAS 2nd stage Temperature = 470 (nitriding activation temperature)
- Machining Inserts = Low
- Magnetic Status = No

4. Conclusions

DoE has been reported to bring about effective results in the quest for continuous improvement and for stricter control when applied to metallurgical, thermochemical and welding processes, which generally involve multiple acting factors. Such fact can be attested in several papers and publications. The use of DoE as a methodology in the process being studied here has proved adequate. In a process where an initial exploratory analysis listed 43 factors which might influence the occurrence of cracks, either in isolation or through interactions, the experimental investigation led to a fairly robust stage, narrowing down the number of factors to 5. After the conclusion of the experimental investigation, the levels of the study factors were adjusted to the optimal settings obtained through the use of Deringer's *Desirability* function, and the results were monitored in the following months. As seen in Figure 10, in the months listed as 7 to 9 there were no rejected workpieces, a reflection of greater stability in the process level obtained in the study. The results demonstrated that several factors and interactions were relevant in the occurrence of cracks. The factors *Nitriding Temperature* and *ATEN (stress-relief) Temperature* adjusted to higher settings proved to be more effective in avoiding cracks, which is consistent with existing literature. On the other hand, the factor *2nd stage NGAS Temperature (Nitriding Activation)* showed great influence on the results even though this factor has been scarcely explored in specialized literature; a better understanding of such factor may be suggested as a goal of future research work.

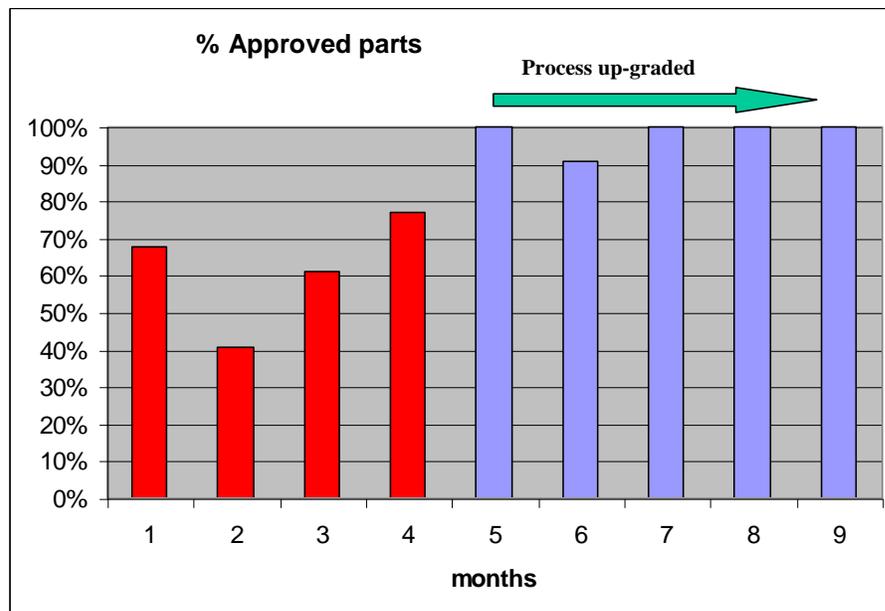


Figure 10 : Approved rate after process up-graded.

5. References

1. Antony, J. Kate, M. Frangou, A. (1998), A strategic methodology to the use of advanced statistical quality improvement technics. *The TQM Magazine*, v.10, n.3, pp.169-176.

