Universidade Federal da Paraíba - UFPB

Centro de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Sérgio de Albuquerque Souza

Modelo Estatístico de Regressão para Estimar a Microdureza Vickers em um Aço 1020 Cementado

João Pessoa, Paraíba, Brasil

30 de março de 2020

Sérgio de Albuquerque Souza

Modelo Estatístico de Regressão para Estimar a Microdureza Vickers em um Aço 1020 Cementado

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais do Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba.

Área de Concentração:
Desenvolvimento e Propriedades de Materiais.

Orientador:
Prof. Dr. Tibério Andrade Passos

Coorientador:
Prof. Dr. Danniel Ferreira de Oliveira

João Pessoa, Paraíba, Brasil

30 de março de 2020

S729m Souza, Sergio de Albuquerque.
Modelo Estatístico de Regressão para Estimar a Microdureza Vickers em um Aço 1020 Cementado / Sergio de Albuquerque Souza. - João Pessoa, 2020.
131 f. : il.

Orientação: Tibério Andrade Passos.
Coorientação: Danniel Ferreira de Oliveira.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Análise de Regressão. 2. Cementação em Caixa. 3. Difusão. 4. Leis de Fick. 5. Microdureza Vickers. 6. Reações de Boudouard. I. Passos, Tibério Andrade. II. Oliveira, Danniel Ferreira de. III. Título.

UFPB/BC

Sérgio de Albuquerque Souza

Modelo Estatístico de Regressão para Estimar a Microdureza Vickers em um Aço 1020 Cementado

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais do Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba.

Trabalho aprovado. João Pessoa, Paraíba, Brasil, 30 de março de 2020:

Prof. Dr. TIBÉRIO ANDRADE DOS PASSOS - UFPB/PPCEM
Presidente, Orientador

Prof. Dr. GUDSON NICOLAU DE MELO - UFPB/PPCEM
Examinador Interno

Prof. Dr. IEVERTON CAIANDRE ANDRADE BRITO - UFPB/PPCEM
Examinador Interno

Prof. Dr. CARLOS ALBERTO GOMES DE ALMEIDA - UFPB
Externo ao Programa

Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA - UFPB
Externo ao Programa

Profª. Dra. MARIA DAS DORES BANDEIRA BARROSO - UFCA
Externo a Instituição

João Pessoa, Paraíba, Brasil

30 de março de 2020

Dedico este trabalho aos meus pais Pedro e Jandete,
aos meus filhos Beatriz e Rafael,
aos irmãos Sidnei e Pedro,
e em especial a minha linda e amada Gilmara,
pelo amor, paciência e incentivo incessantes.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Tibério Andrade Passos e Danniel Ferreira de Oliveira, pelas orientações e pelo constante estímulo transmitido durante todo esse trabalho.

Ao amigo José Elias dos Santos Filho, pela ajuda, amizade e parceria, nessa longa caminhada e em todos os momentos do doutorado.

Aos professores Edgard de Macedo Silva e Walter Fialho do IFPB pela disponibilização dos laboratórios para a realização dos ensaios de microdureza.

Aos professores, do PPCEM-UFPB, Danielle Guedes de Lima Cavalcante, Heber Sivini Ferreira, Liszandra Fernanda Araujo Campos, Ramon Alves Torquato, Ricardo Peixoto Suassuna Dutra, Rodinei Medeiros Gomes, Romulo Adolfo Heringer Ferreira, Sandro Marden Torres, agradeço especialmente pelos ensinamentos em Engenharia dos Materiais.

Aos amigos e também colegas, Antônio Joaquim Rodrigues Feitosa, Antônio Sales da Silva, Eduardo Gonçalves dos Santos, João Batista Parente, Rogéria Gaudêncio do Rego, Valdenilza Ferreira da Silva, pela bela amizade e companheirismo e sempre ao lado, nas dificuldades.

Aos funcionários dos Laboratórios de Materiais Metálicos (LMM) e de Solidificação Rápida (LSR) e outros laboratórios do CT-UFPB os Srs. Breno Henrique da Silva Andrade, Clésio Luiz dos Santos, Isaque Jeronimo Porto, Meyson Cássio do Nascimento e Sebastião Leandro Filho.

Aos colegas professores, do Departamento de Estatística do CCEN-UFPB, Ana Hermínia Andrade e Silva, Antônio Marcos Moreira, Eufrásio de Andrade Lima Neto, Maria Lídia Coco Terra, Ulisses Umbelino dos Anjos, pelo apoio na área de estatística, fundamental para esse trabalho.

À todos que colaboraram, de maneira direta e indireta, com este trabalho.

"Novamente, nossas observações das estrelas tornam evidente que não só a Terra é circular, como também se trata de um círculo não muito grande. Uma pequena mudança de posição para o sul ou para o norte provoca uma alteração nítida no horizonte." (Aristóteles)

RESUMO

O presente trabalho objetivou a modelagem estatística de regressão para estimar a microdureza Vickers, para um aço AISI 1020 que passou pelo processo de termoquímico de cementação em caixa. Essa modelagem utilizou-se da mensuração das dimensões das camadas cementadas na superfície do aço, através do cálculo da concentração de carbono, obtidas da difusão do mesmo. O modelo de difusão utilizado, teve suporte físico, nas leis de Fick e nas reações termoquímicas de Boudouard. Uma vez aplicado aos aços, esse modelo descreve a cinética de crescimento das camadas cementadas. O modelo analítico foi empregado para realizar cálculos das concentrações de carbono relacionadas ao tempo e a profundidade em relação à superfície da peça. Consequentemente, utilizou-se a concentração de carbono, como uma variável, que juntamente com o tempo de processamento da cementação, a profundidade e a proporção de carvão vegetal, permitiu uma modelagem da microdureza Vickers do aço AISI 1020. Essa modelagem, fez uso das ferramentas estatísticas de análise de regressão, mais especificamente, a regressão não linear, do tipo polinomial de ordem 2. O modelo apresentado, atendeu a todas as pressuposições impostas para um modelo de regressão. Constatou-se um excelente ajuste do modelo proposto, visto que, aproximadamente 97,0 % da variação da microdureza de Vickers é explicada pela variação do modelo. Portanto, o modelo será capaz de analisar as relações entre as variáveis profundidade, tempo e a proporção de carvão vegetal, possibilitando, dessa forma, a previsão de valores futuros para a microdureza Vickers. A aplicabilidade do modelo proposto permite-rá a redução de gastos, bem como, o aumento da eficiência e qualidade das amostras.

Palavras-chave: Análise de Regressão, Cementação em Caixa, Difusão, Leis de Fick, Microdureza Vickers, Reações de Boudouard.

ABSTRACT

The present work aimed at the statistical regression modeling to estimate Vickers microhardness, for an AISI 1020 steel that has gone through the case-hardening thermochemical process. This modeling was used to measure the dimensions of the carburized layers on the steel surface, by calculating the carbon concentration, obtained from its diffusion. The diffusion model used was physically supported by Fick's laws and Boudouard's thermochemical reactions. Once applied to steels, this model describes the growth kinetics of the layers. The analytical model was used to perform calculations of carbon concentrations related to time and depth in relation to the surface of the part. Consequently, the carbon concentration was used as a variable, which together with the carburizing processing time, the depth and the proportion of charcoal, allowed a modeling of the Vickers microhardness of AISI 1020 steel. This modeling made use of the statistical tools of regression analysis, more specifically, non-linear regression, of the polynomial type of order 2. The model presented, met all the presuppositions imposed for a regression model. An excellent fit of the proposed model was found, since approximately 97.0 % of the variation in Vickers microhardness is explained by the variation in the model. Therefore, the model will be able to analyze the relationships between the variables depth, time and the proportion of charcoal, thus making it possible to predict future values for Vickers microhardness. The applicability of the proposed model will allow a reduction in costs, as well as an increase in the efficiency and quality of the samples.

Keywords: Boudouard Reactions, Carburization, Diffusion, Fick's Law, Vickers Hardness, Regression Analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ilustração do volume para a determinação da equação diferencial da difusão. 29
Figura 2 – Gráfico da função coeficiente de difusão D_γ do carbono na austenita (Fe-γ). 32
Figura 3 – Gráfico da função erro de Gauss, erf (u). 33
Figura 4 – Diagrama de fases do Fe$-$Fe$_3$C. Ilustração da solubilidade sólida máxima aproximada, do carbono na austenita, em alguns aços. 35
Figura 5 – Representação gráfica bidimensional da função concentração $C(x,t)$, em relação à profundidade, para os tempos 1 h, 2 h e 3 h. 36
Figura 6 – Representação gráfica tridimensional da função concentração $C(x,t)$, para a profundidade x, variando entre 0,0 mm e 1,4 mm e para o tempo t, no intervalo de 1 h a 3 h. 36
Figura 7 – Área do diagrama de fases Fe$-$Fe$_3$C do aço carbono. 41
Figura 8 – Representação gráfica da profundidade da camada de cementação, para a temperatura de 950 °C (1223,15 K). 42
Figura 9 – Representação gráfica das frações de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2) em relação à temperatura, conforme a reação de Boudouard. 47
Figura 10 – Dimensões das peças utilizadas nos experimentos. 49
Figura 11 – Imagem das dez peças cunhadas com letras e utilizadas nos experimentos. 50
Figura 12 – Esquema da caixa cilíndrica contendo uma peça. 50
Figura 13 – Coluna de peneiras granulométricas e panela, utilizadas no experimento. 52
Figura 14 – Histogramas e curvas cumulativas, resultantes da granulometria do carvão vegetal. 53
Figura 15 – Histogramas e curvas cumulativas, resultantes da granulometria do carvão vegetal peneirado. 54
Figura 16 – Histogramas e curvas cumulativas, resultantes da granulometria das calcitas minerais. 55
Figura 17 – Gráfico das funções massa do carvão vegetal m_{CV}, da calcita mineral m_{Cal} e total m_{total}. 57
Figura 18 – Gráfico das funções volume do carvão vegetal V_{CV} e da calcita mineral V_{Cal}. 58
Figura 19 – Visão interna e externa do forno Mufla JUNG LF2313, utilizado nos tratamentos termoquímicos de cementação em caixa. 60

Figura 20 – Caixas cilíndricas acomodadas e alinhadas no interior do forno, sobre uma base de cerâmica. 61
Figura 21 – Esquema do indentador Vickers e da impressão da superfície da indentação, determinado pelas diagonais d_1 e d_2. 61
Figura 22 – Cortadora metalográfica de bancada TECLAGO, modelo CM80. 62
Figura 23 – Prensa embutidora metalográfica FORTEL, modelo EF 30. 63
Figura 24 – Microdurômetro digital da marca SHIMADZU, série HMV-G, modelo HMV-G20S, do laboratório de metalografia, do IFPB. 64
Figura 25 – Representação da peça e suas indentações referentes as profundidades. 64
Figura 26 – Microestrutura do aço 1020, peça (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico. Aumento de 50x. 65
Figura 27 – Resultados dos testes (a) TGA e (b) DTA das misturas nas proporções $0\,\%CV$, $30\,\%CV$, $50\,\%CV$, $70\,\%CV$ e $100\,\%CV$. 78
Figura 28 – Teste gráfico de homoscedasticidade dos erros referente ao modelo G_{lin_1}. 81
Figura 29 – Teste gráfico de independência dos erros referente ao modelo G_{lin_1}. . . 81
Figura 30 – Teste gráfico de linearidade referente ao modelo G_{lin_1}. 82
Figura 31 – Gráfico do modelo para a proporção dos gases $G(v)$. 83
Figura 32 – Teste gráfico de homoscedasticidade dos erros referente ao modelo D_{lin_2}. 86
Figura 33 – Teste gráfico de independência dos erros referente ao modelo D_{lin_2}. . . 87
Figura 34 – Teste gráfico de linearidade referente ao modelo D_{lin_2}. 87
Figura 35 – Teste gráfico de homoscedasticidade dos erros referente ao modelo D_{pol_3}. 92
Figura 36 – Teste gráfico de independência dos erros referente ao modelo D_{pol_3}. . . 92
Figura 37 – Teste gráfico de linearidade referente ao modelo D_{pol_3}. 93
Figura 38 – Representação dos valores experimentais das microdurezas Vickers das peças segundo as proporções de carvão vegetal: (a) $30\,\%CV$, (b) $50\,\%CV$ e (c) $70\,\%CV$. 96
Figura 39 – Representação gráfica dos valores experimentais das microdurezas Vickers das peças segundo o tempo de cementação: (a) 1 h, (b) 2 h e (c) 3 h. 97
Figura 40 – Microestrutura do aço 1020, no centro da peça (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico. Aumento de 100x. 98
Figura 41 – Relação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo $\mathcal{D}_V$, considerando os tempos e as proporções de carvão vegetal. 101
Figura 42 – Representação gráfica dos valores modelados das microdurezas Vickers das peças segundo as proporções de carvão vegetal: (a) $30\,\%CV$, (b) $50\,\%CV$ e (c) $70\,\%CV$. 102
Figura 43 – Representação gráfica dos valores modelados das microdurezas Vickers das peças segundo o tempo de cementação. 102
Figura 44 – Representação gráfica da previsão através do modelo $\mathcal{D}_V(x,t,v)$ para a proporção de carvão vegetal a $30\,\%CV$ e com o tempo de 1,5 h e 2,5 h. 103

Figura 45 – Representação gráfica da previsão através do modelo $\mathcal{D}_V(x,t,v)$ para a proporção de carvão vegetal a 50 %CV e com o tempo de 1,5 h e 2,5 h. 104
Figura 46 – Representação gráfica da previsão através do modelo $\mathcal{D}_V(x,t,v)$ para o tempo de 1 h e com proporções de carvão vegetal à 40 %CV e 60 %CV. 105
Figura 47 – Representação gráfica da previsão através do modelo $\mathcal{D}_V(x,t,v)$ para o tempo de 3 h e com proporções de carvão vegetal à 40 %CV e 60 %CV. 105
Figura 48 – Representação gráfica da função $\mathcal{D}_V(x,t,v)$ com valores das proporções do carvão vegetal (v) fixados em (a) 30 %CV, (b) 50 %CV e (c) 70 %CV. 106
Figura 49 – Representação gráfica da função $\mathcal{D}_V(x,t,v)$ com valores do tempo do processo de cementação (t) fixados em (a) 1 h, (b) 2 h e (c) 3 h. 106
Figura 50 – Representação gráfica da função $\mathcal{D}_V(x,t,v)$ com valores da profundidade (x) fixados em (a) 0,2 mm, (b) 0,4 mm e (c) 0,8 mm. 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Processos termoquímicos e suas principais características típicas para os tratamentos de difusão. 26
Tabela 2 – Dados de difusão do carbono no ferro-carbono. 32
Tabela 3 – Valores das variações da entalpia (ΔH) e entropia (ΔS). 47
Tabela 4 – Composição química referencial para o aço AISI 1020. 48
Tabela 5 – Codificação utilizada para os aços AISI 1020 e suas equivalências com as principais normas internacionais. 49
Tabela 6 – Definições das proporções para as misturas carbonetantes do carvão vegetal (CV) e da calcita mineral (Cal). 52
Tabela 7 – Resultados dos teste de granulometria, do carvão vegetal moído, triturado e peneirado com malhas -30, -35+100 e -100. 54
Tabela 8 – Resultados dos testes de granulometria da calcita mineral malhas 30, 100, 200 e da dolomita com malha 325. 56
Tabela 9 – Massas do carvão vegetal (CV) e da calcita mineral (Cal) em gramas (g), utilizadas em cada mistura. 58
Tabela 10 – Definições dos tempos em horas (h), minutos (min) e segundos (s), utilizadas nos processos de cementação em caixa. 59
Tabela 11 – Codificação para os nove experimentos segundo os tempos e as misturas carbonetantes determinados. 59
Tabela 12 – Dados das médias das microdurezas ($HV0{,}5$), coletadas em várias profundidades, para cada peça. 67
Tabela 13 – Resultados obtidos do TGA quanto as porcentagens das misturas e médias das porcentagens dos gases liberados, na faixa de temperatura entre 902,5 °C e 997,5 °C. 79
Tabela 14 – Modelos de regressão não lineares analisados, segundo os testes da normalidade, homoscedasticidade e independência dos erros, bem como, o indicador de bondade de ajustamento (R^2). 94
Tabela 15 – Estatística descritiva das variáveis observadas no experimento. 99
Tabela 16 – Indicador de bondade do ajuste (R^2) para as microdurezas Vickers do modelo $\mathcal{D}_V$ em cada peça. 100
Tabela 17 – Dados dos ensaios de Microdureza Vickers ($HV_{0,5}$), medidas nas 4 direções perpendiculares aos lados de cada peça, nas profundidades (mm) indicadas. 122
Tabela 18 – Registros dos dados experimentais e modelados segundo as amostras das peças analisadas. 124

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Estimativas para o modelo de regressão linear G_{lin_1}. 80
Quadro 2 – Teste de normalidade Shapiro-Wilk para os erros do modelo G_{lin_1}. . . 80
Quadro 3 – Estimativas para o modelo de regressão polinomial G_{pol_1}. 83
Quadro 4 – Estimativas para o modelo de regressão linear D_{lin_1}. 84
Quadro 5 – Estimativas para o modelo de regressão linear D_{lin_2}. 85
Quadro 6 – Teste de normalidade Shapiro-Wilk para os erros do modelo D_{lin_2}. . . 86
Quadro 7 – Estimativas para o modelo de regressão polinomial D_{pol_3}. 89
Quadro 8 – Estimativas para o modelo de regressão polinomial D_{pol_3}. 90
Quadro 9 – Estimativas para o modelo de regressão polinomial D_{pol_3}. 91
Quadro 10 – Teste de normalidade Shapiro-Wilk para os erros do modelo D_{pol_3}. . . 91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_1, A_3, A_{cm}	Linhas no diagrama de fases Fe−Fe_3C
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFNOR	*Association Française de Normalisation*
AISI	*American Iron and Steel Institute*
ANOVA	Análise de Variância
Boud	Reação de Boudouard
BS	*British Standard*
Cal	Calcita Mineral
CCC	Estrutura Cristalina Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Estrutura Cristalina Cúbica de Face Centrada
CT	Centro de Tecnologia da UFPB
CV	Carvão Vegetal
ΔH	Variação da entalpia
ΔS	Variação entropia
DIN	*Deutsches Institut für Normung*
DTA	Análise Térmica Diferencial
$\mathcal{D}_V$	Modelo de regressão para a microdureza Vickers
IFPB	Instituto Federal da Paraíba
JIS	*Japanese Industrial Standards*
LMM	Laboratório de Materiais Metálicos
LSR	Laboratório de Solidificação Rápida
PPCEM	Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
RPM	Rotações por Minuto
SAE	*Society of Automotive Engineers*

TGA	Análise Termogravimétrica
UNI	*Ente Nazionale Italiano di Unificazione*
VE	Variação Explicada
VR	Variação Residual
VT	Variação Total

LISTA DE SÍMBOLOS

c	Comprimento da peça	[m]
C_0	Concentração da substância difusora no interior do objeto	[%]
C_S	Concentração da substância difusora na superfície do objeto	[%]
D	Coeficiente de difusividade	[m^2/s]
D_0	Coeficiente de difusividade em diluição infinita	[m^2/s]
D_γ	Coeficiente de difusividade na austenita	[m^2/s]
D_P	Profundidade total da camada cementada	[mm]
$h, h_{\text{peça}}$	Altura da peça	[cm]
$h_{\text{pó}}$	Altura do pó na caixa cilíndrica	[cm]
ℓ	Largura ds peça	[m]
m_{CV}	Massa correspondentes ao carvão vegetal	[g]
m_{Cal}	Massa correspondentes à calcita mineral	[g]
Q_d	Energia de ativação para a difusão	[J/mol]
R	Constante universal dos gases perfeitos (8,31)	[J/molK]
R_{ext}, R_{int}	Raio externo e interno da caixa cilíndrica	[cm]
t	Tempo do processo termoquímico	[s]
T, T_{K}	Temperatura em Kelvin	[K]
$T_{^\circ\text{C}}$	Temperatura em Celsius	[°C]
TCF	Teor de Carbono Fixo	[%]
V_{Cal}	Volume correspondentes à calcita mineral	[m^3]
V_{CV}	Volume correspondentes ao carvão vegetal	[m^3]
V_{copo}	Volume do copo (caixa cilíndrica)	[m^3]
$V_{\text{peça}}$	Volume da peça	[m^3]
$V_{\text{pó}}$	Volume do pó	[m^3]
x	Profundidade em relação à superfície do objeto	[m]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 22
1.1 Considerações Iniciais 22
1.2 Objetivo Geral 24
1.3 Objetivos Específicos 24

2 PROCESSO DE DIFUSÃO 26
2.1 Difusão nos Processos Termoquímicos na Engenharia 26
2.2 Teoria Matemática da Difusão 28
2.3 Equação Diferencial da Difusão 29
2.3.1 Considerações para o Coeficiente de Difusão 30
2.4 Hipóteses Utilizadas 31
2.4.1 Determinação do Coeficiente de Difusão 31
2.4.2 Determinação da Função Concentração 33
2.4.2.1 Verificação da Função $C(x,t)$ como Solução da Segunda Lei de Fick 34
2.4.2.2 Função Concentração para a Austenita 35

3 TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DA CEMENTAÇÃO 38
3.1 Fatores que Influenciam a Cementação 39
3.1.1 Teor Inicial do Carbono no Aço 39
3.1.2 Coeficiente de Difusão do Carbono no Aço 39
3.1.3 Materiais Carbonetantes 40
3.1.4 Natureza dos Carbonetantes 40
3.1.5 Temperatura 40
3.1.6 Concentração do Carbono na Austenita 41
3.1.7 Tempo 41
3.2 Métodos de Cementação 42
3.2.1 Cementação a Gás 42
3.2.2 Cementação a Vácuo 43
3.2.3 Cementação a Plasma 43
3.2.4 Cementação Líquida (ou Banho de Sal) 43
3.2.5 Cementação em Caixa (ou Sólida) 44
3.3 Reações Termoquímicas na Cementação em Caixa 44
3.3.1 Reações Principais 44
3.3.2 Reações dos Ativadores 45
3.3.3 Reações de Boudouard 46

4 MATERIAIS E MÉTODOS 48
4.1 Corpos de Prova (Peças) 48
4.1.1 Dimensionamento e Confecção das Peças 49
4.2 Caixas Cilíndricas 50
4.3 Materiais Carbonetantes 51
4.3.1 Misturas Carbonetantes 51
4.3.2 Preparação e Análise do Carvão Vegetal 52
4.3.3 Preparação e Análise da Calcita Mineral 54
4.3.4 Massas e Volumes das Misturas 56
4.3.5 Preparação das Misturas 58
4.4 Definição dos Tempos 59
4.5 Definição dos Experimentos 59
4.6 Forno 60
4.7 Microdureza Vickers 61
4.7.1 Preparação das Peças 62
4.7.2 Ensaios de Microdureza 63

5 MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A MICRODUREZA VICKERS 66
5.1 Apresentação dos Dados 66
5.2 Regressões Lineares e Não Lineares 67
5.2.1 Regressões Lineares 68
5.2.1.1 Determinação da Equação de Regressão Linear Múltipla 69
5.2.1.2 Pressuposições do Modelo de Regressão Normal Linear 71
5.2.1.3 Resíduos Padronizados 71
5.2.1.4 Análise dos Resíduos 72
5.2.1.5 Coeficiente de Determinação Múltipla 73
5.2.2 Regressões Não Lineares 74
5.2.2.1 Diagnóstico de um Modelo de Regressão Não Linear 76
5.2.3 Teste de Normalidade 76
5.3 Aplicação das Técnicas de Análise de Regressão 77
5.3.1 Ajuste dos Modelos para a Proporção dos Gases 78
5.3.1.1 Análises Térmicas TGA e DTA das Misturas 78
5.3.1.2 Ajuste do Modelo de Regressão Linear 79
5.3.1.3 Ajuste do Modelo Não Linear 82
5.3.1.4 Tomada de Decisão do Modelo 83
5.3.2 Ajuste dos Modelos para a Microdureza Vickers 84
5.3.3 Ajuste dos Modelos de Regressão Não Linear para a Microdureza 88
5.3.3.1 Modelos Polinomiais de Ordem 2 88
5.3.3.2 Outros Modelos Não Lineares 93
5.4 Modelo Escolhido para $\mathcal{D}_V$ 94

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO 96
6.1 Resultados dos Experimentos 96
6.1.1 Resultados dos Ensaios de Microdureza 96
6.2 Resultados das Análises Estatísticas 99
6.2.1 Análise Exploratória dos Dados 99
6.2.2 Análise Estatística do Modelo 100
6.3 Aplicação do Modelo 101
6.3.1 Aos Dados Experimentais 101
6.3.2 Previsões do Modelo 103
6.3.2.1 Carvão Vegetal a 30 %CV com Tempos de 1,5 h e 2,5 h 103
6.3.2.2 Carvão Vegetal a 50 %CV com Tempos de 1,5 h e 2,5 h 104
6.3.2.3 Tempo de 1 h com Carvão Vegetal à 40 %CV e 60 %CV. 104
6.3.2.4 Tempo de 3 h com Carvão Vegetal à 40 %CV e 60 %CV 105
6.3.3 Em Geral 106

7 CONCLUSÕES 108

REFERÊNCIAS 109

APÊNDICES 112

APÊNDICE A – GRANULOMETRIAS 113
A.1 Granulometria da Calcita Mineral 113
A.1.1 Calcita Mineral – Malha 030 113
A.1.2 Calcita Mineral – Malha 100 114
A.1.3 Calcita Mineral – Malha 200 115
A.1.4 Calcita Mineral – Malha 325 116
A.2 Granulometria do Carvão Vegetal 117
A.2.1 Carvão Vegetal – Moído 117
A.2.2 Carvão Vegetal – Triturado 118
A.2.3 Carvão Vegetal – Peneira Malha -35 119
A.2.4 Carvão Vegetal – Peneira Malha -35+100 120
A.2.5 Carvão Vegetal – Peneira Malha -100 121

APÊNDICE B – DADOS DOS TESTES DE MICRODUREZA VICKERS 122

APÊNDICE C – DADOS EXPERIMENTAIS E MODELADOS . . . 124

ANEXOS **127**

ANEXO A – TABELA DE PENEIRAS 128

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

As origens da cementação são desconhecidas, porém, acredita-se que as primeiras ferramentas cementadas, tenham sido produzidas por acaso. Arqueólogos descobriram instrumentos cementados, com mais de 3000 anos, no oeste da Turquia. Parece provável que os primeiros "ferreiros" descobriram que, quando aqueciam o ferro em brasas por um longo período de tempo, o ferro se tornava mais forte do que o habitual. A ponto de ser competitivo com as, até então, modernas ferramentas de bronze (FULLER ALLEN J., 2013).

De acordo com Chiaverini (2005), o processo de cementação é muito antigo, pois os romanos já o praticavam, e consiste na introdução do carbono na superfície do aço, de modo a apresentar uma superfície muito mais dura. Portanto, é necessário que o aço, em contato com a substância capaz de fornecer carbono, seja aquecido a uma temperatura, na qual facilite a difusão do carbono no ferro. Dessa forma, a temperatura deve ser superior à da zona crítica (850 °C a 950 °C), onde o ferro se encontrará na forma alotrópica gama.

A cementação em caixa, dentre os vários processos de cementação, possui como uma das principais vantagens, segundo Silva e Mei (2010), o uso de uma enorme variedade de fornos, por produzir sua própria atmosfera cementante no interior da caixa. E é ideal para peças que serão usinadas antes de serem temperadas, pois necessitam de resfriamento lento.

No presente trabalho, utilizar-se-á o processo termoquímico da cementação em caixa (sólida), dentre os outros tipos de cementação, por ser mais econômico e possibilitar a utilização de fontes carbonetantes, em proporções ainda pouco estudadas.

Fundamentalmente, a cementação é um fenômeno de difusão, isto é, relativo ao movimento de carbono no interior do aço. Portanto, a velocidade de enriquecimento superficial do carbono nos aços, depende em primeiro lugar, do seu coeficiente de difusão (CHIAVERINI, 2005).

A difusividade do carbono é o principal parâmetro de controle no tratamento térmico de cementação do aço, mas seu valor é difícil de mensurar. Frequentemente, o coeficiente de difusão do carbono é determinado a partir de um modelo de difusão entre sólidos (KARABELCHTCHIKOVA; SISSON, 2006).

O efeito da difusão do carbono nos aços, é de fundamental importância, no aumento da resistência superficial devido à formação de martensita durante a cementação. Além disso, um forte estado de compressão superficial é induzido nos componentes cementados,

após o tratamento (CAVALIERE; ZAVARISE; PERILLO, 2009).

Uma modelagem mais precisa do processo de cementação, deve levar em conta a transferência de massa, da atmosfera de gás de cementação para a superfície de aço, bem como, a reação na superfície e a posterior difusão do carbono no aço (KARABELCHTCHIKOVA; SISSON, 2006).

Jimenez, Staia e Puchi (1999), em seu artigo, verificaram que a mudança na concentração de carbono ao longo da profundidade do aço, foi determinada quantitativamente, por meio de análises químicas realizadas a cada 0,1 mm da superfície externa da peça de trabalho. Foi demonstrado que o perfil de concentração de carbono pode ser modelado de forma satisfatória, empregando a solução clássica derivada da segunda lei de Fick.

Sob esse aspecto, justifica-se a utilização das leis de Fick nesse estudo, para a determinação da concentração de carbono na superfície do aço. Tal concentração, oriunda do processo termoquímico de cementação em caixa, está relacionada com a característica física da dureza desse metal. Sob esse aspecto, ensaios para avaliar a dureza do aço, foram realizados.

Segundo os registros, o primeiro método de avaliação da dureza foi desenvolvido em 1772, quando Reaumur desenvolveu um procedimento para pressionar as bordas de dois prismas juntos. A pressão aplicada a cada prisma era a mesma e, portanto, permitia uma comparação direta da dureza entre os dois metais. Muitos sistemas diferentes foram criados para testar a dureza dos metais, mas apenas alguns alcançaram importância comercial. Eles são os testadores Brinell, Rockwell, Vickers, Escleroscópio e várias microdurezas que empregam indentadores Vickers ou Knoop (DOSSETT; BOYER, 2006).

O ensaio de dureza Vickers, introduzido em 1925 por Smith e Sandland, procura medir a deformação permanente. O nome deriva da Companhia Vickers Armstrong Ltda, a fabricante das máquinas. Essa técnica é amplamente empregada em trabalhos de pesquisas, porque fornece uma escala contínua de dureza para uma determinada carga, podendo determinar a dureza de diversos materiais, desde muito macios até materiais extremamente duros (SOUZA, 1982).

Com esse propósito, nesse trabalho foram realizados experimentos, através do processo termoquímico de cementação em caixa, com corpos de provas em aços 1020 e meios cementantes, formados por proporções entre carvão vegetal e calcita mineral. As amostras foram cementadas, considerando tempos distintos à uma temperatura constante de 950 °C. Em seguida, foram realizados ensaios de microdureza no interior de cada amostra, possibilitando o registro dos valores mensurados das microdurezas Vickers.

Em diversas situações, é de grande interesse verificar se duas ou mais variáveis estão relacionadas de alguma forma. Para expressar esta relação é muito importante estabelecer um modelo matemático. Sob o ponto de vista estatístico, este tipo de modelagem é chamada de análise de regressão, e ajuda a entender como o comportamento de uma(s) variável(is)

pode influenciar o comportamento de outra.

Com o intuito de estimar o comportamento da microdureza Vickers, foi ajustado um modelo de regressão, a partir das variáveis explicativas referentes às proporções utilizadas no meio cementante, o tempo e a profundidade. Portanto, a partir do modelo ajustado é possível realizar previsões futuras para a microdureza.

Partimos do pressuposto de que a literatura especializada não disponibiliza modelos de regressão não lineares para a estimação da microdureza Vickers no interior da amostra do aço 1020, cementada em caixa, considerando a influência das variáveis relativas à proporção entre carvão vegetal e calcita mineral, a profundidade em relação à superfície e ao tempo do processo termoquímico.

Portanto, o problema a ser solucionado, a partir dos resultados produzidos pelo presente estudo, é a inexistência de um modelo de regressão não linear, baseados em dados experimentais, que estime a microdureza Vickers para um aço 1020.

A justificativa para essa pesquisa acadêmica ocorrer, se dá pela necessidade de utilizar o modelo de regressão não linear, para a estimação dos valores das microdurezas Vickers, e portanto, determinar o comportamento mecânico das peças produzidas, em relação à dureza e a ductilidade da peça cementada, atendendo assim, as necessidades específicas da indústria, com maior economia.

1.2 Objetivo Geral

Esse trabalho, possui como objetivo geral, desenvolver um modelo matemático-estatístico de regressão, correlacionando o tempo do processo termoquímico de cementação em caixa com as proporções entre o carvão vegetal e a calcita mineral, para realizar estimativas e previsões das microdurezas Vickers internas ao corpo de prova do aço AISI 1020.

1.3 Objetivos Específicos

1. Determinar as variáveis utilizadas no modelo, a saber: proporções entre o carvão vegetal e a calcita mineral; o tempo utilizado no processo termoquímico da cementação em caixa, bem como, a profundidade medida a partir da borda do corpo de prova;
2. Classificar os componentes do meio carbonetante, segundo a granulometria;
3. Determinar as proporções dos componentes a serem usadas como meio carbonetante;
4. Realizar os ensaios de microdureza Vickers no interior dos corpos de prova;
5. Definir o modelo de regressão para estimar microdureza Vickers;

6. Realizar estimativas e previsões para a microdureza Vickers.

A tese encontra-se estruturada de tal forma que nos capítulos referentes à revisão bibliográfica (Capítulo 2 e Capítulo 3), bem como, no de materiais e métodos (Capítulo 4) alguns resultados matemáticos e experimentais são apresentados como condições necessárias para o desenvolvimento do modelo matemático-estatístico para a estimação da microdureza Vickers (Capítulo 5). No Capítulo 6 são apresentados os resultados dos experimentos, das análises estatísticas e da aplicação do modelo.

2 PROCESSO DE DIFUSÃO

Conforme Crank (1979), difusão é o processo em escala atômica, pelo qual ocorre o transporte molecular de uma substância relativa a outra, de uma região com alta concentração para uma com baixa concentração, sendo o resultado dos movimentos aleatórios das moléculas. A difusão, também é conhecida, como difusão mássica, difusão por gradiente de concentração, ou ainda, como difusão ordinária.

Os movimentos das moléculas, podem ser descritos em termos de "um passeio aleatório" e, embora seja possível calcular as distâncias médias quadradas, percorridas em um determinado intervalo de tempo, é impossível determinar, em qual direção uma dada molécula se deslocará neste período do tempo. Portanto, o que de fato é observado, é a transferência das moléculas de uma região com maior concentração, para uma outra região com menor concentração (CRANK, 1979).

2.1 Difusão nos Processos Termoquímicos na Engenharia

Como tratamentos termoquímicos dos metais, principalmente dos aços, têm grande importância na engenharia, a difusão é utilizada para adicionar elementos químicos como carbono, nitrogênio, boro, entre outros, na superfície do aço. O objetivo desses tratamentos é alterar algumas características dos metais, como por exemplo, a composição química das ligas e a dureza.

Um resumo dos principais processos, dentre os quais, os elementos químicos a serem difundidos, a faixa de temperatura do processo, a faixa de profundidade obtida, os materiais típicos para aplicações e suas características, encontram-se apresentados na Tabela 1. Dentre esses processos da engenharia, dar-se-á ênfase ao processo termoquímico de cementação em caixa, que será a base dos experimentos a serem realizados nesse trabalho.

Tabela 1 – Processos termoquímicos e suas principais características típicas para os tratamentos de difusão.

Processo	Elemento difundido	Temperatura °C	Profundidade típica	Metais básicos típicos	Características do processo
Cementação					
Caixa	Carbono	815-1090	125µm - 1,5mm	Aços e ligas de aço de baixo carbono	Baixo custo dos equipamentos; difícil controle da profundidade com precisão.
Gás	Carbono	815-980	75µm - 1,5mm	Aços e ligas de aço de baixo carbono	Bom controle da profundidade; adequado para operação contínua; é necessário ter um bom controle dos gases; pode ser perigoso.

Tabela 1 – Continua na próxima página.

Tabela 1 – Continuação da página anterior.

Processo	Elemento difundido	Temperatura °C	Profundidade típica	Metais básicos típicos	Características do processo
Líquido	Carbono e possivelmente nitrogênio	815-980	50µm - 1,5mm	Aços e ligas de aço de baixo carbono	Mais rápido que processos em caixa e a gás; podem apresentar problemas de disposição do sal; os banhos de sal requerem manutenção frequente.
Vácuo	Carbono	815-1090	75µm - 1,5mm	Aços e ligas de aço de baixo carbono	Excelente controle de processo; peças brilhantes; mais rápido que a cementação a gás; altos custos dos equipamentos.
Nitretação					
Gás	Nitrogênio, compostos de nitrogênio	480-590	125µm-0,75mm	Ligas de aço, aços de nitretação, aços inoxidáveis	Mais complicados em aços nitretados; têmpera não necessária; baixa distorção; processo lento; geralmente para um processo em lote.
Sal	Nitrogênio, compostos de nitrogênio	510-565	2,5µm-0,75mm	A maioria dos metais ferrosos, incluindo ferros fundidos	Geralmente usado para peças finas (<25µm); nenhuma camada branca contínua; a maioria dos processos são proprietários.
Íon	Nitrogênio, compostos de nitrogênio	340-565	75µm - 0,75mm	Aços de liga, aços de nitretação, aços inoxidáveis	Mais rápido que a nitretação a gás; sem camada branca; altos custos dos equipamentos; controle de caso próximo.
Carbonitretação					
Gás	Carbono e nitrogênio	760-870	75µm - 0,75mm	Aços e ligas de aços de baixo carbono, aço inoxidável	Temperatura mais baixa que a cementação (menos distorção); um pouco mais difícil do que a cementação; controle crítico dos gases.
Líquido (cianureto)	Carbono e nitrogênio	760-870	2,5-125µm	Aços de baixo carbono	Bom em peças finas e não críticas; processos em lote; problemas de disposição do sal.
Nitrocarburação ferrítica	Carbono e nitrogênio	565-675	2,5-25µm	Aços de baixo carbono	Processo de baixa distorção para peças finas em aço de baixo carbono; a maioria dos processos são proprietários.
Outros					
Aluminização	Alumínio	870-980	25µm - 1mm	Aços de baixo carbono	Revestimento difuso usado para resistência à oxidação em temperaturas elevadas.
Siliconização por deposição de vapor químico	Silício	925-1040	25µm - 1mm	Aços de baixo carbono	Para resistência à corrosão e ao desgaste; controle da atmosfera é crítico.
Carboneto de titânio	Carbono e titânio, compostos de TiC	900-1010	2,5 - 12,5mm	Aços de liga, aços para ferramentas	Produz um carboneto fino (TiC) para resistência ao desgaste; altas temperaturas podem causar distorções.
Cromagem por deposição química em vapor	Cromo	980-1090	25 - 50mm	Aços de alto e baixo carbono	Aços de baixo carbono cromados produzem um aço inoxidável de baixo custo; os aços de alto carbono são resistentes à corrosão.

Tabela 1 – Continua na próxima página.

Tabela 1 – Continuação da página anterior.

