

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS – PIPE  
ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS - SETOR DE  
TECNOLOGIA**

**SÉRGIO ZAGONEL**

**ESTUDO DO DESGASTE ABRASIVO DE AÇO CARBONITRETADO EM  
DIFERENTES RELAÇÕES AMÔNIA/PROPANO**

**CURITIBA  
2011**

**SÉRGIO ZAGONEL**

**ESTUDO DO DESGASTE ABRASIVO DE AÇO CARBONITRETADO EM  
DIFERENTES RELAÇÕES AMÔNIA/PROPANO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto

**CURITIBA  
2011**

- 
- Z18 Zagonel, Sérgio  
Estudo do desgaste abrasivo de aço carbonitretado em diferentes relações amônia/propano / Sérgio Zagonel. – Curitiba, 2011.  
86f. : il., tab.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE. 2011.  
Orientador: Silvio Francisco Brunatto  
Bibliografia: p. 61-66.
1. Aço – Metalurgia. 2. Aço-carbono. 3. Desgaste mecânico.  
I. Brunatto, Silvio Francisco. II. Universidade Federal do Paraná.  
IV. Título.

CDD: 669.142

---





UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE  
 Setor de Tecnologia

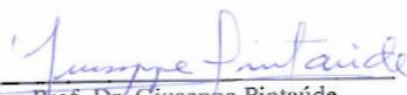
### RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e nove dias do mês de novembro de 2011, na Sala de Defesas do PG-MEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima oitava defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Silvio Francisco Brunatto, (UFPR), Rodrigo Perito Cardoso (UFPR), Giuseppe Pintaúde (UTFPR). Às 10:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **SERGIO ZAGONEL** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**ESTUDO DO DESGASTE ABRASIVO DE AÇO CARBONITRETADO EM DIFERENTES RELAÇÕES AMÔNIA/PROPANO**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 29 de novembro de 2011.

  
 Prof. Dr. Silvio Francisco Brunatto  
 Orientador

  
 Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso  
 Examinador

  
 Prof. Dr. Giuseppe Pintaúde  
 Examinador

Dedico este trabalho à minha esposa, Norma Itsuko Tonegawa Zagonel, às minhas filhas Yasmin Zagonel e Amanda Zagonel e aos meus pais Mário Zagonel (in memoriam) e Sônia Maria Zagonel.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que nos inspira todos os dias e ao meu pai (*in memoriam*) que me ensinou a ser persistente e seguir em frente.

A minha esposa Norma, minhas filhas Yasmin e Amanda e a minha mãe Sônia, pela paciência e amparo nos momentos difíceis desta caminhada.

Ao Professor Dr. Silvio Francisco Brunatto pela dedicação e orientação durante todas as fases de execução deste trabalho e confiança em mim depositada.

A equipe de Coordenadores, Professores e Funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Aos amigos Rogério Pitella, Humberto Hogata, Leonice Raquel Cesaro, Sílvio Almeida, Valdair Pimentel, Rodrigo Scarpin, Jairo Muller Wolff, Sergio Medeiros, Alba Turin, Marco Antônio Valente, Leonardo Todorowicz e Herson Carlos Fuchs, pelo apoio e incentivo.

Aos meus irmãos Paulo Zagonel e Edson Zagonel, tio João Carlos de Andrade e aos meus primos Carlos Frederico de Andrade e Alexandre Francisco de Andrade, pela ajuda e incentivos.

Aos meus colegas da Robert Bosch LTDA que me auxiliaram a alcançar esse objetivo.

À empresa Robert Bosch LTDA – Fábrica de Curitiba, pelos recursos fornecidos.

A todas as pessoas, que de uma forma ou de outra, contribuíram para realização deste trabalho.

## RESUMO

O interesse no desenvolvimento de pesquisas empregando técnicas, já conhecidas e aplicadas de tratamento superficial via meio gasoso, volta a ter grande incremento no início deste novo milênio em função da necessidade mundial de se diminuir a emissão de gases do efeito estufa. Este fato representa um grande desafio para a atual indústria de tratamentos térmicos, dentro do setor metal-mecânico, justificando o aprofundamento do estudo da utilização de diferentes tipos de gases e frações volumétricas nas composições das atmosferas de tratamento, bem como seus efeitos nas propriedades dos materiais tratados. O presente trabalho tem como objetivo estudar e discutir os efeitos da modificação da quantidade de propano, para condições de volumes de 0%, 6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $C_3H_8$ , presente na mistura gasosa usada para carbonitreção, no comportamento do aço baixo-carbono carbonitretado em forno industrial. Neste trabalho, ênfase especial é dada à determinação das características das superfícies tratadas identificadas pelo ensaio de Caloteste, no caso da determinação do volume de material removido e coeficientes de desgaste do aço carbono carbonitretado, procurando-se correlacionar estes resultados com a dureza superficial, perfis de microdureza, microestrutura e as fases obtidas nas superfícies tratadas. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de Metalografia, Microscopia Ótica, Difractometria de Raios-X (DRX) e Espectrofotometria de Emissão Ótica. A técnica de Caloteste (microabrasão) empregada para a determinação das características das superfícies tratadas neste trabalho foi adaptada da Norma Britânica EN 1071-2 (2002), originalmente utilizada para a determinação da espessura de filmes depositados sobre a superfície de materiais. Os resultados obtidos para as condições experimentais usadas nos ensaios realizados, indicam que as alterações propostas, da relação amônia/propano da atmosfera gasosa usada para o processo de tratamento térmico, exercem pequena influência nos resultados dos ensaios de desgastes abrasivos do aço carbonitretado, mesmo quando a quantidade volumétrica de gás propano aumenta de 6% a 70% na atmosfera do material tratado.

Palavras-Chave: Carbonitreção gasosa. Caloteste. Coeficiente de desgaste. Aço ao carbono.