2. Czelusniak, A., Morawski, C.D., Liliental, W.K. (1994), Automatic Nitriding Potential Control in Gas Nitriding, *Proceedings of International Heat Treating Conference: Equipment and Processes*, 18-20 April, 1994, Schaumburg, Illinois, pp. 449-454.
3. Coleman, D.E., Montgomery, D.C. (1993), A systematic approach to planning for a designed industrial experiment. *Technometrics*, v.35, n.1, pp.1-12.
4. Figueroa, C.A., Nitretação de metais a plasma: princípios, comparações com as técnicas convencionais e aplicações. *UCS- RGS*, 2006
5. Ghiglione, D., Leroux, C., Tournier, C. (1994b), *Pratique des traitements thermochimiques. Nitruration, nitrocémentation et derives*. Metallurgie. Sous la direction de Techniques De L'Ingenieur. Paris, France. Techniques De L'Ingenieur.
6. Grosch, J., Heat Treatment With Gaseous Atmospheres, *Steel Heat Treatment Handbook*, G.E. Totten and M.A.W. Howes, Ed. Marcel Dekker, 1997, p. 663-719.
7. Jacques, John A. (1997), Design of Experiments, The Franklin Institute, Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 335B, No. 2, pp. 259-279.
8. Ju, D.Y., Liu, C.C., Overview on the Microstructure Evolution and Induced Stresses in Nitrided Chromium Steels, The 9th International Seminar Nitriding Technology, Institute of Precision Mechanics, Warsaw, Poland, 23 to 25 September 2003, pp. 299-309.
9. Lightfoot, B. J., Jack, D.H., Kinetics of Nitriding With and Without White-layer Formation, *Heat Treatment '73, The metals Society, Dec. 1973*, re-impresso em *source Book on Nitriding, American Society for Metals, 1977*, p. 248-254.
10. Montgomery, D.C. (2001), *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, 5ed., 699 p.
11. Moura, E. C., Taguchi, S., Aplicação prática da engenharia robusta. *Controle da qualidade. São Paulo, n.81, p. 82-86*. Fev. 1999.
12. Pye, David (2003), *Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing*, ASM International, 1ed., 256 p.
13. Sproge, L., Midea, S.J. (1995), *Analysis and Control of Nitriding and Nitrocarburising Atmospheres*, Proceedings of the Second International Conference on Carburizing and Nitriding with Atmospheres, 6-8 December 1995, Cleveland, Ohio, pp. 303-307.
14. Slycke, J., Sproge, L. (1989), *Kinetics of the Gaseous Nitrocarburising Process*, Surface Engineering, Vol. 5, N. 2, pp. 125 – 140.
15. Tahara, M. (1991), U.S. Patent 5013371 method of Nitriding Steel.
16. Tahara, M. (1996), *EP 0588458B1, Method of nitriding stainless steel*.
17. Tymowski, G.J., Liliental, W.K., Morawski, C.D. (1994), Take the guesswork out of Nitriding, *Advanced Materials & Processes 12/94*, pp. 52-54.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Antony, J. Kate, M. Frangou, A. (1998). A strategic methodology to the use of advanced statistical quality improvement technics, *The TQM Magazine*, v.10, n.3, pp.169-176.

Ashworth, Dr. M.A., Jacobs, Dr. M.H. (1997), Process development and Benefits of high pressure gas nitriding of ferritic and stainless steels for automotive applications, *IRC in Materials for high performance applications*, 97NM064, The University of Birmingham, U.K.

Balestrassi, P.P., Ferreira, J.R., Moraes, C.F. (2006), Análise crítica da aplicação de métodos estatísticos em processos definidos por dados que não apresentam distribuição normal. *Gestão e Produção (UFSCar)*, v. 2, p. 7-18, 2006.

Bell, T., Birch, B.J., Korotchenko, V. (1973). Controlled nitriding in ammonia-hydrogen mixtures, *Heat Treatment '73*, The Metals Society, Dec. 1973.

Boehmer, S. et al. (1994), Oxygen probes for controlling nitriding and nitrocarburising atmospheres, *Surface Engineering 1994*, Vol. 10, No 2, p. 129-135.

Box, G.E.P., Hunter, J.S. (1957), Experimental design for the exploration and exploitation of response surfaces, *Experimental design in industry*, New York, John Wiley & Sons, p. 138-190, 1957.

Clayton, D.B., Sachs, K. (1976), Reduction of "White layer" on the surface of nitrided components, *Heat Treatment '76*, The Metals Society, May 1976.

Coleman, D.E., Montgomery, D.C. (1993), A systematic approach to planning for a designed industrial experiment, *Technometrics*, v.35, n.1, pp.1-12.

Costa Neto, P.L.O. (1977), Estatística, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1977.

Czelusniak, A., Morawiski, C.D., Liliental, W.K. (1994), Automatic Nitriding Potential Control in Gas Nitriding, *Proceedings of International Heat Treating Conference: Equipment and Processes*, 18-20 April, 1994, Schaumburg, Illinois, pp. 449-454.

Derringer, G., Suich, R. (1980), Simultaneous optimization of several response variables, *Journal of Quality Technology*, Vol.12, N.4 , October 1980, p. 214-219.