Processo	Elemento difundido	Temperatura °C	Profundidade típica	Metais básicos típicos	Características do processo
Boretação	Boro, compostos de boro	400-1150	12,5 - 50µm	Aços de liga, aços para ferramentas, ligas de cobalto e níquel	Produz uma camada rígida; aplicada principalmente para ferramentas em aço endurecidos; altas temperaturas do processo podem causar distorções.

Fonte – Adaptado de Davis (2002) e Schneider e Chatterjee (2013).

2.2 Teoria Matemática da Difusão

A transferência de calor por condução também se deve a movimentos moleculares aleatórios, e há portanto, uma analogia óbvia entre esses dois processos de transferências. Este fenômeno foi primeiro observado por Fick (1855), que tratou a difusão, em uma base quantitativa, utilizando como referência a equação matemática da condução de calor, determinada por Fourier (1822).

Para substâncias que possuem as mesmas propriedades físicas, independentemente da direção considerada, ou seja, substâncias isotrópicas, a teoria matemática da difusão é baseada na seguinte hipótese: a taxa de transferência da substância difusora através da área unitária de uma seção, é proporcional ao gradiente de concentração medido perpendicularmente à seção, ou seja

$$F_x = -D_{AB}\frac{\partial C}{\partial x} \tag{2.1}$$

em que F_x é a taxa de transferência de massa da substância A, na direção x, por unidade de área da seção (fluxo mássico), C é a concentração da substância B, x é a coordenada espacial, medida perpendicularmente à seção e D_{AB} é o chamado coeficiente de difusão ou coeficiente de difusividade, de modo que, denotaremos simplesmente por D (CRANK, 1979).

Em alguns casos, por exemplo, na difusão em soluções diluídas, o coeficiente de difusão D, pode ser considerado constante, enquanto em outros, como por exemplo, na difusão em polímeros, D depende muito fortemente da concentração.

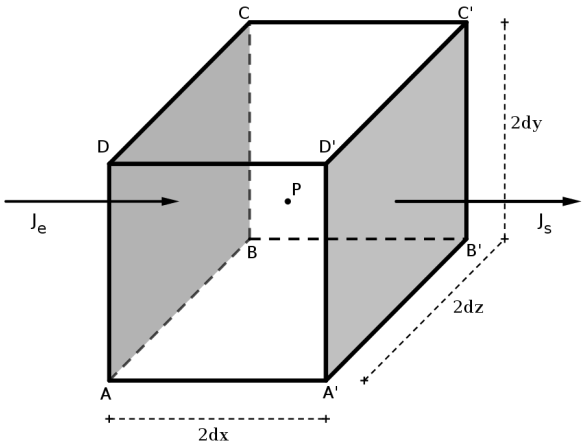
Segundo o referido autor, constata-se que, a quantidade de material difundido F e a concentração C, são ambas expressas em termos da mesma unidade de medida, por exemplo, em grama ou moléculas-grama. Portanto, da Equação 2.1 tem-se que o coeficiente de difusividade D possui como unidade de medida o [(comprimento)^2/(tempo)], como por exemplo, m^2/s. Convenciona-se o sinal negativo da Equação 2.1, pelo fato que, a difusão ocorre em direção oposta à região do aumento da concentração.

2.3 Equação Diferencial da Difusão

Crank (1979), apresentou um procedimento para a determinação da equação diferencial da difusão, em um meio isotrópico, obtida a partir da Equação 2.1, através dos seguintes passos:

- Definir um volume, na forma de um paralelepípedo retangular, representado esquematicamente pela Figura 1, onde os lados são paralelos aos 3 eixos coordenados x, y e z, e com lados de comprimentos $2\,\mathrm{dx}$, $2\,\mathrm{dy}$ e $2\,\mathrm{dz}$, respectivamente;
- Considerar que o ponto $P(x, y, z)$, seja o centro do volume, de modo que, a concentração da substância difusora, dada por $C(x, y, z, t)$, depende da posição e do tempo t;
- Considerar as duas faces $ABCD$ e $A'B'C'D'$, perpendiculares ao eixo x, como indicado na Figura 1;

Figura 1 – Ilustração do volume para a determinação da equação diferencial da difusão.



Fonte – Adaptado de (CRANK, 1979).

- Portanto, a taxa de entrada J_{e_x}, da substância difusora no volume, através da face $ABCD$ na direção x, é definida por:

$$J_{e_x} = 4\,\mathrm{d}\,y\,\mathrm{d}\,z\left(F_x - \frac{\partial F_x}{\partial x}\,\mathrm{dx}\right) \tag{2.2}$$

  em que F_x representa a taxa de transferência, através da área unitária, em um plano correspondente no ponto P;

- Analogamente, a taxa de saída J_{s_x}, da substância difusora no volume, através da face oposta $A'B'C'D'$, é definida por:

$$J_{s_x} = 4\,\mathrm{d}\,y\,\mathrm{d}\,z\left(F_x + \frac{\partial F_x}{\partial x}\,\mathrm{dx}\right) \tag{2.3}$$

- A taxa de aumento da substância difusora, no volume, é igual a diferença entre as Equações 2.2 e 2.3. Portanto, $J_{e_x} - J_{s_x}$ resulta em:

$$J_{e_x} - J_{s_x} = -8\,\mathrm{dx}\,\mathrm{dy}\,\mathrm{dz}\,\frac{\partial F_x}{\partial x} \tag{2.4}$$

- Similarmente, nas direções y e z, correspondentes as demais faces paralelas, tem-se, respectivamente:

$$J_{e_y} - J_{s_y} = -8\,\mathrm{dx}\,\mathrm{dy}\,\mathrm{dz}\,\frac{\partial F_y}{\partial y} \qquad \text{e} \qquad J_{e_z} - J_{s_z} = -8\,\mathrm{dx}\,\mathrm{dy}\,\mathrm{dz}\,\frac{\partial F_z}{\partial z} \tag{2.5}$$

- Por outro lado, a taxa pela qual a quantidade de substância difusa aumenta no volume é definida por:

$$8\,\mathrm{dx}\,\mathrm{dy}\,\mathrm{dz}\,\frac{\partial C}{\partial t} \tag{2.6}$$

- Portanto, a soma das taxas definidas pelas Equações 2.4 e 2.5 é igual a taxa definida pela Equação 2.6, ou seja,

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0 \tag{2.7}$$

- A partir da Equação 2.7, os termos F_x, F_y e F_z, definidos na Equação 2.1, são substituídos. Assim, obtêm-se a equação geral para a difusão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial C}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial C}{\partial z}\right) \tag{2.8}$$

2.3.1 Considerações para o Coeficiente de Difusão

De acordo com Crank (1979), faz-se necessário algumas considerações gerais, em relação à Equação 2.8 e ao coeficiente de difusão D, listadas a seguir:

- Em vários sistemas, como a interdifusão de metais ou a difusão de vapores orgânicos em substâncias poliméricas, os coeficientes de difusividade D, dependem da concentração da substância difusora C. Nesses casos, e também, quando o meio não é homogêneo, ou seja, quando D depende da posição no volume, a Equação 2.8 deverá ser utilizada.

- Se o coeficiente de difusão depende apenas do tempo, isto é, $D = f(t)$, então, ao introduzirmos uma nova variável para o tempo T, tem-se que:

$$\mathrm{d}\,T = f(t)\,\mathrm{d}\,t$$

resultará a partir da Equação 2.8, em uma expressão da forma:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \tag{2.9}$$

- Se o coeficiente de difusão D for constante, não dependendo da concentração C e nem da posição no volume, tem-se, a partir da Equação 2.8, uma expressão mais simplificada para a difusão:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \tag{2.10}$$

- Se o coeficiente de difusão D for constante, a difusão for na direção do eixo x e o gradiente de concentração seja apenas ao longo do eixo x, a Equação 2.8 (ou Equação 2.10), é simplificada como:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \tag{2.11}$$

Na literatura, a expressão definida pela Equação 2.1 é, geralmente, referida como primeira lei de difusão de Fick e a Equação 2.11 como a segunda lei de Fick.

2.4 Hipóteses Utilizadas

Neste trabalho, todos os processos termoquímicos da cementação em caixa, ocorreram na temperatura de 950 °C, onde as peças cementadas, foram feitas a partir de barras quadradas de aço AISI 1020. Portanto, a difusão ocorreu na austenita Fe-γ.

2.4.1 Determinação do Coeficiente de Difusão

Na literatura, o coeficiente de difusão nos sólidos, para diferentes temperaturas, como por exemplo, definido por Callister e Rethwisch (2010), fica bem determinado pela equação:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{2.12}$$

em que,

- $\boldsymbol{D_0}$: coeficiente de difusão em diluição infinita [m^2/s];
- $\boldsymbol{Q_d}$: energia de ativação para a difusão [J/mol];
- $\boldsymbol{T}$: temperatura absoluta em Kelvin [K];
- $\boldsymbol{R}$: constante universal dos gases perfeitos, com valor de 8,31 J/molK.

Como podem ser observados em (GU et al., 2014) e (LEE; MATLOCK; TYNE, 2013), existem vários modelos em empíricos para a difusividade do carbono no aço, dependente da concentração do carbono na austenita (Fe-γ). Todavia, a equação[1] mais difundida na literatura será utilizada nesse trabalho, ou seja, a Equação 2.12.

[1] Uma equação desta forma é conhecida como a equação de Arrhenius.

Na Tabela 2, são apresentados os valores para D_0 e Q_d, os quais serão utilizados para a determinação do coeficiente de difusão D, do carbono no aço 1020.

Tabela 2 – Dados de difusão do carbono no ferro-carbono.

Metal	**Estrutura Cristalina***	**Coeficiente de Difusão** D_0 [m^2/s]	**Energia de Ativação** Q_d [kJ/mol]
Ferrita (Fe-α)	(CCC)	$6{,}20 \times 10^{-7}$	80
Austenita (Fe-γ)	(CFC)	$2{,}30 \times 10^{-5}$	148

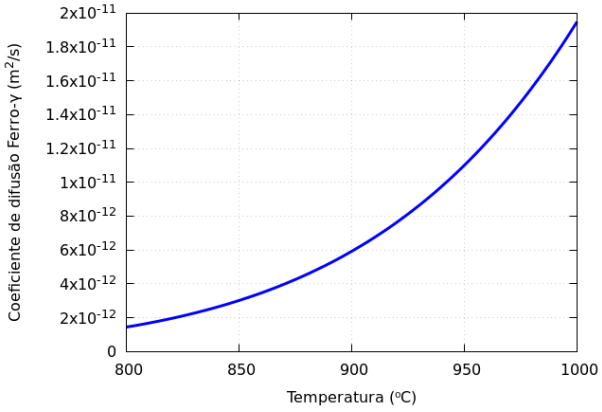
*(CCC) – Cúbica de corpo centrado, (CFC) – Cúbica de face centrada.
Fonte – Adaptado de (BRANDES; BROOK, 1992 apud CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

De modo a determinar o coeficiente de difusão D, serão utilizados os dados da Tabela 2, referentes à difusão do carbono na austenita (Fe-γ), ou seja, considerar-se-á os seguintes valores para $D_0 = 2{,}30 \times 10^{-5}\,\mathrm{m^2/s}$ e $Q_d = 148\,\mathrm{kJ/mol}$.

Nesse contexto, a variável temperatura foi convertida de Kelvin (T_K) para Celsius ($T_{^\circ\mathrm{C}}$), isto é, $T_\mathrm{K} = T_{^\circ\mathrm{C}} + 273{,}15$. Além disso, foram utilizados os valores D_0 e Q_d, definidos anteriormente. Portanto, a aplicação desses valores na Equação 2.12, determinam o coeficiente de difusão (D_γ) do carbono na austenita (Fe-γ), através da seguinte expressão:

$$D_\gamma(T_{^\circ\mathrm{C}}) = 2{,}30 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{17.800{,}31}{(T_{^\circ\mathrm{C}} + 273{,}15)}\right) \tag{2.13}$$

Figura 2 – Gráfico da função coeficiente de difusão D_γ do carbono na austenita (Fe-γ).



Fonte – Próprio autor.

Vale ressaltar que, no decorrer da tese, a temperatura definida para os experimentos é de $T_{^\circ\mathrm{C}} = 950\,^\circ\mathrm{C}$. Considerando, por hipótese, que o coeficiente de difusão D, seja constante, determina-se o seu valor pela Equação 2.13, isto é,

$$D = D_\gamma(950\,^\circ\mathrm{C}) = 1{,}10 \times 10^{-11}\,\mathrm{m^2/s} \tag{2.14}$$

2.4.2 Determinação da Função Concentração

Considerando que a difusão ocorre perpendicularmente à superfície, na direção do eixo x, será determinada a função concentração ($C(x,t)$), para atender as condições da Equação 2.11, correspondente à segunda lei de Fick.

Essa função concentração $C(x,t)$, terá as seguintes condições de contorno:

$$\begin{cases} C(0,t) &= C_S \\ C(\infty,t) &= C_0 \\ C(x,0) &= C_0 \end{cases} \tag{2.15}$$

em que,

- $\boldsymbol{x}$: profundidade em relação à superfície do objeto [m];
- $\boldsymbol{t}$: tempo do processo de difusão [s];
- $\boldsymbol{C_S}$: concentração da substância difusora na superfície do objeto [%];
- $\boldsymbol{C_0}$: concentração da substância difusora no interior do objeto [%].

Dessa forma, define-se função concentração $C(x,t)$ como:

$$C(x,t) = C_S + (C_S - C_0)\,\mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D\,t}}\right) \tag{2.16}$$

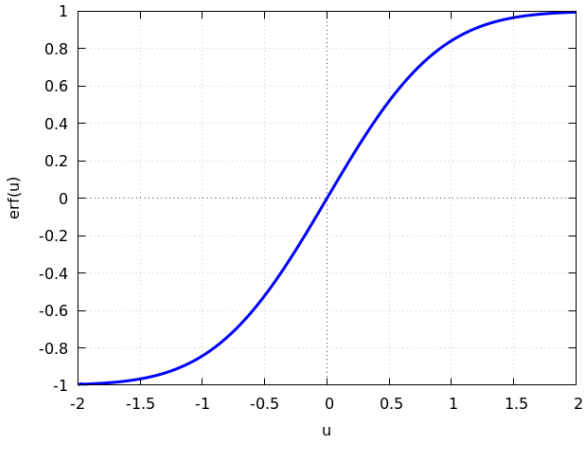
amplamente utilizada na literatura (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

A função erf $(\cdot)$, apresentada na Equação 2.16, é denominada função erro, também conhecida como função erro de Gauss, definida como:

$$\mathrm{erf}\,(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-t^2}\,\mathrm{d}\,t \tag{2.17}$$

Essa função é delimitada pelos valores -1 e 1. Graficamente, apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Gráfico da função erro de Gauss, erf (u).



Fonte – Adaptado de Silva e Mei (2010).

2.4.2.1 Verificação da Função $C(x,t)$ como Solução da Segunda Lei de Fick

Nessa seção, será demonstrado que a função concentração $C(x,t)$, definida na Equação 2.16, satisfaz a segunda Lei de Fick. Para isso, verificar-se-á que a função $C(x,t)$ é uma solução para a equação diferencial, definida pela Equação 2.11.

A verificação de que a função $C(x,t)$, é uma solução da segunda lei de Fick, será detalhada a seguir:

1. A diferencial de primeira ordem de $C(x,t)$ em relação à variável t, é determinada como:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{(C_S - C_0) \cdot x \cdot \exp\left(-\dfrac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right)}{2\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{D \cdot t^3}} \tag{2.18}$$

2. A diferencial de primeira ordem de $C(x,t)$ em relação à variável x, é determinada como:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = -\frac{(C_S - C_0) \cdot x \cdot \exp\left(-\dfrac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right)}{\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{D \cdot t}} \tag{2.19}$$

3. A diferencial de segunda ordem de $C(x,t)$ em relação à variável x, é determinada como:

$$\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} = \frac{(C_S - C_0) \cdot x \cdot \exp\left(-\dfrac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right)}{2\sqrt{\pi} \cdot D \cdot \sqrt{D \cdot t^3}} \tag{2.20}$$

Portanto, a partir das Equações 2.18 e 2.20, verifica-se que a função concentração $C(x,t)$ satisfaz a Equação 2.11, pois:

$$\begin{aligned} D\left[\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}\right] &= D\left[\frac{(C_S - C_0) \cdot x \cdot \exp\left(-\dfrac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right)}{2\sqrt{\pi} \cdot D \cdot \sqrt{D \cdot t^3}}\right] \\ &= \frac{(C_S - C_0) \cdot x \cdot \exp\left(-\dfrac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}\right)}{2\sqrt{\pi} \cdot \sqrt{D \cdot t^3}} \\ &= \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \end{aligned} \tag{2.21}$$

Diante do exposto, constata-se que a função concentração $C(x,t)$ satisfaz a segunda lei de Fick.

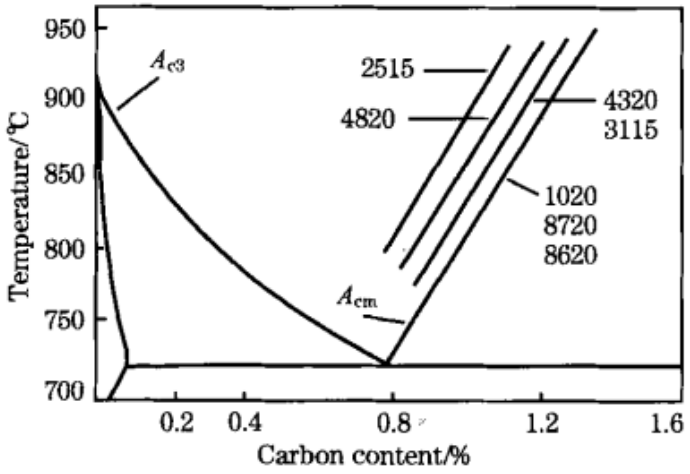
2.4.2.2 Função Concentração para a Austenita

De modo a determinar a função concentração $C(x,t)$, definida pela Equação 2.16, específica para o caso da difusão do carbono na austenita (Fe-γ), à temperatura 950 °C, foram utilizados os seguintes valores, para as constantes:

$$\begin{cases} D &= 1{,}10 \times 10^{-11}\,\mathrm{m^2/s} \\ C_0 &= 0{,}20\,\% \\ C_S &= 1{,}20\,\% \end{cases} \tag{2.22}$$

em que, $D = D_\gamma(950°\mathrm{C})$ foi determinado na Equação 2.14 e $C_0 = 0{,}20\,\%$ da concentração do aço 1020. Como hipótese, será considerado o valor de $C_S = 1{,}20\,\%$, pois a solubilidade máxima do carbono na austenita (Fe-γ), para o aço 1020, segundo Hosseini (2012), é de aproximadamente 1,35 % à 950 °C, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Diagrama de fases do Fe–Fe_3C. Ilustração da solubilidade sólida máxima aproximada, do carbono na austenita, em alguns aços.



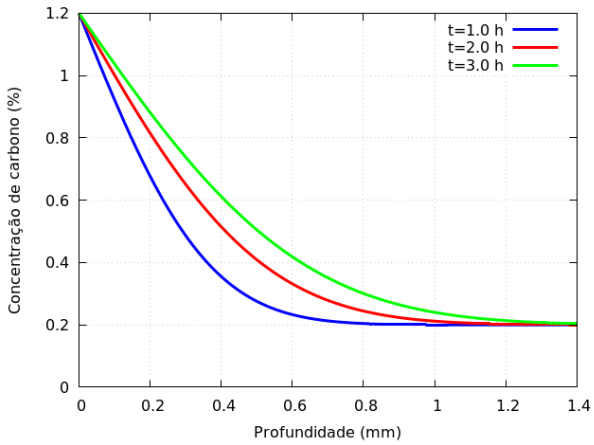
Fonte – Hosseini (2012).

Substituindo os valores atribuídos na Equação 2.22, na função concentração $C(x,t)$, definida pela Equação 2.16, obtém-se a função concentração específica para o caso da difusão na austenita, expressa por:

$$C(x,t) = 1{,}20 - \mathrm{erf}\left(\frac{150.735{,}57\,x}{\sqrt{t}}\right) \tag{2.23}$$

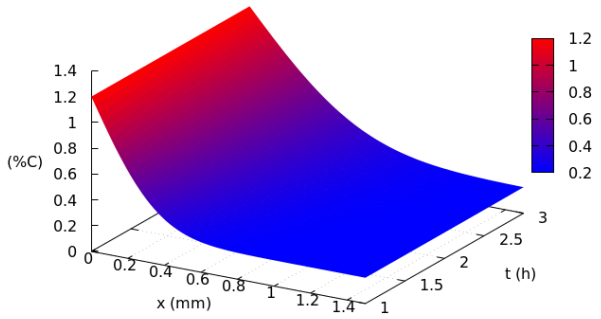
Sob o ponto de vista da representação gráfica, a Figura 5 exibe a função concentração $C(x,t)$, em relação à profundidade, para os tempos de 1 h, 2 h e 3 h. A Figura 6, apresenta a função concentração $C(x,t)$, para a profundidade x, variando entre 0,0 mm e 1,4 mm e para o tempo t, no intervalo de 1 h a 3 h.

Figura 5 – Representação gráfica bidimensional da função concentração $C(x,t)$, em relação à profundidade, para os tempos 1 h, 2 h e 3 h.



Fonte – Próprio autor.

Figura 6 – Representação gráfica tridimensional da função concentração $C(x,t)$, para a profundidade x, variando entre 0,0 mm e 1,4 mm e para o tempo t, no intervalo de 1 h a 3 h.



Fonte – Próprio autor.

Nas representações gráficas, apresentadas nas Figuras 5 e 6, referentes à função concentração $C(x,t)$, os seguintes comportamentos das concentrações de carbono, relacionados aos tempos, são observados:

- Quanto maior o tempo, maior a concentração de carbono nas profundidades;
- Com o aumento da profundidade, a concentração de carbono tende a se estabilizar no patamar de C_0, independentemente do tempo;
- Para profundidades próximas à superfície, bem como, para profundidades superiores a 0,0012 m, a variação nos valores da concentração, em relação aos tempos, é mínima;
- Para as profundidades variando entre 0,0002 e 0,0008 m, há uma maior variação nos valores da concentração em relação ao tempo.

Esses comportamentos, são importantes, e serão utilizados para a modelagem da microdureza Vickers, definida no Capítulo 5 (página 66).

3 TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DA CEMENTAÇÃO

Em várias situações nas indústrias, segundo Fuller Allen J. (2013), é benéfico para um componente, ter a força e a resistência ao desgaste na superfície, como um aço com alto teor de carbono. Simultaneamente, possuir a dureza e ductilidade no interior do componente, como um aço com baixo teor de carbono. Um tratamento termoquímico, para fornecer essas características à um componente, foi descoberto à séculos, como atestado por arqueólogos, que descobriram instrumentos datados com mais de 3000 anos, no oeste da Turquia.

Esse tratamento termoquímico, é modernamente chamado de cementação. Segundo Chiaverini (2005), a cementação é um tratamento, que através da difusão, apresentada no Capítulo 2), consiste no enriquecimento superficial de carbono. Esse enriquecimento, com objetivo de induzir a formação da martensita nas camadas superficiais, ocorre a partir da introdução do carbono na estrutura do ferro, em aços e ligas com baixos teores em carbono.

Portanto, é necessário que o aço, durante esse tratamento, esteja em contato com substâncias ricas em carbono, denominadas carbonetantes, capazes de fornecer carbono à estrutura do ferro. Conforme Prabhudev (1988), o fornecimento de carbono, utilizado durante o tratamento de cementação, ocorre em três importantes etapas, a saber:

1. O átomo de carbono é liberado, através de um meio carbonetante, devido à decomposição do monóxido de carbono (CO) em dióxido de carbono (CO_2), conforme indicado na reação (3.1).

$$2\,CO \longrightarrow CO_2 + C_{liberado} \tag{3.1}$$

2. O átomo de carbono liberado ($C_{liberado}$) é transferido para a superfície do aço.

3. O carbono absorvido pela superfície é difundido internamente no aço.

Além disso, o aço deve ser aquecido, a uma temperatura, acima da zona crítica, ou seja, entre 850 °C e 950 °C. Nessa faixa de temperatura, segundo Cavaliere, Zavarise e Perillo (2009), o limite de solubilidade do carbono aumenta na fase austenítica (Fe-γ). Portanto, o tempo de tratamento deve ser longo, a fim de manter a temperatura numa faixa, alguns graus acima da temperatura de austenitização, eliminando dessa forma o problema do crescimento de grãos.

Segundo Cavaliere, Zavarise e Perillo (2009), as propriedades mecânicas nas camadas superficiais dependem da sua composição química. Em particular, a concentração de

carbono, pode influenciar a presença de martensita, austenita residual e da bainita. As tensões residuais dependem também, da concentração de carbono, relacionada à formação de martensita.

Diferentes tecnologias foram desenvolvidas, para os tratamentos de cementação nos aços. Todavia, em todas essas técnicas, as principais reações são entre o ferro (Fe) e o monóxido de carbono (CO) ou metano (CH_4). Conforme indicados pelas reações (3.2) e (3.3), respectivamente.

$$3\,\mathrm{Fe} + 2\,\mathrm{CO} \longleftrightarrow \mathrm{Fe_3(C)} + \mathrm{CO_2} \tag{3.2}$$

$$3\,\mathrm{Fe} + \mathrm{CH_4} \longleftrightarrow \mathrm{Fe_3(C)} + 2\,\mathrm{H_2} \tag{3.3}$$

de modo que, $Fe_3(C)$ é a solução sólida de carbono na estrutura da austenita.

Como as reações (3.2) e (3.3) são reversíveis, a partir do monóxido de carbono (CO) ou do metano (CH_4), adiciona-se carbono à superfície, caso contrário, remove-se. Portanto, conforme Chiaverini (2005), para garantir a adição de carbono, deve-se remover o dióxido de carbono (CO_2) e o gás hidrogênio (H_2), produzindo monóxido de carbono (CO) ou metano (CH_4).

3.1 Fatores que Influenciam a Cementação

Chiaverini (2005) e outros autores, descreveram alguns fatores importantes para o processo de cementação. Nas subseções, a seguir, serão apresentados alguns desses fatores.

3.1.1 Teor Inicial do Carbono no Aço

Para a cementação, segundo Fuller Allen J. (2013), normalmente, utilizam-se aços que apresentam um baixo teor de carbono. Esse teor de carbono varia de 0,15 % a 0,30 %, sendo o mais utilizado, o aço com aproximadamente 0,2 % de carbono. Ocasionalmente, aços com um teor de carbono, considerado alto, como por exemplo, um teor de 0,50 %, são utilizados para aplicações especiais. De acordo com Chiaverini (2005), quanto menor o teor inicial de carbono no aço, maior será a velocidade do processo termoquímico de cementação.

3.1.2 Coeficiente de Difusão do Carbono no Aço

Diante do que foi exposto anteriormente, a cementação, se dá através do fenômeno da difusão, e portanto, como visto em detalhes no Capítulo 2. Nesse contexto, o coeficiente de difusão depende da temperatura utilizada no processo, bem como, dos teores de carbono no interior e na superfície do aço.

Outro fato importante, segundo Chiaverini (2005), é que, esse coeficiente, praticamente, não é afetado pelo tamanho de grão do aço. Aços de granulação fina, são preferidos,

por sua melhor tenacidade, tanto na superfície endurecida como no núcleo. A presença das impurezas normais à composição do aço, como fósforo, enxofre, nitrogênio, dentre outros, também não afetam o coeficiente de difusão.

3.1.3 Materiais Carbonetantes

Há uma variedade de materiais carbonetantes, ricos em carbono, que são utilizados como agentes supridores de carbono, para a difusão na superfície dos aços. Esses suprimentos de carbono, podem ser disponibilizados, para a difusão, através de materiais sólidos, líquidos ou gasosos. Fuller Allen J. (2013) afirma que, para a cementação, os meios gasosos são os mais viáveis comercialmente, embora os meios sólidos e líquidos, ainda sejam utilizados em circunstâncias especiais.

3.1.4 Natureza dos Carbonetantes

Segundo Fuller Allen J. (2013), a cementação é um processo complexo, no qual múltiplas reações ocorrem simultaneamente. Essas reações controlam a entrega (cementação) ou a remoção (descarbonetação) de carbono na superfície, e a oxidação ou redução do aço.

As principais reações que ocorrem na superfície do aço podem ser representadas da seguinte maneira:

$$2\,CO \rightleftharpoons (C) + CO_2 \tag{3.4}$$

$$CH_4 \rightleftharpoons (C) + 2\,H_2 \tag{3.5}$$

$$CO + H_2 \rightleftharpoons (C) + H_2O \tag{3.6}$$

de modo que, (C) representa o carbono dissolvido, ou removido, do ferro na superfície do aço. Essas reações controlam o equilíbrio do monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água (H_2O). A reação (3.4) é de particular utilidade no controle do processo de cementação.

3.1.5 Temperatura

A temperatura é um fator importante, pois com o aumento da mesma, aumenta-se o coeficiente difusão do carbono na austenita, como anteriormente tratado, na subseção 2.4.1.

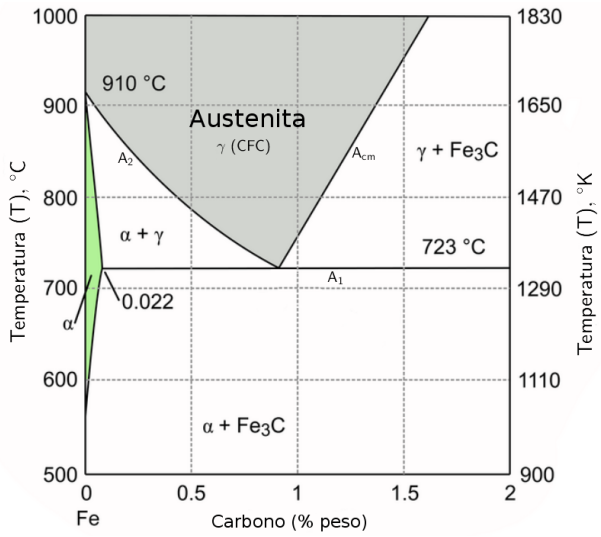
Conforme Fuller Allen J. (2013), o tratamento da cementação, deve ocorrer a uma temperatura superior a da linha Ac_1. Isso facilita a difusão do carbono, nos espaços intersticiais disponíveis, nas células unitárias da austenita. Esses espaços intersticiais maiores, tornam o carbono significativamente mais solúvel na austenita do que, por exemplo, na ferrita.

Portanto, a temperatura para transformar a estrutura em austenita, também fornece a energia necessária, para a difusão de carbono no interior do aço.

3.1.6 Concentração do Carbono na Austenita

A solubilidade do carbono na austenita é determinada, segundo (SILVA; MEI, 2010), a partir do diagrama de fases Fe−Fe_3C do aço carbono, ilustrado na Figura 7. Essa solubilidade é limitada pela linha A_{cm}, indicadora da região de transformação Fe-γ em Fe_3C. Os elementos da liga tendem a deslocar a linha A_{cm} para a esquerda, diminuindo, desta forma, a solubilidade do carbono na austenita (Fe-γ). A influência desse deslocamento, é relativamente pequena, nos aços-liga usualmente encontrados para cementação.

Figura 7 – Área do diagrama de fases Fe−Fe_3C do aço carbono.



Fonte – Adaptado de (KRAUSS et al., 2013, p. 2).

3.1.7 Tempo

Tratando-se de um processo de difusão, a cementação necessita de tempo para obter as propriedades desejadas, de modo a efetuar as alterações na concentração de carbono no aço. O período de tempo necessário dependerá de muitos fatores, incluindo, a profundidade desejada da camada cementada. Por razões econômicas, geralmente, é desejável ter o menor tempo de cementação possível.

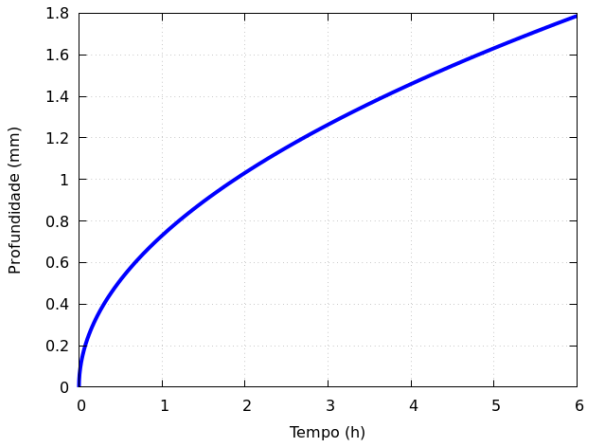
Outro fator que exerce influência no tempo é a profundidade desejada da camada de cementação. A profundidade, definida pela Equação 3.7, foi inicialmente demonstrada por Harris (1943). Conforme Fuller Allen J. (2013), essa equação fornece uma poderosa ferramenta quantitativa, para determinar a profundidade total da camada cementada (D_P), em milímetros.

$$D_P = 802{,}6\frac{\sqrt{t}}{10^{(3720/T)}} \tag{3.7}$$

em que t é o tempo em horas, na temperatura T em Kelvin.

A Figura 8 ilustra, para a temperatura de 950 °C (1223,15 K), que quanto maior o tempo de cementação, maior será a profundidade da camada de penetração do carbono no aço.

Figura 8 – Representação gráfica da profundidade da camada de cementação, para a temperatura de 950 °C (1223,15 K).



Fonte – Próprio autor.

Verifica-se que, a Equação 3.7 é aplicada à cementação em caixa. Além disso, fornece uma base conceitual, para a compreensão do controle da cementação, em condições abaixo da saturação, como por exemplo, na cementação a gás (FULLER ALLEN J., 2013).

3.2 Métodos de Cementação

Os métodos de cementação apresentados, anteriormente como tratamentos de difusão, de forma resumida na Tabela 1 (página 26), incluem vários tipos de cementação. Nesse contexto, a partir dos meios carbonetantes, o carbono é introduzido no aço, através de uma atmosfera (gás, vácuo e plasma), de líquidos (banho de sal) ou de compostos sólidos. Nas subseções a seguir, têm-se uma breve descrição, das principais características desses métodos, relatadas por Davis (2002) e Chiaverini (2005).

3.2.1 Cementação a Gás

- O meio carbonetante é uma atmosfera gasosa, constituído por um gás de transporte e um gás cementante rico em carbono;
- Pode ser executada em lotes, ou como um processo contínuo;
- A taxa de fluxo do gás de transporte fornecido, deve ser alta, para garantir uma pressão positiva no forno e minimizar a entrada de ar. O tipo do gás de transporte, pode afetar a taxa de cementação. Por exemplo, com o gás metano (CH_4), o tratamento é mais lento, por causa da decomposição do monóxido de carbono (CO);
- O gás cementante é fornecido a uma taxa necessária para a demanda de carbono;
- São realizados controles, para manter um teor de carbono constante, através da medição dos teores de monóxido de carbono (CO) e de dióxido de carbono (CO_2);

- Apresenta um melhor controle para a espessura da camada cementada.

3.2.2 Cementação a Vácuo

- Realizada em um forno a vácuo;
- Utilizam-se os gases de cementação, metano (CH_4) ou propano (C_3H_8), o que promove a absorção do carbono pela austenita (Fe-γ) e a liberação de hidrogênio (H_2), segundo as reações:

$$CH_4 + Fe \longrightarrow Fe(C) + 2\,H_2$$
$$C_3H_8 + 3\,Fe \longrightarrow 3\,Fe(C) + 4\,H_2$$

- Excelente uniformidade e reprodutibilidade;
- Propriedades mecânicas aprimoradas, devido à falta de oxidação intergranular e tempo de ciclo reduzido;
- As desvantagens da cementação a vácuo, estão predominantemente relacionadas, aos custos de produtividade e dos equipamentos.

3.2.3 Cementação a Plasma

- Basicamente é um processo a vácuo, que utiliza a tecnologia de descarga elétrica através do gás, formando o plasma. Em seguida, íons contendo carbono, são introduzidos na superfície do aço, para uma posterior difusão;
- É eficaz no aumento das taxas de cementação, pois ignora várias etapas de dissociação, que produzem carbono solúvel ativo;
- Devido ao efeito ionizante do plasma, o carbono ativo para adsorção, pode ser formado diretamente do gás metano (CH_4);
- As altas temperaturas podem ser utilizadas na cementação a plasma, porque o processo ocorre no vácuo e sem oxigênio. Dessa forma, atinge uma maior profundidade da camada cementada, quando comparada à cementação a gás ou a vácuo.

3.2.4 Cementação Líquida (ou Banho de Sal)

- É um processo que mantêm o aço, num banho de sal fundido, com os produtos químicos necessários para promover o enriquecimento superficial de carbono;
- É rápida e apresenta um maior controle nas profundidades da camada cementada;
- É um processo com baixa distorção, considerável flexibilidade e uniformidade de controle;

- As desvantagens são os custos, bem como, os problemas ambientais associados ao descarte dos banhos de sal, particularmente aqueles que contêm cianeto.

3.2.5 Cementação em Caixa (ou Sólida)

- É o processo de cementação mais antigo;
- As peças são envolvidas em uma mistura carbonetante e colocadas em um recipiente metálico fechado e, em seguida, aquecidas;
- A mistura carbonetante mais utilizada nesse processo é o carvão vegetal, e carbonatos como ativadores. Por exemplo, carbonato de cálcio ($CaCO_3$), carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de potássio (K_2CO_3) ou carbonato de bário ($BaCO_3$).

No processo de cementação em caixa, como nos outros processos de cementação, o gradiente de concentração do carbono, é uma função do potencial de carbono, da temperatura, do tempo e da composição química do aço (FOREMAN, 2013).

3.3 Reações Termoquímicas na Cementação em Caixa

A cementação em caixa, processo termoquímico escolhido neste trabalho, consiste em envolver completamente o componente a ser cementado, por uma mistura carbonetante sólida. O componente e a mistura, são acondicionados, em uma caixa adequada, e em seguida aquecidos em um forno, submetidos a uma temperatura de cerca de 900 a 950 °C.

As misturas carbonetantes utilizadas, foram elaboradas a partir das proporções entre o carvão vegetal e o carbonato de cálcio (calcita), com a temperatura de 950 °C, como será tratado mais detalhadamente no Capítulo 4.

Na cementação em caixa, ocorrem várias reações termoquímicas simultaneamente, entre o aço e as misturas carbonetantes, como descrito por Prabhudev (1988), Chiaverini (2005) e Mittemeijer e Somers (2014), a serem detalhadas nas subseções a seguir.

3.3.1 Reações Principais

- Na temperatura de 950 °C, o oxigênio atmosférico (O_2), combina-se com o carbono (C) do carvão vegetal, contido na mistura carbonetante da caixa de cementação, para produzir o dióxido de carbono (CO_2). Conforme indicado na reação:

$$O_2 + C \longrightarrow CO_2 \tag{3.8}$$

- O dióxido de carbono (CO_2) reage com o carbono (C) do carvão vegetal, para produzir monóxido de carbono (CO), descrita pela reação:

$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO \tag{3.9}$$

- O monóxido de carbono (CO) reage com a superfície do aço, para produzir dióxido de carbono (CO_2) e liberar o carbono (C), o qual dissolve-se rapidamente na fase austenítica do aço e difunde-se no seu interior. Conforme apresentado na reação:

$$2\,CO + 3\,Fe \rightleftharpoons CO_2 + Fe_3C \tag{3.10}$$

- O dióxido de carbono (CO_2) formado na reação (3.10), reage novamente com o carbono (C) do carvão vegetal, produzindo a reação (3.9). Dessa forma, há repetições dos ciclos com essas reações.