## ABSTRACT

The interest in developing research using techniques already known and applied for surface treatment via gaseous atmospheres, has greatly increased in the beginning of this new millennium due to the need to reduce the global emission of greenhouse gases. This represents a major challenge to current industry heat treatments within the metal-mechanic sector, justifying further studies of the use of different types of gases and volume fractions in the composition of the atmospheres of treatment as well as their effects on the material properties. The present work aims to study and discuss the effects of the modification in the amount of propane volumes to conditions of 0%, 6%, 11%, 25%, 41%, 56% and 70% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, present in the gas mixture used in carbonitriding of a low-carbon steel in an industrial furnace. In this work, special emphasis is given to the determination of the Calotest characteristics of treated surfaces, aiming to determine the volume of removed material and wear coefficient of carbonitrided carbon steel and, to correlate these results with the surface hardness, microhardness profiles, microstructure and the phases obtained in the treated surfaces. The techniques of metallography, optical microscopy, X-ray Diffraction (XRD) and Optical Emission Spectrometry were used for these purposes. The technique of Calotest (microabrasion) used for determining the characteristics of surfaces treated in this study was adapted from British Standard EN 1071-2 (2002), which is originally used to determine the thickness of films deposited on the surface of materials. The results obtained for the experimental conditions studied in the present work indicate that the proposed changes of the relationship of ammonia / propane have slight influence on the results of abrasive wear tests, even when the amount of volume of propane increases from 6% to 70% in the atmosphere of the treated material.

Key-words: Gas carbonitriding, Calotest, wear coefficient, Carbon steel.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – DIAGRAMA TTT PARA O AÇO SAE 1021 (INTERNATIONAL NICKEL INC, 1984).....	5
FIGURA 2 – FORNO PARA CARBONITRETAÇÃO GASOSA TIPO “BATCH” (AICHELIN DO BRASIL, 2011) .....	7
FIGURA 3 – EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO NA PROFUNDIDADE DA CAMADA NITRETADA (ASM HANDBOOK, 1991) .....	8
FIGURA 4 – DIAGRAMA DE UM GERADOR DE GÁS ENDOTÉRMICO (ASM HANDBOOK, 1991).....	10
FIGURA 5 – EFEITO DO PONTO DE ORVALHO DO GÁS DE TRATAMENTO (ASM HANDBOOK, 1991).....	15
FIGURA 6 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES FERRO-CEMENTITA (CALLISTER, 2008) .....	16
FIGURA 7 – HISTÓRICO DE RESFRIAMENTO PARA UMA LIGA HIPOEUTETÓIDE TOMANDO POR BASE O DIAGRAMA Fe-C (BRUNATTO, 2005).....	17
FIGURA 8 – a) VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE AUSTENITA RETIDA (% VOLUMÉTRICO) EM FUNÇÃO DO TEOR DE CARBONO DA AUSTENITA QUE ORIGINA A MARTENSITA (THELNING, 1984); e b) VARIAÇÃO DA DUREZA EM FUNÇÃO DO % C DO AÇO (BAIN, 1966). .....	19
FIGURA 9 – DIAGRAMA Fe-N DE EQUILÍBRIO DE FASE ( ASM HANDBOOK, 1992) .....	20
FIGURA 10 – SEÇÃO ISOTÉRMICA A 700°C DO DIAGRAMA .....	22
FIGURA 11 – MECANISMO E DETERMINAÇÃO DA TAXA DE DESGASTE (HUTCHINGS, 1992).....	24
FIGURA 12 – FUNCIONAMENTO DO EQUIPAMENTO PARA ENSAIO DE MICROABRASÃO (CSM INSTRUMENTS, 2009) .....	25
FIGURA 13 – CALOTA OBTIDA NO PROCESSO DO CALOTESTE, DURANTE O PRESENTE TRABALHO, A TÍTULO DE EXEMPLO. ....	26
FIGURA 14 – SEGMENTO CILÍNDRICO (NORMA BS ENV 1071-2, 2002) .....	26
FIGURA 15 – GEOMETRIA E DIMENSÕES BÁSICAS DAS AMOSTRAS USADAS NO PRESENTE TRABALHO.....	29

FIGURA 16 – FORNO DE CÂMARA TIPO BATCH KVKE-3 (AICHELIN DO BRASIL, 2011) .....	30
FIGURA 17 – CICLO DE PROCESSO TERMOQUÍMICO PARA AS AMOSTRAS DO PROJETO .....	31
FIGURA 18 – MONTAGEM DAS CARGAS TESTES NO FORNO KVKE-3.....	32
FIGURA 19 – LAVADORA FLEXCEAN (AICHELIN DO BRASIL, 2011).....	33
FIGURA 20 – FORNO DE REVENIMENTO VDR-514 (IPSEN, 2011) .....	33
FIGURA 21 – EQUIPAMENTO MEDIDOR DO PONTO DE ORVALHO (COMBUSTOL, 2011).....	34
FIGURA 22 – PERFIL DE DUREZA ESPERADO PARA AS AMOSTRAS TRATADAS. ....	37
FIGURA 23 – MONTAGEM TESTE DO CALOTEST (CSM INSTRUMENTS, 2009) ....	37
FIGURA 24 – AJUSTE DAS AMOSTRAS NO CALOTEST (CSM INSTRUMENTS, 2009) .....	38
FIGURA 25 – AVALIAÇÃO DAS CALOTAS NO MICROSCÓPIO ZEISS AX10 .....	38
FIGURA 26 – CALOTA OBTIDA POR DESGASTE NO PROCESSO CALOTESTE ....	39
FIGURA 27 – CONCENTRAÇÃO DE CARBONO NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS PARA VÁRIAS CONDIÇÕES ESTUDADAS. ....	41
FIGURA 28 – MICROGRAFIA DA AMOSTRA BASE: a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X. ....	42
FIGURA 29 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 0% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> : a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.....	42
FIGURA 30 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 6% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> : a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.....	43
FIGURA 31 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 11% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> : a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.....	43
FIGURA 32 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 25% ..C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> : a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.....	43
FIGURA 33 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 41% ..C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> : a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.....	44
FIGURA 34 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 56% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> : a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.....	44