Figueroa, C.A. (2006), Nitretação de metais a plasma: princípios, comparações com as técnicas convencionais e aplicações. *UCS- RGS* , 2006

Floe, Carl E. (1944) , A study of the nitriding process effect of ammonia dissociation on case depth and structure, *ASM Conference Transactions*, 1944.

Ferrarese, A. (2004), Efeito do desgaste do primeiro anel de pistão no seu desempenho de vedação e raspagem, *Dissertação de mestrado apresentada à Escola Politécnica da USP*, São Paulo, 2004.

Fogliatto, F.S., Rosa, A.F.P (2006), Otimização de experimentos descritos por variáveis de resposta funcionais, *XXVI ENEGEP* - Fortaleza, CE, Brasil, 9 a 11 de Outubro de 2006.

Galdámez, E.V.C. (2002), Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos. 2002. *Dissertação (Mestrado)- Escola de engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo*, São Carlos, 2002.

Ghiglione, D., Leroux, C., Tournier, C. (1994b), Pratique des traitements thermo-chimiques. Nitruration, nitrocémentation et derives, *Metallurgie. Sous la direction de Techniques De L'Ingenieur*, Paris, France. Techniques De L'Ingenieur.

Gil, A.C. (1988), Como elaborar projetos de pesquisa, *Atlas*, S.Paulo, 1988.

Godec, M. (2002). Cooling cracks on nitrided pins, *Engineering Failure Analysis 9 (2002)*, Elsevier Science Ltd. , pag. 665 - 671.

Grosch, J., Heat Treatment With Gaseous Atmospheres, *Steel Heat Treatment Handbook, G.E. Totten and M.A.W.Howes, Ed. Marcel Dekker*, 1997, p. 663-719.

GUM –ISO (1993), Guide to the expression of uncertainty in measurement, *International Organization for Standardization*, First Edition, Genebra-Suíça- 1993.

Helle, R., Spichalsky, K., Aoyama, N. (2005), Piston Rings for State-of-the Art Diesel Engines, *MTZ Vieweg Verlag* Vol. 66, 11/2005, Wiesbaden , Germany.

Horn, E., Widmann, R., Hoop, S. (2004), *US Patent 6726216* – Piston ring with oxide-nitride composite layer.

ISO Standards Handbook (2006), Piston rings and pins – ISO 6621-6627, *International Organization for Standardization*, First Edition, Genebra-Suíça- 2006.

Jacquez, John A. (1997), Design of Experiments, *The Franklin Institute*, Published by Elsevier Science Ltd, Vol. 335B, No. 2, pp. 259-279.

Ju, D.Y., Liu, C.C., Overview on the Microstructure Evolution and Induced Stresses in Nitrided Chromium Steels, The 9th International Seminar Nitriding Technology, *Institute of Precision Mechanics*, Warsaw, Poland, 23 to 25 September 2003, pp. 299-309.

Kumagai, A. (1990), *US Patent 4948556*, Piston ring material and piston ring.

Lightfoot, B.J., Jack, D.H. (1977), Kinetics of Nitriding With and Without White-layer Formation, *Heat Treatment'73, The metals Society, Dec. 1973*, re-impresso em *source Book on Nitriding, American Society for Metals*, 1977, p. 248-254.

Limodin, Nathalie (2005), Amélioration de la résistance en fatigue d'un acier 4140 par nitruration gazeuse, *Université de Montreal, Ph.D. thèse* , Library and Archives Canada, Juin 2005.

MAHLE Internal reference manual (2008), Piston Ring Damages –. *Mahle Metal Leve S.A.*, Junho 2008.

Metals Handbook, Vol.4 (1991), Gas Nitriding, *A.S.M. International Handbook*, 10th Edition, p. 387-409.

Metals Handbook, Vol.19 (1996), Fatigue and Fracture, *A.S.M. International Handbook*, 10th Edition, p. 13-36 e p. 234-267.

Montgomery, D.C. (2001), *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, 5ed., 699 p.

Morilla, J. C. (1999), Efeito da nitretação na resistência à fadiga dos aços AISI H-13 e 440B. 1999, Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais - Universidade Presbiteriana Mackenzie, . *Orientador*: Jan Vatauvuk.

Moura, E. C., Taguchi, S., Aplicação prática da engenharia robusta. *Controle da qualidade. São Paulo, n.81, p. 82-86. Fev. 1999.*

Nocera, E. (2008), Mahle Innovation and Series Development, *Mahle Metal Leve S.A.*, Jundiaí- S.Paulo, 2008.