Na caixa utilizada para a cementação, a quantidade de oxigênio (O_2) pode variar, e ser insuficiente na produção do monóxido de carbono (CO), para dar continuidade ao processo. Portanto, na prática, carbonatos são adicionados como ativadores na composição das misturas carbonetantes.

3.3.2 Reações dos Ativadores

Segundo Foreman (2013), ativadores ou compostos catalisadores, são frequentemente adicionados às misturas carbonetantes. De tal forma que, a reação (3.9), seja mantida na direção que favoreça a formação de monóxido de carbono (CO). Os principais compostos ativadores, incluem carbonato de bário ($BaCO_3$), carbonato de cálcio ($CaCO_3$), carbonato de potássio (K_2CO_3) e carbonato de sódio (Na_2CO_3).

A adição de carbonatos nas misturas carbonetantes, acelera a taxa de cementação, pois facilita a formação do monóxido de carbono (CO) a através da composição entre o dióxido de carbono (CO_2) e o carbono (C) do carvão vegetal.

Utilizou-se o carbonato de cálcio como ativador em nossos experimentos, pois a nossa região é produtora do calcário calcítico ($CaCO_3$) e como verificado por Hadi et al. (2017) há um incremento do carbono na peça com a utilização desse ativador.

As reações com o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) como ativador, segundo Prabhudev (1988), ocorrem da seguinte forma:

- Quando o composto de cementação é aquecido e mantido à temperatura de cementação, o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) reage com o carbono (C). Conforme indicado na reação:

$$CaCO_3 + C \longrightarrow CaO + 2\,CO \tag{3.11}$$

- O monóxido de carbono (CO), produzido pela reação (3.11), acelera a cementação e tenderá a absorver o dióxido de carbono (CO_2), devido à baixa pressão de dissociação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$), em relação à pressão de equilíbrio do dióxido de carbono (CO_2), na interface gás-aço. Conforme indicado na reação:

$$CaO + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 \tag{3.12}$$

Portanto, o carboneto de cálcio ($CaCO_3$) é formado novamente, e estará disponível para reagir com o carbono (C). Dessa forma, o ciclo será repetido indefinidamente.

Uma condição de equilíbrio dinâmico, será estabelecida com as reações reversíveis (3.8), (3.9), (3.10), (3.11) e (3.12), que ocorrem simultaneamente, e continuamente, durante o processo de cementação.

A ação do ativador, como o carbonato de cálcio, deve-se à sua dissociação em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2), de acordo com a reação reversa à reação (3.12). Portanto, o dióxido de carbono (CO_2), assim liberado, reage com o carbono (C) do carvão vegetal, dado pela reação (3.9). Dessa forma, há uma continuidade nesse processo para todas as reações anteriormente descritas.

3.3.3 Reações de Boudouard

Um fato importante em relação aos gases, monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO_2), em uma fase sólida do aço, segundo Mittemeijer e Somers (2014), pode ser formalmente concebido, como o resultado do grafite (C_{Gr}) em contato com aço. Isso é uma consequência da energia de Gibbs (e, portanto, do potencial químico), ser uma variável de estado. Em outras palavras, a energia de Gibbs de um estado (final) é independente, do caminho seguido para chegar a esse estado.

Portanto, a cementação na presença dos gases CO/CO_2, de acordo com a reação (3.4), pode ser concebida, como a soma hipotética das reações (3.13) e (3.14).

$$C_{Gr} \longleftrightarrow (C) \tag{3.13}$$

$$2\,CO \longleftrightarrow C_{Gr} + CO_2 \tag{3.14}$$

de modo que, (C) representa o carbono dissolvido no aço. Observa-se na literatura, algumas terminologias para essa reações:

- A reação (3.14) é denominada de $Boud/C_{Gr}$ e
- A reação (3.4) é denominada de $Boud$ (oriunda da reação de Boudouard[1]).

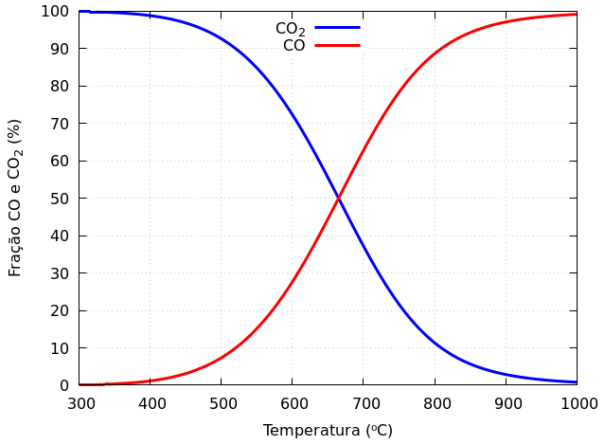
O estabelecimento do equilíbrio da reação (3.4), implica na ocorrência de um "equilíbrio local" na superfície do aço.

Ao analisar essa reação, ilustrada na Figura 9, constata-se que, em temperaturas acima de 900 °C, o monóxido de carbono (CO) é muito mais estável do que o dióxido de carbono (CO_2). Para temperaturas inferiores a, aproximadamente, 700 °C o dióxido de carbono (CO_2) domina a reação, portanto, menos monóxido de carbono (CO) é produzido.

[1] A reação recebeu o nome do químico francês, Octave Leopold Boudouard (1872-1923), que investigou esse equilíbrio no artigo (BOUDOUARD, 1905).

Os dados utilizados para a construção do gráfico, ilustrado na Figura 9, foram obtidos a partir da Tabela 3, apresentada a seguir.

Figura 9 – Representação gráfica das frações de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2) em relação à temperatura, conforme a reação de Boudouard.



Fonte – Próprio autor.

Tabela 3 – Valores das variações da entalpia (ΔH) e entropia (ΔS).

Gás	$\boldsymbol{\Delta H}$		$\boldsymbol{\Delta S}$		**Reações**
	(kcal/mol)	(kJ/mol)	(k cal/mol)	(kJ/mol)	
CO	-55,6	-232,7	0,0401	0,1679	$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO$
CO_2	-94,5	-395,6	0	0	$CO_2 \longrightarrow C + O_2$

Fonte – Adaptado de Reed (1971).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo, serão descritos os materiais e métodos, os quais referem-se às misturas carbonetantes e aos corpos de prova, utilizados nos experimentos através do processo termoquímico da cementação em caixa. Dentre os vários métodos abordados destacam-se a preparação, caracterização e a medição da microdureza Vickers.

Alguns resultados obtidos nesse capítulo servirão de base para a determinação do modelo para a microdureza Vickers, a ser abordado no próximo capítulo. De modo a proporcionar as condições necessárias para a realização desse experimento, foram utilizados os seguintes materiais:

- Aços AISI 1020 – como corpo de prova que serão cementados e
- Carvão vegetal e a calcita mineral – como o meio cementante nesse processo.

4.1 Corpos de Prova (Peças)

O aço AISI 1020 é um aço com baixo teor de carbono que possui muitas aplicações. Segundo Callister e Rethwisch (2010), incluem componentes de carcaças de automóveis, formas estruturais (vigas, canaletas e ferros angulados), chapas utilizadas em tubulações, edificações, pontes e latas estanhadas.

Todos os corpos de prova utilizados, denotados por peças, para a cementação e obtenção dos dados, foram confeccionados a partir de barras com seção transversal quadrada com 3/8 de polegada, do aço AISI 1020, produzidas e comercializadas pela indústria GERDAU.

A linha de aços AISI 1020, possui como característica importante, sua composição química, exibida na Tabela 4, atendendo a norma NBR NM 87 (ABNT, 2000).

Tabela 4 – Composição química referencial para o aço AISI 1020.

Norma	C (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
AISI 1020	0,18 – 0,23	0,30 – 0,60	0,03 máx.	0,05 máx.

Fonte – Adaptado de (GERDAU, 2020).

A Tabela 5 apresenta as equivalências do aço AISI 1020, com as normas utilizadas por outros países, como por exemplo, a noma brasileira ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), francesa AFNOR (*Association Française de Normalisation*), a britânica BS (*British Standard*), a alemã DIN (*Deutsches Institut für Normung*), a japonesa JIS (*Japanese Industrial Standards*), a americana SAE (*Society of Automotive Engineers*) e a italiana UNI (*Ente Nazionale Italiano di Unificazione*).

Tabela 5 – Codificação utilizada para os aços AISI 1020 e suas equivalências com as principais normas internacionais.

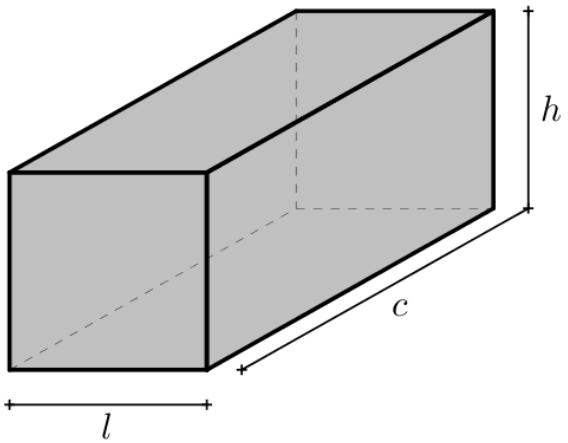
Norma	**Nacionalidade**	**Descrição**	**Codificação**
ABNT	Brasileira	Associação Brasileira de Normas Técnicas	1020
AFNOR	Francesa	*Association Française de Normalisation*	C20
AISI	Americana	*American Iron and Steel Institute*	1020
BS	Britânica	*British Standard*	050A20
DIN	Alemã	*Deutsches Institut für Normung*	C20/C20E C20R/Cq22
JIS	Japonesa	*Japanese Industrial Standards*	S 20C
SAE	Americana	*Society of Automotive Engineers*	1020
UNI	Italiana	*Ente Nazionale Italiano di Unificazione*	C20

Fonte – Adaptado de (GERDAU, 2003).

4.1.1 Dimensionamento e Confecção das Peças

Para a confecção das peças, a serem cementadas, foram utilizados varões de aço AISI 1020. Os varões foram cortados em várias partes, com o auxílio de uma serra de fita horizontal, da marca ACRA, modelo SBS-1335S, do laboratório de metalurgia do Centro de Tecnologia (CT) da UFPB. Conforme indicado na Figura 10, tais peças (partes) medem 3/8 de polegadas quanto a largura (ℓ) e altura (h), que equivale a 0,95 cm, com comprimento (c) medindo 2,00 cm.

Figura 10 – Dimensões das peças utilizadas nos experimentos: $\ell = h = 0{,}95\,\text{cm}$ ($3/8''$) e $c = 2{,}00\,\text{cm}$.



Fonte – Próprio autor.

A partir dessas dimensões, o volume de cada peça $V_{peça}$ é definido pela expressão:

$$V_{peça} = \ell \cdot h \cdot c = (0{,}95\,\text{cm}) \cdot (0{,}95\,\text{cm}) \cdot (2{,}00\,\text{cm}) = 1{,}81\,\text{cm}^3 \tag{4.1}$$

Dentre as peças cortadas, 50 delas foram aleatoriamente escolhidas, após a confecção das mesmas. Em seguida, foram cunhadas, também de modo aleatório, nas duas faces de menor área ($\ell \times h$). Para a cunhagem, foi utilizada uma simbologia contendo números,

letras e pontos, como mostrado por exemplo, na Figura 11. Essa simbologia, teve como principal objetivo diferenciar as peças, facilitando desta forma a identificação das mesmas, após os processos de cementação em caixa.

Figura 11 – Imagem das dez peças cunhadas com letras e utilizadas nos experimentos.

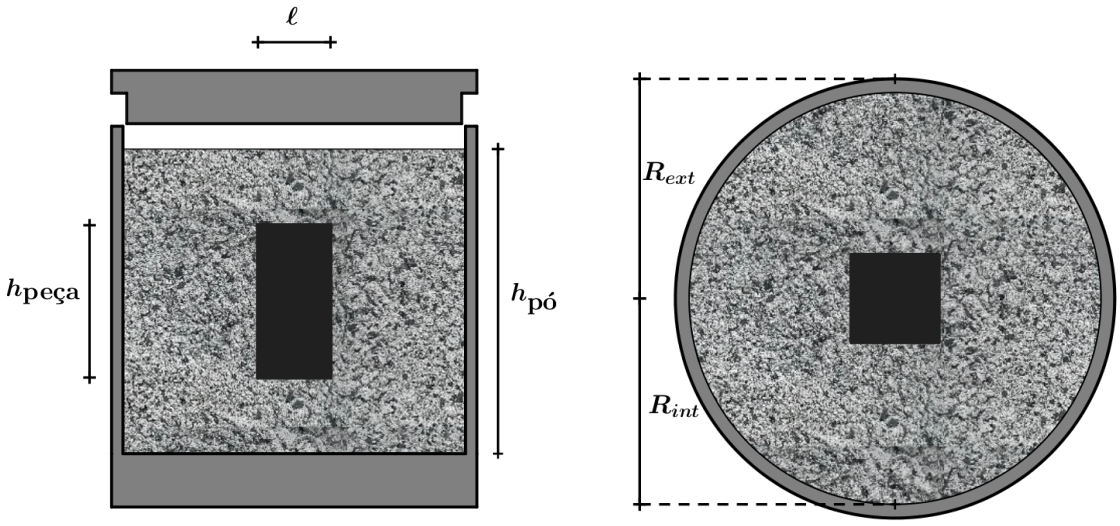
Fonte – Próprio autor.

4.2 Caixas Cilíndricas

As caixas utilizadas para o processo de cementação possuem a forma cilíndrica e foram confeccionadas no laboratório de metalurgia do CT-UFPB, a partir de um tubo circular de aço medindo 2,40 cm de raio externo (R_{ext}) e 2,25 cm de raio interno (R_{int}). O tubo foi cortado perpendicularmente ao seu eixo de simetria com altura medindo 4,50 cm, definida como altura do copo (h_{copo}).

Figura 12 – Esquema da caixa cilíndrica contendo uma peça, medindo $R_{ext} = 2{,}40\,\text{cm}$, $R_{int} = 2{,}25\,\text{cm}$, $h_{peça} = 2{,}00\,\text{cm}$, $h_{pó} = 4{,}00\,\text{cm}$, $\ell = 0{,}95\,\text{cm}$.

(a) Visão Lateral (b) Visão Superior



Fonte – Próprio autor.

As bases e as tampas, também em aço, foram usinadas, de tal forma que, as bases são fixas e as tampas são de encaixe, conforme exibido na Figura 12. No total foram produzidas três caixas cilíndricas.

Essas medidas foram escolhidas, de modo que, cada peça estivesse equidistante das paredes da caixa cilíndrica em pelo menos 1,00 cm, devidamente centralizada e comple-

tamente envolvida pelas misturas carbonetantes. Desta forma, a altura da mistura ($h_{pó}$) dentro da caixa cilíndrica será de 4,00 cm.

Com as medidas apresentadas acima, o volume útil do copo (V_{copo}), é definido pela seguinte expressão:

$$V_{copo} = \pi \cdot (R_{int})^2 \cdot h_{pó} = \pi \cdot (2,25\,\text{cm})^2 \cdot (4,00\,\text{cm}) = 63,62\,\text{cm}^3 \tag{4.2}$$

Portanto, a partir das Equações 4.1 e 4.2, tem-se que o volume do pó utilizado ($V_{pó}$) é expresso por:

$$V_{pó} = V_{copo} - V_{\text{peça}} = 63,62\,\text{cm}^3 - 1,81\,\text{cm}^3 = 61,80\,\text{cm}^3 \tag{4.3}$$

Esse volume $V_{pó}$, apresentado pela Equação 4.3, será utilizado para a determinação das quantidades dos carbonetantes utilizados nos processos de cementação.

4.3 Materiais Carbonetantes

Foram utilizadas as seguintes fontes carbonetantes, para a composição da mistura, no processo de cementação em caixa:

Carvão Vegetal (*CV*) – carvão vegetal 100 % eucalipto (*Eucalyptus saligna*), produzido e embalado por Comércio e Indústria de Carvão São Manoel Ltda.

Calcita Mineral (*Cal*) – calcário calcítico ($CaCO_3$), produzido pela empresa Mibra Minérios Ltda, localizada na Rodovia BR 230 KM 166, Zona Rural de Pocinhos, PB.

Conforme informado pelo produtor o carvão utilizado nos experimentos foi produzido a partir do *Eucalyptus saligna* que segundo Simetti (2016) possui teor de carbono fixo (TCF) de 75,95 %.

Segundo Chiaverini (2005), o carvão vegetal é preferido como substância diretamente carbonetante para o processo de cementação em caixa, devido à sua pureza, baixo teor de enxofre, razoável resistência ao choque e à abrasão. Já o carbonato de cálcio, bem como, os carbonatos de sódio, potássio e de bário, que fazem parte do grupo de carbonatos alcalinos e alcalinos-ferrosos são os ativadores mais comumente utilizados neste processo de cementação.

4.3.1 Misturas Carbonetantes

No decorrer do texto, conforme definido na Tabela 6, foram utilizadas três proporções para a mistura carbonetante do carvão vegetal (CV) e da calcita mineral (Cal), com suas respectivas codificações, utilizadas nos experimentos dos processos de cementação em caixa.

Tabela 6 – Definições das proporções para as misturas carbonetantes do carvão vegetal (CV) e da calcita mineral (Cal).

Codificação Utilizada	**Carvão Vegetal** (CV)	**Calcita Mineral** (Cal)
$\boldsymbol{M1}$	30 %	70 %
$\boldsymbol{M2}$	50 %	50 %
$\boldsymbol{M3}$	70 %	30 %

Fonte – Próprio autor.

4.3.2 Preparação e Análise do Carvão Vegetal

Após a retirada da embalagem, uma parte do carvão vegetal foi triturada de maneira mecânica e outra parte moída. Em seguida, peneirados e acondicionados em recipientes fechados.

O peneiramento ou tamisação, trata-se da separação, de uma mistura de materiais sólidos granulados de diversos tamanhos, em duas ou mais porções, cada uma delas mais uniformes em tamanho que a mistura original. É uma operação mecânica que ocorre por separação através de uma superfície perfurada. As peneiras granulométricas, são padronizadas para encaixarem umas nas outras, formando uma coluna de peneiração. Na base encaixa-se uma peneira "cega", denominada "panela", destinada a receber as partículas menores que atravessaram toda a coluna, sem serem retidas em nenhuma das peneiras, como exibidas na Figura 13

Figura 13 – Coluna de peneiras granulométricas e panela, utilizadas no experimento.

Fonte – Próprio autor.

O número da malha (*mesh*) de uma peneira está relacionado com a quantidade de aberturas, por polegada linear, conforme a tabela de conversão das malhas apresentada no anexo Apêndice A (página A). Usualmente, convenciona-se adicionar ao *mesh* a simbologia "-" para a passagem e "+" para a retenção dos grãos, pela peneira. Por exemplo, um material granulado -35+100, significa que os grãos passam através da peneira de malha 35, e são retidos pela de malha 100.

Para o peneiramento do carvão vegetal foram utilizadas a panela e as peneiras granulométricas (tamis), de malhas 30 e 100, da BERTEL Indústria Metalúrgica Ltda. Através do peneiramento do carvão vegetal triturado, com as malhas -35, -35+100 e -100, foram obtidas 3 amostras peneiradas. Além dessas, foram consideradas duas amostras do carvão vegetal, sendo uma moída e a outra triturada.

Testes de granulometria nas 5 amostras do carvão vegetal foram realizados, de modo a determinar mais algumas características físicas, em relação ao tipo de grão, que segundo (ZANCANELLA et al., 2018) têm influência no processo de cementação em caixa.

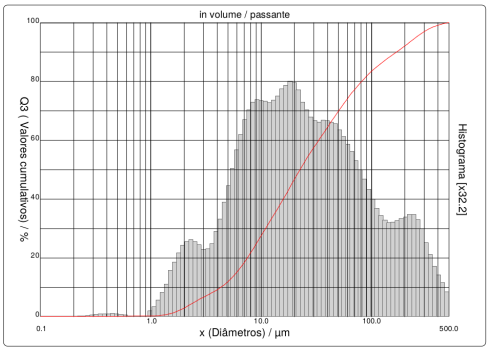
Para a realização dos testes de granulometria nas amostras do carvão vegetal foi utilizado o analisador de tamanho de partículas, modelo *CILAS 1090*, do Laboratório de Materiais Metálicos (LMM) do CT-UFPB.

Segundo Dias (2004), os histogramas são as formas mais simples e fáceis de representar as distribuições granulométricas. A curva cumulativa, é curva de frequências acumuladas, que difere da curvas de frequências, porque cada ponto mediano de cada classe, não representa simplesmente a frequência dessa classe, mas sim a soma das percentagem de todas as classes precedentes.

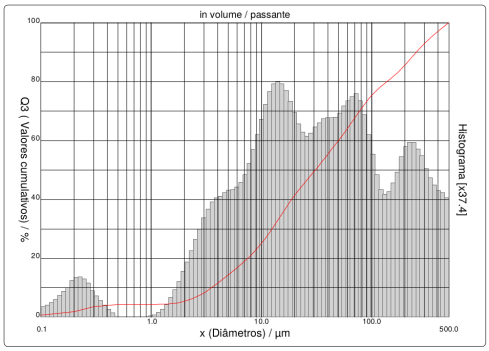
Nesse contexto, a Figura 14 exibe na forma de histogramas e curvas cumulativas, os resultados dos testes de granulometria das amostras do carvão vegetal moído e triturado.

Figura 14 – Histogramas e curvas cumulativas, resultantes da granulometria do carvão vegetal (a) moído; (b) triturado.

(a) Carvão moído



(b) Carvão triturado

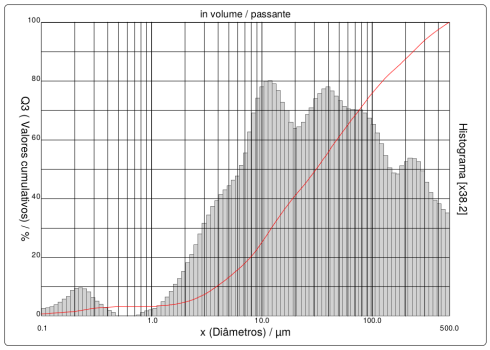


Fonte – Próprio autor.

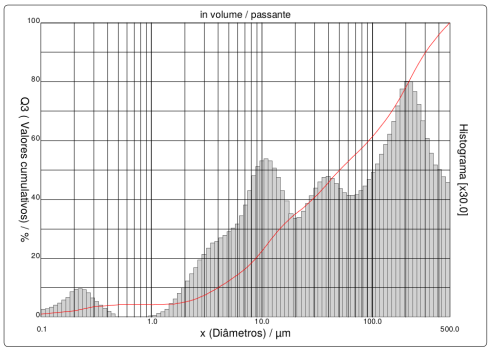
Na Figura 15, são apresentados os resultados para as amostras peneiradas nas malhas -35, -35+100 e -100. Para maiores detalhes dos resultados desses testes ver Apêndice A (página 117).

Figura 15 – Histogramas e curvas cumulativas, resultantes da granulometria do carvão vegetal peneirado com malhas (a) -35; (b) -35+100; (c) -100.

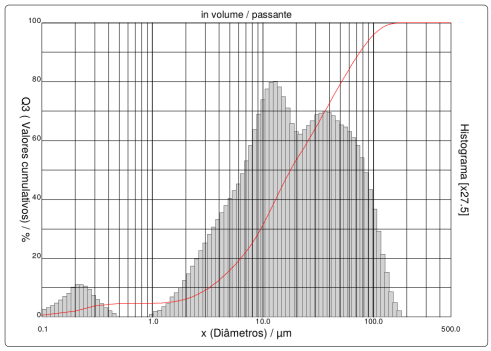
(a) Malha: -35



(b) Malha: -35+100



(c) Malha: -100



Fonte – Próprio autor.

A Tabela 7, apresenta um resumo dos principais resultados dos testes de granulometria, realizados nas amostras do carvão vegetal.

Tabela 7 – Resultados dos teste de granulometria, do carvão vegetal moído, triturado e peneirado com malhas -30, -35+100 e -100.

Diâmetro (µm)	**Moído**	**Triturado**	**Malhas**		
			-30	-35+100	-100
10 %	4,31	3,52	3,99	3,84	3,25
50 %	22,41	30,84	50,47	31,02	17,75
90 %	187,84	253,94	302,98	234,48	75,19
Médio	56,80	80,92	109,18	76,70	29,87

Fonte – Próprio autor.

4.3.3 Preparação e Análise da Calcita Mineral

Amostras de carbonato de cálcio foram fornecidas pela Mibra Minérios Ltda, para serem utilizadas nos experimentos de cementação em caixa, a saber:

- A calcita mineral (calcário calcítico com menos de 5 % de MgO), segundo (LINS, 2008) é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármores com elevada pureza. O calcário é encontrado extensivamente em todos os continentes, sendo extraído de

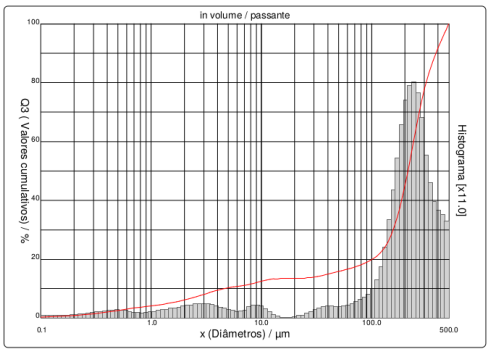
pedreiras ou depósitos. Foram fornecidas 3 amostras, com aproximadamente 1 kg cada, com granulometrias de 100, 200 e 325;

- A dolomita (calcário calcítico com mais de 12 % de MgO) é um carbonato de cálcio, com maior teor de magnésio, e segundo (LINS, 2008), sua origem pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Foi fornecida apenas uma amostra com aproximadamente 1 kg e granulometria 30.

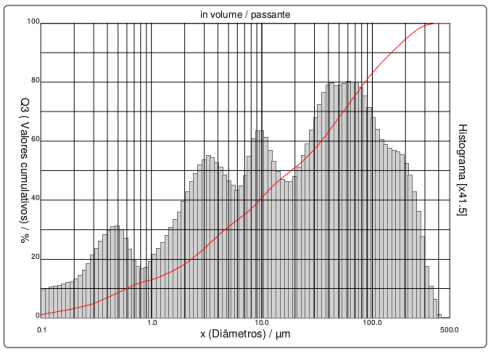
Testes da granulometria da calcita mineral com malhas 30, 100, 200 e da dolomita com malha 325, foram realizados. Na Figura 16, são apresentados os resultados dos testes através dos histogramas e das curvas cumulativas. Para mais detalhes dos resultados ver Apêndice A (página 113).

Figura 16 – Histogramas e curvas cumulativas, resultantes da granulometria das calcitas minerais malhas (a) 30; (b) 100, (c) 200; (d) dolomita de malha 325.

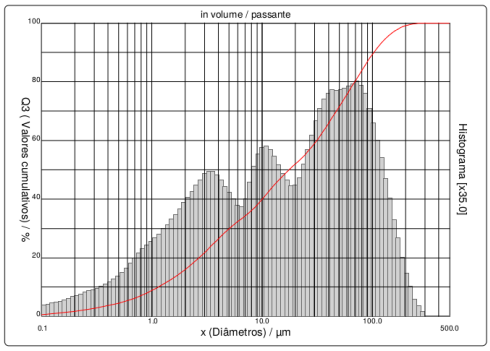
(a) Calcita malha 30



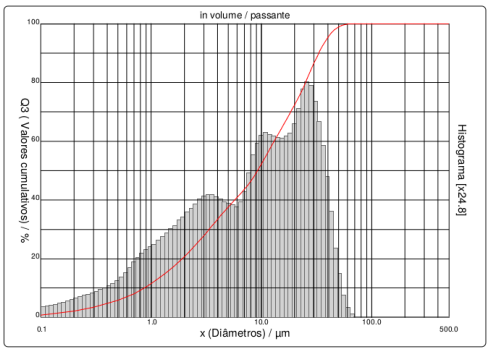
(b) Calcita malha 100



(c) Calcita malha 200



(d) Dolomita malha 325



Fonte – Próprio autor.

A Tabela 8 apresenta um resumo dos principais resultados dos testes de granulometria realizados nas amostras da calcita mineral e da dolomita mineral.

Tabela 8 – Resultados dos testes de granulometria da calcita mineral malhas 30, 100, 200 e da dolomita com malha 325.

Diâmetro	**Calcita**			**Dolomita**
(µm)	30	100	200	325
10 %	4,56	0,60	1,14	0,86
50 %	212,82	18,51	17,56	9,23
90 %	382,95	149,26	102,96	33,11
Médio	210,24	49,53	37,63	13,47

Fonte – Próprio autor.

4.3.4 Massas e Volumes das Misturas

Motivado pelo seu alto teor de magnésio foram descartadas as amostras de dolomita. Através dos resultados obtidos nos testes de granulometria, a calcita mineral com malha 30 também foi descartada, por sua característica granulométrica ser muito diferenciada, em relação ao diâmetro em 90 % dos grãos ser de 382,95 µm (Figura 16 e Tabela 8), daquelas obtidas com os testes para o carvão vegetal (Figuras 14 e 15).

Devido a dificuldade de padronizar a granulometria foram também descartadas as amostras de carvão vegetal, moídas e trituradas. Portanto, foram escolhidas como base para as misturas (Tabela 6) o carvão vegetal peneirado de granulação -35+100 e a calcita mineral de granulação 100.

Determinadas a partir das amostras escolhidas para as misturas, as densidades aparentes, do carvão vegetal (ρ_{CV_a}) e da calcita mineral (ρ_{Cal_a}) são, respectivamente:

$$\rho_{CV_a} = 0{,}29\,\mathrm{g/cm^3} \qquad \text{e} \qquad \rho_{Cal_a} = 1{,}35\,\mathrm{g/cm^3} \tag{4.4}$$

então, as quantidades em massa (g) do carvão vegetal (m_{CV}) e da calcita mineral (m_{Cal}), são definidas pelas expressões:

$$m_{CV}(v) = \frac{V_{pó} \cdot \rho_{CV_a} \cdot \rho_{Cal_a} \cdot (v)}{(\rho_{Cal_a} - \rho_{CV_a}) \cdot (v) + 100 \cdot \rho_{CV_a}}\mathrm{g} \tag{4.5}$$

e

$$m_{Cal}(v) = \frac{V_{pó} \cdot \rho_{CV_a} \cdot \rho_{Cal_a} \cdot (v - 100)}{(\rho_{Cal_a} - \rho_{CV_a}) \cdot (v) + 100 \cdot \rho_{CV_a}}\mathrm{g} \tag{4.6}$$

em que, v é a porcentagem do carvão vegetal ($\%CV$) utilizada na mistura.

Baseado nos valores do volume do pó $V_{pó} = 61{,}80\,\mathrm{cm^3}$, definido pela Equação 4.3, das densidades aparentes do carvão vegetal $\rho_{CV_a} = 0{,}29\,\mathrm{g/cm^3}$ e a da calcita mineral $\rho_{Cal_a} = 1{,}35\,\mathrm{g/cm^3}$ determinadas pela Equação 4.4, a partir das funções $m_{CV}(v)$ da Equação 4.5 e $m_{Cal}(v)$ da Equação 4.6, obtêm-se:

$$m_{CV}(v) = \frac{1{,}13 \times 10^{17}(v)}{1{,}42 \times 10^{15}(v) + 3{,}97 \times 10^{16}}\mathrm{g} \tag{4.7}$$

e

$$m_{Cal}(v) = -\frac{9{,}72 \times 10^{15}(v - 100)}{4{,}20 \times 10^{14}(v) + 1{,}17 \times 10^{16}}\text{g} \tag{4.8}$$

de onde é possível determinar os volumes correspondentes ao carvão vegetal (V_{CV}) e a calcita mineral (V_{Cal}), como sendo:

$$V_{CV}(v) = \frac{m_{CV}(v)}{\rho_{CV_a}} = \frac{1{,}13 \times 10^{17}(v)}{1{,}42 \times 10^{15}(v) + 3{,}97 \times 10^{16}}\text{cm}^3 \tag{4.9}$$

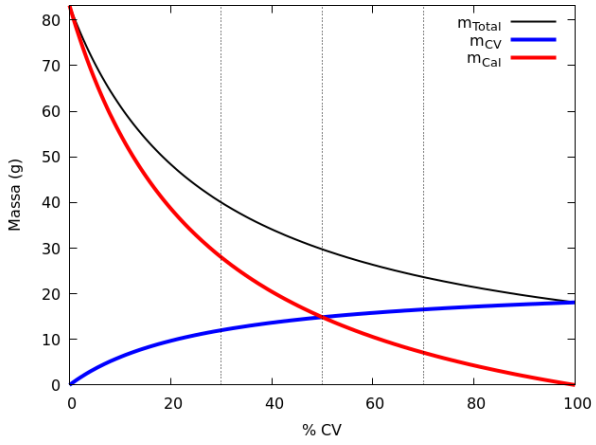
e

$$V_{Cal}(v) = \frac{m_{Cal}(v)}{\rho_{Cal_a}} = -\frac{1{,}34 \times 10^{20}(v - 100)}{7{,}79 \times 10^{18}(v) + 2{,}17 \times 10^{20}}\text{cm}^3 \tag{4.10}$$

em que, v é a porcentagem do carvão vegetal ($\%CV$) utilizada na mistura.

A Figura 17 exibe os comportamentos das massas do carvão vegetal m_{CV}, da calcita mineral m_{Cal}, bem como, da massa total $m_{total} = m_{CV} + m_{Ccal}$, em gramas (g), com relação à porcentagem do carvão vegetal $\%CV$. Observa-se que a massa total diminui com o aumento da proporção de carvão vegetal da mistura.

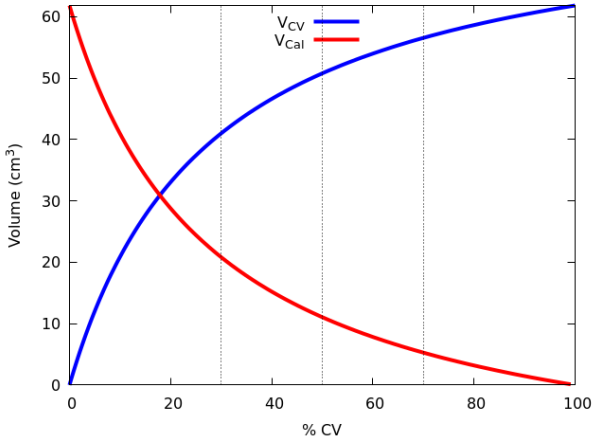
Figura 17 – Gráfico das funções massa do carvão vegetal m_{CV}, da calcita mineral m_{Cal} e total m_{total}.



Fonte – Próprio autor.

A Figura 18 exibe os comportamentos dos volumes do carvão vegetal V_{CV} e da calcita mineral V_{Cal} dado em centímetros cúbicos (cm^3), com relação à porcentagem do carvão vegetal $\%CV$. Verifica-se que o volume do carvão vegetal é superior ao da calcita mineral, após aproximadamente 18 $\%CV$.

Figura 18 – Gráfico das funções volume do carvão vegetal V_{CV} e da calcita mineral V_{Cal}.



Fonte – Próprio autor.

A Tabela 9 exibe as massas em gramas (g) do carvão vegetal e da calcita mineral, nas respectivas porcentagens das misturas carbonetantes, utilizadas nos processos de cementação em caixa, que foram determinadas a partir das funções $m_{CV}(v)$ da Equação 4.5 e $m_{Cal}(v)$ da Equação 4.6.

Tabela 9 – Massas do carvão vegetal (CV) e da calcita mineral (Cal) em gramas (g), utilizadas em cada mistura.

Massas	**Misturas** (g)			**Total**
	$M1$	$M2$	$M3$	(g)
Carvão Vegetal	12,01	14,87	16,57	43,45
Calcita Mineral	28,02	14,87	7,10	49,99
Total (CV+Cal)	40,03	29,74	23,66	93,44

Fonte – Próprio autor.

4.3.5 Preparação das Misturas

A partir das quantidades de carvão vegetal e da calcita mineral definidas pela Tabela 9, as amostras foram pesadas utilizando uma balança de precisão eletrônica, marca EDUTEC, modelo EJ-3202A do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) no CT-UFPB e acondicionadas em recipientes plásticos com tampas. Ao total foram pesados três conjuntos, onde cada conjunto contém três misturas, de acordo com a Tabela 6. Em seguida, os nove recipientes plásticos foram codificados.

De modo a tornar a mistura mais homogênea, o conteúdo de cada um dos recipientes plásticos, foi transferido para um misturador rotacional, durante aproximadamente 15 min. Após o procedimento no misturador, o conteúdo foi transferido ao recipiente original.

4.4 Definição dos Tempos

Para os experimentos foram definidos três tempos, com suas respectivas codificações, utilizados nos processos de cementação em caixa, conforme apresentados na Tabela 10. Devido a constatação da variação da concentração de carbono na austenita, como ilustrado na Figura 5 (página 5), optou-se por utilizar esses tempos.

Tabela 10 – Definições dos tempos em horas (h), minutos (min) e segundos (s), utilizadas nos processos de cementação em caixa.

Codificação Utilizada	**Tempos**		
	hora (h)	minutos (min)	segundos (s)
***T*1**	1	60	3.600
***T*2**	2	120	7.200
***T*3**	3	180	10.800

Fonte – Próprio autor.

Vale ressaltar que, os resultados apresentados na Tabela 10 servirão de base para a modelagem da variável tempo, a ser utilizada no Capítulo 5.

4.5 Definição dos Experimentos

Sob o ponto de vista experimental, o presente trabalho apresenta-se caracterizado da seguinte forma:

- Misturas carbonetantes, definidas nas proporções $30\,\%CV$, $50\,\%CV$ e $70\,\%CV$, anteriormente detalhadas na Tabela 6 (página 52) e
- Tempos dos experimentos, definidos em 1 h, 2 h e 3 h, anteriormente detalhados na Tabela 10 (página 59)

Tabela 11 – Codificação para os nove experimentos segundo os tempos e as misturas carbonetantes determinados.

Experimento	**Tempo**	**Mistura**
A	$T1$	$M1$
B	$T1$	$M2$
C	$T1$	$M3$
D	$T2$	$M1$
E	$T2$	$M2$
F	$T2$	$M3$
G	$T3$	$M1$
H	$T3$	$M2$
I	$T3$	$M3$

Fonte – Próprio autor

Ao longo desse estudo um total de nove experimentos foram realizados. De modo que, cada mistura carbonetante foi processada em cada um dos tempos determinados, conforme mostrado e codificado na Tabela 11. Todos esses experimentos foram realizados em novembro/dezembro de 2019.

De modo a simplificar, o controle e a ordem no manuseio das peças durante os experimentos da cementação em caixa, foram utilizadas as peças identificadas com as letras, variando da ***A*** até a letra ***I***, conforme codificação dos experimentos apresentadas na Tabela 11. Para identificar uma peça de controle original, sem nenhum tratamento aplicado, utilizou-se uma peça cunhada com a letra ***O***.