FIGURA 35 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 70% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> : a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.....	44
FIGURA 36 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DA AMOSTRA BASE.....	45
FIGURA 37 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 0 % DE C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . ....	46
FIGURA 38 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 6 % DE C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . ....	47
FIGURA 39 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 11% DE C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . ....	47
FIGURA 40 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 25% DE C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . ....	48
FIGURA 41 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 41% DE C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . ....	48
FIGURA 42 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 56% DE C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . ....	49
FIGURA 43 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 70% DE C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . ....	49
FIGURA 44 – DUREZA DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS PARA VÁRIAS CONDIÇÕES ESTUDADAS.....	50
FIGURA 45 – PERFIS MÉDIOS DE MICRODUREZA OBTIDOS EM CADA CONDIÇÃO ESTUDADA.....	52
FIGURA 46 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA BASE.....	53
FIGURA 47 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 0% / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	53
FIGURA 48 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 6% / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	54
FIGURA 49 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 11% / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . ..	54
FIGURA 50 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 25% / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . ...	54
FIGURA 51 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 41% / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . ..	55
FIGURA 52 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 56% / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . ..	55
FIGURA 53 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 70% / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . ..	55
FIGURA 54 – MATÉRIA REMOVIDA DAS AMOSTRAS NO CALOTESTE. ....	56
FIGURA 55 – COEFICIENTE DE DESGASTE DAS AMOSTRAS (mm <sup>3</sup> /Nm). ....	57
FIGURA 56 – SUPERFÍCIES DESGASTADAS. AMPLIAÇÃO 500X. a) AMOSTRA BASES. b) AMOSTRA TRATADA COM 0% / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> . c) AMOSTRA TRATADA COM 6% / C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	58

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 – DENOMINAÇÕES DO AÇO AO CARBONO CONTENDO 0,1% C, EM PESO CONFORME NORMAS INTERNACIONAIS (GERDAU, 2003).....	5
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO ABNT 1008 .....	28
TABELA 3 – AJUSTE DE PROCESSO NO FORNO CÂMARA TIPO BATCH (AICHELIN KVKES-3).....	31
TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES TRATADAS.....	41
TABELA 5 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DA AMOSTRA BASE.....	45
TABELA 6 – DIFRAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS CARBONITRETADAS PARA DIFERENTES CONDIÇÕES. ....	46
TABELA 7 – REDUÇÃO PERCENTUAL DA VAZÃO VOLUMÉTRICA DE C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$a_c$  - atividade do carbono

$a_N$  - atividade do nitrogênio

$\mu_N$  - potencial químico do Nitrogênio

K - constante de equilíbrio das reações

$P_{total}$  - Pressão total

p - pressão parcial de um elemento em um determinado estado

$p^0$  - pressão parcial de um elemento no estado padrão

$r_N$  - potencial de nitretação

T - temperatura

$\gamma$  - coeficiente de atividade (contexto 1); fase gama (contexto 2)

$\omega$  - grau de dissociação da amônia

CCC - estrutura cúbica de corpo centrada

CFC - estrutura cúbica de face centrada

GEE - gases de efeito estufa

$\alpha$  - ferrita

$\gamma$  - austenita

$\alpha'$  - martensita

$\alpha''$  -  $Fe_{16}N_2$

$\gamma'$  -  $Fe_4N$

$\epsilon$  -  $Fe_{2-3}N$

$\zeta$  -  $Fe_2N$

$\gamma''$  -  $FeN$

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>VI</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....</b>	<b>IX</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>XIV</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 CARBONITRETAÇÃO EM AÇOS BAIXO-CARBONO .....</b>	<b>3</b>
2.1 AÇOS AO CARBONO PARA BAIXOS TEORES.....	4
2.1.1 Aço ABNT 1008.....	5
2.2 O TRATAMENTO DA CARBONITRETAÇÃO .....	6
2.2.1 Atmosfera da carbonitretação.....	9
2.2.1.1 Atmosfera protetora (gás endotérmico ou endogás) .....	9
2.2.1.2 Amônia (NH <sub>3</sub> ) .....	11
2.2.1.3 Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ).....	13
2.2.2 Ponto de orvalho x Potencial de carbono .....	15
2.3 ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA CARBONITRETAÇÃO .....	15
2.3.1 Sistema Fe-C.....	16
2.3.2 Sistema Fe-N.....	20
2.3.3 Sistema Fe-C-N.....	21
2.4 ASPECTOS BÁSICOS SOBRE DESGASTES: CALOTESTE .....	23
2.4.1 DESGASTE.....	23
2.4.2 Caloteste .....	25
2.4.3 Determinação do volume removido .....	26
2.4.4 Determinação do coeficiente do desgaste.....	27
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>28</b>
3.1 CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS E CORPOS DE PROVA .....	28
3.1.1 Matéria-prima .....	28
3.1.2 Corpos de prova e amostras .....	29
3.2 CARBONITRETAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	29
3.2.1 Preparação do forno KVKE-3 .....	30
3.2.2 Preparação da carga no forno tipo KVKE-3 .....	32

3.2.3 Lavagem após têmpera.....	33
3.2.4 Revenimento das amostras.....	33
3.2.5 Acompanhamento do Ponto de Orvalho no forno KVKE-3.....	34
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS CARBONITRETADAS.....	34
3.3.1 Preparação dos Corpos de Prova.....	35
3.3.2 Espectrofotometria de Emissão Ótica.....	35
3.3.3 Caracterização por Microscopia Ótica.....	35
3.3.4 Difratomia de Raios-X para caracterização das fases presentes.....	36
3.3.5 Caracterização da Dureza Superficial.....	36
3.3.6 Caracterização dos Perfis de Microdureza.....	36
3.3.7 Determinação das Propriedades Tribológicas via Caloteste.....	37
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>40</b>
4.1 PONTO DE ORVALHO NO TRATAMENTO DO AÇO.....	40
4.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA.....	40
4.3 CARACTERIZAÇÃO METALOGRAFICA.....	42
4.4 ANÁLISE DE FASES PRESENTES ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	45
4.5 DUREZA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS TRATADAS.....	50
4.6 PERFIS DE MICRODUREZA.....	52
4.7 VOLUME REMOVIDO E COEFICIENTE DE DESGASTE DAS AMOSTRAS OBTIDOS VIA CALOTESTE.....	53
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>59</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>60</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>61</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>67</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A grande competitividade entre os mercados globais vem incentivando os pesquisadores de todas as áreas na busca de novos materiais e/ou novas tecnologias, mais baratos e eficientes. A própria escassez de recursos e o custo energético em disparada abrem oportunidades para o desenvolvimento e ou aperfeiçoamento de processos industriais.

A grande gama de aços apresenta grandes oportunidades para novas descobertas ou o aperfeiçoamento de suas propriedades mecânicas, tais como, resistência à deformação na temperatura de trabalho, resistência ao impacto, resistência à corrosão e ao desgaste às temperaturas de serviço. Aços ao carbono são os mais produzidos mundialmente pela sua simplicidade na obtenção do minério e na transformação em produto pelas siderúrgicas (CHIAVERINI, 2003). Um dos desafios da engenharia de materiais é aumentar a utilização destes materiais, reduzindo os custos industriais associados ao uso de componentes químicos mais nobres quando da fabricação dos aços de alta liga.