Ogawa, K., Chinou, M. (2004), *US Patent 6698763*, Piston ring.

Paiva, A. P. (2004), Estudo da minimização de erro nas medições de concentração de emulsões por titração Karl-Fischer utilizando-se projetos de experimentos. 2004. *Dissertação de Mestrado em engenharia de produção apresentada à Universidade Federal de Itajubá- UNIFEI*, Itajubá, 2004.

Paiva, A. P., Ferreira, J. R., Balestrassi, P. P., Mendes, R. H. A. (2007). Metodologia de projeto de experimentos (DOE) no modelamento de processos de usinagem (Parte II).. *O Mundo da Usinagem* (São Paulo), v. 41, p. 1-8, 2007.

Paiva, A, Ferreira, J., Balestrassi, P. P., (2007), A multivariate hybrid approach applied to AISI 52100 hardened steel turning optimization, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 189, p. 26-35, 2007.

Pinedo, C. E. (1999), Estudo dos parâmetros de nitretação por plasma de aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos, Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, 1999. *Orientador*: Jan Vatauvuk.

Pritchard, J. et al. (2003), New real-time control system for gas nitriding and nitrocarburising, *VAC AERO International Inc.*, vainfo@vacaero.com.

Pye, David (2003), *Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing*, ASM International, 1ed., 256 p.

Ross, P.J. (1991), Aplicações das técnicas Taguchi na engenharia da qualidade, Makron, McGraw-Hill, São Paulo, 1991,333 p.

Sirin, S.Y., Sirin, K., Kaluc, E. (2007), Effect of the ion nitriding process on the fatigue behavior of AISI 4340 steel, *Materials Characterization 2007*, Elsevier Inc.

Sproge, L., Midea, S.J. (1995), Analysis and Control of Nitriding and Nitrocarburising Atmospheres, *Proceedings of the Second International Conference on Carburizing and Nitriding with Atmospheres*, 6-8 December 1995, Cleveland, Ohio, pp. 303-307.

Slycke, J., Sproge, L. (1989), Kinetics of the Gaseous Nitrocarburising Process, *Surface Engineering*, Vol. 5, N. 2, pp. 125 – 140.

Tahara, M. et al (1991), *U.S. Patent 5013371* Method of Nitriding Steel.

Tahara, M. et al (1996), *EP 0588458B1*, Method of nitriding stainless steel.

Tejada, A., Padial, M. (1995), Piston ring technology for oil consumption and blow-by reduction in Otto engines, SAE Brasil 95, SAE 952237.

Tomanik, E., Piccilli, M.R. (1996), Steel Piston Rings- A solution with lower environmental impact, *SAE Brasil 96*, SAE 962318.

Tomanik, E., Demarchi, V., Vatauvuk, J. (1994), Anéis de aço nitretados para motores de combustão interna, *SAE Brasil 94*, SAE 942394.

Tsuchiya T. et al (1985), *U.S. Patent 4557492*, Nitrided Piston Ring with outer Layer on surface.

Tsuchiya T. et al (1992), *U.K. G.B. Patent 2261679* - Producing piston rings by nitriding in two successive steps .

Tuckart, W., Forlerer, E. Iurman, L. (2007), Delayed cracking in plasma nitriding of AISI 420 stainless steel, *Surface & Coatings Technology*, SCT-13487, Elsevier B.V.

Tymowski, G.J., Liliental, W.K., Morawski, C.D. (1994), Take the guesswork out of Nitriding, *Advanced Materials & Processes 12/94*, pp. 52-54.

Vatauvuk, J. , Canale, L. C. F. , Totten, G . (2006), Effect of nitriding on Toughness and bending resistance of tool steel. In: *International Federation of Heat Treatment and Surface Engineering*, 2006, Viena, 2006.

Vatauvuk, J., Alves Jr., C. , Anchieta, J. (1994). Nitretação Iônica em aço inoxidável martensítico, In: CBECIMAT, 1994, São Paulo, Anais do 11^o CBECIMAT, 1994.

Vatauvuk, J.; Galvano, M. ; Piccilli, M.R. (1994) . Efeito dos elementos de liga e da microestrutura dos ferros fundidos nas propriedades mecânicas a'pos a nitretação, In: EBRATS 94, 1994, São Paulo, Anais do EBRATS 94, 1994.