4.6 Forno

Para a realização dos experimentos de cementação em caixa, foi utilizado um forno Mufla JUNG modelo LF2313, com capacidade térmica de até 1.300 °C, com potência de 4 kW e capacidade volumétrica de 23 l, fabricado pela JUNG Tratamento Térmico Ltda. Este forno, exibido na Figura 19, foi cedido pelo LSR no CT-UFPB.

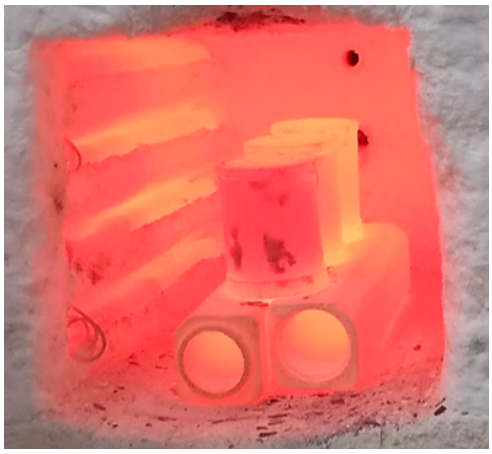
Figura 19 – Visão interna e externa do forno Mufla JUNG LF2313, utilizado nos tratamentos termoquímicos de cementação em caixa.

Fonte – Próprio autor.

Os experimentos foram realizados a uma temperatura de 950 °C, temperatura esta, onde o ferro se encontra na forma alotrópica γ, que facilita a difusão do carbono no aço. De modo a alcançar essa temperatura no forno, as configurações do gradiente de temperatura foram de $50\,^{\circ}\mathrm{C} \cdot \mathrm{min}^{-1}$. Para cada tempo dos processos de cementação, conforme a Tabela 11, foram preparadas três caixas cilíndricas, contendo em cada, uma proporção da mistura carbonetante.

As três caixas cilíndricas foram acomodadas e alinhadas no interior do forno, sobre uma base de cerâmica. Dispostas, de tal forma que, ficassem equidistantes uma das outras e das paredes do forno, como apresentado na Figura 20. Desta forma, há uma influência térmica constante das paredes do forno e das caixas cilíndricas vizinhas.

Figura 20 – Caixas cilíndricas acomodadas e alinhadas no interior do forno, sobre uma base de cerâmica.



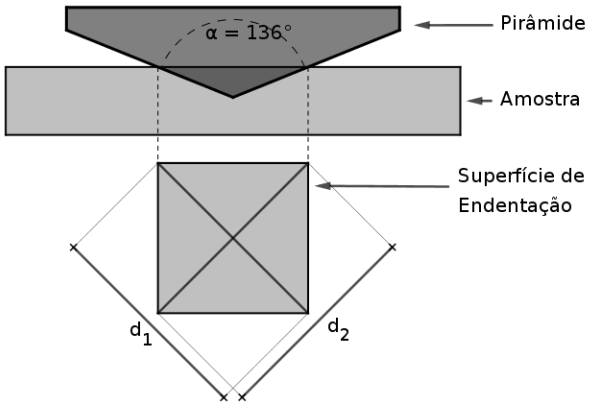
Fonte – Próprio autor.

Após o tempo definido para os experimentos, as três caixas cilíndricas foram retiradas do forno, e em seguida as peças foram retiradas da caixa cilíndrica e resfriada naturalmente no meio ambiente.

4.7 Microdureza Vickers

Para medir as microdurezas internas às peças foi escolhido o teste de microdureza Vickers, pois possui leituras extremamente precisas, além da vantagem de utilizar apenas um tipo de indentador para todos os tipos de metais e superfícies. O teste é aplicável a uma grande gama de materiais, dos mais moles aos mais duros, com ampla faixa de ajuste de cargas.

Figura 21 – Esquema do indentador Vickers e da impressão da superfície da indentação, determinado pelas diagonais d_1 e d_2.



Fonte – Próprio autor.

Esse valor do teste da microdureza, denotado por HV, é calculado através de uma carga aplicada em quilograma-força (kgf) ou em Newton (N), em um indentador de diamante, em forma de uma pirâmide reta com base quadrada, contra a superfície da amostra, esquematicamente representada na Figura 21.

Com essa carga aplicada, observam-se marcas impressas na amostra, e essas impressões, tem uma forma similar a um quadrilátero. Através do equipamento, é possível medir às diagonais e calcular a área, da chamada, superfície de indentação.

Desta forma, a microdureza Vickers é determinada como a força aplicada à pirâmide, dividida pela área da superfície de indentação (em kgf/mm^2), definida pela equação,

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2F\,\mathrm{sen}(136^o/2)}{d^2} \approx 1,854\frac{F}{d^2} \tag{4.11}$$

em que HV é o valor para a microdureza Vickers a ser determinado pelas seguintes variáveis:

- $\boldsymbol{F}$: carga aplicada à piramide de diamante (kgf);
- $\boldsymbol{d}$: media aritmética das duas diagonais d_1 e d_2 em milímetros (mm);
- $\mathbf{136}^o$: ângulo entre duas faces opostas na ponta da pirâmide.

4.7.1 Preparação das Peças

Antes de aplicar os ensaios de microdurezas Vickers, no interior das peças, foi necessário prepará-las, pois segundo a norma ABNT NBR ISO 6507-1:2019,

> O ensaio deve ser realizado em uma superfície lisa e plana, isenta de depósitos de óxido, substâncias estranhas e, especificamente, completamente livre de lubrificantes, a menos que especificado de maneira diferente em normas relativas aos produtos. O acabamento da superfície deve permitir a determinação precisa do comprimento diagonal da impressão. (ABNT, 2019, 7.1)

Portanto, para atender às normas foram realizadas as seguintes ações:

1. As peças foram cortadas ao meio.

   Foi utilizado uma cortadora metalográfica de bancada, da marca TECLAGO, modelo CM80, do LSR no CT-UFPB, exibida na Figura 22.

   Figura 22 – Cortadora metalográfica de bancada TECLAGO, modelo CM80.

   Fonte – www.teclago.com.br.

2. As peças foram embutidas.

   Foi utilizado uma prensa embutidora metalográfica FORTEL, modelo EF 30, do LSR no CT-UFPB, exibida na Figura 22. As peças foram colocadas na prensa, com baquelite (resina fenólica preta), da marca TECLAGO, pelo tempo de 18 min.

Figura 23 – Prensa embutidora metalográfica FORTEL, modelo EF 30.

Fonte – Próprio autor.

3. As peças foram lixadas.

   Foram utilizadas, na sequência, as lixas de numerações 220, 320, 600, 800, 1.200 e 1.500, com o auxílio de bancadas apropriadas. O processo de lixamento das peças objetiva eliminar os riscos e as marcas mais profundas das superfícies. Após esse procedimento as peças ficaram prontas para o próximo passo, o polimento.

4. As peças foram polidas.

   Foi utilizado uma polidora metalográfica, do LSR no CT-UFPB. Durante o processo de polimento foi utilizado um abrasivo com pasta de diamante, de modo a obter um acabamento superficial polido e sem marcas.

5. As peças foram limpas.

   Após o processo de polimento, as peças devem estar perfeitamente limpas e secas. Dessa forma, foi utilizado álcool para a limpeza das peças, e posteriormente, as mesmas foram secas, através de um jato de ar quente fornecido, com o auxílio de um secador.

4.7.2 Ensaios de Microdureza

Para a determinação do valor da microdureza Vickers, foi utilizado, o microdurômetro digital da marca SHIMADZU, série HMV-G, modelo HMV-G20S, do laboratório de metalografia, do Instituto Federal da Paraíba (IFPB), campus João Pessoa-PB, exibido na Figura 24.

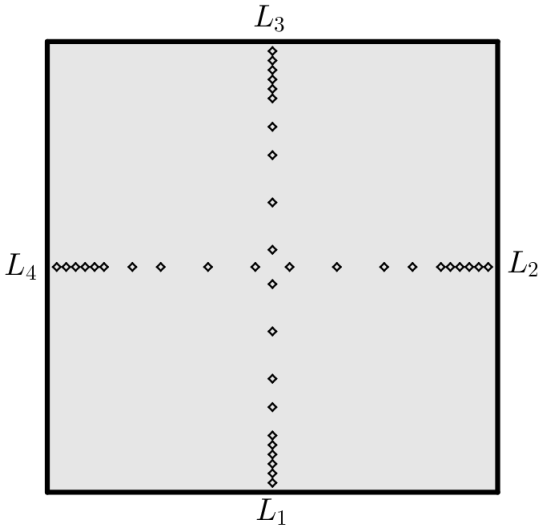
Os parâmetros utilizados no microdurômetro, para os ensaios de microdureza Vickers, foram uma carga aplicada de 4,90 N com duração de 10 s. Segundo as normas ABNT NBR ISO 6507-1 (ABNT, 2019), com essa força aplicada, esses ensaios são designados como ensaio de dureza Vickers com força baixa. Denotado, nesse caso por $HV_{0,5}$.

Figura 24 – Microdurômetro digital da marca SHIMADZU, série HMV-G, modelo HMV-G20S, do laboratório de metalografia, do IFPB.

Fonte – Próprio autor.

Com vistas a determinar as microdurezas Vickers, foram realizadas no interior de cada peça, 10×4 indentações. Essas indentações foram medidas, mantendo a distância conforme a ABNT NBR ISO 6507-1 (ABNT, 2019), em 10 profundidades a saber: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,8; 2,4; 3,4 e 4,4 (mm), com os espaçamentos iniciais menores próximos à superfície, objetivando maior detalhamento das microdurezas nas camadas cementadas e mais espaçadas no interior. As medidas foram registradas a partir dos 4 lados (L_1, L_2, L_3 e L_4) na direção perpendicular, da borda até o centro da peça, como indicado de forma esquemática pela Figura 25.

Figura 25 – Representação da peça e suas indentações referentes as profundidades.



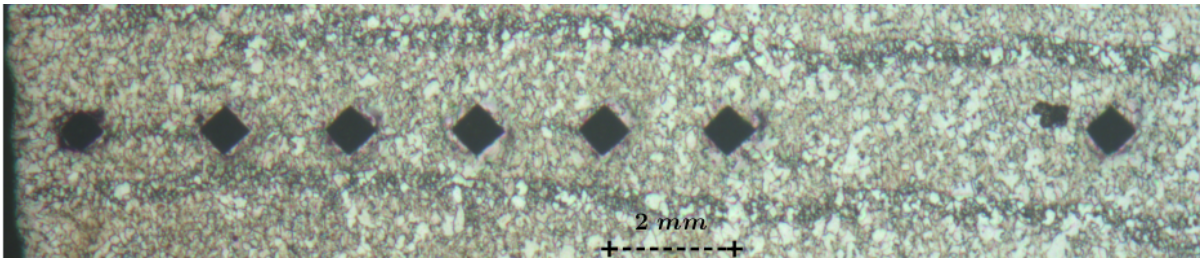
Fonte – Próprio autor.

A Figura 26, exemplifica as profundidades, conforme representada anteriormente (Figura 25), bem como, as superfícies de indentação da microdureza Vickers, obtidas por microscopia ótica, através de iluminação em campo claro no microscópio do LSR-CT. Nesse contexto, observa-se na Figura 26(a), que as áreas das superfícies de indentação dos

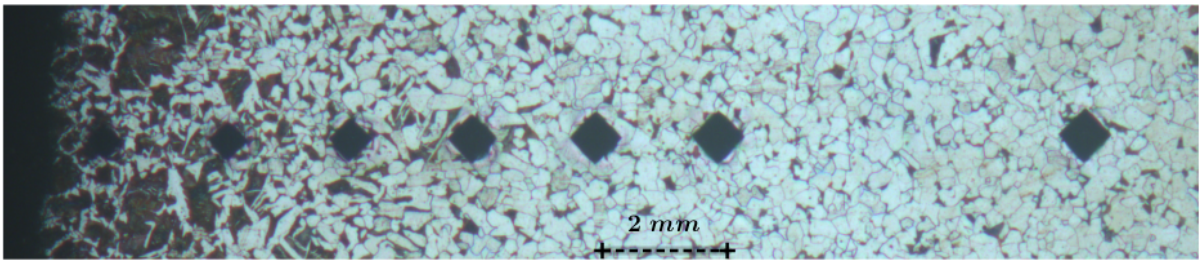
ensaios de microdurezas Vickers, possuem uma variação bem menor, do que a observada na Figura 26(b).

Figura 26 – Microestrutura do aço 1020, peça (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico. Aumento de 50x.

(a) Peça *O* - sem tratamento



(b) Peça *G* - com tratamento de cementação



Fonte – Próprio autor.

Portanto, após realizadas as medições nas dez peças do experimento, resultando um total de 400 ensaios de microdurezas Vickers, foi elaborada a Tabela 17 do Apêndice B. Detalhadamente, essa tabela contém informações sobre as microdurezas medidas nos lados das peças em cada profundidade, bem como, as suas respectivas médias.

Os resultados das microdurezas médias apresentados na Tabela 17 servirão de base para a modelagem da variável referente a microdureza Vickers, a ser utilizada no Capítulo 5.

5 MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A MICRODUREZA VICKERS

De modo a determinar um modelo, para a microdureza Vickers ($\mathcal{D}_V$) no aço 1020, técnicas estatísticas de Análise de Regressão, dentre as quais, destacam-se as Regressões Lineares e Não Lineares, serão utilizadas. A fundamentação teórica estatística, tem como referencial, a análise dos dados experimentais relacionados a microdureza Vickers.

Os dados experimentais obtidos, foram resultados dos ensaios da microdureza Vickers, realizados no interior de cada peça, e dos testes de TGA-DTA das misturas utilizadas nos experimentos. Os principais fundamentos teóricos utilizados para a modelagem, no âmbito da engenharia, foram baseados na utilização das leis de Fick e nos processos termoquímicos da cementação.

O modelo a ser analisado, no presente estudo, é composto pelas seguintes variáveis:

- $\boldsymbol{x}$: profundidade em metros (m), medida perpendicularmente em relação as faces das peças;
- $\boldsymbol{t}$: tempo em segundos (s), medido a partir do início processo termoquímico da cementação;
- $\boldsymbol{v}$: proporção de carvão vegetal ($\%\,CV$), medida em relação à mistura carbonetante carvão vegetal e calcita mineral, utilizada no processo.

Por fim, destaca-se a microdureza Vickers ($HV_{0,5}$) como variável resposta. Logo, o modelo a ser proposto, denotado por $\mathcal{D}_V$, é definido como:

$$\mathcal{D}_V = \mathcal{D}_V(x, t, v), \tag{5.1}$$

o qual nos permitirá estimar a microdureza Vickers no interior das peças no aço 1020.

No presente capítulo, serão apresentados os dados da microdureza Vickers, internas às peças, obtidos dos experimentos através dos processos termoquímicos da cementação em caixa. Estes dados serão tratados, sob o ponto de vista estatístico, com o objetivo de determinar o melhor modelo $\mathcal{D}_V$ para a microdureza Vickers. Com o intuito de validar o modelo, técnicas de análise de regressão, dos tipos linear e não linear, serão abordadas mais detalhadamente, *a posteriori*, na seção 5.2.

5.1 Apresentação dos Dados

Baseado nos dados exibidos na Tabela 17 (página 17), um novo banco de dados foi construído, considerando os valores das médias das microdurezas Vickers ($HV_{0,5}$), medidas

quanto a profundidade em cada peça. A Tabela 12 exibe as médias desses registros.

Tabela 12 – Dados das médias das microdurezas ($HV0{,}5$), coletadas em várias profundidades, para cada peça.

Profundidade	**Peças**								
x(m)	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*	*H*	*I*
0,0002	285,75	233,25	232,00	297,25	265,00	276,25	304,75	308,25	289,50
0,0004	195,50	172,50	164,75	219,25	214,00	189,75	224,75	235,50	208,75
0,0006	151,75	133,50	145,25	177,25	171,50	157,00	187,75	195,00	167,75
0,0008	136,50	128,00	145,50	150,00	145,75	145,25	146,00	169,25	158,25
0,0010	137,50	125,25	138,00	140,50	137,25	141,50	136,50	155,00	141,00
0,0012	128,75	122,75	130,75	131,25	134,75	138,00	130,75	148,50	141,00
0,0018	125,75	126,25	126,75	138,25	132,50	130,75	130,25	141,75	138,25
0,0024	126,00	123,25	126,00	138,25	133,50	130,25	131,50	145,00	141,00
0,0034	124,75	128,50	125,75	140,25	138,00	134,50	142,00	148,75	143,00
0,0044	124,50	122,00	125,50	145,50	133,00	126,75	139,25	144,00	139,00

Fonte – Próprio autor.

A partir das informações contidas na Tabela 12, realizar-se-á a aplicação das técnicas de análise de regressão.

5.2 Regressões Lineares e Não Lineares

Segundo Montgomery, Peck e Vining (2012), a análise de regressão é uma técnica estatística para investigar e modelar o relacionamento entre variáveis. As aplicações dessa técnica são numerosas e ocorrem em quase todos os campos, incluindo engenharia, física, química, dentre outras. Sendo, a análise de regressão, a técnica estatística mais amplamente utilizada.

A análise da correlação e regressão, conforme Stevenson (2001), compreende a análise de dados amostrais para saber se, e como, duas ou mais variáveis estão relacionadas uma com a outra numa população. Nesse aspecto, a correlação mede o grau de relacionamento entre duas variáveis, enquanto que, a regressão fornece uma equação matemática que descreve esse relacionamento.

Na maioria das vezes não se conhece, a princípio, a real relação existente entre as variáveis de interesse. Na literatura, existem diversos tipos de regressões que podem ser ajustadas aos dados. Tais regressões podem ser do tipo linear ou não linear, dependendo, portanto, da natureza dos dados. No presente trabalho, regressões lineares e não lineares foram cuidadosamente testadas, de modo a determinar o melhor modelo para os dados. As subseções a seguir apresentam detalhes teóricos sobre essas ferramentas estatísticas.

5.2.1 Regressões Lineares

Prioritariamente, a análise de regressão é utilizada com o propósito de previsão. Nosso objetivo é o de desenvolver um modelo estatístico, que pode ser utilizado para prever valores uma variável dependente (Y), em função dos valores de uma variável independente (X), ou mais variáveis independentes ($X_1, X_2, \ldots, X_p$) (MARTINS, 2002).

Segundo Montgomery, Peck e Vining (2012), o modelo descrito por:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \epsilon, \tag{5.2}$$

é denominado de modelo de regressão linear simples, pois envolve apenas uma variável independente. De acordo com o supracitado autor, geralmente, Y é chamada de variável dependente e X é chamada variável independente. No entanto, isso muitas vezes causa confusão com o conceito de independência estatística. Então, é possível se referir a Y como a variável resposta e a X como variável explicativa.

Muitas aplicações práticas da análise de regressão, conforme Martins (2002), exigem modelos mais complexos do que o modelo de regressão linear simples. Um modelo mais realístico, para explicar uma variável dependente, poderia incluir várias variáveis independentes. Assim, desejamos incorporar outras variáveis independentes no modelo com o objetivo de melhor explicar, e prever, o comportamento da variável dependente (Y).

Sob esse aspecto, retirada uma amostra de n observações das variáveis, define-se o modelo de regressão linear múltipla com p variáveis independentes, o qual pode ser representado da seguinte maneira:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \cdots + \beta_p X_p + \epsilon, \tag{5.3}$$

com $i = 1, \ldots, n$ e $j = 1, \ldots, p$ de de modo que:

- $\boldsymbol{Y}$: variável dependente;
- $\boldsymbol{X_j}$: variáveis independentes;
- $\boldsymbol{\beta_j}$: parâmetros do modelo (determinam a contribuição da variável independente X);
- $\boldsymbol{\epsilon}$: erro aleatório componente do modelo.

Segundo Bates e Watts (2007), para compreender melhor o modelo de regressão, é conveniente pensarmos em ϵ, como uma variável aleatória, que explica o erro do modelo no ajuste dos dados. Dessa forma, pode-se supor que, $E(\epsilon_i) = 0$ e $Var(\epsilon_i) = \sigma^2$, $\forall i = 1, \ldots, n$. Em outras palavras, a variância do erro é a mesma independente do valor de x. Essa característica é conhecida como homoscedasticidade ou variância constante. Adicionalmente, ϵ_i são não-correlacionados.

Deve-se, ainda, supor que é possível fixar o valor da variável explicativa X e observar o correspondente valor da resposta Y. Desta forma, se $X = x$ é fixado, o componente

aleatório ϵ, determina as propriedades de Y. Assim, o valor esperado $E(Y|X = x)$, ou seja, a resposta média em qualquer valor (x) da variável explicativa é,

$$E(Y|X = x) = E(\beta_0 + \beta_1 X_i + \epsilon_i) = \beta_0 + \beta_1 X_i \tag{5.4}$$

e a variância de Y dado qualquer valor de $X = x$ é,

$$Var(Y|X = x) = Var(\beta_0 + \beta_1 X_i + \epsilon_i) = Var(\epsilon_i) = \sigma^2 \tag{5.5}$$

Portanto, a média de Y é uma função linear de X. Dessa forma, X afeta apenas a locação, e não a dispersão da distribuição condicional. Isso implica que, há uma distribuição de valores Y em cada $X = x$, e que a variância dessa distribuição é a mesma. (BATES; WATTS, 2007)

5.2.1.1 Determinação da Equação de Regressão Linear Múltipla

Para a determinação da equação de regressão linear múltipla, segundo Martins (2002), deve-se usar o Método dos Mínimos Quadrados. Os cálculos tornam-se excessivamente trabalhosos, quando o número de variáveis independentes for superior a dois, o que requer o auxílio de algum *software* específico. Considerando as variáveis em estudo, o modelo de regressão linear múltipla seria expresso, de modo geral, por:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \beta_2 X_{2i} + \cdots + \beta_p X_{pi} + \epsilon_i \tag{5.6}$$

Ou na forma matricial,

$$\boldsymbol{y} = \boldsymbol{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\epsilon} \tag{5.7}$$

- $\boldsymbol{y}$: vetor $n \times 1$ de observações da variável resposta Y;
- $\boldsymbol{X}$: matriz modelo $n \times p$ contendo as variáveis independentes e o intercepto;
- $\boldsymbol{\beta}$: vetor $p \times 1$ dos coeficientes da regressão;
- $\boldsymbol{\epsilon}$: vetor $n \times 1$ de erros aleatórios

De acordo com Martins (2002), deve-se, com base nesses dados, determinar as estimativas dos parâmetros β_j e, dessa forma, obter a estimativa $\hat{Y}$ do modelo adotado. As estimativas são calculadas, de tal forma que, a soma dos quadrados dos desvios entre os valores observados e os valores calculados, seja mínima.

Sob esse aspecto, deseja-se encontrar os estimadores que minimizam a soma dos quadrados dos erros:

$$SQE(\boldsymbol{\beta}) = \sum_{i=1}^{n} \epsilon_i^2 = \boldsymbol{\epsilon}^T \boldsymbol{\epsilon} \tag{5.8}$$

Segundo Bates e Watts (2007), ao solucionar as equações normais, obtêm-se o estimador de mínimos quadrados do vetor de parâmetros $\boldsymbol{\beta}$, dado por:

$$\hat{\boldsymbol{\beta}} = \left(\boldsymbol{X}^T\boldsymbol{X}\right)^{-1}\boldsymbol{X}^T\boldsymbol{y} \tag{5.9}$$

desde que exista a inversa da matriz $(\boldsymbol{X}^T\boldsymbol{X})$. O vetor dos valores ajustados $\hat{\boldsymbol{y}}$, associado ao vetor de valores observados $\boldsymbol{y}$, a partir das Equações (5.7) e (5.9), é expresso por:

$$\hat{\boldsymbol{y}} = \boldsymbol{X}\hat{\boldsymbol{\beta}} = \boldsymbol{H}\boldsymbol{y} \tag{5.10}$$

com a matriz $\boldsymbol{H}_{n\times n}$, denominada de projeção ortogonal, matriz chapéu ou *hat*.

O resíduo é a diferença entre o valor observado y_i e o seu correspondente valor ajustado $\hat{y}_i$, logo, da Equação 5.10, o vetor de resíduos pode ser escrito como:

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{y} - \hat{\boldsymbol{y}} = \boldsymbol{y} - \boldsymbol{H}\boldsymbol{y} = (I - \boldsymbol{H})\boldsymbol{y} \tag{5.11}$$

com a matriz identidade $I_{n\times n}$.

Uma vez estimados os parâmetros do modelo de regressão, deseja-se verificar a significância desse modelo, bem como, identificar quais variáveis explicativas, são as que exercem maior influência.

Nesse contexto, testes de hipóteses podem ser utilizados, como ferramentas para tomar decisões, com o objetivo de melhor ajustar o modelo, dentre os quais, destaca-se o teste de adequação global (BATES; WATTS, 2007).

Conforme o referido autor, para um modelo de regressão linear múltiplo, o teste de adequação global determina se existe uma relação linear entre a variável resposta Y, e ao menos uma das variáveis explicativas $X_1, X_2, \ldots, X_p$. Esse procedimento, é considerado um teste de bondade de ajuste para modelo, sendo as hipóteses apropriadas definidas por:

$$\begin{cases} \mathrm{H}_0: \ \beta_1 = \beta_2 = \cdots = \beta_p = 0 \\ \mathrm{H}_1: \ \text{pelo menos um } \beta_j \neq 0, \text{para algum } j = 1, 2, \ldots, p \end{cases}$$

A rejeição da hipótese nula implica que, pelo menos uma das variáveis explicativas, contribui significativamente para o modelo. Este teste representa uma generalização do teste F, da análise de variância (ANOVA).

Uma vez que determina-se que a regressão é significativa, deseja-se saber quais variáveis explicativas são importantes para nosso modelo. As hipóteses para testar a significância coeficiente de regressão β_j, são:

$$\begin{cases} \mathrm{H}_0: \ \beta_j = 0 \\ \mathrm{H}_1: \ \beta_j \neq 0 \end{cases}$$

A estatística de teste para estas hipóteses é definida por:

$$T_c = \frac{\hat{\beta}_j}{\sqrt{\widehat{Var}(\beta_j)}} \tag{5.12}$$

Se $H_0 : \beta_j = 0$ não for rejeitado, isso indica que a variável independente X_j pode ser excluída do modelo, pois não se relaciona significativamente com Y (considerando que todas as demais variáveis independentes estejam presentes no modelo). O processo continua até que restem apenas todas as variáveis independentes que sejam, de fato, significativas para a variável resposta (MARTINS, 2002).

Conforme o referido autor, para a realização de testes dessa natureza, é necessário adotar um processo matricial para a estimação do modelo de regressão linear múltipla, e obter as estimativas dos parâmetros. Os resultados dos testes para os β_i são encontrados nas saídas dos *softwares* computacionais.

Após a identificação dos parâmetros significativos ao modelo, suas respectivas variáveis são consideradas, de modo a ajustar o modelo de regressão. Em seguida, as pressuposições acerca do modelo de regressão linear necessitam ser verificadas, de modo a validar o modelo.

5.2.1.2 Pressuposições do Modelo de Regressão Normal Linear

- Linearidade: $\boldsymbol{y} = \boldsymbol{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\epsilon}$;
- Homoscedasticidade: $Var(\epsilon_i) = \sigma^2$, $\forall i$, em que $\sigma^2 > 0$. Isto é, a variância σ^2 da distribuição de probabilidade da variável ϵ é constante para todas as variáveis independentes do modelo;
- Independência: A covariância $Cov(\epsilon_i, \epsilon_j) = 0$, $\forall i \neq j$. Em outras palavras, os erros associados a duas observações quaisquer são não-correlacionados, ou seja, independentes;
- Normalidade: Os erros têm distribuição Normal, $\epsilon_i \sim \mathcal{N}(0;\ \sigma^2)$;
- As variáveis explicativas são linearmente independentes.

Faz-se necessário, verificar se tais pressuposições são válidas para o modelo ajustado, pois a violação destes pressupostos, apresentará consequências sérias em toda inferência realizada no modelo.

Com esse intuito, os resíduos do modelo, que representam uma estimativa do erro aleatório ϵ, serão utilizados, para verificar se as pressuposições do modelo não estão sendo violadas. Tais resíduos (r_i), denominados como, resíduos ordinários são definidos pela Equação 5.11. Como as variâncias, $Var(r_i) \neq Var(\epsilon_i) = \sigma^2$, não propiciam comparação, uma possível solução seria utilizar os resíduos padronizados (BATES; WATTS, 2007).

5.2.1.3 Resíduos Padronizados

Os resíduos padronizados apresentam, média zero e variância constante, sendo úteis para detectar as inadequações das pressuposições dos erros, bem com, identificar valores

que se diferem consideravelmente do restante dos dados e que, de alguma forma, afetam o ajuste e as pressuposições do modelo. Tais valores são conhecidos como observações aberrantes ou *outliers*.

De acordo com Bates e Watts (2007), o resíduo padronizado é expresso por:

$$r_i^P = \frac{r_i - E(r_i)}{\sqrt{Var(r_i)}} = \frac{y_i - \hat{y}_i}{\sqrt{Var(r_i)}} \tag{5.13}$$

- Possuem, $E(r_i^P) = 0$ e $Var(r_i^P) = 1$;
- Variância constante, o que propicia a comparação;
- Utilizados na verificação de normalidade dos erros, homogeneidade das variâncias e detecção de *outliers*;
- Resíduos r_i^P, fora do intervalo $[-2, 2]$, são considerados demasiadamente grandes e, indicam um potencial *outlier*.

Nesse contexto, tem-se, também, o pressuposto de que os erros ϵ_i são independentes, isto é, são não-correlacionados: $Cov(\epsilon_i, \epsilon_j) = E(\epsilon_i, \epsilon_j) = 0$, $\forall i \neq j$. A violação dessa pressuposição é conhecida como autocorrelação. A presença de autocorrelação nos erros indica que os dados podem ter dependência temporal (BATES; WATTS, 2007).

5.2.1.4 Análise dos Resíduos

A análise dos resíduos padronizados de um modelo de regressão, dar-se-á por meio da utilização de testes de hipóteses específicos, bem como, por meio de técnicas gráficas. Ambos os procedimentos, são utilizados para diagnosticar inadequações nas pressuposições do modelo.

- Testes de Hipóteses: Os testes verificam, se os dados observados, são provenientes de uma distribuição Normal.
  - **Normalidade:** No presente estudo, o teste de normalidade de Shapiro-Wilk foi utilizado. Sua abordagem é detalhada na subseção 5.2.3.
- Técnicas Gráficas: A disposição dos pontos no gráfico, sinaliza que as pressuposições estão, ou não, sendo violadas.
  - **Homoscedasticidade:** Gráfico dos resíduos padronizados (r_i^P) versus valores estimados ($\hat{\boldsymbol{y}}$). Pontos dispersos de forma aleatória, contidos em uma faixa horizontal, sinalizam homoscedasticidade. Caso contrário, tem-se indicação de heteroscedasticidade, o que viola a pressuposição de variância constante.

- **Independência:** Graficamente, para detectar a existência de autocorrelação, toma-se como base, a função de autocorrelação para os resíduos padronizados. Caso os pontos permaneçam dentro dos intervalos de confiança, conclui-se que os resíduos são não-correlacionados, ou seja, independentes.
- **Linearidade:** Gráfico dos valores observados ($\boldsymbol{y}$) versus valores estimados ($\hat{\boldsymbol{y}}$). Pontos dispersos em torno de uma reta imaginária, $y = x$, sinalizam que a pressuposição de linearidade não está sendo violada.

Caso a análise de resíduos, indique a violação de ao menos uma das pressuposições supracitadas, o ajuste de um modelo de regressão linear não é adequada. A solução, será considerar uma classe de modelos de regressão mais ampla, para a variável resposta. Nesse trabalho, a abordagem será realizada em termos dos modelos de regressão não lineares, apresentados na subseção 5.2.2.

5.2.1.5 Coeficiente de Determinação Múltipla

Uma medida útil, associada a reta de regressão, é o grau em que as predições baseadas na equação de regressão superam as predições baseadas em $\overline{Y}$. Isto é, se as predições, baseadas na reta, não são melhores que aquelas baseadas no valor médio de Y, então, não adianta dispormos de uma equação de regressão. O coeficiente de determinação (R^2), é uma medida que reflete até que ponto os valores de Y estão relacionados com os de X (STEVENSON, 2001).

Como definido por Martins (2002), o coeficiente de determinação múltipla, representa um indicador de qualidade do ajustamento, expresso por:

$$R^2 = 1 - \frac{VR}{VT} = \frac{VE}{VT} \tag{5.14}$$

em que,

- Variação Total: $VT = \sum_{i=1}^{n}(Y_i - \overline{Y})^2$
- Variação Explicada: $VE = \sum_{i=1}^{n}(\hat{Y}_i - \overline{Y})^2$
- Variação Residual: $VR = \sum_{i=1}^{n}(Y_i - \hat{Y}_i)^2$

O coeficiente R^2, $0 \leq R^2 \leq 1$, mede a porcentagem da variação de Y que é explicada pelo modelo.

Um aspecto importante é que, no caso de regressão múltipla, a quantidade de variáveis independentes no modelo de regressão resultará em um valor mais elevado de R^2. Contudo, isso não significa necessariamente, um melhor ajuste da regressão aos dados, nem maior precisão (BATES; WATTS, 2007).

Por este motivo, uma medida que leve em consideração o número de variáveis incluídas no modelo deve ser utilizada. Dessa forma, o coeficiente de determinação ajustado é definido por:

$$R_a^2 = 1 - \frac{VR}{VT}\left(\frac{n-1}{n-p}\right) \tag{5.15}$$

em que, n e p são números de observações e de coeficientes da função estimada, respectivamente (MARTINS, 2002).

5.2.2 Regressões Não Lineares

De acordo com Montgomery, Peck e Vining (2012), existem muitas situações em que um modelo de regressão linear pode não ser apropriado. Por exemplo, o engenheiro ou cientista, pode ter conhecimento da relação entre a variável resposta e as independentes, a partir da teoria subjacente aos fenômenos. A relação entre essas variáveis, pode ser determinada por uma equação diferencial ou pela sua solução. Qualquer modelo que não seja linear nos parâmetros desconhecidos é um modelo de regressão não linear.

O símbolo θ representará o parâmetro em um modelo não linear, de modo a enfatizar a diferença, entre o caso linear e o não linear. O modelo de regressão não linear, é geralmente, descrito na literatura como:

$$y_i = f(\boldsymbol{x_i}; \boldsymbol{\theta}) + \epsilon_i \tag{5.16}$$

De modo que,

- $\boldsymbol{f}$: é uma função não-linear diferenciável;
- $\boldsymbol{x_i}$: representa os valores das p variáveis explicativas;
- $\boldsymbol{\theta}$: vetor $p \times 1$ de parâmetros desconhecidos;
- $\boldsymbol{\epsilon_i}$: erros aleatórios não-correlacionados, com distribuição assintótica $\mathcal{N}(0; \sigma^2)$.

No modelo de regressão não linear, $f(\boldsymbol{x_i}; \boldsymbol{\theta})$ é uma função não linear dos parâmetros, denominada de função de expectativa. Semelhante ao caso de regressão linear (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

Se os erros do modelo, são normalmente e independentemente distribuídos com variância constante, a aplicação do método da máxima verossimilhança, para o problema de estimação, levará ao método de mínimos quadrados. Claramente, maximizar a função de verossimilhança é equivalente a minimizar a soma dos quadrados dos resíduos. Portanto, no caso da teoria Normal, as estimativas de mínimos quadrados são iguais às estimativas de máxima verossimilhança (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2012).

No modelo de regressão não-linear, definido na Equação 5.16, a função de mínimos quadrados será definida por:

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^{n} [y_i - f(\boldsymbol{x_i}; \boldsymbol{\theta})]^2 \tag{5.17}$$

Diferenciando a Equação 5.17 em relação a θ_j $(j = 1, \ldots, q)$, e igualando a zero, obtemos um conjunto de q equações normais expressas por:

$$\sum_{i=1}^{n} [y_i - f(\boldsymbol{x_i}; \boldsymbol{\theta})] \left[\frac{\partial f(\boldsymbol{x_i}; \boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_j} \right]_{\theta=\hat{\theta}} = 0 \tag{5.18}$$

No entanto, no modelo não-linear:

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{x_i}; \boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_j} \tag{5.19}$$

será função dos parâmetros desconhecidos e assume uma forma não-linear, consequentemente, a solução das equações normais pode ser extremamente difícil. Nesses casos, a alternativa é utilizar métodos iterativos, para obter as estimativas do vetor θ.

Dos métodos interativos existentes, o de linearização é o mais utilizado em programas computacionais. Esse método, utiliza-se do algoritmo de Newton-Raphson, para a obtenção das estimativas de mínimos quadrados de θ, que consiste, em expandir $f(\boldsymbol{x_i}; \boldsymbol{\theta})$ em séries de Taylor, no ponto, $\theta_0^T = (\theta_{0_1}, \theta_{0_2}, \ldots, \theta_{0_p})$, até a primeira ordem, obtendo-se a expressão:

$$f(\boldsymbol{x_i}; \boldsymbol{\theta}) = f(\boldsymbol{x_i}; \theta_0) + \sum_{j=1}^{p} \left[\frac{\partial f(\boldsymbol{x_i}; \boldsymbol{\theta})}{\partial \theta_j} \right]_{\theta=\theta_0} (\theta_j - \theta_{0_j}) \tag{5.20}$$

em que, θ_0 representa os valores iniciais dos parâmetros θ. Considerando, $f_i^0 = f(\boldsymbol{x_i}; \theta_0)$, $\beta_j^0 = (\theta_j - \theta_{0_j})$ e $Z_{0_{ij}}$ referente às derivadas parciais em θ_0, é possível re-escrever, o modelo de regressão não-linear da Equação 5.16, na seguinte forma linear:

$$y_i - f_i^0 = \sum_{j=1}^{p} \beta_j^0 Z_{0_{ij}} + \epsilon_i \tag{5.21}$$

Em notação matricial, a expressão Equação 5.21 é definida por:

$$\boldsymbol{y_0} = \boldsymbol{Z_0}\beta_0 + \epsilon \tag{5.22}$$

Assim, obtêm-se a estimativa de β_0 por:

$$\hat{\beta}_0 = (\boldsymbol{Z_0^T Z_0})^{-1} \boldsymbol{Z_0^T} (\boldsymbol{y} - \boldsymbol{f_0}) \tag{5.23}$$

Como $\beta_0 = \theta - \theta_0$, então pode-se definir:

$$\hat{\theta}_1 = \hat{\beta}_0 + \theta_0 \tag{5.24}$$

como uma estimativa revisada de θ. Esse processo iterativo deve continuar até que todos os parâmetros sejam estimados.

5.2.2.1 Diagnóstico de um Modelo de Regressão Não Linear

- Como os erros do modelo apresentam distribuição assintótica, $\epsilon_i \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2)$, o teste t pode ser usado como forma de seleção das variáveis;
- A validação da função f pode ser verificada através de um gráfico de y_i *versus* $\hat{y}_i$;
- A hipótese de homoscedasticidade pode ser verificada através de um gráfico de r_i^P *versus* $\hat{y}_i$;
- A hipótese de normalidade assintótica dos erros pode ser verificada através de um gráfico dos resíduos padronizados ou através de teste de normalidade.

5.2.3 Teste de Normalidade

Os testes estatísticos podem ser utilizados com os mais variados objetivos, principalmente, no que concerne à validação de um modelo adotado. Sob esse aspecto, testes de normalidade são utilizados, para verificar se a distribuição de probabilidade, associada a um conjunto de dados, pode ser aproximada pela distribuição Normal. Dentre os testes de normalidade apresentados na literatura, o presente estudo abordará o Teste de Shapiro-Wilk.