No setor metal-mecânico, o aprofundamento do estudo da utilização de diferentes tipos de gases e frações volumétricas nas composições das atmosferas de tratamento, bem como de seus efeitos nas propriedades dos materiais tratados, justifica-se por promover o aumento da competitividade e da qualidade de produtos manufaturados através de processos que controlam a emissão de CO<sub>2</sub>. A Carbonitreção é um dos tratamentos termoquímicos de endurecimento para aços ao carbono mais comuns (HERRING, 2011). Neste processo, tanto o carbono (C) como o nitrogênio (N) são introduzidos na superfície do aço através da utilização de misturas gasosas contendo normalmente amônia (NH<sub>3</sub>) combinados com gás hidrocarboneto, neste caso, propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), os quais são adicionados à atmosfera do forno composta normalmente de endogás (gás de proteção), durante o ciclo de tratamento. É importante destacar, ainda, que tal tratamento tem sido amplamente utilizado quando se deseja transformar materiais caracteristicamente dúcteis em resistentes ao desgaste (MONTEIRO et. al., 2010).

Diante disso, a delimitação do problema está em estudar o efeito da atmosfera de tratamento nas características superficiais do material tratado, no caso de um aço baixo carbono, variando-se as relações volumétricas dos gases base da carbonitreção

formados por amônia ( $\text{NH}_3$ ) e propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), procurando-se enfatizar o papel do propano e a possibilidade de minimização de sua fração volumétrica usada nas misturas utilizadas.

O objetivo deste trabalho é verificar como a modificação da relação amônia/propano da atmosfera de tratamento em forno industrial influi nas características metalomecânicas das superfícies tratadas. Para tanto, frações de propano variando desde 0% até 70% de  $\text{C}_3\text{H}_8$ , em relação à mistura total utilizada de 713 l/min envolvendo os gases propano, amônia e endogás, foram utilizados no tratamento de carbonitretação das amostras. As amostras tratadas foram caracterizadas por microscopia ótica, através de sua análise metalográfica. As amostras foram caracterizadas por microdureza, sendo que sua resistência ao desgaste foi determinada pela técnica de Caloteste. Merece destaque o fato de que, a referida técnica, apesar de ser normalmente utilizada para caracterização de filmes finos depositados (MURILO, 2011; GROSSO, 2006; NUNES, 2007; HAGAROVÁ, 2007; LORENZI, 2010; MALA, 2011), tais como DLC (*Diamond Like Carbon*) (SANTOS, 2006; SILVA, 2006), bem como em materiais cerâmicos (LORENZI, 2010), foi aqui empregada com êxito na caracterização da resistência ao desgaste das amostras carbonitretadas.

Por fim, ênfase especial foi também dada à determinação das propriedades equivalentes obtidas através da aplicação do ensaio Caloteste abrangendo o volume de material removido no teste, procurando-se correlacionar estes resultados com a dureza superficial, perfis de microdureza, microestrutura e as fases obtidas nas superfícies tratadas. Para tanto, foram utilizadas as técnicas de Metalografia, Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica, Difractometria de Raios-X (DRX) e Espectrofotometria de Emissão Ótica.

A técnica de Caloteste (microabrasão) empregada para a determinação das características das superfícies tratadas neste trabalho foi adaptada da Norma Britânica BS EN 1071-2 (2002), originalmente utilizada para a determinação da espessura de filmes depositados sobre a superfície de materiais.

## 2 CARBONITRETAÇÃO EM AÇOS BAIXO-CARBONO

Os aços ao carbono constituem o grupo mais importante de materiais de engenharia. As propriedades mecânicas desses aços são suficientes para atender à maioria das demandas em que os mesmos são aplicados (CHIAVERINI, 1984).

Vários aspectos contribuem para a importância deste aço sob o ponto de vista dos materiais aplicados na indústria: a abundância de ferro encontrado em minerais na crosta terrestre, o custo relativamente baixo de produção atingido nas usinas modernas e as notáveis combinações de propriedades físicas e mecânicas capazes de serem atingidas são alguns dos aspectos considerados importantes (COLPAERT, 2008).

Para haver uma padronização e melhor intercâmbio comercial, foram criadas normas técnicas por diferentes sociedades classificadoras. Estas padronizam e classificam o aço, normalmente, de acordo com a sua composição química, processo de fabricação, aplicação, características mecânicas, entre outras condições e características. As associações mais conhecidas são:

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- ISO - *International Organization for Standardization*.
- ASM - *American Society for Metals*.
- ASTM - *American Society for Testing Materials*.
- SAE - *Society of Automotive Engineers*.
- DIN - *Deutsches Institut für Normung*.
- AISI - *American Iron and Steel Institute*.
- BS - *British Standard*.
- AFNOR - *Association Française de Normalisation*.

O Brasil utiliza a norma ABNT de forma padronizada a qual é fundamentada na norma AISI.

Quanto à composição química os aços são normalmente classificados em:

- Aços Carbono: apresentando normalmente C, Si, Mn, P e S;

- Aços de Baixa Liga: apresentando somatório de elementos de liga normalmente inferior a 5%, em peso, além dos elementos C, Si, Mn, P e S;
- Aços de Alta Liga: apresentando somatório de elementos de liga normalmente superior a 5%, em peso, além dos elementos C, Si, Mn, P e S.

Para este trabalho será dada ênfase ao estudo do aço ao carbono, uma vez que este grupo constitui a base de todos os aços utilizados como matéria-prima no presente estudo.

## 2.1 AÇOS AO CARBONO PARA BAIXOS TEORES

Aços ao carbono são ligas do sistema Fe-C, contendo até 2,14% C. A maioria dos aços ao carbono contém de 0,10% a 1,50% C, apresentando também concentrações de P, S, Mn e Si, podendo apresentar traços de outros elementos tais como N, O e Al, entre outros. A presença dos elementos Manganês (Mn) e Silício (Si) nos aços decorrem do processo de fabricação que utiliza estes elementos para eliminar os efeitos nocivos do enxofre (S) e do oxigênio (O), respectivamente (SILVA et al., 2006) .