Wilk e Shapiro (1965) propuseram um teste de normalidade, baseado na estatística W dada por:

$$W = \frac{b^2}{\sum_{i=1}^{n} \left(x_{(i)} - \overline{x}\right)^2} \tag{5.25}$$

em que $x_{(i)}$ são os valores da amostra ordenados de forma não decrescente. A constante b é determinada da seguinte forma:

$$b = \begin{cases} \sum_{i=1}^{n/2} \left(x_{(n-i+1)} - x_{(i)}\right) a_{(n-i+1)}, & \text{se } n \text{ é par} \\ \\ \sum_{i=1}^{(n+1)/2} \left(x_{(n-i+1)} - x_{(i)}\right) a_{(n-i+1)}, & \text{se } n \text{ é ímpar} \end{cases}$$

em que $a_{(n-i+1)}$ são constantes geradas pelas médias, variâncias e covariâncias, das estatísticas de ordem, de uma amostra de tamanho n, de uma distribuição Normal. Para realizar o teste de Shapiro-Wilk, deve-se:

- Formular as hipóteses nula (H_0) e alternativa (H_1):

$$\begin{cases} \mathrm{H}_0: \text{ A amostra provém de uma população Normal} \\ \mathrm{H}_1: \text{ A amostra não provém de uma população Normal} \end{cases}$$

- Determinar o nível de significância do teste (α), fixado em 5 %, geralmente;

- Calcular a estatística de teste W, definida na Equação 5.25;
- Tomar a decisão: rejeitar H_0, ao nível de significância α, se o p-valor $< \alpha$.

Na estatística clássica, o p-valor, denominado nível descritivo do teste, é uma medida que evidencia a rejeição da hipótese nula (H_0). Em outras palavras, quanto menor o p-valor, maior é a evidência para rejeitar H_0. Dessa forma, se o p-valor é menor que o nível de significância (α) proposto, então rejeita-se H_0. Caso contrário, H_0 não é rejeitada. Nesse estudo, considerar-se-á, um nível de significância (α) de 5 %, para a tomada de decisão nas análises dos testes de hipóteses.

Uma vez que, o experimento tenha sido apresentado no Capítulo 4 e, após a abordagem sobre a teoria dos modelos de regressão, anteriormente exposta, a aplicação das técnicas de análise de regressão, com os resíduos padronizados, será apresentada a seguir. A *priori*, modelos de regressão linear, foram verificados para as variáveis em estudo. Uma vez constatada, a impossibilidade de ajuste dos mesmos, os modelos não lineares foram investigados. Maiores detalhes podem ser observados na seção 5.3.

5.3 Aplicação das Técnicas de Análise de Regressão

Inicialmente, será construído um modelo para a proporção dos gases, denominado $G(v)$, oriundos do processo termoquímico da cementação. Com esse intuito, foram utilizados os dados obtidos dos testes de TGA-DTA, apresentados na Tabela 13. As informações contidas nessa tabela, representam as proporções dos gases liberados em relação as proporções do carvão vegetal (v), utilizadas nas misturas.

Em seguida, com o modelo definido $G(v)$ e, a partir da função concentração determinada pela Equação 2.23 (página 2.23), será construído um banco de dados, contendo as informações referentes a: profundidade, tempo, concentração do carbono, proporções dos gases e a microdureza Vickers.

Utilizando-se das técnicas de análise de regressão, abordadas na seção anterior, modelos para a estimação da microdureza serão determinados. Devido ao fato de haver vários ajustes nos modelos, será utilizada uma notação padrão, denotada por D_{mod_i}, para referenciar a microdureza modelada, objetivando a determinação do melhor modelo. De modo que, o índice *mod* representa o tipo de modelo de regressão e o subíndice i, refere-se ao i-ésimo ajuste estatístico realizado.

Nesse contexto, a modelagem computacional foi realizada através do *software* estatístico *RStudio* (versão 1.2.1335) da *RStudio Inc.*, bem como, pelo *software wxMaxima* (versão 19.11.0), que é um sistema de álgebra computacional. Ambos são *softwares* de livre acesso e uso, e estão disponíveis em <rstudio.com> e <maxima.sourceforge.net>, respectivamente. Sugestões de literaturas para esses dois *softwares* são (CRAWLEY, 2012) e (ANDRADE, 2015), respectivamente.

5.3.1 Ajuste dos Modelos para a Proporção dos Gases

Baseado nas informações extraídas das análises térmicas TGA e DTA das misturas, contidas na Tabela 13 da subseção 5.3.1.1, o ajuste da regressão linear para a proporção dos gases liberados no processo, denominado de modelo G, será inicialmente apresentado na subseção 5.3.1.2. Em seguida, será abordado o caso da regressão não linear para o ajuste do modelo G, descrito na subseção 5.3.1.3.

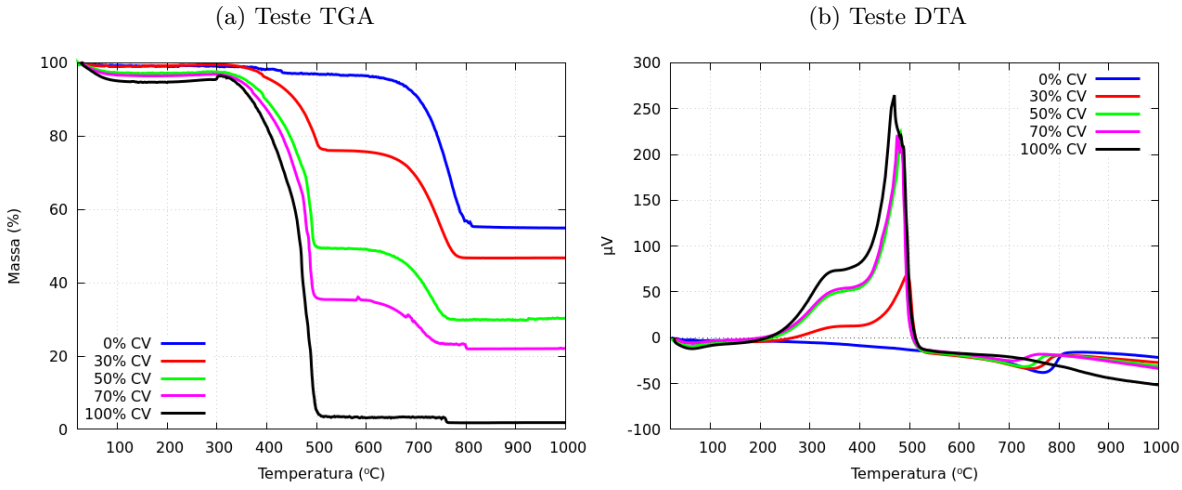
5.3.1.1 Análises Térmicas TGA e DTA das Misturas

Para as análises térmicas das misturas foi utilizado um analisador térmico diferencial com termogravimetria simultânea da marca SHIMADZU série DTG-60, do LSR no CT-UFPB. O objetivo principal dessas análises é a verificação da combustibilidade das misturas entre o carvão vegetal e a calcita mineral, considerando um baixo gradiente térmico.

A análise termogravimétrica (TGA) é utilizada para medir as variações do peso do material, em função da temperatura ou tempo, sob condições atmosféricas controladas. Tais variações podem estar relacionadas com a decomposição, oxidação, reações de redução, volatilização dos componentes da amostra ou outras reações.

Simultaneamente, a análise térmica diferencial (DTA) mede o fluxo de calor de uma amostra em função da temperatura e do tempo. Quaisquer reações físico-químicas do material, envolvendo variações de calor, é captada pelo equipamento. Em outras palavras, determina a variação da temperatura relacionada com o calor absorvido (endotérmica) ou liberado (exotérmica).

Figura 27 – Resultados dos testes (a) TGA e (b) DTA das misturas nas proporções $0\,\%CV$, $30\,\%CV$, $50\,\%CV$, $70\,\%CV$ e $100\,\%CV$.



Fonte – Próprio autor.

Para cada análise foi utilizada uma amostra com aproximadamente 10 mg da mistura. Em seguida, essa amostra foi colocada em um cadinho de alumina e introduzido no compartimento do equipamento. As configurações do equipamento utilizadas foram:

taxa de aquecimento de 10 °C/min, temperatura máxima de 1000 °C e vazão de ar de 50 ml/min.

Na Figura 27, são apresentados os resultados obtidos a partir dos testes TGA e DTA, das misturas de carvão vegetal e calcita mineral, nas seguintes proporções 0 %CV, 30 %CV, 50 %CV, 70 %CV e 100 %CV.

Observa-se, a partir da Figura 27, que na faixa de 500 °C há uma perda de massa em todas as proporções (%CV). Essa perda é verificada em menor quantidade para a calcita mineral pura (0 %CV) e em maior quantidade para o carvão vegetal puro (100 %CV). Após a temperatura de aproximadamente 800 °C, há uma estabilização quanto a perda de massa em todas as misturas carbonetantes. Destaca-se, uma grande quantidade de massa perdida pelo carvão vegetal (100 %CV).

Conforme indicado na Tabela 13, os resultados obtidos a partir do TGA apresentam a relação entre as porcentagens das massas das misturas e as médias das porcentagens dos gases liberados no processo, compreendidos na faixa de 950 °C ±5%.

Tabela 13 – Resultados obtidos do TGA quanto as porcentagens das misturas e médias das porcentagens dos gases liberados, na faixa de temperatura entre 902,5 °C e 997,5 °C.

Misturas	0 %CV	30 %CV	50 %CV	70%CV	100 %CV
Gases Liberados	45,01%	53,21%	69,86%	77,97%	98,14%

Fonte – Próprio autor.

Corroborando com a análise gráfica, verifica-se que na mistura 100 %CV há uma liberação de 98,14% dos gases. Os resultados apresentados na Tabela 13 servirão de base para a modelagem da variável referente aos gases liberados.

5.3.1.2 Ajuste do Modelo de Regressão Linear

Dessa forma, o modelo G_{lin_1} será definido em termos da proporção de carvão vegetal v, interpretada como variável independente. O referido modelo linear será definido por:

$$G_{lin_1}(v) = b_0 + b_1 v \tag{5.26}$$

Através do software estatístico *RStudio*, doravante simplesmente R, o ajuste dos dados para o modelo de regressão linear $G_{lin_1}(v)$, foi realizado, apresentando como resultado o Quadro 1.

De acordo com os resultados do Quadro 1, verifica-se que os parâmetros b_0 e b_1 são significativos, visto que, seus p-valores 0,000797 e 0,001604, respectivamente, são menores do que o nível de significância adotado nesse trabalho ($\alpha = 0{,}05$).

Quadro 1 – Estimativas para o modelo de regressão linear G_{lin_1}.

```
Formula: G ~ b0 + b1 * (v)

Parameters:
   Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
b0  0.41668    0.02986   13.96 0.000797 ***
b1  0.54345    0.04935   11.01 0.001604 **
---
Signif. codes:  0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1

Residual standard error: 0.03759 on 3 degrees of freedom

Number of iterations to convergence: 1
Achieved convergence tolerance: 8.93e-09
```

Fonte – Próprio autor.

De modo a validar o modelo de regressão G_{lin_1}, os seguintes pressupostos, necessitam ser avaliados:

1. Normalidade dos erros do modelo.

   Para a verificação da normalidade dos erros do modelo G_{lin_1}, foi realizado o teste de Shapiro-Wilk, através do R, apresentando como resultado o Quadro 2.

   Quadro 2 – Teste de normalidade Shapiro-Wilk para os erros do modelo G_{lin_1}.

   ```
           Shapiro-Wilk normality test

   data:  summary(Glin1)$residuals
   W = 0.94085, p-value = 0.6719
   ```

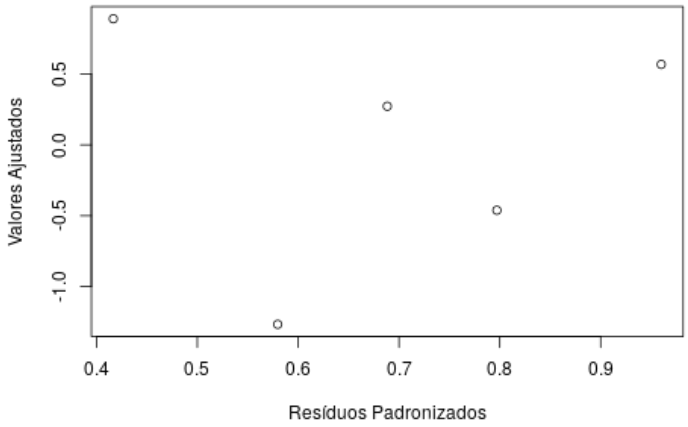
   Fonte – Próprio autor.

   De acordo com os resultados obtidos, no Quadro 2, verifica-se que, o p-valor é igual a 0,6719, sendo maior que 5 %. Portanto, não há motivos para rejeitar a hipótese nula, ao nível de significância de 5 %, ou seja, os erros do modelo G_{lin_1} são normais.

2. Homoscedasticidade dos erros do modelo.

   De modo a diagnosticar, a pressuposição de homoscedasticidade dos erros do modelo G_{lin_1}, foi realizado o teste gráfico, através do R, apresentando como resultado a Figura 28.

Figura 28 – Teste gráfico de homoscedasticidade dos erros referente ao modelo G_{lin_1}.



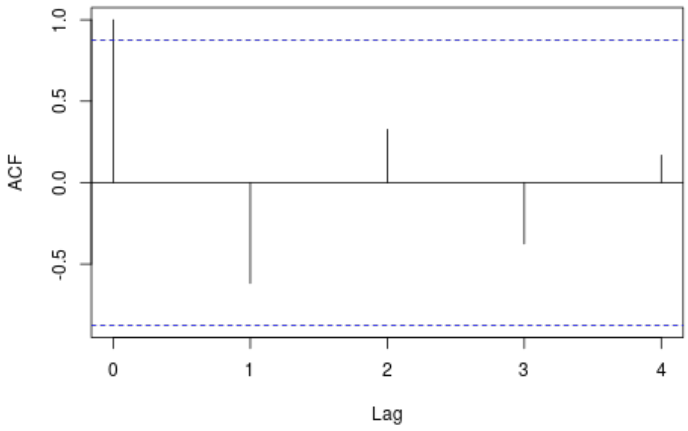
Fonte – Próprio autor.

Conforme a Figura 28, os pontos encontram-se dispersos de forma aleatória, sinalizando, dessa forma, que os erros são homoscedásticos, ou seja, possuem variância constante. Portanto, a pressuposição de homoscedasticidade dos erros do modelo G_{lin_1}, não é violada.

3. Independência dos erros do modelo.

   De modo a diagnosticar, a pressuposição de independência dos erros do modelo G_{lin_1}, foi realizado o teste gráfico, através do R, apresentando como resultado a Figura 29.

Figura 29 – Teste gráfico de independência dos erros referente ao modelo G_{lin_1}.



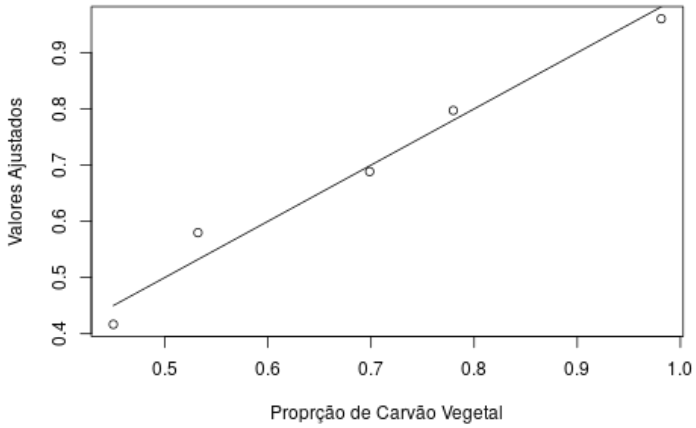
Fonte – Próprio autor.

Conforme a Figura 28, é possível observar que os pontos encontram-se dentro do intervalo de confiança, dessa forma, conclui-se que os erros do modelo G_{lin_1} são independentes.

4. Linearidade do modelo.

   De modo a diagnosticar, a pressuposição de linearidade do modelo G_{lin_1}, foi realizado o teste gráfico, através do R, apresentando como resultado a Figura 30.

Figura 30 – Teste gráfico de linearidade referente ao modelo G_{lin_1}.



Fonte – Próprio autor.

Conforme a Figura 30, é possível observar que os pontos encontram-se dispersos em torno de uma reta $y = x$, sinalizando, dessa forma, que a pressuposição de linearidade não é violada. Portanto, o modelo G_{lin_1} é linear.

Diante dos pressupostos anteriormente analisados, verifica-se que as condições de normalidade, homoscedasticidade e independência dos erros, bem como, a pressuposição de linearidade do modelo G_{lin_1}, são satisfeitas. Portanto, por atender tais pressupostos, conclui-se que é possível estimar a proporção dos gases G através de um modelo de regressão linear.

Como indicador de bondade de ajustamento para o modelo G_{lin_1}, foi calculado o coeficiente de determinação R^2 no valor de 0,9758549, constatando-se um excelente ajuste para o modelo. Isto é, aproximadamente 97,59 % da variação da proporção dos gases é explicada pela variação do modelo G_{lin_1}.

5.3.1.3 Ajuste do Modelo Não Linear

Em se tratando da regressão não linear, para o ajuste do modelo G, usar-se-á o seguinte modelo polinomial de ordem 2:

$$G_{pol_1}(v) = b_0 + b_1 v + b_2 v^2 \tag{5.27}$$

Através do software R, o ajuste dos dados para o modelo de regressão polinomial $G_{pol_1}(v)$, foi realizado, apresentando como resultado o Quadro 3.

De acordo com os resultados do Quadro 3, verifica-se que os parâmetros b_1 e b_2 foram rejeitados do modelo, visto que, seus p-valores 0,12579 e 0,31055, respectivamente, não são significativos. Isto é, esses p-valores são maiores do que o nível de significância adotado nesse trabalho ($\alpha = 0{,}05$). Dessa forma, o único parâmetro significativo é o intercepto b_0, e não faz sentido o ajuste de um modelo sem variáveis explicativas.

Quadro 3 – Estimativas para o modelo de regressão polinomial G_{pol_1}.

```
Formula: G ~ b0 + b1 * (v) + b2 * (v)^2

Parameters:
   Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
b0  0.44105    0.03208  13.747  0.00525 **
b1  0.36160    0.14201   2.546  0.12579
b2  0.18185    0.13509   1.346  0.31055
---
Signif. codes:  0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1

Residual standard error: 0.03334 on 2 degrees of freedom

Number of iterations to convergence: 1
Achieved convergence tolerance: 3.691e-07
```

Fonte – Próprio autor.

5.3.1.4 Tomada de Decisão do Modelo

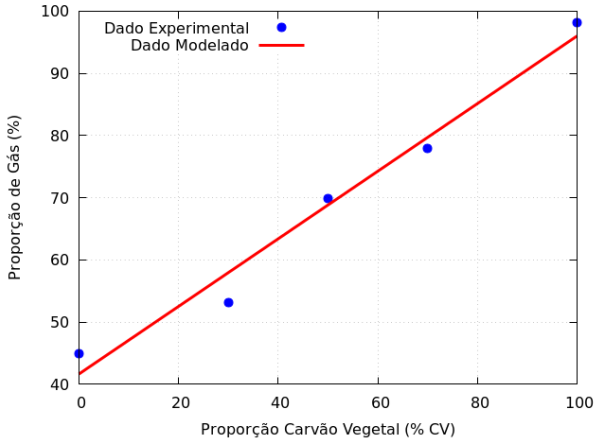
A partir do que foi exibido, nas subseções 5.3.1.2 e 5.3.1.3, é possível concluir que, o melhor ajuste para a proporção dos gases, baseado nas proporções de carvão vegetal, é o modelo G_{lin_1}, obtido através da regressão linear.

Portanto, o modelo G será definido como:

$$G(v) = 0{,}42 + 0{,}54v \tag{5.28}$$

Esse modelo encontra-se representado graficamente na Figura 31.

Figura 31 – Gráfico do modelo para a proporção dos gases $G(v)$.



Fonte – Próprio autor.

5.3.2 Ajuste dos Modelos para a Microdureza Vickers

No presente estudo, define-se a microdureza Vickers das peças como variável dependente (resposta). As variáveis independentes a serem utilizadas, através dos métodos de regressão, para o ajuste dos modelos são:

- $\boldsymbol{x}$: profundidade em metros (m);
- $\boldsymbol{t}$: tempo em segundos (s);
- $\boldsymbol{v}$: proporção de carvão vegetal ($\%\, CV$);
- $\boldsymbol{G = G(v)}$: proporção dos gases na concentração v, definido na Equação 5.28;
- $\boldsymbol{C = C(x,t)}$: concentração de carbono em ($\%$ C), definido na Equação 2.16.

Inicialmente, o modelo de regressão linear múltipla foi ajustado aos dados, de modo a verificar o comportamento da variável resposta, com relação as variáveis independentes. O referido modelo pode ser definido por:

$$D_{lin_1}(x,t,v) = b_0 + b_1[x] + b_2[t] + b_3\,[C(x,t)] + b_4\,[G(v)] \tag{5.29}$$

Através do R, o ajuste dos dados para o modelo de regressão linear múltipla, $D_{lin_1}(x,t,v)$, foi realizado, apresentando como resultado o Quadro 4.

Quadro 4 – Estimativas para o modelo de regressão linear D_{lin_1}.

```
Formula: D ~ b0 + b1 * (x) + b2 * (t) + b3 * (C) + b4 * (G)

Parameters:
     Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
b0  1.029e+02  8.491e+00  12.122   <2e-16 ***
b1 -4.096e+02  9.050e+02  -0.453   0.6520
b2  7.326e-04  3.431e-04   2.135   0.0356 *
b3  2.350e+02  6.340e+00  37.064   <2e-16 ***
b4 -2.917e+01  1.112e+01  -2.623   0.0103 *
---
Signif. codes:  0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1

Residual standard error: 9.365 on 85 degrees of freedom

Number of iterations to convergence: 2
Achieved convergence tolerance: 1.67e-07
```

Fonte – Próprio autor.

De acordo com os resultados do Quadro 4, verifica-se que o parâmetro b_1 foi rejeitado do modelo, visto que, seu p-valor 0,6520, não é significativo. Isto é, esse p-valor é

maior do que o nível de significância adotado nesse trabalho ($\alpha = 0{,}05$). Dessa forma, será necessário um novo ajuste para o modelo, apenas com os parâmetros significativos.

O novo modelo de regressão é definido por:

$$D_{lin_2}(x,t,v) = b_0 + b_2\,[t] + b_3\,[C(x,t)] + b_4\,[G(v)] \tag{5.30}$$

Através do *R*, o ajuste dos dados para o novo modelo de regressão linear múltipla, $D_{lin_2}(x,t,v)$, foi realizado, apresentando como resultado o Quadro 5.

Quadro 5 – Estimativas para o modelo de regressão linear D_{lin_2}.

```
Formula: D ~ b0 + b2 * (t) + b3 * (C) + b4 * (G)

Parameters:
     Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
b0  1.019e+02  8.142e+00  12.515  < 2e-16 ***
b2  7.149e-04  3.392e-04   2.107  0.03801 *
b3  2.366e+02  5.230e+00  45.232  < 2e-16 ***
b4 -2.917e+01  1.107e+01  -2.635  0.00998 **
---
Signif. codes:  0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1

Residual standard error: 9.321 on 86 degrees of freedom

Number of iterations to convergence: 2
Achieved convergence tolerance: 1.258e-07
```

Fonte – Próprio autor.

Observa-se através do Quadro 5 que, a princípio, esse modelo de regressão linear múltipla pode ser o adequado em termos de parâmetros, visto que, todos os *p*-valores dos parâmetros, indicam significância entre as variáveis analisadas. Dessa forma, a partir da Equação 5.30, e utilizando os resultados dos parâmetros, o modelo de regressão linear múltipla D_{lin_2}, é definido por:

$$D_{lin_2}(x,t,v) = 101{,}89 + 7{,}15 \times 10^{-4}\,[t] + 236{,}58\,[C(x,t)] - 29{,}17\,[G(v)] \tag{5.31}$$

Entretanto, por se tratar de um modelo de regressão, nesse caso do tipo linear múltipla, os pressupostos precisam ser verificados de modo a validar o resultado de D_{lin_2}.

1. Normalidade dos erros do modelo.

   Para a verificação da normalidade dos erros do modelo D_{lin_2}, foi realizado o teste de Shapiro-Wilk, através do *R*, apresentando como resultado o Quadro 6.

   De acordo com os resultados obtidos, no Quadro 6, verifica-se que, o *p*-valor é igual a 0,006831, sendo menor que 5 %. Portanto, há motivos para rejeitar a hipótese nula,

ao nível de significância de 5 %, ou seja, os erros do modelo D_{lin_2} não são normais. Isto é, viola a pressuposição de normalidade dos erros do modelo.

Quadro 6 – Teste de normalidade Shapiro-Wilk para os erros do modelo D_{lin_2}.

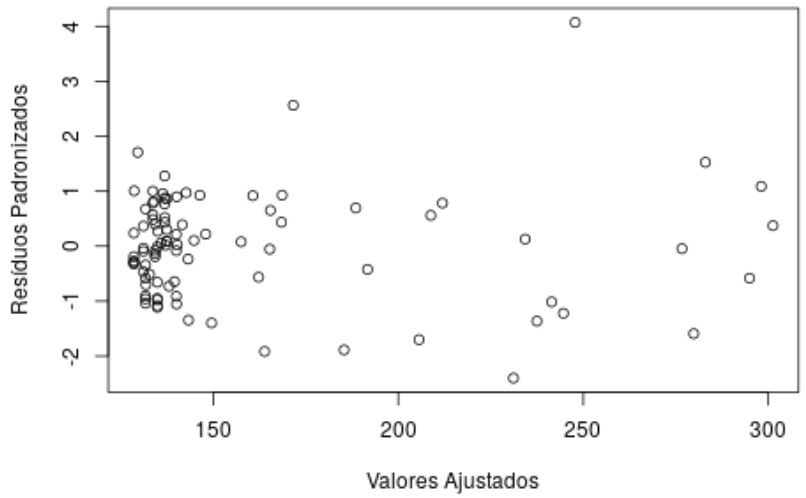
```
        Shapiro-Wilk normality test

data:  residuals(Dlin2)/summary(Dlin2)$sigma
W = 0.95956, p-value = 0.006831
```

Fonte – Próprio autor.

2. Homoscedasticidade dos erros do modelo.

   De modo a diagnosticar, a pressuposição de homoscedasticidade dos erros do modelo D_{lin_2}, foi realizado o teste gráfico, através do R, apresentando como resultado a Figura 32.

Figura 32 – Teste gráfico de homoscedasticidade dos erros referente ao modelo D_{lin_2}.



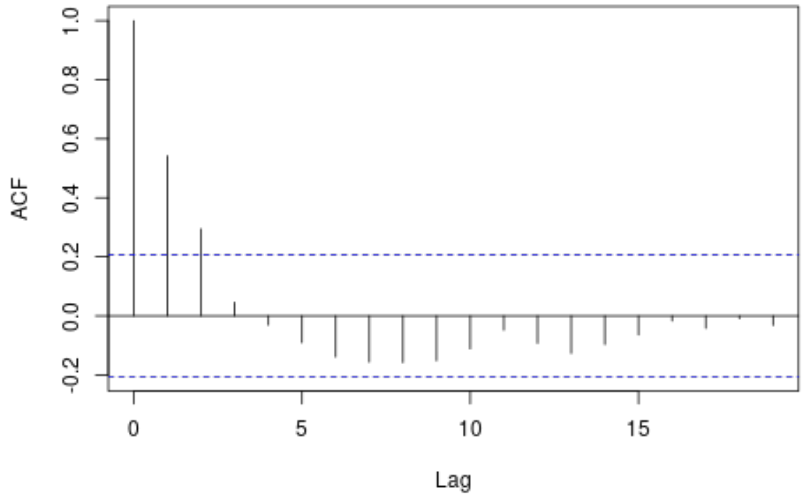
Fonte – Próprio autor.

Conforme a Figura 32, os pontos não encontram-se dispersos de forma aleatória, sinalizando, dessa forma, que os erros não são homoscedásticos, ou seja, não possuem variância constante. Portanto, a pressuposição de homoscedasticidade dos erros do modelo D_{lin_2}, é violada.

3. Independência dos erros do modelo.

   De modo a diagnosticar, a pressuposição de independência dos erros do modelo D_{lin_2}, foi realizado o teste gráfico, através do R, apresentando como resultado a Figura 33.

Figura 33 – Teste gráfico de independência dos erros referente ao modelo D_{lin_2}.



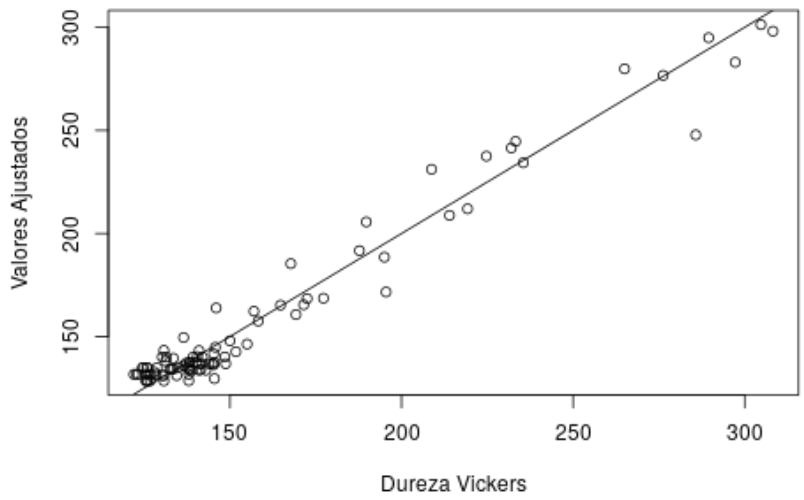
Fonte – Próprio autor.

Conforme a Figura 32, é possível observar que alguns pontos encontram-se fora do intervalo de confiança, dessa forma, conclui-se que os erros do modelo D_{lin_2}, não são independentes.

4. Linearidade do modelo.

   De modo a diagnosticar, a pressuposição de linearidade do modelo D_{lin_2}, foi realizado o teste gráfico, através do R, apresentando como resultado a Figura 34.

Figura 34 – Teste gráfico de linearidade referente ao modelo D_{lin_2}.



Fonte – Próprio autor.

Conforme a Figura 34, é possível observar que alguns pontos não encontram-se dispersos em torno de uma reta $y = x$, sinalizando, dessa forma, que a pressuposição de linearidade é violada. Portanto, o modelo D_{lin_2} não é linear.

Diante dos pressupostos, anteriormente analisados, verifica-se que as condições de normalidade, homoscedasticidade e independência dos erros, bem como, a linearidade do modelo não são satisfeitas. Por violar tais pressuposições, conclui-se que não é possível estimar a microdureza Vickers $\mathcal{D}_V$ através de um modelo de regressão linear múltipla. Essa conclusão corrobora com a afirmação dada por Păun, Cojocaru e Mihailov (2012, tradução nossa):

> As informações existentes sobre os processos baseados nos fenômenos de difusão, geralmente requerem o uso de programação não composicional de segunda ordem, para a explicação das interações entre os parâmetros do processo (parâmetros independentes) e seus efeitos a nível de variação das características estruturais e nos respectivos valores físicos e características mecânicas (parâmetros dependentes). A razão em usar esse tipo de programa consiste, por um lado, no fato de que os processos subjacentes à formação de camadas de difusão não podem ser matematicamente definidos usando modelos lineares e, por outro, há conhecimento suficiente referente ao intervalo em que os valores de interesse podem ser encontrados.

Diante do exposto, outros modelos de regressão não linear foram devidamente ajustados de modo a identificar, dentre esses, aquele que melhor se adequa aos dados em análise. Sob o ponto de vista matemático, os modelos polinomiais foram inicialmente testados.

5.3.3 Ajuste dos Modelos de Regressão Não Linear para a Microdureza

Dentre os vários modelos não lineares existentes na literatura, dar-se-á início aos ajustes através dos modelos polinomiais de ordem 2. Em seguida, outros modelos não lineares, similarmente analisados, serão apresentados de forma resumida na Tabela 14.

5.3.3.1 Modelos Polinomiais de Ordem 2

Nesse caso, os ajustes de regressão não linear, foram baseados, a partir do modelo polinomial de ordem 2, a 4 variáveis, definido pelo polinômio geral:

$$\begin{aligned} p(x,t,C,G) = {} & b_0 + b_1(x) + b_2(t) + b_3(C) + b_4(G) + \\ & + b_5(x)^2 + b_6(t)^2 + b_7(C)^2 + b_8(G)^2 + \\ & + b_9(x.t) + b_{10}(x.C) + b_{11}(x.G) + b_{12}(t.C) + b_{13}(t.G) + b_{14}(C.G) \end{aligned} \tag{5.32}$$

O modelo D_{pol} é expresso como:

$$D_{pol}(x,t,v) \equiv p\Big(x,t,C(x,t),G(v)\Big) \tag{5.33}$$

Inicialmente, foram ajustados os dados para os modelos de regressão não linear, do tipo polinomial de ordem 2, D_{pol_1} e D_{pol_2}, os quais apresentaram violações nas pressuposições para o diagnóstico do modelo de regressão. Em seguida, foi realizado um novo ajuste,

para o seguinte modelo.

$$D_{pol_3} = b_0 + b_1(x) + b_2(t) + b_3(C) + b_4(G) + b_9(x.t) + b_{10}(x.C) + \\ + b_{11}(x.G) + b_{12}(t.C) + b_{13}(t.G) + b_{14}(C.G) \tag{5.34}$$

Através do *R*, o ajuste dos dados para o modelo de regressão não linear, do tipo polinomial de ordem 2, $D_{pol_3}(x, t, v)$, foi realizado, apresentando como resultado o Quadro 7.

Quadro 7 – Estimativas para o modelo de regressão polinomial D_{pol_3}.

```
Formula: D ~ b0 + b1 * (x) + b2 * (t) + b3 * (C) +
             b4 * (G) + b9 * (x * t) + b10 * (x * C) +
             b11 * (x * G) + b12 * (t * C) +
             b13 * (t * G) + b14 * (C * G)

Parameters:
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
b0   8.240e+01  2.439e+01   3.379  0.00113 **
b1   6.466e+03  1.028e+04   0.629  0.53107
b2  -5.381e-03  2.376e-03  -2.265  0.02623 *
b3   4.371e+02  4.393e+01   9.948 1.39e-15 ***
b4   7.954e+00  3.386e+01   0.235  0.81488
b9   7.615e-01  2.651e-01   2.873  0.00523 **
b10 -4.590e+04  4.070e+04  -1.128  0.26282
b11 -4.865e+03  8.352e+03  -0.582  0.56193
b12 -5.389e-04  1.844e-03  -0.292  0.77092
b13  7.484e-03  3.166e-03   2.364  0.02054 *
b14 -2.694e+02  5.851e+01  -4.604 1.56e-05 ***
---
Signif. codes:  0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1

Residual standard error: 7.67 on 79 degrees of freedom

Number of iterations to convergence: 2
Achieved convergence tolerance: 6.012e-07
```

Fonte – Próprio autor.

De acordo com os resultados do Quadro 7, verifica-se que os parâmetros: b_1, b_4, b_{10}, b_{11} e b_{12} não são significativos. Isto é, os *p*-valores desses parâmetros, são maiores do que o nível de significância adotado nesse trabalho ($\alpha = 0{,}05$). Dessa forma, será necessário um novo ajuste para o modelo, apenas com os parâmetros significativos.

$$D_{pol_3} = b_0 + b_2(t) + b_3(C) + b_9(x.t) + b_{13}(t.G) + b_{14}(C.G) \tag{5.35}$$

Através do *R*, o ajuste dos dados para o modelo de regressão não linear, do tipo polinomial de ordem 2, $D_{pol_3}(x, t, v)$, foi realizado, apresentando como resultado o Quadro 8.

Quadro 8 – Estimativas para o modelo de regressão polinomial D_{pol_3}.

```
Formula: D ~ b0 + b2 * (t) + b3 * (C) + b9 * (x * t) +
             b13 * (t * G) + b14 * (C * G)

Parameters:
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
b0   8.084e+01  2.629e+00  30.755  < 2e-16 ***
b2  -4.292e-03  1.557e-03  -2.756  0.00717 **
b3   4.154e+02  3.296e+01  12.603  < 2e-16 ***
b9   1.348e-01  1.033e-01   1.305  0.19559
b13  6.888e-03  2.200e-03   3.131  0.00240 **
b14 -2.536e+02  4.717e+01  -5.376 6.72e-07 ***
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 8.214 on 84 degrees of freedom

Number of iterations to convergence: 2
Achieved convergence tolerance: 1.996e-07
```

Fonte – Próprio autor.

De acordo com os resultados do Quadro 8, verifica-se que apenas o parâmetro b_9 não é significativo. Isto é, o p-valor desse parâmetro, é maior do que o nível de significância adotado nesse trabalho ($\alpha = 0{,}05$). Dessa forma, será necessário um novo ajuste para o modelo, apenas com os parâmetros significativos.

$$D_{pol_3} = b_0 + b_2(t) + b_3(C) + b_{13}(t.G) + b_{14}(C.G) \tag{5.36}$$

Através do R, o ajuste dos dados para o modelo de regressão não linear, do tipo polinomial de ordem 2, $D_{pol_3}(x, t, v)$, foi realizado, apresentando como resultado o Quadro 9.

Observa-se através do Quadro 9 que, a princípio, esse modelo de regressão não linear, do tipo polinomial de ordem 2, pode ser o adequado em termos de parâmetros, visto que, todos os p-valores dos parâmetros, indicam significância entre as variáveis analisadas. Dessa forma, a partir da Equação 5.36, e utilizando os resultados dos parâmetros, o modelo de regressão não linear, do tipo polinomial de ordem 2, D_{pol_3} é definido por:

$$\begin{aligned} D_{pol_3}(x, t, v) = {} & 81{,}81 - 4{,}03 \times 10^{-3}[t] + 411{,}16[C(x, t)] + \\ & + 6{,}89 \times 10^{-3}[t.G(v)] + 253{,}59[C(x, t).G(v)] \end{aligned} \tag{5.37}$$

Quadro 9 – Estimativas para o modelo de regressão polinomial D_{pol_3}.

```
Formula: D ~ b0 + b2 * t + b3 * C + b13 * t * G + b14 * C * G

Parameters:
      Estimate Std. Error t value Pr(>|t|)
b0   8.181e+01  2.533e+00  32.302  < 2e-16 ***
b2  -4.027e-03  1.550e-03  -2.598  0.01106 *
b3   4.112e+02  3.293e+01  12.484  < 2e-16 ***
b13  6.888e-03  2.209e-03   3.118  0.00249 **
b14 -2.536e+02  4.737e+01  -5.354 7.21e-07 ***
---
Signif. codes:  0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1

Residual standard error: 8.248 on 85 degrees of freedom

Number of iterations to convergence: 2
Achieved convergence tolerance: 1.37e-07
```

Fonte – Próprio autor.

Por se tratar de um modelo de regressão não linear, nesse caso, do tipo polinomial de ordem 2, os pressupostos do modelo precisam ser verificados, de modo a validar o resultado de D_{pol_3}.

1. Normalidade dos erros do modelo.

   Para a verificação da normalidade dos erros do modelo D_{pol_3}, foi realizado o teste de Shapiro-Wilk, através do R, apresentando como resultado o Quadro 10.

   Quadro 10 – Teste de normalidade Shapiro-Wilk para os erros do modelo D_{pol_3}.

   ```
           Shapiro-Wilk normality test

   data:  residuals(Dpol3)/summary(Dpol3)$sigma
   W = 0.9893, p-value = 0.6797
   ```

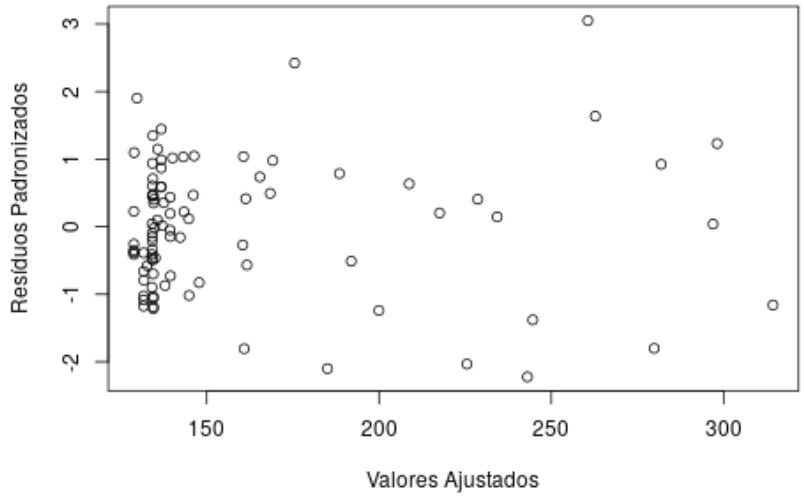
   Fonte – Próprio autor.

   De acordo com os resultados obtidos, no Quadro 10, verifica-se que, o p-valor é igual a 0,6797, sendo maior que 5 %. Portanto, não há motivos para rejeitar a hipótese nula, ao nível de significância de 5 %, ou seja, os erros do modelo D_{pol_3} são normais.

2. Homoscedasticidade dos erros do modelo.

   De modo a diagnosticar, a pressuposição de homoscedasticidade dos erros do modelo D_{pol_3}, foi realizado o teste gráfico, através do R, apresentando como resultado a Figura 35.

Figura 35 – Teste gráfico de homoscedasticidade dos erros referente ao modelo D_{pol_3}.



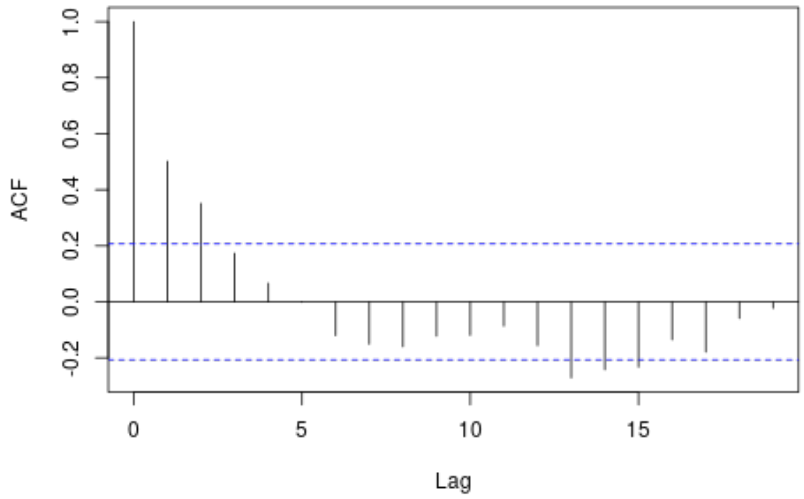
Fonte – Próprio autor.

Conforme a Figura 35, os pontos encontram-se dispersos de forma aleatória, sinalizando, dessa forma, que os erros são homoscedásticos, ou seja, possuem variância constante. Portanto, a pressuposição de homoscedasticidade dos erros do modelo D_{pol_3}, não é violada.

3. Independência dos erros do modelo.

   De modo a diagnosticar, a pressuposição de independência dos erros do modelo D_{pol_3}, foi realizado o teste gráfico, através do R, apresentando como resultado a Figura 36.

Figura 36 – Teste gráfico de independência dos erros referente ao modelo D_{pol_3}.



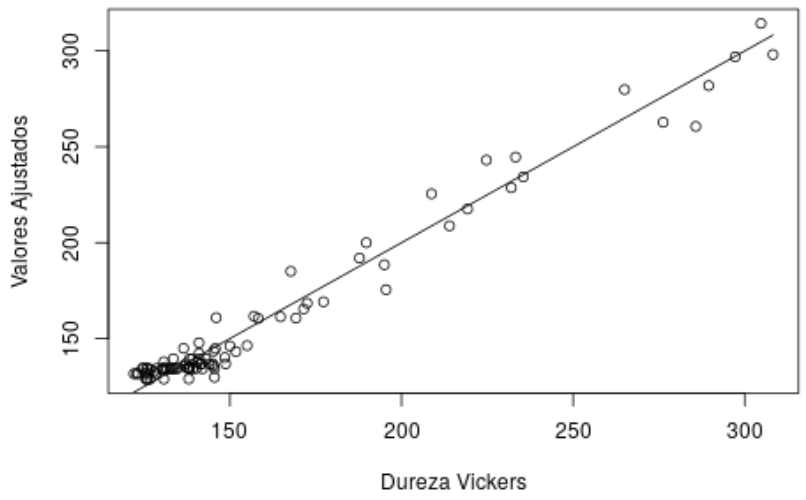
Fonte – Próprio autor.

Conforme a Figura 36, é possível observar que os pontos em sua maioria, encontram-se dentro do intervalo de confiança. Os pontos que ultrapassaram esse intervalo, possuem baixa autocorrelação e, portanto, não interferem na pressuposição de independência dos erros. Dessa forma, conclui-se que os erros do modelo D_{pol_3}, são independentes.

4. Linearidade do modelo.

   De modo a diagnosticar, a pressuposição de linearidade do modelo D_{pol_3}, foi realizado o teste gráfico, através do R, apresentando como resultado a Figura 37.

Figura 37 – Teste gráfico de linearidade referente ao modelo D_{pol_3}.



Fonte – Próprio autor.

Conforme a Figura 37, é possível observar que os pontos encontram-se dispersos em torno de uma reta $y = x$, sinalizando, dessa forma, que a pressuposição de linearidade não é violada.

Diante dos pressupostos anteriormente analisados, verifica-se que as condições de normalidade, homoscedasticidade e independência dos erros, bem como, a pressuposição de linearidade do modelo D_{pol_3}, são satisfeitas. Portanto, por atender tais pressupostos, conclui-se que é possível estimar a microdureza Vickers $\mathcal{D}_V$ através de um modelo de regressão não linear, do tipo polinomial de ordem 2.

Como indicador de bondade de ajustamento para o modelo D_{pol_3}, foi calculado o coeficiente de determinação R^2 no valor de 0,9702667, constatando-se um excelente ajuste para o modelo. Isto é, aproximadamente 97,03 % da variação da microdureza Vickers é explicada pela variação do modelo D_{pol_3}.

5.3.3.2 Outros Modelos Não Lineares

De maneira análoga aos procedimentos de determinação e verificação dos pressupostos, utilizados ao modelo de regressão não linear D_{pol_3}, outros modelos foram testados.

Dentre os quais:

$$
\begin{aligned}
D_{pol_1} &= b_3(C) + b_9(x.t) + b_{13}(t.G) + b_{14}(C.G) \\
D_{pol_2} &= b_0 + b_7(C)^2 + b_8(G)^2 \\
\boldsymbol{D_{pol_3}} &\boldsymbol{= b_0 + b_2(t) + b_3(C) + b_{13}(t.G) + b_{14}(C.G)} \\
D_{pol_4} &= b_3(C) + b_{12}(t.C) + b_{13}(t.G) + b_{14}(C.G) \\
D_{pol_5} &= b_0 + b_{12}(t.C) + b_{13}(t.G) + b_{14}(C.G) \\
D_{log_1} &= b_2 \log(t) + b_3(C) + b_4 \log(G) \\
D_{erf_1} &= b_0 + b_3 \operatorname{erf}(C) + b_4 \operatorname{erf}(G) \\
D_{exp_1} &= b_2(t) + b_3(C) + b_4 \exp(G)
\end{aligned}
\tag{5.38}
$$

Vale ressaltar que, todos os modelos definidos nas Equações 5.38, foram analisados estatisticamente, seguindo todo o procedimento executado anteriormente, para o ajuste do modelo de regressão não linear D_{pol_3}. Devido ao volume de informações computacionais, observado a todos esses ajustes, e visando uma maior otimização da análise estatística, os resultados dos diagnósticos, para a análise dos resíduos, dos demais modelos ajustados, são apresentados de forma resumida, na Tabela 14.

Tabela 14 – Modelos de regressão não lineares analisados, segundo os testes da normalidade, homoscedasticidade e independência dos erros, bem como, o indicador de bondade de ajustamento (R^2).

Condições Analisadas		**Modelos Analisados para a Microdureza Vickers**							
		D_{pol_1}	D_{pol_2}	$\boldsymbol{D_{pol_3}}$	D_{pol_4}	D_{pol_5}	D_{log_1}	D_{erf_1}	D_{exp_1}
Testes	Normalidade	V	F	**V**	F	F	V	V	F
dos	Homoscedasticidade	F	F	**V**	F	F	F	F	F
Erros	Independência	F	F	**V**	F	V	F	V	F
Indicador de Bondade (R^2)		0,876	0,935	**0,970**	0,916	0,902	0,870	0,952	0,923

Nas condições analisadas, V=Verdadeiro e F=Falso, para a não rejeição da hipótese H_0.

Fonte – Próprio autor.

5.4 Modelo Escolhido para $\mathcal{D}_V$

Dentre as várias regressões lineares e não lineares analisadas, optou-se pelo modelo D_{pol_3}, pois o mesmo atendeu a todas as pressuposições impostas a um modelo de regressão. Conforme observado na Tabela 14, em relação aos erros, verifica-se que os mesmos são normais (teste de normalidade), possuem variância constante (teste de homoscedasticidade) e são independentes (teste de independência). Além disso, a condição de linearidade do modelo, também é verificada como verdadeira.

No que diz respeito, ao indicador de bondade (R^2), constata-se um excelente ajuste para o modelo, visto que, aproximadamente de 97,0 % da variação da microdureza de Vickers é explicada pela variação do modelo.

Diante do exposto, sob o ponto de vista estatístico, o modelo escolhido para estimar a microdureza Vickers será $\mathcal{D}_V = D_{pol_3}$, definido pela Equação 5.37, ou seja:

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_V(x,t,v) = 81{,}81 - 4{,}03 \times 10^{-3}[t] + 411{,}16[C(x,t)] + \\ + 6{,}89 \times 10^{-3}[t.G(v)] + 253{,}59[C(x,t).G(v)]\end{aligned} \tag{5.39}$$

de modo que:

- $C(x,t) = 1{,}20 - \text{erf}\left(\dfrac{150.735{,}57\,x}{\sqrt{t}}\right)$, definido pela Equação 2.23 (página 35), determina a concentração de carbono e
- $G(v) = 0{,}42 + 0{,}54v$, definido pela Equação 5.28 (página 83), determina a proporção dos gases.

Portanto, o modelo apresentado pela Equação 5.39 será utilizado para analisar as relações entre as variáveis profundidade, tempo e a proporção de carvão vegetal, possibilitando, dessa forma, estimar a previsão dos valores para a microdureza Vickers.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

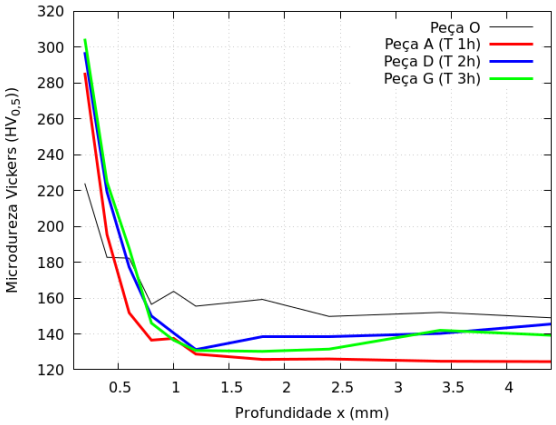
6.1 Resultados dos Experimentos

6.1.1 Resultados dos Ensaios de Microdureza

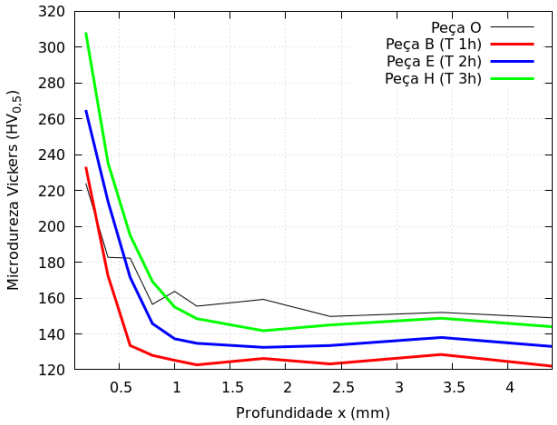
Conforme apresentado anteriormente no Capítulo 4, a Tabela 17 (página 122), exibe as médias dos ensaios de microdureza Vickers das peças. Para uma melhor visualização dos resultados obtidos, as três representações gráficas da Figura 38 apresentam as microdurezas das peças, agrupadas segundo as proporções de carvão vegetal à 30 %, 50 % e 70 %, respectivamente. Nesse contexto, as microdurezas da peça original O são utilizadas como parâmetro comparativo.

Figura 38 – Representação dos valores experimentais das microdurezas Vickers das peças segundo as proporções de carvão vegetal: (a) 30 %CV, (b) 50 %CV e (c) 70 %CV.

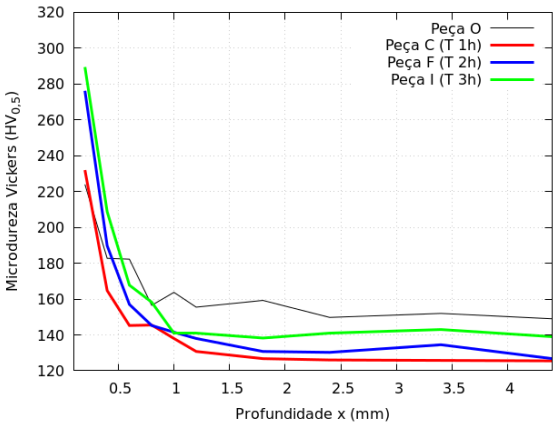
(a) Peças com 30 %CV



(b) Peças com 50 %CV



(c) Peças com 70 %CV



Fonte – Próprio autor.

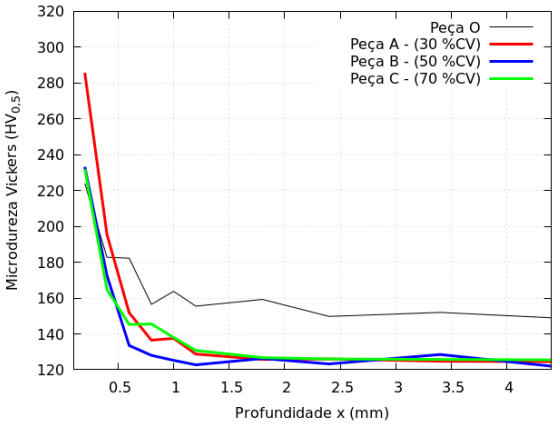
Observa-se, diante das representações gráficas da Figura 38, que nas peças G, H e I os valores das microdurezas são maiores, em quase todas as profundidades, independente da proporção de carvão vegetal. Nessas peças, o tempo no processo de cementação é igual à 3 h. Apenas na peça D, com tempo de 2 h, algumas profundidades apresentaram valores de microdureza superiores à peça G.

Destaca-se também, através da Figura 38(b), que as curvas dos valores das microdurezas correspondentes as peças B, E e H, ou seja, peças com a proporção de 50 $\%CV$, possuem um comportamento similar e são, basicamente, equidistantes entre elas. Independente do tempo.

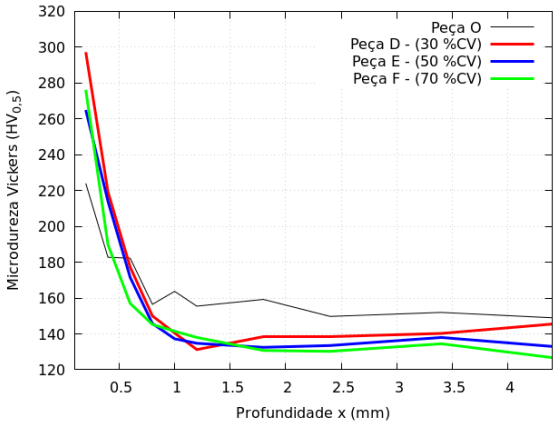
Na Figura 39, são exibidas três representações gráficas com as microdurezas das peças, agrupadas conforme os tempos de 1 h, 2 h e 3 h, utilizados no processo de cementação. Similarmente, as microdurezas da peça original O são utilizadas como parâmetro comparativo.

Figura 39 – Representação gráfica dos valores experimentais das microdurezas Vickers das peças segundo o tempo de cementação: (a) 1 h, (b) 2 h e (c) 3 h.

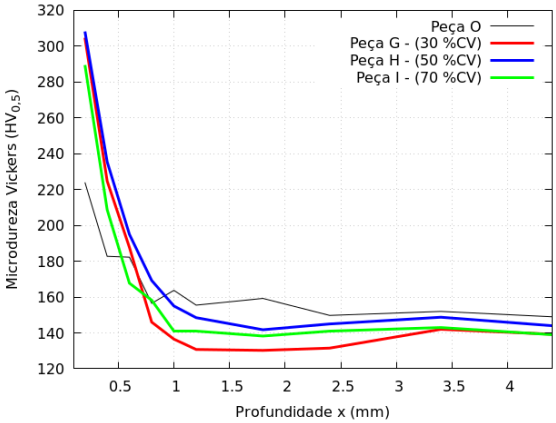
(a) Tempo de 1 h



(b) Tempo de 2 h



(c) Tempo de 3 h



Fonte – Próprio autor.

Através da Figura 39, observa-se que para o tempo no processo de cementação de 3 h, os valores experimentais da microdureza Vickers, são superiores em relação aos demais

tempos observados no experimento. Dessa forma, constata-se a influência do tempo para o processo de cementação, devido ao aumento do teor de concentração de carbono, conforme apresentado na Figura 5 (página 36).

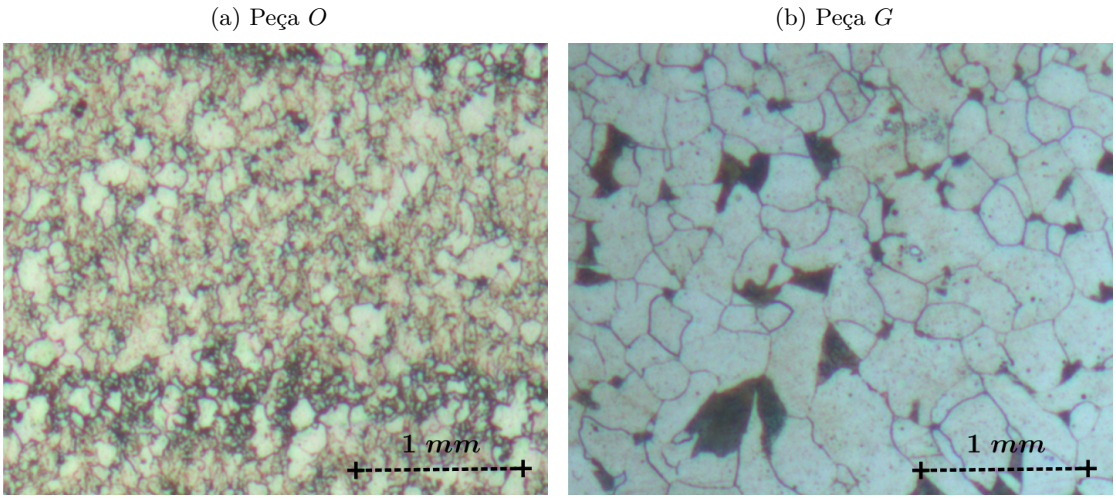
No que diz respeito as peças com a proporção de carvão vegetal em $70\,\%CV$, constata-se através da Figura 39 que, as mesmas possuem valores de microdurezas Vickers menores, nas profundidades iniciais.

Verifica-se que, os valores experimentais das microdurezas Vickers tendem a estabilizar, na faixa entre 120 $HV_{0,5}$ e 150 $HV_{0,5}$, conforme as representações gráficas exibidas nas Figuras 38 e 39.

Observa-se em todas as representações gráficas das Figuras 38 e 39 que os valores das microdurezas obtidas da peça original O, isto é, sem nenhum tratamento térmico, são superiores às demais peças tratadas termicamente, em relação às profundidades acima de 1 mm. Essa característica ocorre devido ao recozimento das peças.

Na Figura 40 exibe as microestruturas na região central das peças O e G, e constata-se que houve uma mudança microestrutural da peça G em relação à peça O, e portanto, essa mudança não sofreu a influência da concentração de carbono no processo de cementação.

Figura 40 – Microestrutura do aço 1020, no centro da peça (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico. Aumento de 100x.



Fonte – Próprio autor.

Além disso, quando comparamos as imagens da Figura 40, na peça G com 3 h de tratamento observa-se que houve um crescimento do tamanho do grão, com grãos equiaxiais sem orientação preferencial. Caracterizando dessa forma que as peças sofreram recozimento devido a temperatura escolhida (austenitização) e o tempo.

Conforme Callister e Rethwisch (2010), o tratamento térmico de recozimento faz com que aços de baixo e médio teor de carbono, que foram plasticamente deformados, adquirem uma microestrutura de grãos grosseiros de perlita/ferrita, relativamente macia e

dúctil.

6.2 Resultados das Análises Estatísticas

As seções a seguir, apresentam os resultados dos tratamentos estatísticos realizados, a partir da determinação do modelo de regressão não linear, apresentado no Capítulo 5. Essa modelagem foi realizada, a partir dos dados coletados através do experimento, apresentado anteriormente no Capítulo 4.

Conforme apresentado anteriormente, o modelo proposto para estimar a microdureza Vickers ($\mathcal{D}_V$), é expresso por:

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_V(x,t,v) = 81{,}81 - 4{,}03 \times 10^{-3}[t] + 411{,}16[C(x,t)] + \\ + 6{,}89 \times 10^{-3}[t.G(v)] + 253{,}59[C(x,t).G(v)]\end{aligned}$$

6.2.1 Análise Exploratória dos Dados

Sob o ponto de vista da estatística descritiva, um perfil exploratório das variáveis em estudo, pode ser analisado. Os registros dessas variáveis podem ser observados a partir da Tabela 15.

Tabela 15 – Estatística descritiva das variáveis observadas no experimento.

Medidas	**Variáveis Analisadas**					
Estatísticas	x	t	$C(x,t)$	$G(v)$	D	$\mathcal{D}_V$
Mínimo	0,00020	3600	0,2000	0,5797	122,0	128,9
1ºQuartil	0,00060	3600	0,2000	0,5797	131,3	134,3
Mediana	0,00110	7200	0,2035	0,6884	141,0	136,9
Média	0,00162	7200	0,3086	0,6884	160,0	160,0
3ºQuartil	0,00240	10800	0,3317	0,7971	167,0	161,6
Máximo	0,00440	10800	0,8816	0,7971	308,2	314,3

Fonte – Próprio autor.

Nesse contexto, verifica-se que:

- A profundidade (x) mínima registrada é de 0,00020 m e a máxima é de 0,00440 m;
- O tempo (t) mínimo de cementação registrado é de 1 h e o máximo é de 3 h;
- A concentração de carbono ($C(x,t)$) mínima é de 20 % (0,2000) e a máxima é de 88,16 % (0,8816). Verifica-se um nível médio de concentração de carbono de 30,86 % (0,3086). Além disso, 75 % das peças apresentam um nível máximo de concentração de carbono de 33,17 % (0,3317);
- A proporção dos gases ($G(v)$) mínima é de 57,97 % (0,5797) e a máxima é de 79,71 % (0,7971). Verifica-se uma proporção média dos gases de 68,84 % (0,6884). Além disso,

75 % da proporção dos gases nas caixas cilíndricas, apresentam um nível máximo de 79,71 % (0,7971);

- A medida da microdureza Vickers (D) mínima é de 122,0 $HV_{0,5}$ e a máxima é de 308,2 $HV_{0,5}$. Verifica-se uma microdureza média de 160,0 $HV_{0,5}$. Além disso, 75 % das peças apresentam uma microdureza máxima de 167,0 $HV_{0,5}$;
- A medida estimada da microdureza Vickers ($\mathcal{D}_V$) mínima é de 128,9 $HV_{0,5}$ e a máxima é de 314,3 $HV_{0,5}$. Verifica-se uma microdureza média de 160,0 $HV_{0,5}$. Além disso, 75 % das peças apresentam uma microdureza máxima de 161,6 $HV_{0,5}$.

6.2.2 Análise Estatística do Modelo

Através de uma análise estatística para o modelo $\mathcal{D}_V$ em cada peça, conforme o tempo e a proporção de carvão vegetal, foram determinados os valores do indicador de bondade de ajustamento (R^2) apresentados numericamente na Tabela 16. Para uma melhor visualização, tais valores estão representados graficamente na Figura 41.

De modo geral, observa-se na Tabela 16, que os indicadores de qualidade para a bondade dos ajustes (R^2) para cada peça, apresentam excelentes resultados para a microdureza Vickers determinada pelo modelo $\mathcal{D}_V$. Verifica-se que, em todas as peças os indicadores de qualidade da bondade do ajuste do modelo, são superiores à 0,9607.

Isso significa que, pelo menos 96,07 % das variações das microdurezas Vickers são explicadas pelas variações do modelo. Diante do exposto, esses valores confirmam a excelência do modelo $\mathcal{D}_V$ para a determinação das microdurezas Vickers.

Tabela 16 – Indicador de bondade do ajuste (R^2) para as microdurezas Vickers do modelo $\mathcal{D}_V$ em cada peça.

Tempo	**Proporção**		
t (h)	30% CV	50% CV	70% CV
1	0,9801 (A)	0,9856 (B)	0,9607 (C)
2	0,9945 (D)	0,9892 (E)	0,9814 (F)
3	0,9857 (G)	0,9971 (H)	0,9717 (I)

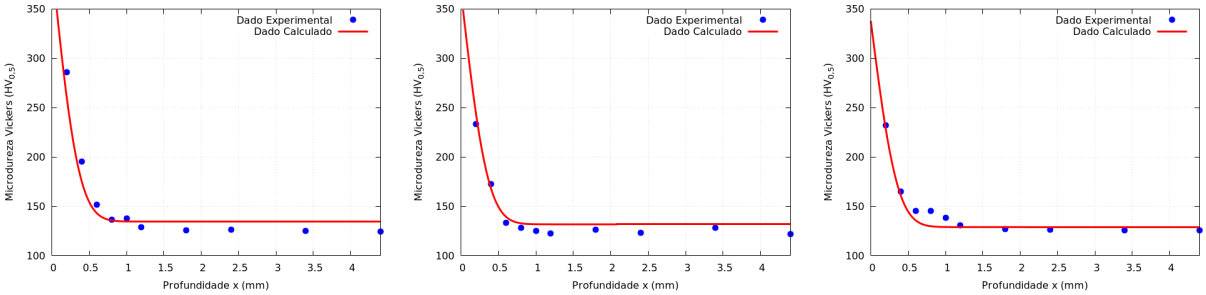
Fonte – Próprio autor.

Vale ressaltar que, na peça H, foi verificada a melhor qualidade de ajuste do modelo, visto que, seu indicador de bondade é igual a 0,9971. Esse melhor ajuste pode ser observado graficamente na Figura 41(h).

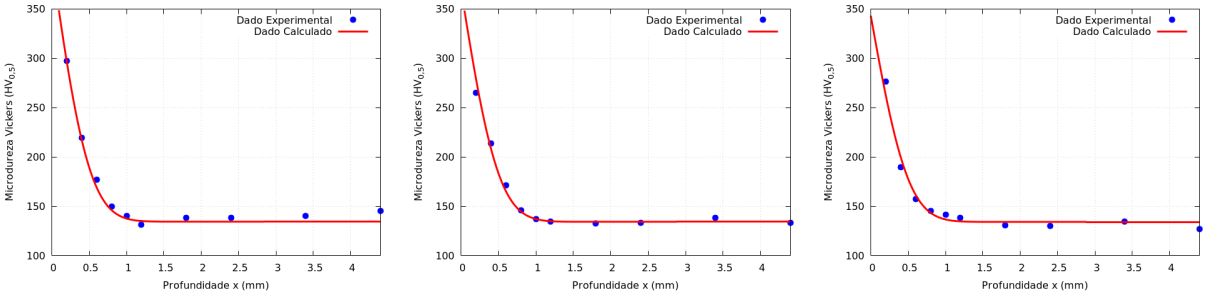
Conforme a Figura 41, as representações gráficas corroboram com a excelência do modelo ajustado ($\mathcal{D}_V$). Pode-se verificar que, em todas as situações modeladas, há um forte declínio tanto nos valores experimentais quanto nos calculados, para as profundidades inferiores a 0,5 mm, no que diz respeito a microdureza Vickers.

Figura 41 – Relação entre os dados experimentais e os dados calculados pelo modelo $\mathcal{D}_V$, considerando os tempos e as proporções de carvão vegetal.

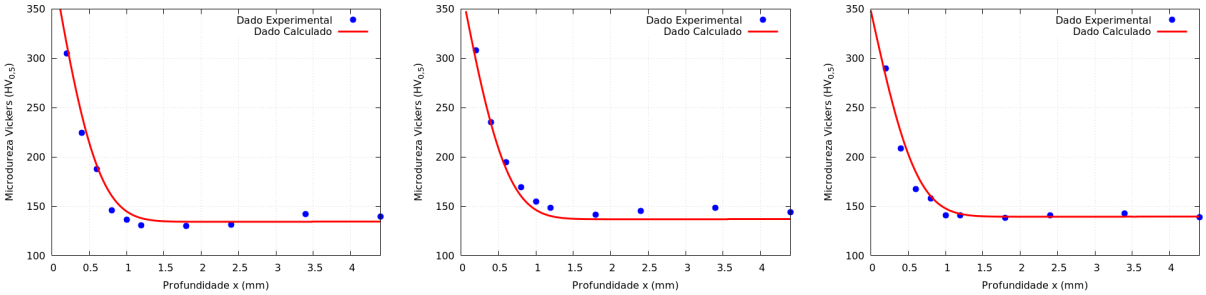
(a) Peça A: 1 h a 30 %CV (b) Peça B: 1 h a 50 %CV (c) Peça C: 1 h a 70 %CV



(d) Peça D: 2 h a 30 %CV (e) Peça E: 2 h a 50 %CV (f) Peça F: 2 h a 70 %CV



(g) Peça G: 3 h a 30 %CV (h) Peça H: 3 h a 50 %CV (i) Peça I: 3 h a 70 %CV



Fonte – Próprio Autor.

Observa-se, em todas as peças, que para profundidades superiores a 1,5 mm, há uma tendência de estabilização dos valores experimentais da microdureza Vickers, bem como, para os valores modelados.

6.3 Aplicação do Modelo

6.3.1 Aos Dados Experimentais

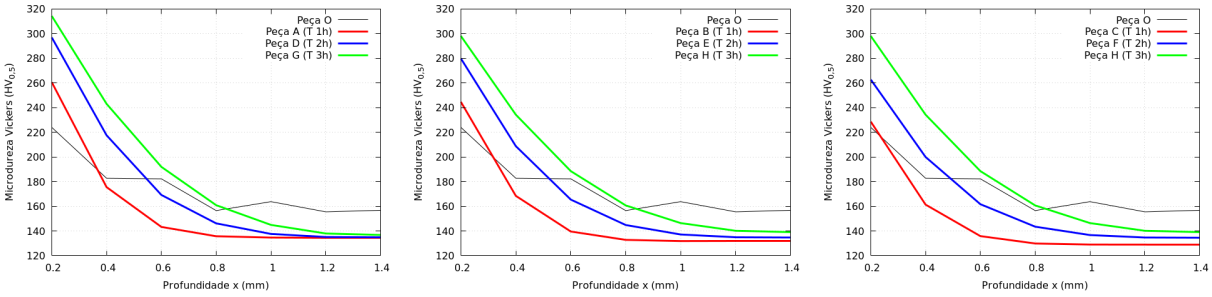
Para uma melhor visualização dos resultados obtidos com o modelo de regressão não linear polinomial de ordem 2, a Figura 42 apresenta os valores modelados das microdurezas Vickers das peças. Essas estimativas estão agrupadas segundo as proporções de carvão vegetal à 30 %, 50 % e 70 %, respectivamente. Nesse contexto, os valores experimentais das microdurezas Vickers da peça original O são utilizados como parâmetro comparativo.

Diante das representações gráficas da Figura 42, observa-se que nas peças G, H e I os valores modelados das microdurezas Vickers são maiores, nas profundidades de

interesse ($x \leq 1{,}4\,\text{mm}$), independentemente da proporção de carvão vegetal, confirmando as observações experimentais exibidas anteriormente.

Figura 42 – Representação gráfica dos valores modelados das microdurezas Vickers das peças segundo as proporções de carvão vegetal: (a) $30\,\%CV$, (b) $50\,\%CV$ e (c) $70\,\%CV$.

(a) Peças com $30\,\%CV$ (b) Peças com $50\,\%CV$ (c) Peças com $70\,\%CV$



Fonte – Próprio autor.

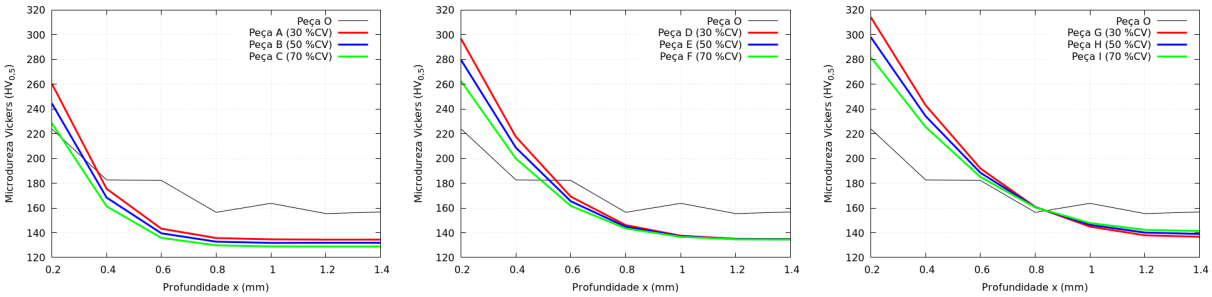
Nessas peças, o tempo no processo de cementação é igual à 3 h. A influência do tempo para o processo de cementação, é esperado, devido ao aumento do teor de concentração de carbono, conforme apresentado na Figura 5 (página 36).

Na Figura 43, são exibidas as representações gráficas dos valores modelados das microdurezas Vickers das peças. Essas estimativas estão agrupadas conforme os tempos de 1 h, 2 h e 3 h, utilizados no processo de cementação. Os valores experimentais das microdurezas Vickers da peça original O são utilizados como parâmetro comparativo.

Através da Figura 43, observa-se que para o tempo no processo de cementação de 3 h, os valores modelados da microdureza Vickers, são superiores aos demais tempos observados no modelo.

Figura 43 – Representação gráfica dos valores modelados das microdurezas Vickers das peças segundo o tempo de cementação: (a) 1 h, (b) 2 h e (c) 3 h.

(a) Tempo de 1 h (b) Tempo de 2 h (c) Tempo de 3 h



Fonte – Próprio autor.

Constata-se através da Figura 43 que, as peças com a proporção de carvão vegetal em $70\,\%CV$, possuem valores de microdurezas Vickers menores, e que as peças com $30\,\%CV$ apresentam valores de microdurezas Vickers maiores, indicando que, nessa proporção obtêm-se uma maior dureza.

Observa-se, em todas as representações gráficas das Figuras 42 e 43, que os valores modelados das microdurezas Vickers, tendem a estabilização dos valores, na faixa entre 120 $HV_{0,5}$ e 140 $HV_{0,5}$, fenômeno esse, também observado nos dados experimentais. Esse comportamento de decrescimento e uma estabilização nas profundidades superiores, também foi observado por Maisuradze e Kuklina (2018, p. 1233) e por Zhang, Tang e Zhang (2017, p. 15).

6.3.2 Previsões do Modelo

A partir do modelo ajustado $\mathcal{D}_V$ é possível fazer previsões para a microdureza Vickers, para peças processadas com características diferentes das utilizadas nos experimentos, em relação ao tempo do processo de cementação e a proporção de carvão vegetal, como por exemplo:

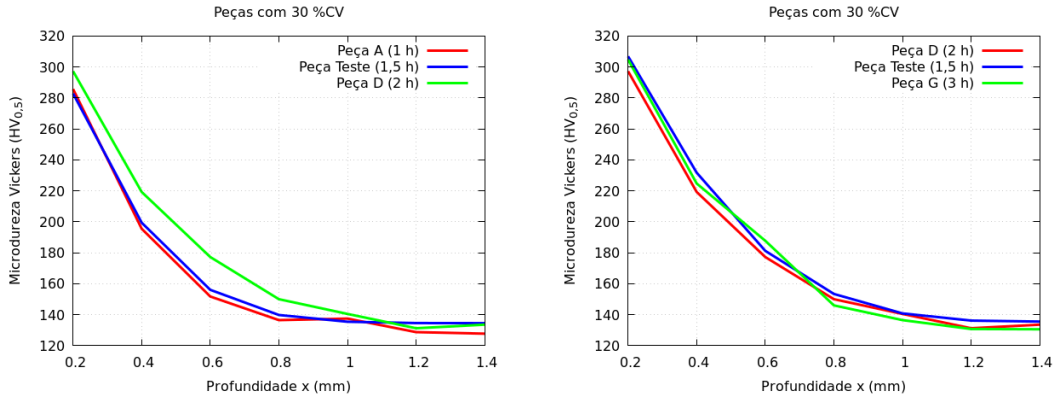
- Peças com tempo do processo de cementação variando de 1,0 h à 3,0 h;
- Peças com a proporção de carvão vegetal variando de 30 %CV à 70 %CV.

É possível também estimar a microdureza Vickers para profundidades diferentes àquelas utilizadas nos ensaios de microdurezas. Nas subseções a seguir, serão exibidas graficamente as previsões para a microdureza Vickers dadas pelo modelo ajustado $\mathcal{D}_V$, para peças processadas com tempos de 1,5 h e 2,5 h, fixado as proporções de carvão vegetal à 30 %CV e 50 %CV, bem como peças processadas com tempos fixados em 1,0 h e 3,0 h, com as proporções de carvão vegetal à 40 %CV e 60 %CV.