Segundo Chiaverini (1984), considerando-se a influência do carbono sobre a dureza do aço, costuma-se utilizar a seguinte classificação:

- Aço doce<sup>1</sup> – com carbono entre 0,15% e 0,25%
- Aço meio-duro – com carbono entre 0,25% e 0,50%
- Aço duro – com carbono entre 0,50% e 1,4%

Esta classificação pode ser subdividida ainda em:

- Aço extra doce – carbono inferior a 0,15%;
- Aço doce – carbono entre 0,15% e 0,30%;
- Aço meio doce – carbono entre 0,30% e 0,40%;
- Aço meio duro – carbono entre 0,40% e 0,60%;
- Aço extra duro – carbono entre 0,70% e 1,20%.

---

<sup>1</sup> Aqui a palavra “doce” deve ser entendida com o sentido de mole, macio, dúctil.

### 2.1.1 Aço ABNT 1008

O aço ABNT 1008 é o tipo analisado neste estudo, o qual apresenta outras denominações internacionais. A TABELA 1 apresenta a correlação entre as diversas normas internacionais, apresentando denominações do aço contendo máximos 0,1% de Carbono:

TABELA 1 – DENOMINAÇÕES DO AÇO AO CARBONO CONTENDO 0,1% C, EM PESO CONFORME NORMAS INTERNACIONAIS (GERDAU, 2003)

ABNT	DIN EN 10263-2	BS EN/DIN 10263-2	AISI
1008	Qst 34-3	C8C	1008

Na FIGURA 1 tem-se um diagrama TTT (tempo-temperatura-transformação) de aço de baixo carbono, com 0,2% C.

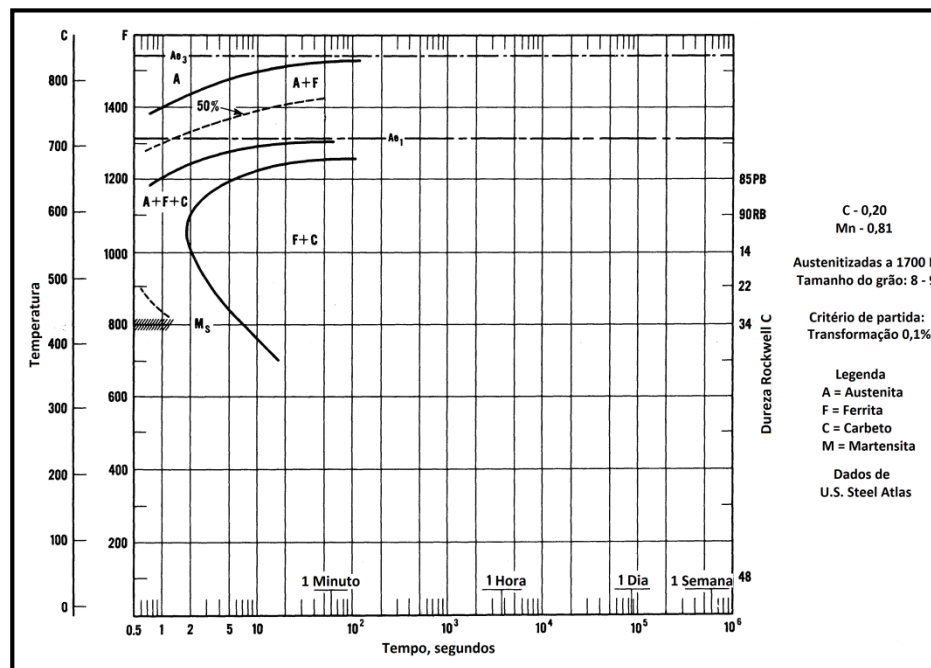


FIGURA 1 – DIAGRAMA TTT PARA O AÇO SAE 1021 (INTERNATIONAL NICKEL INC, 1984)

No diagrama TTT da FIGURA 1 fica evidente de que este tipo de aço (baixo carbono) é próprio para o processo de tratamento de carbonitreção, que é objeto deste estudo. O nitrogênio retarda a taxa de resfriamento crítica, facilitando a transformação martensítica (ASM HANDBOOK, 1991).

## 2.2 O TRATAMENTO DA CARBONITRETAÇÃO

A carbonitreção é um tratamento termoquímico para se introduzir carbono e nitrogênio no aço, a partir de uma mistura gasosa apropriada. O carbono provém de um gás rico neste elemento, neste caso propano, e o nitrogênio a partir da amônia dissociada. Consiste no processo misto de cementação e nitreção, ambos a gás, sendo realizado em temperaturas intermediárias entre estes dois processos, entre 700 a 900°C, e, geralmente, para um tempo similar ao processo usado de cementação a gás, conforme Chiaverini (1984).

As adições de amônia são feitas de aproximadamente 10% da mistura de gás a ser utilizada no processo de carbonitreção. Nesta proporção, ocorre a dissociação de amônia sobre as peças, permitindo a difusão de nitrogênio nas superfícies (ASM HANDBOOK, 1991).

A Carbonitreção é provavelmente o mais comum dos casos de tratamento de endurecimento de aços usado na Engenharia de Materiais. Também produz uma dureza superficial mais consistente, o que melhora a resistência ao desgaste e tenacidade do aço. Temperaturas mais baixas podem ser usadas e a carbonitreção permite um melhor controle de distorção em relação à cementação. No entanto, é preciso ter cuidado ao adicionar amônia, uma vez que a difusão de nitrogênio em excesso nas superfícies tratadas pode causar fragilização.

O objetivo da carbonitreção é formar, no aço, uma camada superficial dura e resistente ao desgaste, entre 70 a 700  $\mu\text{m}$  de profundidade. Por empregar temperaturas menores do que no processo de cementação gasosa a carbonitreção produz uma menor distorção nas dimensões dos componentes tratados (CHIAVERINI, 1984).

Por conter nitrogênio, a resistência ao amolecimento pela temperatura é maior em peças carbonitretadas em relação às cementadas a gás. Também, as resistências à fadiga e ao desgaste são maiores em peças carbonitretadas do que nas cementadas a gás. Em contrapartida, a profundidade de camada endurecida é menor que na cementação. Outro aspecto do nitrogênio é que, similarmente ao carbono, ele aumenta a temperabilidade do aço, aumentando assim a profundidade da camada endurecida após a têmpera (SILVA, 2006).

Como os efeitos da carbonitreção gasosa nos aços são similares aos da carbonitreção líquida, a primeira é preferida por não usar cianeto. Outra vantagem da carbonitreção gasosa em relação à líquida, é que é mais limpa. Assim, em peças com

formas complexas ou com pequenos furos a operação de retirada do sal da carbonitreção líquida é de difícil eliminação dos resíduos e, desta forma, a carbonitreção gasosa é mais indicada (SILVA, 2006).

Os equipamentos utilizados para carbonitreção gasosa são praticamente os mesmos da cementação a gás, com pequenas modificações (FIGURA 2). Os tempos de carbonitreção para os aços ao carbono e baixa liga variam de 30 minutos até, no máximo, seis horas. Uma prática que também tem sido empregada é o uso combinado da cementação a gás e da carbonitreção gasosa em aços de baixa temperabilidade (normalmente das séries ABNT 10xx, 11xx e 12xx, onde xx = %C do aço x 100), segundo a norma ABNT NBR 6006.

Neste caso, o aço é cementado a gás com temperaturas entre 900 e 950°C, durante um período de tempo adequado para a obtenção da camada endurecida desejada e depois é carbonitretado com temperaturas entre 815 a 900°C, entre duas e seis horas, seguido de têmpera em óleo. Produz-se, assim, uma camada endurecida profunda por cementação (até 2,5 mm), com resistência à fadiga e ao desgaste melhorado pela introdução do nitrogênio (CHIAVERINI, 2003).

A FIGURA 2 apresenta esquematicamente um equipamento de carbonitreção gasosa com posterior têmpera, modelo idêntico ao utilizado para a realização dos tratamentos no presente trabalho.

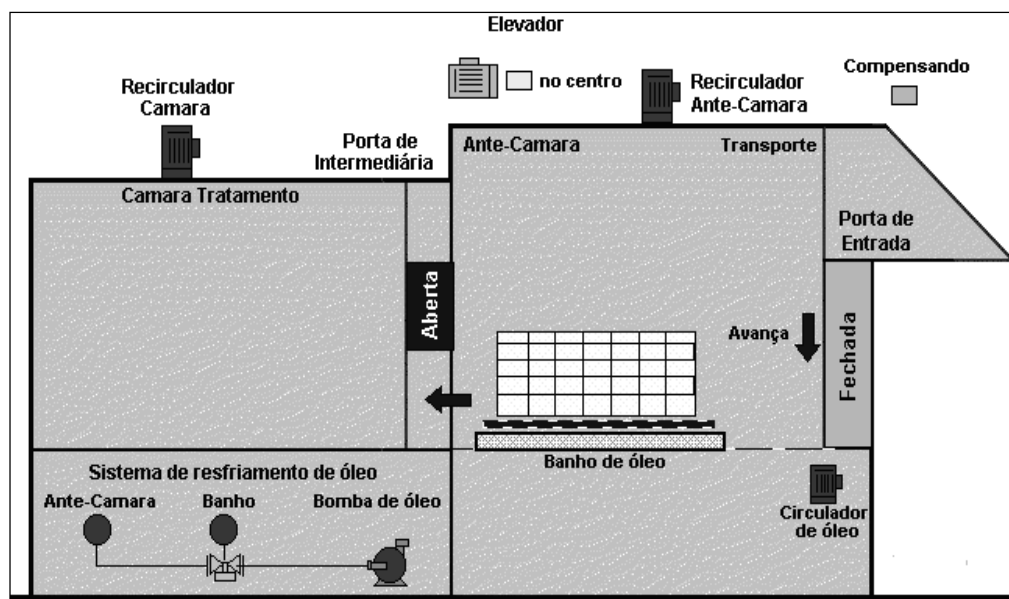


FIGURA 2 – FORNO PARA CARBONITREÇÃO GASOSA TIPO “BATCH” (AICHELIN DO BRASIL, 2011)

É importante ressaltar que diferentes estudos têm verificado a importância da carbonitreção em aços na obtenção de propriedades superficiais voltadas ao aumento da resistência ao desgaste, à fadiga e fadiga de contato (KARAMI, 1997; LESAGE, 1989; ARQUES; PRADO, 1985; SELÇUK, 2003; JENG, 2002; KIM, 1994).

Ainda segundo Dong (1985), estudos de fadiga de contato em aços de baixa liga apresentando diferentes quantidades de austenita retida, indicaram que corpos de prova contendo maiores quantidades de austenita retida apresentam maior resistência à fadiga de contato, o que foi atribuído aos efeitos de precipitação de partículas de segunda fase (partículas de contorno de grãos), austenita, formação de martensita induzida por deformação, modificação benéfica de tensões residuais, bem como à tenacidade da austenita para os espécimes estudados.

A FIGURA 3 apresenta o efeito da temperatura e do tempo na profundidade da camada carbonitretada em aços carbono e baixa liga.

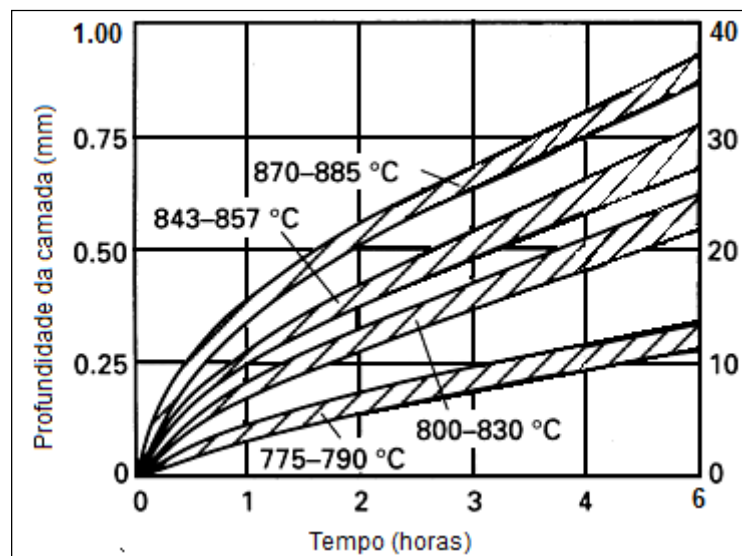


FIGURA 3 – EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO NA PROFUNDIDADE DA CAMADA NITRETADA (ASM HANDBOOK, 1991)

Como esperado, para tratamentos tipicamente difusionais, quanto maiores os tempos e temperaturas de tratamento, maior também será a profundidade da camada carbonitretada.