6.3.2.1 Carvão Vegetal a 30 %CV com Tempos de 1,5 h e 2,5 h

Figura 44 – Representação gráfica da previsão através do modelo $\mathcal{D}_V(x, t, v)$ para a proporção de carvão vegetal a 30 %CV e com o tempo de 1,5 h e 2,5 h.

(a) $t = 1{,}5$ h (b) $t = 2{,}5$ h



Fonte – Próprio autor.

Fixada a proporção de carvão vegetal em 30 %CV, observa-se na Figura 44 que:

- Os valores da microdureza Vickers para a previsão do tempo de 1,5 h, encontram-se entre os valores da microdureza experimental nos tempos de 1 h e 2 h, na proporção de 30 %CV;
- Os valores da microdureza Vickers para a previsão do tempo de 2,5 h, encontram-se entre os valores da microdureza experimental nos tempos de 2 h e 3 h, na proporção de 50 %CV.

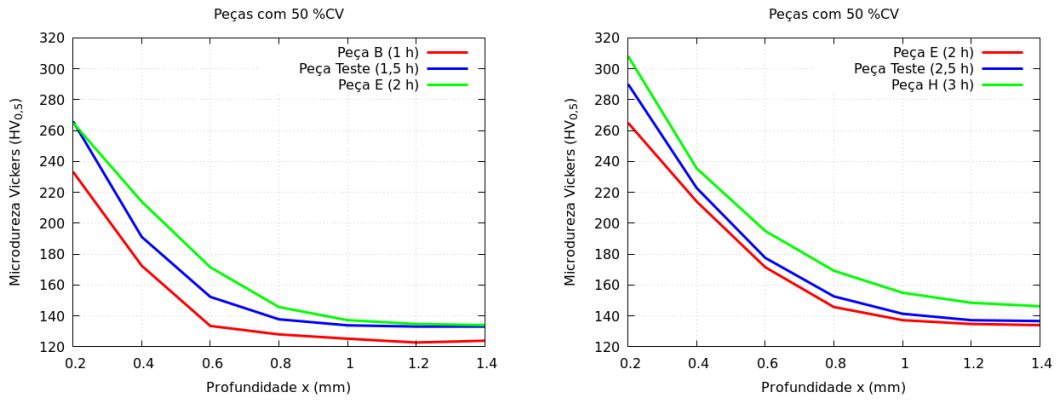
6.3.2.2 Carvão Vegetal a 50 %CV com Tempos de 1,5 h e 2,5 h

Fixada a proporção de carvão vegetal em 50 %CV, observa-se na Figura 45 que:

- Os valores da microdureza Vickers para a previsão do tempo de 1,5 h, encontram-se entre os valores da microdureza experimental nos tempos de 1 h e 2 h, na proporção de 50 %CV;
- Os valores da microdureza Vickers para a previsão do tempo de 2,5 h, encontram-se entre os valores da microdureza experimental nos tempos de 2 h e 3 h, na proporção de 50 %CV.

Figura 45 – Representação gráfica da previsão através do modelo $\mathcal{D}_V(x,t,v)$ para a proporção de carvão vegetal a 50 %CV e com o tempo de 1,5 h e 2,5 h.

(a) $t = 1{,}5$ h (b) $t = 2{,}5$ h



Fonte – Próprio autor.

6.3.2.3 Tempo de 1 h com Carvão Vegetal à 40 %CV e 60 %CV.

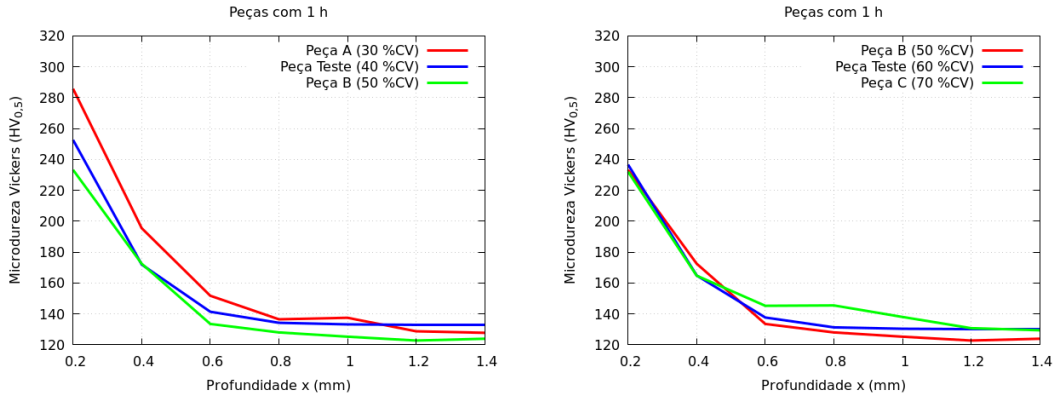
Fixado o tempo de processamento em 1 h, observa-se na Figura 46 que:

- Os valores da microdureza Vickers para a previsão de 40 %CV, encontram-se entre os valores da microdureza experimental nas proporções de 30 %CV e 50 %CV, no tempo de 1 h;

- Os valores da microdureza Vickers para a previsão de 60 %CV, encontram-se entre os valores da microdureza experimental nas proporções de 50 %CV e 70 %CV, no tempo de 1 h.

Figura 46 – Representação gráfica da previsão através do modelo $\mathcal{D}_V(x,t,v)$ para o tempo de 1 h e com proporções de carvão vegetal à 40 %CV e 60 %CV.

(a) $v = 40\,\%CV$ (b) $v = 60\,\%CV$



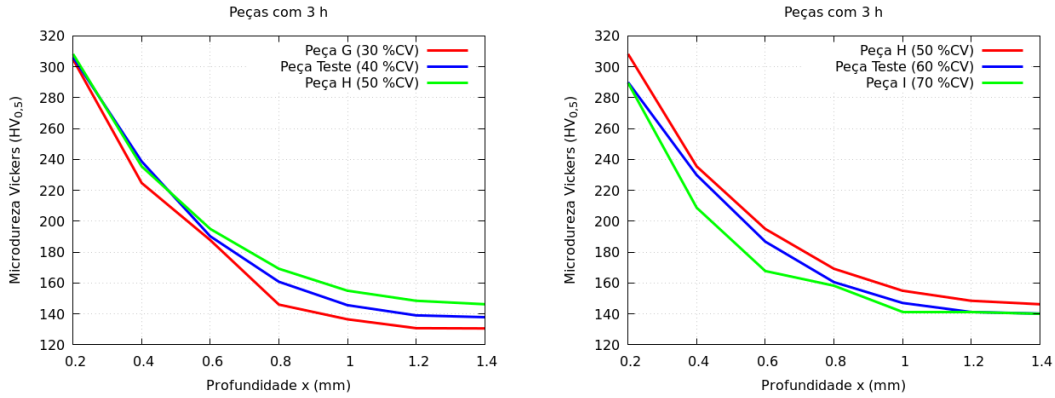
Fonte – Próprio autor.

6.3.2.4 Tempo de 3 h com Carvão Vegetal à 40 %CV e 60 %CV

Fixado o tempo de processamento em 3 h, observa-se na Figura 47 que:

Figura 47 – Representação gráfica da previsão através do modelo $\mathcal{D}_V(x,t,v)$ para o tempo de 3 h e com proporções de carvão vegetal à 40 %CV e 60 %CV.

(a) $v = 40\,\%CV$ (b) $v = 60\,\%CV$



Fonte – Próprio autor.

- Os valores da microdureza Vickers para a previsão de 40 %CV, encontram-se entre os valores da microdureza experimental nas proporções de 30 %CV e 50 %CV, no tempo de 3 h;
- Os valores da microdureza Vickers para a previsão de 60 %CV, encontram-se entre os valores da microdureza experimental nas proporções de 50 %CV e 70 %CV, no tempo de 3 h.

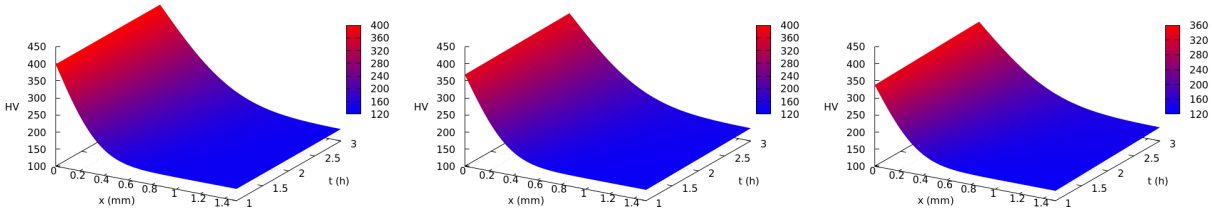
6.3.3 Em Geral

Diversos aspectos podem ser analisados a partir da modelagem de dados. Através do modelo ajustado $\mathcal{D}_V$ para estimar a microdureza Vickers, é possível por exemplo, observar que:

- Na Figura 48, fixadas as proporções do carvão vegetal (v), constata-se que a microdureza Vickers é maior na proporção de $30\,\%CV$. Além disso, verifica-se que, independentemente da proporção do carvão vegetal, a microdureza Vickers aumenta com o passar do tempo.

Figura 48 – Representação gráfica da função $\mathcal{D}_V(x,t,v)$ com valores das proporções do carvão vegetal (v) fixados em (a) $30\,\%CV$, (b) $50\,\%CV$ e (c) $70\,\%CV$.

(a) Peças com $30\,\%CV$ (b) Peças com $50\,\%CV$ (c) Peças com $70\,\%CV$

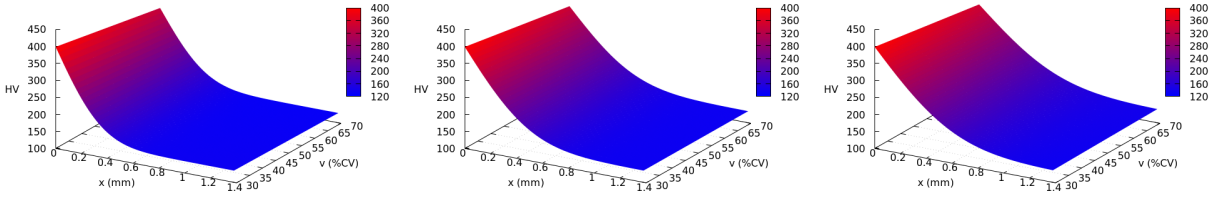


Fonte – Próprio autor.

- Na Figura 49, fixados os tempos (t) do processo de cementação, constata-se que a microdureza Vickers é maior na proporção de $30\,\%CV$.

Figura 49 – Representação gráfica da função $\mathcal{D}_V(x,t,v)$ com valores do tempo do processo de cementação (t) fixados em (a) $1\,\text{h}$, (b) $2\,\text{h}$ e (c) $3\,\text{h}$.

(a) Tempo de $1\,\text{h}$ (b) Tempo de $2\,\text{h}$ (c) Tempo de $3\,\text{h}$

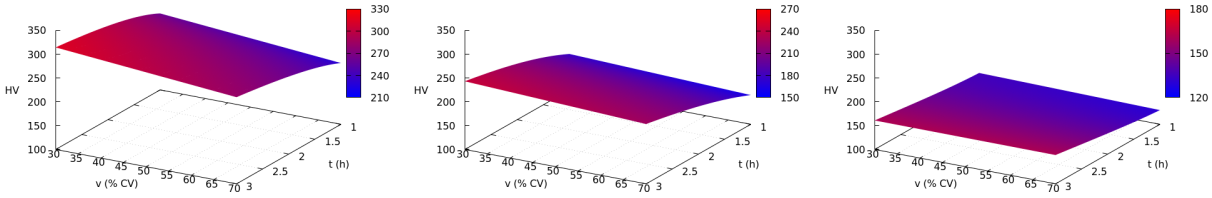


Fonte – Próprio autor.

- Na Figura 50, fixadas as profundidades (x) em relação à superfície da peça, constata-se que a microdureza Vickers é maior nas profundidades menores. Além disso, verifica-se que, na proporção do carvão vegetal $30\,\%CV$, com o tempo de $3\,\text{h}$, a microdureza Vickers atingem os maiores valores para as profundidades indicadas.

Figura 50 – Representação gráfica da função $\mathcal{D}_V(x, t, v)$ com valores da profundidade (x) fixados em (a) 0,2 mm, (b) 0,4 mm e (c) 0,8 mm.

(a) Profundidade de 0,2 mm (b) Profundidade de 0,4 mm (c) Profundidade de 0,8 mm



Fonte – Próprio autor.

Diante do exposto, ressalta-se que, de fato, os resultados obtidos a partir do modelo de regressão não linear proposto, para a estimação da microdureza Vickers, refletem os comportamentos dos resultados observados através dos experimentos laboratoriais.

7 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram realizados experimentos laboratoriais, de modo a estimar a microdureza Vickers, para um processo termoquímico de cementação em caixa, aplicado em amostras do aço 1020.

Utilizando-se das técnicas de análise de regressão, um modelo de regressão não linear, do tipo polinomial de ordem 2, foi ajustado. Diante dos resultados obtidos, verificou-se que o modelo proposto atendeu a todas as pressuposições necessárias a um modelo de regressão, mostrando-se adequado ao problema referente à estimação da microdureza Vickers no interior da amostra.

Portanto, o modelo:

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_V(x,t,v) = 81{,}81 - 4{,}03 \times 10^{-3}[t] + 411{,}16[C(x,t)] + \\ + 6{,}89 \times 10^{-3}[t.G(v)] + 253{,}59[C(x,t).G(v)]\end{aligned}$$

proposto para estimar a microdureza Vickers, possibilita realizar futuras previsões, de modo a servir de embasamento nas aplicações industriais, tornando a escolha dos parâmetros mais confiáveis. Dessa forma, a aplicabilidade do modelo permite a redução de gastos, bem como, o aumento da eficiência e qualidade das amostras.

A presente pesquisa conseguiu alcançar os objetivos propostos, mas esse estudo não esgota em si as possibilidades de pesquisas referentes a qualidade e eficácia da estimação da microdureza Vickers. Ao contrário, espera-se que os resultados aqui apresentados possam servir de motivação para novos estudos que visem contribuir com uma estimação da microdureza Vickers para outros tipos de aços.

Sob esse aspecto, apresentamos como sugestões para trabalhos futuros, considerar para um modelo de estimação da microdureza Vickers, novas variáveis como a granulometria dos meios cementantes, o coeficiente de difusão do carbono variando com a temperatura, o tipo de aço, bem como, a variação da temperatura no processo de cementação em caixa.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, L. N. *Maxima: um programa para as aulas de Matemática*. [S.l.]: Departamento de Matemática - UFPB, 2015. Citado na página 77.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR NM 87*: Aço carbono e ligados para construção mecânica - designação e composição química. Rio de Janeiro, 2000. 19 p. Citado na página 48.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR ISO 6507-1*: Materiais metálicos – ensaio de dureza vickers. Rio de Janeiro, 2019. 38 p. Citado 3 vezes nas páginas 62, 63 e 64.

BATES, D. M.; WATTS, D. G. *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*. [S.l.]: Wiley, New York, 2007. 365 p. (Wiley Series in Probability and Statistics). ISBN 9780470139004. Citado 6 vezes nas páginas 68, 69, 70, 71, 72 e 73.

BOUDOUARD, O. Experiments on the fusibility of blast-furnace slags. jnl. *Iron and Steel Inst*, v. 67, p. 339–382, 1905. Citado na página 46.

BRANDES, E.; BROOK, G. *Smithells Metals Reference Book*. [S.l.]: Elsevier Science, 1992. Citado na página 32.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução. (8ª Edição)*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2010. ISBN 9788521621249. Citado 5 vezes nas páginas 31, 32, 33, 48 e 98.

CAVALIERE, P.; ZAVARISE, G.; PERILLO, M. Modeling of the carburizing and nitriding processes. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 46, n. 1, p. 26–35, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 38.

CHIAVERINI, V. *Aços e ferros fundidos: características gerias, tratamentos térmicos, principais tipos*. [S.l.]: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005. Citado 6 vezes nas páginas 22, 38, 39, 42, 44 e 51.

CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. [S.l.]: Clarendon Press, 1979. (Oxford science publications). ISBN 9780198534112. Citado 4 vezes nas páginas 26, 28, 29 e 30.

CRAWLEY, M. J. *The R Book*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. 1080 p. ISBN 9781118448960. Citado na página 77.

DAVIS, J. *Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics*. [S.l.]: ASM International, 2002. ISBN 9781615032501. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 42.

DIAS, J. A. *A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos (Uma Introdução à Oceanografia Geológica)*. [S.l.]: Universidade do Algarve, 2004. v. 28. 2013 p. Citado na página 53.

DOSSETT, J.; BOYER, H. *Practical Heat Treating: Second Edition*. [S.l.]: ASM International, 2006. 296 p. ISBN 9781615031108. Citado na página 23.

FICK, A. Ueber diffusion. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 170, n. 1, p. 59–86, 1855. Citado na página 28.

FOREMAN, R. Pack carburizing. In: *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*. [S.l.]: ASM International, 2013. ISBN 978-1-62708-165-8. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 45.

FOURIER, J. *Théorie analytique de la chaleur*. [S.l.]: F. Didot, 1822. Citado na página 28.

FULLER ALLEN J., J. Introduction to carburizing and carbonitriding. In: *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*. [S.l.]: ASM International, 2013. v. 4. ISBN 978-1-62708-165-8. Citado 6 vezes nas páginas 22, 38, 39, 40, 41 e 42.

GERDAU S.A. *Manual de Aços*. [S.l.], 2003. 106 p. Disponível em: <gerdau.com.br>. Acesso em: 8 mar. 2020. Citado na página 49.

GERDAU S.A. *Catálogo Barras e Perfis Gerdau*. [S.l.], 2020. 8 p. Disponível em: <gerdau.com.br>. Acesso em: 8 mar. 2020. Citado na página 48.

GU, X. et al. Concentration-dependent carbon diffusivity in austenite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, Springer, v. 45, n. 9, p. 3790–3799, 2014. Citado na página 31.

HADI, S. et al. The influence of calcium carbonate composition and activated carbon in pack carburizing low carbon steel process in the review of hardness and micro structure. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. [S.l.: s.n.], 2017. v. 97, n. 1, p. 012037. Citado na página 45.

HARRIS, F. Case depth—an attempt at a practical definition. *Metal Progress*, v. 44, n. 2, p. 265–272, 1943. Citado na página 41.

HOSSEINI, S. E. Simulation of case depth of cementation steels according to fick's laws. *Journal of Iron and Steel Research, International*, Elsevier, v. 19, n. 11, p. 71–78, 2012. Citado na página 35.

JIMENEZ, H.; STAIA, M.; PUCHI, E. Mathematical modeling of a carburizing process of a sae 8620h steel. *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, v. 120, p. 358–365, 1999. Citado na página 23.

KARABELCHTCHIKOVA, O.; SISSON, R. D. Carbon diffusion in steels: A numerical analysis based on direct integration of the flux. *Journal of phase equilibria and diffusion*, Springer, v. 27, n. 6, p. 598–604, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.

KRAUSS, G. et al. Introduction to steel heat treatment. In: *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*. [S.l.]: ASM International, 2013. ISBN 978-1-62708-165-8. Citado na página 41.

LEE, S.-J.; MATLOCK, D. K.; TYNE, C. J. V. Comparison of two finite element simulation codes used to model the carburizing of steel. *Computational Materials Science*, v. 68, p. 47–54, 2013. ISSN 0927-0256. Citado na página 31.

LINS, F. A. F. Panorama das rochas e minerais industriais no brasil. In: . [S.l.]: CETEM/MCTI, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 55.

MAISURADZE, M. V.; KUKLINA, A. A. Numerical solution of the differential diffusion equation for a steel carburizing process. In: TRANS TECH PUBL. *Solid State Phenomena*. [S.l.], 2018. v. 284, p. 1230–1234. Citado na página 103.

MARTINS, G. d. A. *Estatística geral e aplicada*: 2ª edição. São Paulo: Editora Atlas, 2002. Citado 5 vezes nas páginas 68, 69, 71, 73 e 74.

MITTEMEIJER, E. J.; SOMERS, M. A. *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. [S.l.]: Elsevier Science, 2014. (Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering). ISBN 9780857096524. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 46.

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A.; VINING, G. G. *Introduction to linear regression analysis*: Fifth edition. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. v. 821. Citado 3 vezes nas páginas 67, 68 e 74.

PĂUN, D.; COJOCARU, M.; MIHAILOV, V. Mathematical modeling of the influence of main carburizing thermochemical treatment parameters on the surface hardness of parts made of msrr 6009 steel. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Springer, v. 48, n. 3, p. 244–249, 2012. Citado na página 88.

PRABHUDEV, K. *Handbook of Heat Treatment of Steels*. [S.l.]: Tata McGraw-Hill, 1988. ISBN 9780074518311. Citado 3 vezes nas páginas 38, 44 e 45.

REED, T. B. *Free energy of formation of binary compounds: an atlas of charts for high-temperature chemical calculations*. [S.l.]: Mit Press Cambridge, MA, 1971. ISBN 0262180510. Citado na página 47.

SCHNEIDER, M. J.; CHATTERJEE, M. S. Introduction to surface hardening of steels[1]. In: *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*. [S.l.]: ASM International, 2013. v. 4A. ISBN 978-1-62708-165-8. Citado na página 28.

SILVA, A. L. d. C. E.; MEI, P. R. *Aços e ligas especiais*. [S.l.]: Edgard Blücher, 2010. 664 p. ISBN 9788521216315. Citado 3 vezes nas páginas 22, 33 e 41.

SIMETTI, R. *Biomassa de cinco espécies de Eucalyptus para uso como biocombustível*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Paraná, 2016. Citado na página 51.

SOUZA, S. A. d. *Ensaios mecânicos de materiais metálicos: Fundamentos teóricos e práticos*. [S.l.]: Editora Blucher, 1982. Citado na página 23.

STEVENSON, W. J. *Estatística aplicada à administração*. São Paulo: Editora Harbra, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 73.

WILK, S. S.; SHAPIRO, S. An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika*, v. 52, n. 3-4, p. 591–611, 1965. Citado na página 76.

ZANCANELLA, A. C. B. et al. Influência da granulometria do carvão vegetal no tratamento termoquímico do tipo cementação sólida em caixa do aço sae 1020. In: *Anais do X Congresso Nacional de Engenharia Mecânica. ABCM, Salvador*. [S.l.: s.n.], 2018. Citado na página 53.

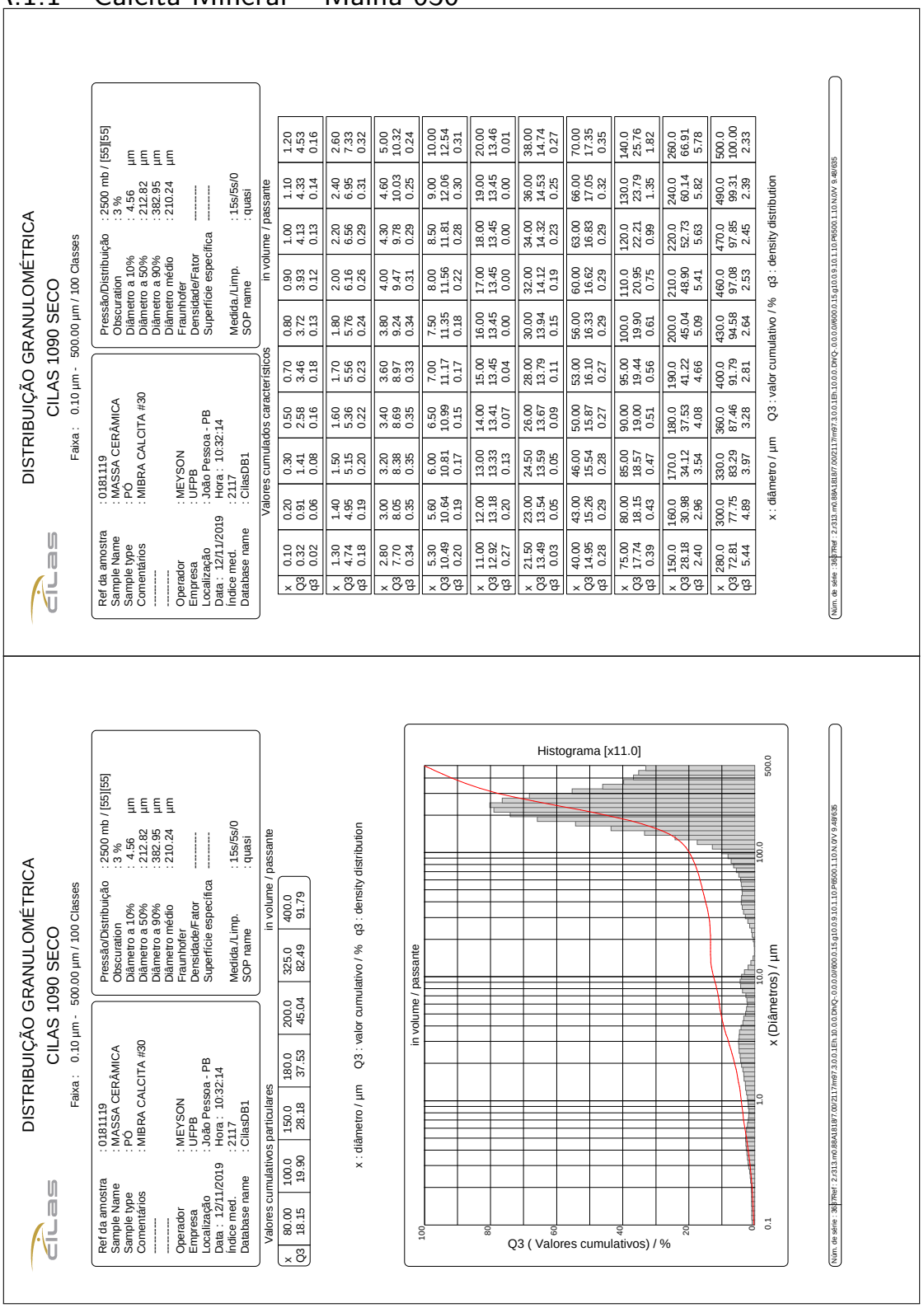
ZHANG, X.; TANG, J.-y.; ZHANG, X.-r. An optimized hardness model for carburizing-quenching of low carbon alloy steel. *Journal of Central South University*, Springer, v. 24, n. 1, p. 9–16, 2017. Citado na página 103.