### 2.2.1 Atmosfera da carbonitreção

A composição da mistura gasosa de carbonitreção depende do tipo de aço e das variáveis do processo, temperatura e tempo. Em termos de tipo de aço, a profundidade alcançada durante um processo de carbonitreção será menor em aços contendo maior quantidade de formadores de nitretos fortes (estáveis), tais como alumínio ou titânio (ASM HANDBOOK, 1991).

Para os processos de Carbonitreção e Nitrocarbonetação gasosa, os gases a serem utilizados são: o gás monóxido de carbono CO, metano CH<sub>4</sub>, etanol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, propano C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e amônia NH<sub>3</sub>. Para este trabalho serão usados os gases Propano, Amônia e o gás de proteção (endogás).

É importante destacar que ao longo do processo de carbonitreção, primeiramente introduz-se o endogás na câmara do forno realizando-se o aquecimento da carga na presença desta mistura. Ao se atingir a temperatura recomendada para este processo, os gases reativos (propano e amônia) são adicionados. Ao final do ciclo de carbonitreção, a mistura reativa é interrompida e a carga é resfriada na presença do gás de proteção endogás. Na saída da chaminé procede-se a queima dos gases residuais do processamento.

#### 2.2.1.1 Atmosfera protetora (gás endotérmico ou endogás)

O objetivo de controlar as atmosferas dos fornos de tratamento térmico e termoquímicos é manter níveis consistentes dos vários constituintes que produzem a atmosfera protetora e mudar, se necessário, esses níveis, de modo que os resultados desejados nas peças colocadas no interior do forno sejam obtidos. As ligas ferro-carbono, quando aquecidas a temperaturas elevadas, em atmosferas oxidantes, estão sujeitas aos fenômenos de oxidação e descarbonetação, ambas prejudiciais porque, enquanto a primeira forma uma camada de óxido superficial, a segunda retira carbono da superfície produzindo pontos mais macios, sobretudo no caso de aços ao carbono (CHIAVERINI, 2003).

Para a carbonitreção em fornos do tipo industrial é necessária a criação de uma atmosfera protetora, o qual deve atuar durante todo o processo. O gás endotérmico é um tipo de gás comum usado em diferentes de tratamentos térmicos para aplicações que

requerem uma forte atmosfera redutora. Dentre as aplicações mais comuns em tratamento térmico destaca-se a atmosfera de carbonitreção. É importante entender que o gás endotérmico, também chamado de endogás é uma mistura de diferentes gases (JOSSART, 2007).

O gás endotérmico produzido a partir de Propano ( $C_3H_8$ ) é principalmente composto por:

- Hidrogênio ( $H_2$ ).....31%
- Nitrogênio ( $N_2$ ).....46%
- Monóxido de carbono ( $CO$ ).....22,5 à 22,8%
- Dióxido de Carbono ( $CO_2$ ) .....0,2 à 0,5%
- Vapor de água ( $H_2O$ ) ..... < 0,1%
- Propano ( $C_3H_8$ )..... < 0,1%

Segundo Jossart (2007), o método mais comum e econômico de produzir essa mistura de gases é com o uso de um gerador de gás endotérmico. O gerador (FIGURA 4) é composto de um sistema de ar-gás que fornece uma mistura de ar e gás propano ( $C_3H_8$ ) através de uma retorta (vaso de gargalo estreito e curvo, para destilação) aquecida e que contém um catalisador de níquel revestido de cerâmica. A retorta e o catalisador são aquecidos a  $1037^\circ C$  onde o propano não queima, mas na realidade se decompõe e reage com o oxigênio do ar para criar os componentes do gás endotérmico.

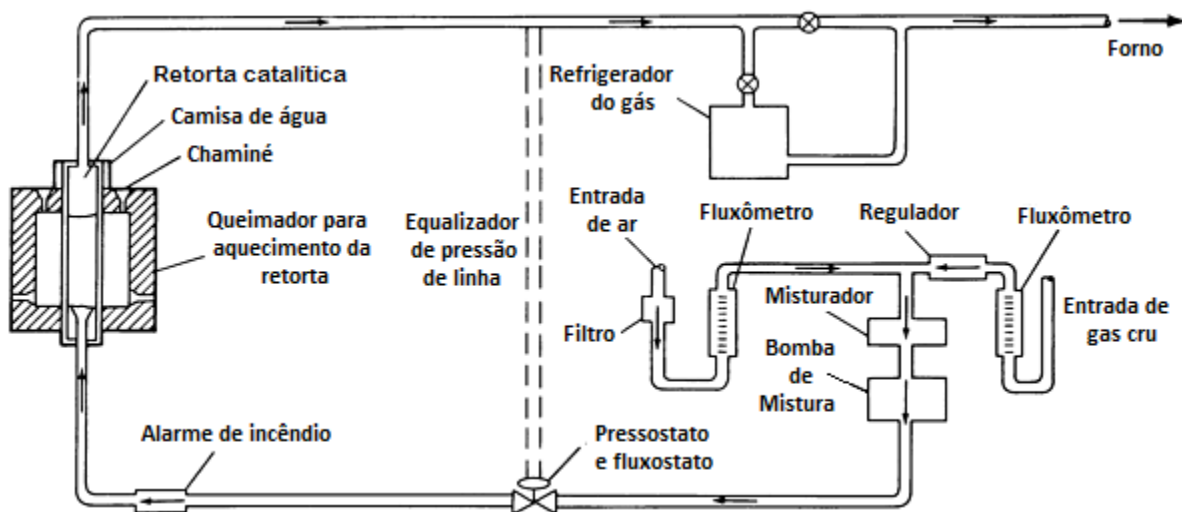
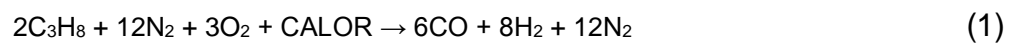


FIGURA 4 – DIAGRAMA DE UM GERADOR DE GÁS ENDOTÉRMICO (ASM HANDBOOK, 1991)