Apêndices

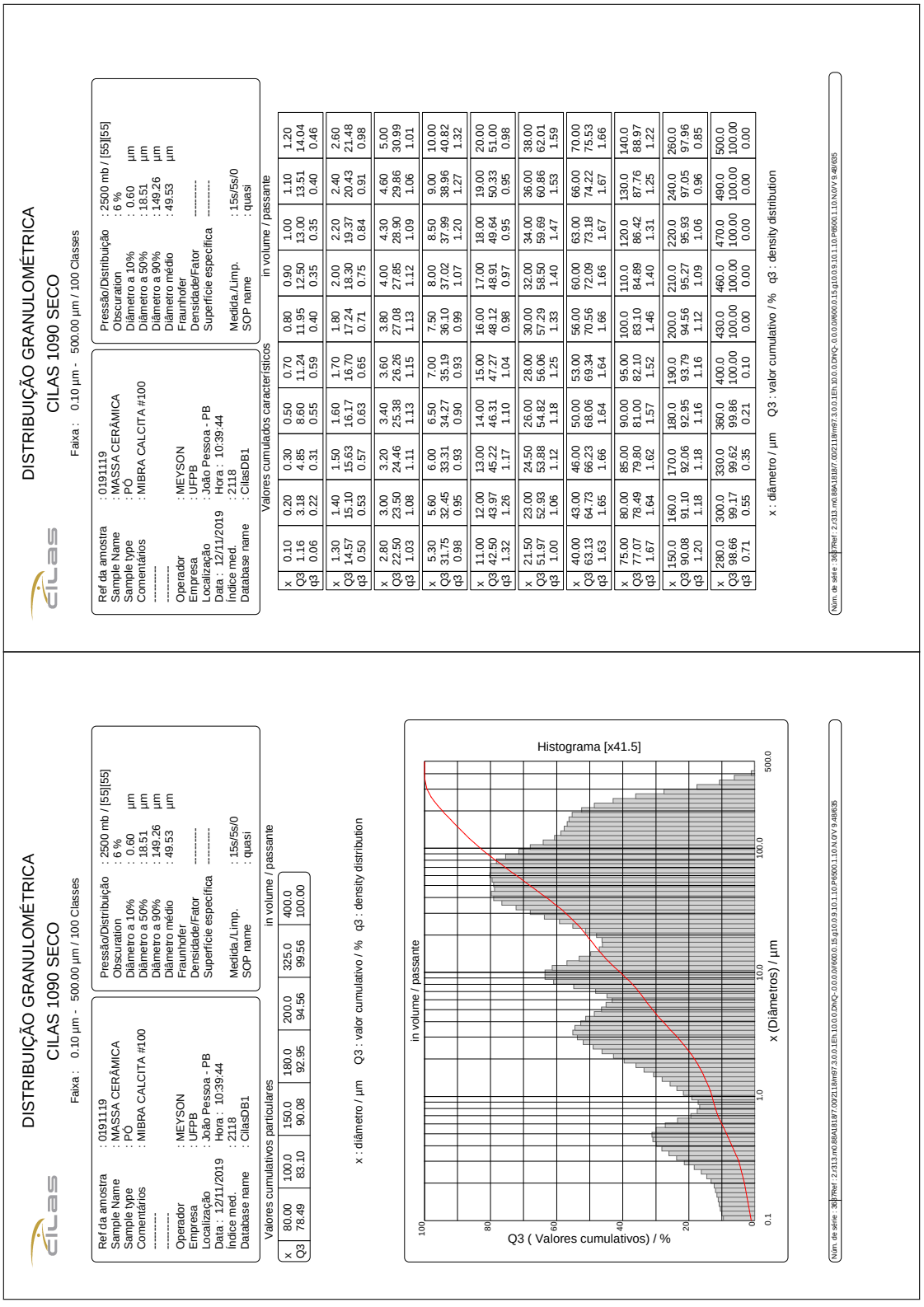
APÊNDICE A – GRANULOMETRIAS

A.1 Granulometria da Calcita Mineral

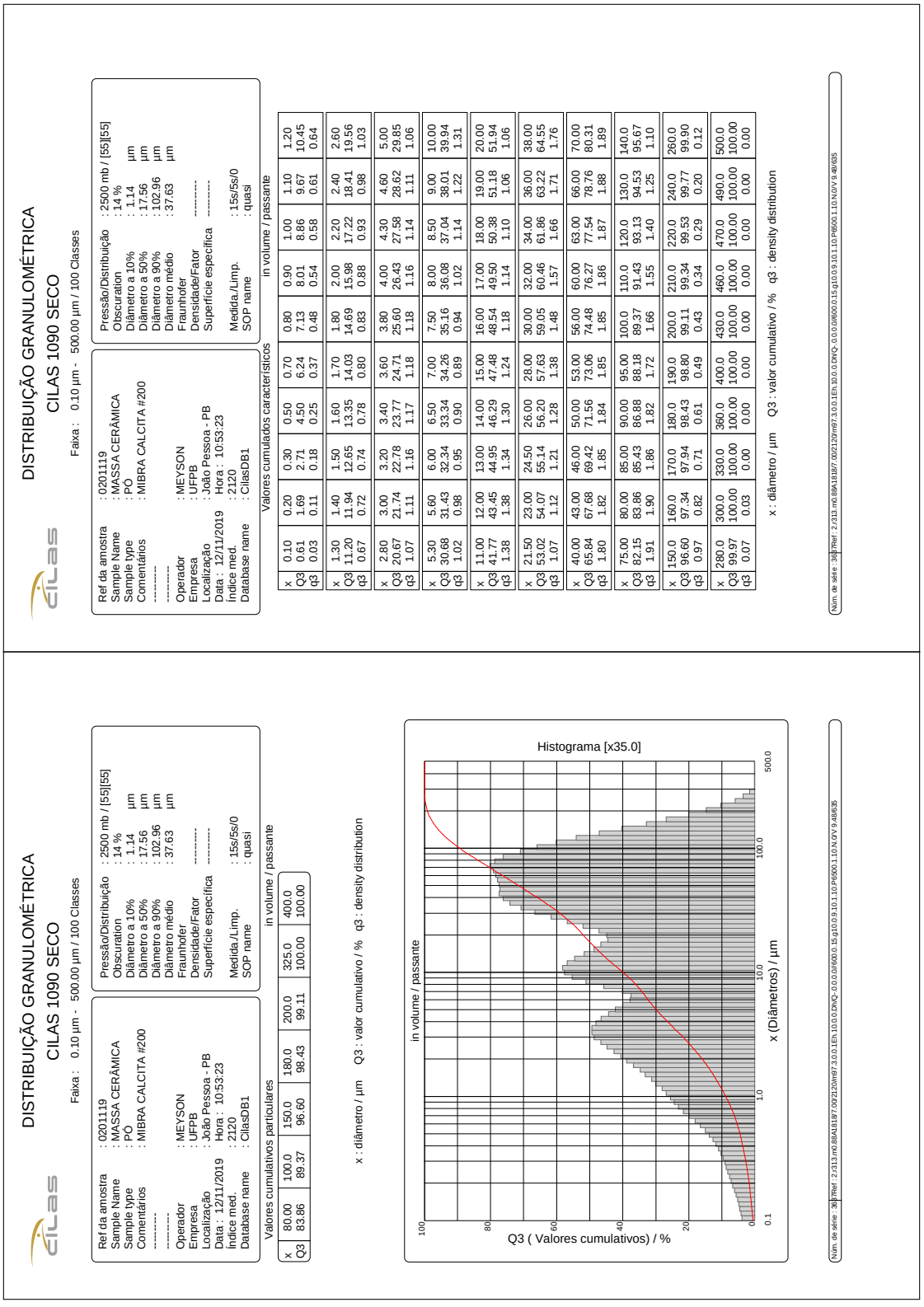
A.1.1 Calcita Mineral – Malha 030



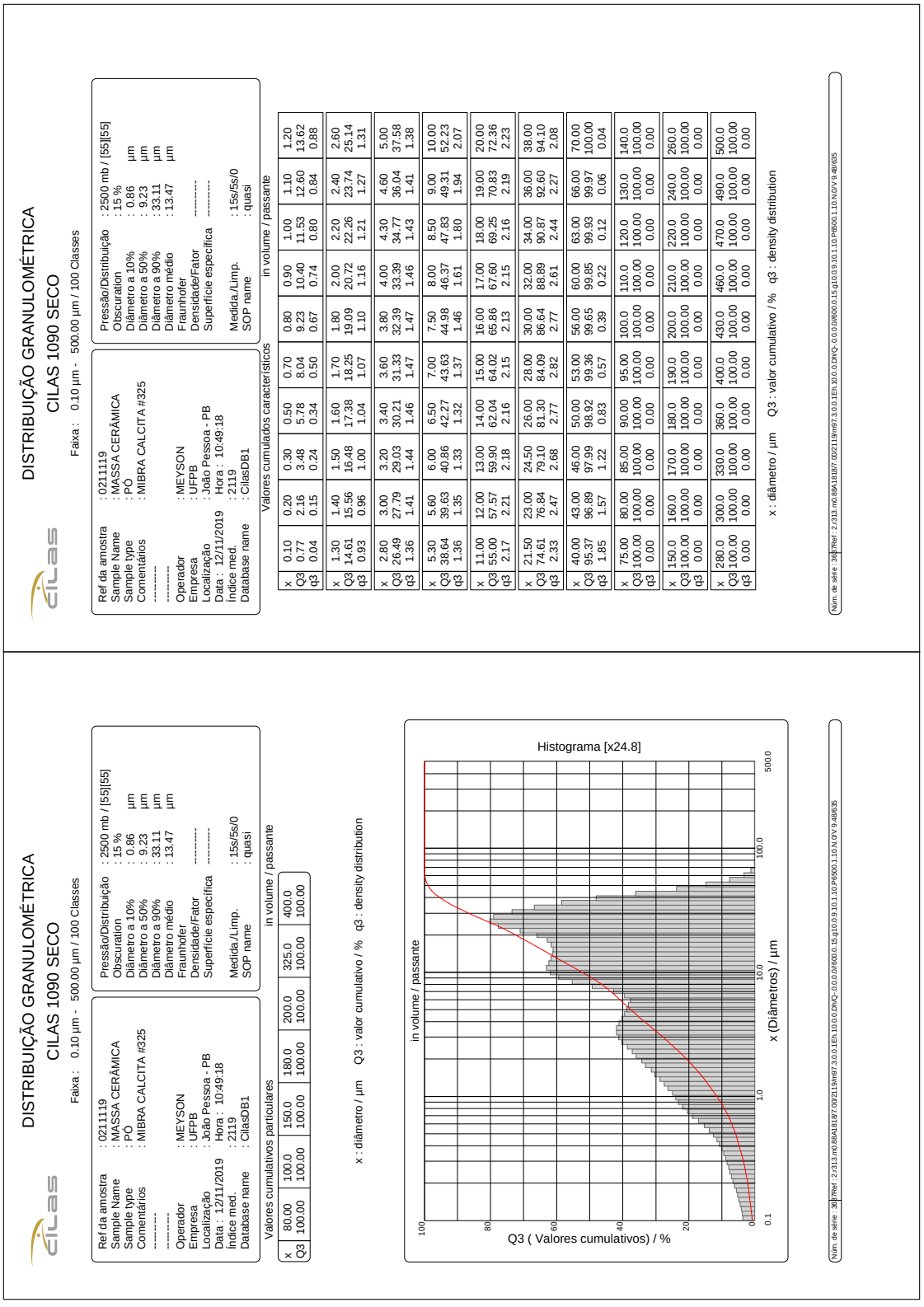
A.1.2 Calcita Mineral – Malha 100



A.1.3 Calcita Mineral – Malha 200

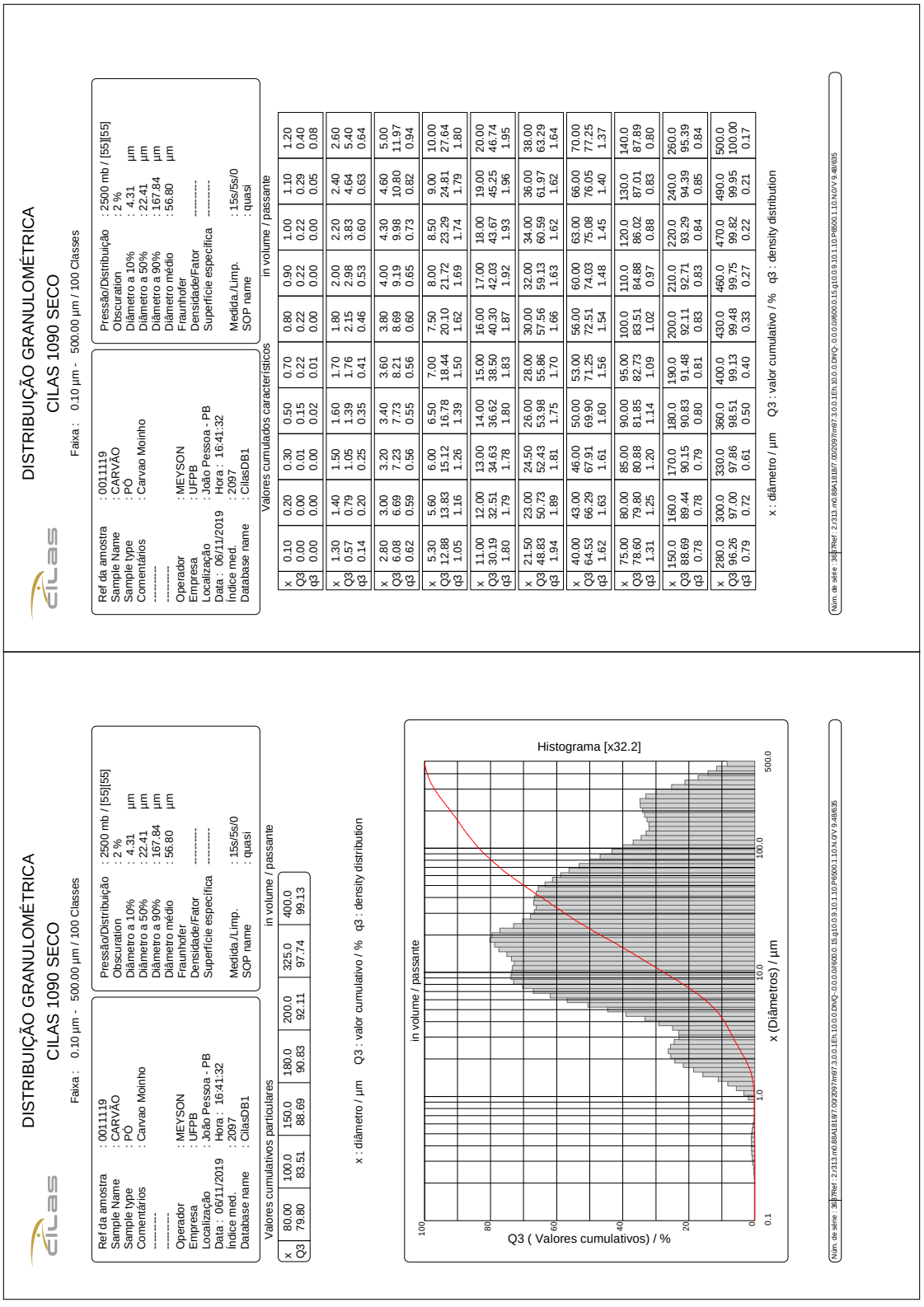


A.1.4 Calcita Mineral – Malha 325

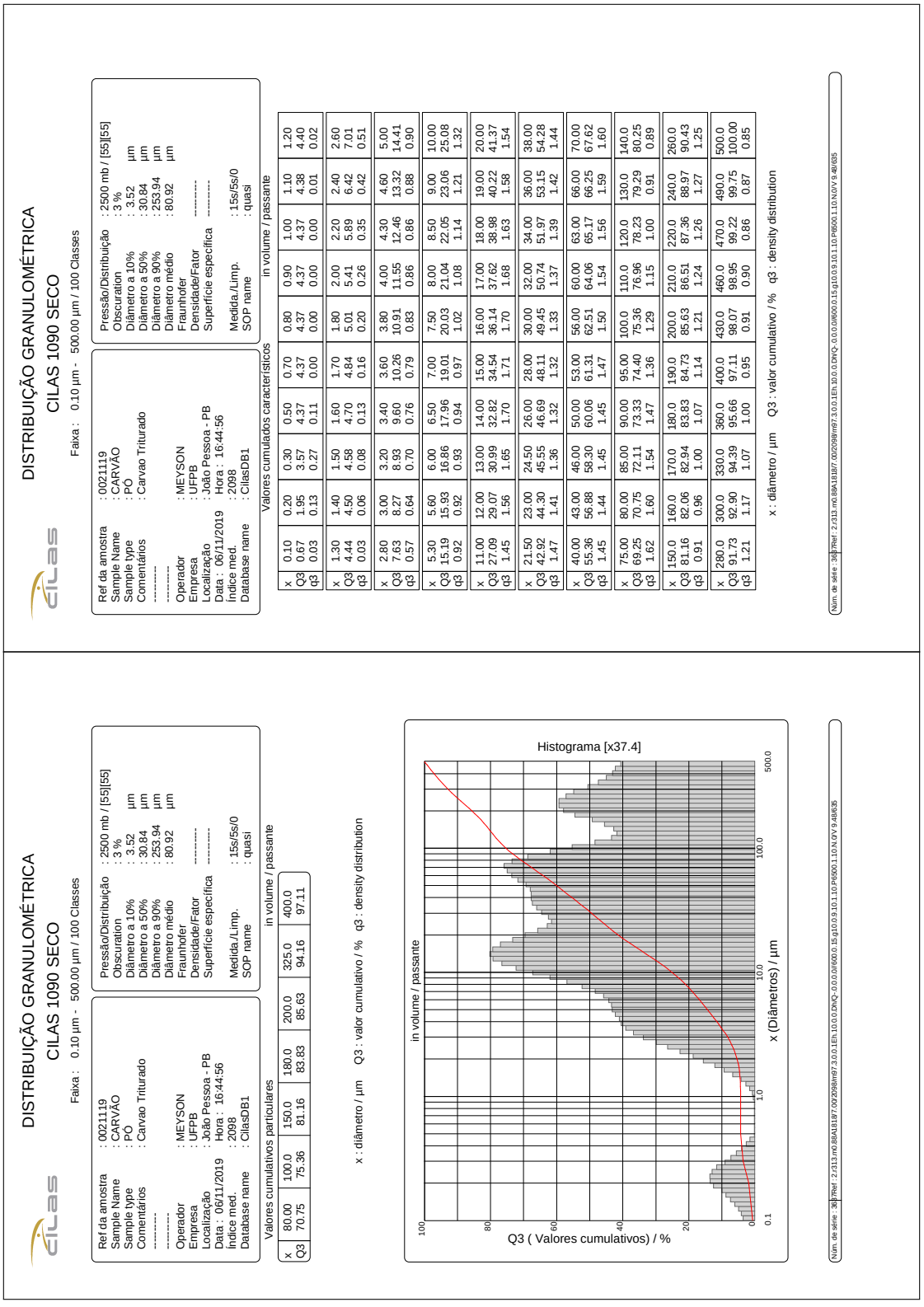


A.2 Granulometria do Carvão Vegetal

A.2.1 Carvão Vegetal – Moído



A.2.2 Carvão Vegetal – Triturado



A.2.3 Carvão Vegetal – Peneira Malha -35

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA
CILAS 1090 SECO

Faixa : 0.10 µm - 500.00 µm / 100 Classes

Ref da amostra	: 0241119
Sample Name	: CARVÃO
Sample type	: TRITURADO PENEIRADO
Comentários	: MALHA <#35

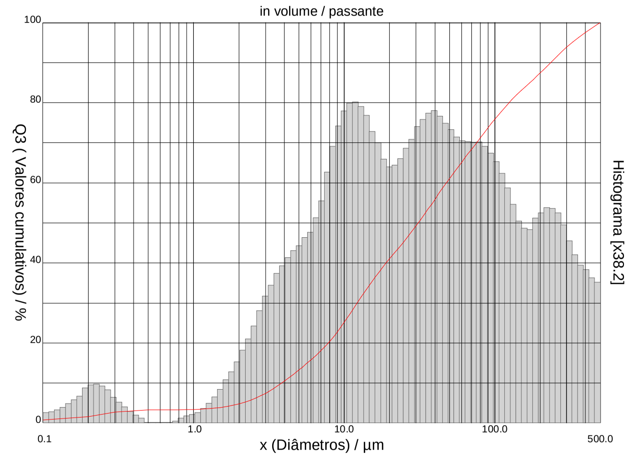
Operador	: MEYSON
Empresa	: UFPB
Localização	: João Pessoa - PB
Data : 18/11/2019	Hora : 10:20:54
Índice med.	: 2124
Database name	: CilasDB1

Pressão/Distribuição	: 2500 mb / [55][55]	
Obscuration	: 8 %	
Diâmetro a 10%	: 3.84	µm
Diâmetro a 50%	: 31.02	µm
Diâmetro a 90%	: 234.48	µm
Diâmetro médio	: 76.70	µm
Fraunhofer		
Densidade/Fator	----------	
Superfície específica	----------	
Medida./Limp.	: 15s/5s/0	
SOP name	: quasi	

Valores cumulativos particulares — in volume / passante

x	80.00	100.0	150.0	180.0	200.0	325.0	400.0
Q3	71.24	75.89	83.09	85.78	87.42	94.99	97.54

x : diâmetro / µm Q3 : valor cumulativo / % q3 : density distribution



Núm. de série : 3687Ref : 2.r313.m0.88A1818/7.00/2124/m97.3.0.0.1Eh.10.0.0.DhQ-.0.0.0.0//600.0.15.g10.0.9.10.1.10.P6500.1.10.N.0/V 9.48/635

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA
CILAS 1090 SECO

Faixa : 0.10 µm - 500.00 µm / 100 Classes

Ref da amostra	: 0241119
Sample Name	: CARVÃO
Sample type	: TRITURADO PENEIRADO
Comentários	: MALHA <#35

Operador	: MEYSON
Empresa	: UFPB
Localização	: João Pessoa - PB
Data : 18/11/2019	Hora : 10:20:54
Índice med.	: 2124
Database name	: CilasDB1

Pressão/Distribuição	: 2500 mb / [55][55]	
Obscuration	: 8 %	
Diâmetro a 10%	: 3.84	µm
Diâmetro a 50%	: 31.02	µm
Diâmetro a 90%	: 234.48	µm
Diâmetro médio	: 76.70	µm
Fraunhofer		
Densidade/Fator	----------	
Superfície específica	----------	
Medida./Limp.	: 15s/5s/0	
SOP name	: quasi	

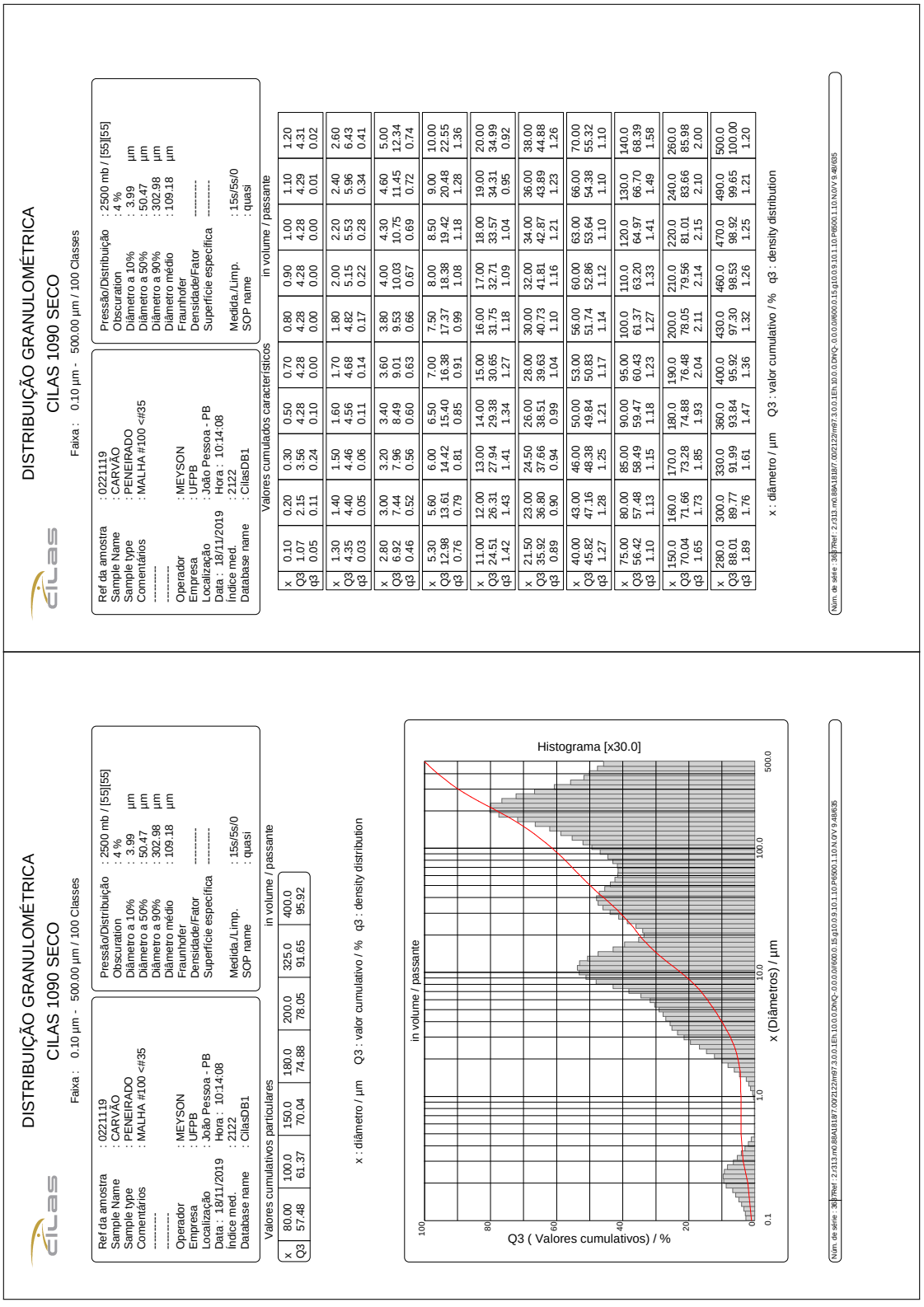
Valores cumulados característicos — in volume / passante

x	0.10	0.20	0.30	0.50	0.70	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20
Q3	0.82	1.66	2.78	3.34	3.34	3.34	3.37	3.42	3.48	3.55
q3	0.04	0.08	0.19	0.08	0.00	0.00	0.02	0.03	0.04	0.06
x	1.30	1.40	1.50	1.60	1.70	1.80	2.00	2.20	2.40	2.60
Q3	3.64	3.75	3.88	4.03	4.20	4.39	4.80	5.26	5.76	6.29
q3	0.08	0.10	0.13	0.16	0.19	0.23	0.27	0.33	0.39	0.45
x	2.80	3.00	3.20	3.40	3.60	3.80	4.00	4.30	4.60	5.00
Q3	6.85	7.44	8.05	8.66	9.27	9.88	10.48	11.35	12.20	13.29
q3	0.52	0.59	0.65	0.69	0.73	0.77	0.80	0.82	0.86	0.90
x	5.30	5.60	6.00	6.50	7.00	7.50	8.00	8.50	9.00	10.00
Q3	14.07	14.82	15.80	16.96	18.11	19.25	20.41	21.61	22.81	25.18
q3	0.92	0.93	0.97	0.99	1.06	1.13	1.23	1.36	1.44	1.54
x	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00	19.00	20.00
Q3	27.45	29.57	31.52	33.30	34.92	36.37	37.69	38.90	39.99	41.01
q3	1.63	1.67	1.67	1.65	1.61	1.54	1.49	1.45	1.38	1.36
x	21.50	23.00	24.50	26.00	28.00	30.00	32.00	34.00	36.00	38.00
Q3	42.41	43.73	44.99	46.20	47.76	49.25	50.70	52.08	53.41	54.68
q3	1.33	1.34	1.37	1.40	1.44	1.48	1.54	1.56	1.60	1.61
x	40.00	43.00	46.00	50.00	53.00	56.00	60.00	63.00	66.00	70.00
Q3	55.90	57.61	59.18	61.08	62.38	63.60	65.09	66.14	67.13	68.39
q3	1.63	1.62	1.60	1.56	1.53	1.52	1.48	1.48	1.46	1.47
x	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00	100.0	110.0	120.0	130.0	140.0
Q3	69.86	71.24	72.53	73.73	74.85	75.89	77.77	79.40	80.81	82.03
q3	1.46	1.47	1.46	1.44	1.42	1.39	1.35	1.28	1.21	1.13
x	150.0	160.0	170.0	180.0	190.0	200.0	210.0	220.0	240.0	260.0
Q3	83.09	84.05	84.94	85.78	86.62	87.42	88.20	88.96	90.38	91.68
q3	1.05	1.02	1.01	1.01	1.07	1.07	1.10	1.12	1.12	1.11
x	280.0	300.0	330.0	360.0	400.0	430.0	460.0	470.0	490.0	500.0
Q3	92.85	93.88	95.19	96.29	97.54	98.37	99.11	99.35	99.79	100.00
q3	1.08	1.02	0.94	0.87	0.81	0.79	0.75	0.77	0.72	0.71

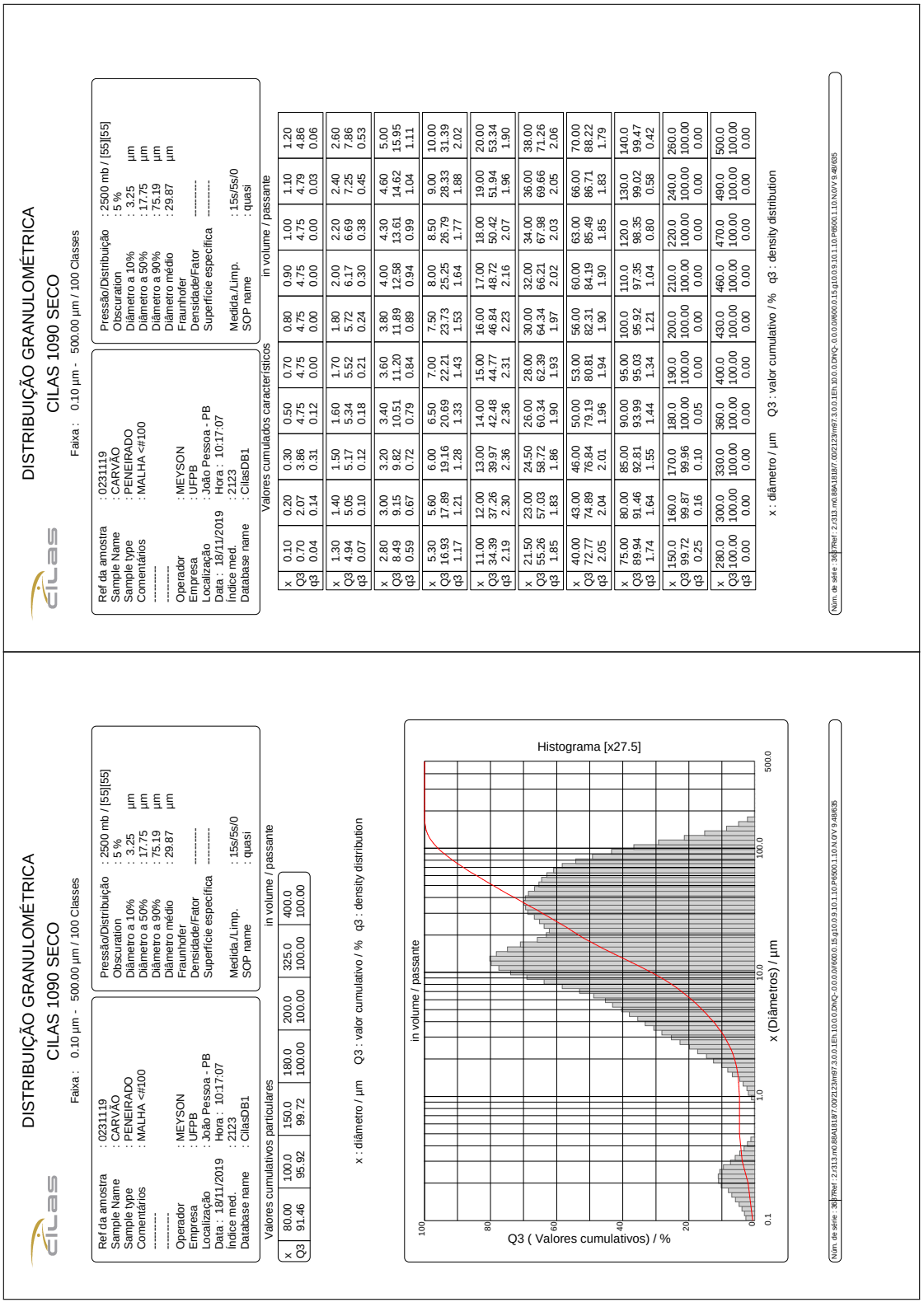
x : diâmetro / µm Q3 : valor cumulativo / % q3 : density distribution

Núm. de série : 3687Ref : 2.r313.m0.88A1818/7.00/2124/m97.3.0.0.1Eh.10.0.0.DhQ-.0.0.0.0//600.0.15.g10.0.9.10.1.10.P6500.1.10.N.0/V 9.48/635

A.2.4 Carvão Vegetal – Peneira Malha -35+100



A.2.5 Carvão Vegetal – Peneira Malha -100



APÊNDICE B – DADOS DOS TESTES DE MICRODUREZA VICKERS

A Tabela 17 apresenta os valores dos 400 testes de microdurezas Vickers, bem como as médias, com as seguintes características:

- 10 Peças: O, A, B, C, D, E, F, G, H e I;
- 4 Lados das peças: L_1, L_2, L_3 e L_4
- 10 Profundidades (mm): 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,8, 2,4, 3,4 e 4,4.

Tabela 17 – Dados dos ensaios de Microdureza Vickers ($HV_{0,5}$), medidas nas 4 direções perpendiculares aos lados de cada peça, nas profundidades (mm) indicadas.

Peça	**Lado**	**Microdureza Vickers ($HV_{0,5}$)**									
		0,2	**0,4**	**0,6**	**0,8**	**1,0**	**1,2**	**1,8**	**2,4**	**3,4**	**4,4**
O	L_1	235	171	173	162	161	161	161	153	154	150
	L_2	207	158	152	137	145	146	154	148	156	153
	L_3	252	241	230	171	192	161	164	149	146	149
	L_4	202	161	174	156	157	154	158	149	152	144
	Média	**224,0**	**182,8**	**182,3**	**156,5**	**163,8**	**155,5**	**159,3**	**149,8**	**152,0**	**149,0**
A	L_1	283	166	133	125	121	123	120	124	122	123
	L_2	287	198	137	123	122	121	122	126	123	121
	L_3	262	216	154	130	136	123	125	121	121	124
	L_4	311	202	183	168	171	148	136	133	133	130
	Média	**285,8**	**195,5**	**151,8**	**136,5**	**137,5**	**128,8**	**125,8**	**126,0**	**124,8**	**124,5**
B	L_1	174	142	126	128	121	125	126	125	145	117
	L_2	252	163	133	132	134	126	123	125	122	129
	L_3	227	174	136	125	125	119	127	120	124	123
	L_4	280	211	139	127	121	121	129	123	123	119
	Média	**233,3**	**172,5**	**133,5**	**128,0**	**125,3**	**122,8**	**126,3**	**123,3**	**128,5**	**122,0**
C	L_1	186	164	143	139	132	137	127	127	124	129
	L_2	252	138	119	131	125	120	121	127	124	123
	L_3	245	191	181	178	172	143	129	128	124	119
	L_4	245	166	138	134	123	123	130	122	131	131
	Média	**232,0**	**164,8**	**145,3**	**145,5**	**138,0**	**130,8**	**126,8**	**126,0**	**125,8**	**125,5**
D	L_1	310	235	183	166	148	141	131	134	140	147
	L_2	291	198	170	145	131	129	126	124	139	157
	L_3	299	222	168	136	140	125	157	152	128	147
	L_4	289	222	188	153	143	130	139	143	154	131
	Média	**297,3**	**219,3**	**177,3**	**150,0**	**140,5**	**131,3**	**138,3**	**138,3**	**140,3**	**145,5**
E	L_1	337	238	166	162	148	144	139	147	145	134
	L_2	239	202	159	144	125	127	132	135	136	127
	L_3	241	199	183	152	135	133	136	132	135	135
	L_4	243	217	178	125	141	135	123	120	136	136
	Média	**265,0**	**214,0**	**171,5**	**145,8**	**137,3**	**134,8**	**132,5**	**133,5**	**138,0**	**133,0**

Tabela 17 – Continua na próxima página

Tabela 17 – Continuação da página anterior

Peça	**Lado**	**Microdureza Vickers ($HV_{0,5}$)**									
		0,2	**0,4**	**0,6**	**0,8**	**1,0**	**1,2**	**1,8**	**2,4**	**3,4**	**4,4**
F	L_1	289	187	166	151	146	138	134	127	129	134
	L_2	234	176	144	132	131	127	124	123	135	122
	L_3	314	182	138	129	128	126	128	121	132	127
	L_4	268	214	180	169	161	161	137	150	142	124
	Média	**276,3**	**189,8**	**157,0**	**145,3**	**141,5**	**138,0**	**130,8**	**130,3**	**134,5**	**126,8**
G	L_1	307	218	188	139	131	126	128	130	140	137
	L_2	288	238	190	149	140	135	132	135	131	138
	L_3	288	232	189	151	134	133	130	138	151	139
	L_4	336	211	184	145	141	129	131	123	146	143
	Média	**304,8**	**224,8**	**187,8**	**146,0**	**136,5**	**130,8**	**130,3**	**131,5**	**142,0**	**139,3**
H	L_1	373	275	215	200	184	174	156	151	157	141
	L_2	319	213	180	150	141	137	138	141	136	144
	L_3	290	222	183	162	142	138	134	142	148	149
	L_4	251	232	202	165	153	145	139	146	154	142
	Média	**308,3**	**235,5**	**195,0**	**169,3**	**155,0**	**148,5**	**141,8**	**145,0**	**148,8**	**144,0**
I	L_1	274	175	149	134	125	128	134	145	138	136
	L_2	322	232	165	156	145	144	137	139	148	138
	L_3	281	219	165	162	135	137	136	135	145	143
	L_4	281	209	192	181	159	155	146	145	141	139
	Média	**289,5**	**208,8**	**167,8**	**158,3**	**141,0**	**141,0**	**138,3**	**141,0**	**143,0**	**139,0**

Fonte – Próprio autor.

APÊNDICE C – DADOS EXPERIMENTAIS E MODELADOS

Os dados experimentais, utilizados nesse trabalho, serviram de base para a determinação dos dados modelados. As características desses dados encontram-se descritas a seguir, enquanto que, a mensuração dos seus registros encontra-se disponível na Tabela 18.

- Dados Experimentais:
  - Profundidade x (m) em relação à superfície da borda das peças;
  - Tempo t (s) do processo termoquímico da cementação em caixa;
  - Proporção de carvão vegetal v ($\%\,CV$) usado no meio carbonizante;
  - Microdureza Vickers $\mathcal{D}$ ($HV0{,}5$) mensurada nas profundidades utilizadas.
- Dados Modelados:
  - Concentração de carbono $C(x,t)$ ($\%\,\mathrm{C}$), determinado a partir dos dados profundidade e tempo;
  - Proporção dos gases $G(v)$ (%), determinado a partir dos dados da proporção de carvão vegetal;
  - Microdureza Vickers $\mathcal{D}(x,t,v)$, determinado a partir dos dados profundidade, tempo e proporção de carvão vegetal.

Tabela 18 – Registros dos dados experimentais e modelados segundo as amostras das peças analisadas.

Peça	**Dados Experimentais**				**Dados Modelados**		
	Profundidade x (m)	Tempo t (s)	Proporção v ($\%\,CV$)	Dureza (HV)	Concentração $C(x,t)$ (%)	Proporção dos gases $G(v)$ (%)	Dureza $\mathcal{D}_V(x,t,v)$
A	0,0002	3600	0,3	285,75	0,67735	0,5797	260,60
	0,0004	3600	0,3	195,50	0,35527	0,5797	175,53
	0,0006	3600	0,3	151,75	0,23303	0,5797	143,24
	0,0008	3600	0,3	136,50	0,20448	0,5797	135,70
	1,0000	3600	0,3	137,50	0,20038	0,5797	134,62
	0,0012	3600	0,3	128,75	0,20002	0,5797	134,52
	0,0018	3600	0,3	125,75	0,20000	0,5797	134,52
	0,0024	3600	0,3	126,00	0,20000	0,5797	134,52
	0,0034	3600	0,3	124,75	0,20000	0,5797	134,52
	0,0044	3600	0,3	124,50	0,20000	0,5797	134,52

Tabela 18 – Continua na próxima página.

Tabela 18 – Continuação da página anterior.

Peça	**Dados Experimentais**				**Dados Modelados**		
	Profundidade x (m)	Tempo t (s)	Proporção v (%CV)	Dureza $\mathcal{D}$ (HV)	Concentração $C(x,t)$ (%)	Proporção dos gases $G(v)$ (%)	Dureza $\mathcal{D}_V(x,t,v)$
B	0,0002	3600	0,5	233,25	0,67735	0,6884	244,63
	0,0004	3600	0,5	172,50	0,35527	0,6884	168,43
	0,0006	3600	0,5	133,50	0,23303	0,6884	139,51
	0,0008	3600	0,5	128,00	0,20448	0,6884	132,76
	1,0000	3600	0,5	125,25	0,20038	0,6884	131,79
	0,0012	3600	0,5	122,75	0,20002	0,6884	131,70
	0,0018	3600	0,5	126,25	0,20000	0,6884	131,70
	0,0024	3600	0,5	123,25	0,20000	0,6884	131,70
	0,0034	3600	0,5	128,50	0,20000	0,6884	131,70
	0,0044	3600	0,5	122,00	0,20000	0,6884	131,70
C	0,0002	3600	0,7	232,00	0,67735	0,7971	228,66
	0,0004	3600	0,7	164,75	0,35527	0,7971	161,34
	0,0006	3600	0,7	145,25	0,23303	0,7971	135,78
	0,0008	3600	0,7	145,50	0,20448	0,7971	129,82
	1,0000	3600	0,7	138,00	0,20038	0,7971	128,96
	0,0012	3600	0,7	130,75	0,20002	0,7971	128,88
	0,0018	3600	0,7	126,75	0,20000	0,7971	128,88
	0,0024	3600	0,7	126,00	0,20000	0,7971	128,88
	0,0034	3600	0,7	125,75	0,20000	0,7971	128,88
	0,0044	3600	0,7	125,50	0,20000	0,7971	128,88
D	0,0002	7200	0,3	297,25	0,81535	0,5797	296,94
	0,0004	7200	0,3	219,25	0,51494	0,5797	217,58
	0,0006	7200	0,3	177,25	0,33172	0,5797	169,19
	0,0008	7200	0,3	150,00	0,24445	0,5797	146,14
	1,0000	7200	0,3	140,50	0,21200	0,5797	137,56
	0,0012	7200	0,3	131,25	0,20257	0,5797	135,07
	0,0018	7200	0,3	138,25	0,20001	0,5797	134,40
	0,0024	7200	0,3	138,25	0,20000	0,5797	134,39
	0,0034	7200	0,3	140,25	0,20000	0,5797	134,39
	0,0044	7200	0,3	145,50	0,20000	0,5797	134,39
E	0,0002	7200	0,5	265,00	0,81535	0,6884	279,85
	0,0004	7200	0,5	214,00	0,51494	0,6884	208,78
	0,0006	7200	0,5	171,50	0,33172	0,6884	165,43
	0,0008	7200	0,5	145,75	0,24445	0,6884	144,79
	1,0000	7200	0,5	137,25	0,21200	0,6884	137,11
	0,0012	7200	0,5	134,75	0,20257	0,6884	134,88
	0,0018	7200	0,5	132,50	0,20001	0,6884	134,27
	0,0024	7200	0,5	133,50	0,20000	0,6884	134,27
	0,0034	7200	0,5	138,00	0,20000	0,6884	134,27
	0,0044	7200	0,5	133,00	0,20000	0,6884	134,27
F	0,0002	7200	0,7	276,25	0,81535	0,7971	262,77
	0,0004	7200	0,7	189,75	0,51494	0,7971	199,98
	0,0006	7200	0,7	157,00	0,33172	0,7971	161,68
	0,0008	7200	0,7	145,25	0,24445	0,7971	143,44
	1,0000	7200	0,7	141,50	0,21200	0,7971	136,66
	0,0012	7200	0,7	138,00	0,20257	0,7971	134,69
	0,0018	7200	0,7	130,75	0,20001	0,7971	134,15
	0,0024	7200	0,7	130,25	0,20000	0,7971	134,15
	0,0034	7200	0,7	134,50	0,20000	0,7971	134,15
	0,0044	7200	0,7	126,75	0,20000	0,7971	134,15

Tabela 18 – Continua na próxima página.

Tabela 18 – Continuação da página anterior.

Peça	**Dados Experimentais**				**Dados Modelados**		
	Profundidade x (m)	Tempo t (s)	Proporção v (%CV)	Dureza $\mathcal{D}$ (HV)	Concentração $C(x,t)$ (%)	Proporção dos gases $G(v)$ (%)	Dureza $\mathcal{D}_V(x,t,v)$
G	0,0002	10800	0,3	304,75	0,88162	0,5797	314,32
	0,0004	10800	0,3	224,75	0,61193	0,5797	243,08
	0,0006	10800	0,3	187,75	0,41842	0,5797	191,97
	0,0008	10800	0,3	146,00	0,30080	0,5797	160,90
	1,0000	10800	0,3	136,50	0,24024	0,5797	144,90
	0,0012	10800	0,3	130,75	0,21384	0,5797	137,93
	0,0018	10800	0,3	130,25	0,20022	0,5797	134,33
	0,0024	10800	0,3	131,50	0,20000	0,5797	134,27
	0,0034	10800	0,3	142,00	0,20000	0,5797	134,27
	0,0044	10800	0,3	139,25	0,20000	0,5797	134,27
H	0,0002	10800	0,5	308,25	0,88162	0,6884	298,11
	0,0004	10800	0,5	235,50	0,61193	0,6884	234,30
	0,0006	10800	0,5	195,00	0,41842	0,6884	188,52
	0,0008	10800	0,5	169,25	0,30080	0,6884	160,69
	1,0000	10800	0,5	155,00	0,24024	0,6884	146,37
	0,0012	10800	0,5	148,50	0,21384	0,6884	140,12
	0,0018	10800	0,5	141,75	0,20022	0,6884	136,90
	0,0024	10800	0,5	145,00	0,20000	0,6884	136,85
	0,0034	10800	0,5	148,75	0,20000	0,6884	136,84
	0,0044	10800	0,5	144,00	0,20000	0,6884	136,84
I	0,0002	10800	0,7	289,50	0,88162	0,7971	281,89
	0,0004	10800	0,7	208,75	0,61193	0,7971	225,52
	0,0006	10800	0,7	167,75	0,41842	0,7971	185,07
	0,0008	10800	0,7	158,25	0,30080	0,7971	160,49
	1,0000	10800	0,7	141,00	0,24024	0,7971	147,83
	0,0012	10800	0,7	141,00	0,21384	0,7971	142,31
	0,0018	10800	0,7	138,25	0,20022	0,7971	139,46
	0,0024	10800	0,7	141,00	0,20000	0,7971	139,42
	0,0034	10800	0,7	143,00	0,20000	0,7971	139,42
	0,0044	10800	0,7	139,00	0,20000	0,7971	139,42

Fonte – Próprio autor

Anexos

Braskem

BOLETIM TÉCNICO
Nº 06 PVC
Revisão 1 – jul/02

TABELA DE PENEIRAS PADRÃO

ASTM E-18.58T				W.S. Tyler Standard				BS 410 (1943)				JIS 8801 (1956)				DIN 4188 (1957)		
a (mm)	d (mm)	m (mesh)	a (%)	a (mm)	d (mm)	m (mesh)	a (%)	a (mm)	d (mm)	m (mesh)	a (%)	a (mm)	d (mm)	m (mesh)	a (%)	a (mm)	d (mm)	a (%)
5660	1.680	3.5	59.4	5613	2.651	3.5	59.7					5660	1.600	3.5	60.8	25.	5.	69.4
4760	1.540	4	67.0	4699	1.651	4	54.8					4760	1.290	4.2	61.8	20.	5.	
4000	1.370	5	56.5	3962	1.118	5	60.8					4000	1.080	5	61.8	18.	4.5	64
3360	1.230	6	53.6	3327	0.914	6	61.5	3353	1730	5	44	3360	0.870	6	63.5	16.	4.	
2830	1.100	7	51.8	2794	0.831	7	59.4	2812	1420	6	44	2830	0.800	7	60.8	12.5	4.	57.6
2380	1.000	8	49.5	2362	0.813	8	55.4	2411	1220	7	44	2380	0.800	8	56.0	10.	4.	
2000	0.900	10	47.5	1981	0.838	9	49.4	2057	1118	8	42	2000	0.760	9.2	52.5	8.	3015	
1680	0.810	12	45.5	1651	0.889	10	42.2	1676	863	10	44	1680	0.740	10.5	48.2	6.3	2.15	
1410	0.725	14	43.8	1397	0.711	12	44.0	1405	712	12	44	1410	0.710	12	44.2	5.	2.	51
1190	0.650	16	41.8	1168	0.635	14	42.0	1204	610	14	44	1190	0.620	14	43.3	4.	1.6	
1000	0.580	18	40.1	991	0.597	16	38.9	1003	583	16	40	1000	0.590	16	39.5	3.15	1.25	
840	0.510	20	38.6	833	0.437	20	43.0	853	558	18	36	840	0.430	20	43.8	2.5	1.	
710	0.450	25	37.4	701	0.358	24	43.8	699	457	22	36	710	0.350	24	44.9	2.	1.	44.7
590	0.390	30	36.2	589	0.318	28	42.2	599	416	25	35	590	0.320	28	42.0	1.6	1.	
500	0.340	35	35.4	495	0.300	32	38.8	500	345	30	35	500	0.290	32	40.2	1.25	0.8	
420	0.290	40	35.0	417	0.310	35	32.9	422	284	36	36	420	0.290	36	35.0	1.	0.63	
350	0.247	45	34.4	351	0.254	42	33.7	353	224	44	38	350	0.260	42	32.9	0.8	0.5	
297	0.215	50	33.6	295	0.234	48	31.1	295	193	52	37	297	0.232	48	31.5	0.65	0.4	
250	0.180	60	33.8	246	0.178	60	33.7	251	173	60	35	250	0.212	55	29.3	0.5	0.315	
210	0.152	70	33.7	208	0.183	65	28.3	211	142	72	35	210	0.181	65	28.8	0.4	0.25	
177	0.131	80	33.0	175	0.142	80	30.5	178	122	85	35	177	0.141	80	31.0	0.315	0.2	
149	0.110	100	33.1	147	0.107	100	33.5	152	101	100	36	149	0.105	100	34.4	0.250	0.16	
125	0.091	120	33.5	124	0.097	115	31.5	124	86	120	35	125	0.087	120	34.8	0.200	0.125	
105	0.076	140	33.7	104	0.066	150	37.4	104	66	150	37	105	0.070	145	36.0	0.160	0.1	37.9
88	0.064	170	33.5	89	0.061	170	35.2	89	61	170	35	88	0.061	170	34.9	0.125	0.08	
74	0.053	200	33.8	74	0.053	200	33.9	76	51	200	36	74	0.053	200	34.0	0.100	0.063	
63	0.044	230	34.2	61	0.041	250	35.8	66	41	240	38	62	0.040	250	36.9	0.090	0.056	
53	0.037	270	34.6	53	0.041	270	31.8	53	31	300	41	53	0.038	280	33.9	0.080	0.050	
44	0.030	325	35.4	43	0.036	325	29.6					44	0.034	325	31.9	0.071	0.045	
37	0.025	400	35.6	38	0.025	400	36.4									0.063	0.04	
																0.056	0.036	
																0.050	0.032	
																0.045	0.028	
																0.040	0.025	

Legenda: a = Abertura; d = Diâmetro do fio; m = Número de malhas por polegada linear; α = Área livre