Uma vez realizada a reação na temperatura de 1037°C a mistura é rapidamente resfriada para menos de 149°C para evitar que a reação inversa ocorra. Além disso, há um sistema de circuito fechado que vai adicionar vapor de água ao gás endotérmico em função do teor de dióxido de carbono desejado e fazer ajustes pequenos na mistura para criar a qualidade do gás desejada. Dentro do gerador de gás endotérmico, na temperatura de 1037°C, há uma série de reações críticas ocorrendo. A mistura de ar e gás que está sendo bombeada para a retorta não queima realmente. O calor é fornecido pelos queimadores de combustão ou elementos de aquecimento elétrico em torno da retorta. Este calor é absorvido pela mistura de ar e gás e fornece a energia necessária para fazer as reações químicas que são demonstradas na reação (1):



A diferença de porcentagem de CO, quando o gás endotérmico é produzido com hidrocarbonetos diferentes, é importante na programação dos controladores de carbono no forno. Um desses parâmetros é conhecido como o "Fator de CO". Este valor deve ser ajustado para representar a porcentagem CO real do gás endotérmico sendo introduzida na atmosfera do forno, uma vez que este valor irá afetar diretamente ao potencial de carbono medido pelo controlador de carbono do gerador endotérmico. As frações dos gases CO e H<sub>2</sub> constituem-se nas fases desejadas do gás obtido, por serem altamente redutoras de óxidos.

#### 2.2.1.2 Amônia (NH<sub>3</sub>)

A amônia, de acordo com Heck (2001), em seu estado vapor, tende a ser inflamável entre 15 a 25% na mistura com o ar. A amônia é corrosiva para certos metais e ligas contendo cobre. Seu peso molecular é de 17,03 g/mol, densidade de 0,760 kg/m<sup>3</sup> (a 0°C, pressão de 760 mmHg). Por ser um gás armazenado sob pressão, o cilindro que a contém não deve ser exposto ao sol. A temperatura de 50°C não deve ser excedida. Além disso, a amônia pode ser tóxica devido a certos efeitos fisiológicos no organismo humano. Se a concentração da amônia superar valores de 100 ppm (vol.) no ar, poderá causar irritação nas vias respiratórias e nos olhos. Seu odor forte possibilita o alerta em caso de vazamento. Em função de neste trabalho se usar a amônia como fonte de

nitrogênio no processo de carbonitreção, as principais reações que ocorrem no processo de dissociação deste gás, quando em contato com o ferro, são praticamente as mesmas verificadas no tratamento de nitreção gasosa.

Segundo ASM Handbook (1991), sob o ponto de vista do processo de nitreção gasosa, a amônia é a fonte mais prontamente disponível de nitrogênio ativo e se dissocia em superfícies ferrosas de acordo com a reação (2):



A atividade de nitreção ( $a_N$ ) é dada pela equação (3):

$$a_N = K_1 \frac{pNH_3}{pH_2^{3/2}} \quad (3)$$

Onde  $K$  é a constante de equilíbrio para a atividade de nitreção e  $pNH_3$  e  $pH_2$  são as pressões parciais de amônia e hidrogênio, respectivamente.

A atividade de nitreção ( $a_N$ ) é dada pela equação (4):

$$a_N = K_2 \frac{pNH_3}{a_e H_2^{3/2}} \quad (4)$$

Sendo que  $a_N$  é a atividade de nitrogênio e  $pNH_3$  é a pressão parcial do ácido cianídrico. A reação descrita na equação (4) é agora considerada como a principal fonte para a transferência em massa de nitrogênio na formação da camada de compostos.

É importante destacar que no processo de fabricação de amônia gasosa, conforme Monzoni (2011), para cada  $m^3$  de amônia produzida são emitidos  $0,022 m^3$  de  $CO_2$  para a atmosfera. O  $CO_2$  é o gás de referência como gás de efeito estufa, portanto sempre que possível deve ser evitado. Por outro lado, para a produção de propano, por sua vez, para cada  $m^3$  de propano produzido são emitidos  $0,83 m^3$  de  $CO_2$  para a atmosfera. Segundo ainda o Protocolo de Kyoto, conforme Bassetto (2006), implementado em 1997, foi estabelecido em seu artigo 12 o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo

(MDL), o qual dá as diretrizes para os países incluídos nele no cumprimento de compromissos de limitação e redução de emissões dos gases de efeito estufa (GEE).

Segundo Bassetto et al. (2006), o conjunto de ações de diminuição dos gases de efeito estufa deve atingir a meta global, tendo como base uma compensação para aqueles países que se comprometem com formas de diminuição. No mercado de capitais essa compensação transforma-se numa moeda, identificada como crédito de carbono que pode ser negociada por entidades de qualquer parte do mundo. Para serem validados existem basicamente duas modalidades de projetos de MDL considerados elegíveis perante as regras do Protocolo de Kyoto, a saber:

- a) projetos florestais; e
- b) projetos não-florestais nas categorias setor de energia, setor de processos industriais, setor agrícola e setor de resíduos.

Nesta última modalidade se enquadram as indústrias do setor metal-mecânico e, mais precisamente, a indústria de tratamentos térmicos e termoquímicos.

Essa nova conjectura mundial, visando à proteção ambiental, torna-se relevante no contexto do presente trabalho. Pois, ao se utilizar menores quantidades volumétricas de propano, em gases de processamento térmico e termoquímico, se diminui a necessidade de se produzir o mesmo, o que poderia resultar em potenciais ganhos no contexto ambiental. Apesar de, no presente trabalho, essa questão não ter sido aprofundada, fica como sugestão para trabalhos futuros o desenvolvimento de um estudo diretamente relacionado a essa questão.

### 2.2.1.3 Propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

O propano, gás resultante da destilação do petróleo, é rico em carbono, e sua densidade relativa em relação ao ar é de 1,76 kg/m<sup>3</sup> a 15,6° C, temperatura característica à pressão atmosférica de 189°C, temperatura teórica da chama com o ar de 1925°C, velocidade de combustão com o ar de 0,813 m/s, ponto de ebulição do líquido à pressão atmosférica de -42,10°C, temperatura de auto ignição no ar 493 a 549°C, poder calorífico superior do gás de 22.778 Kcal/m<sup>3</sup>, peso específico na fase líquida de 504 Kg/m<sup>3</sup> à temperatura de 15,6°C (DEUTSCH, 1972).

A conversão do gás propano para tratamento termoquímico ocorre através da decomposição catalítica em CO de acordo com as reações (5) e (6):



O volume relativamente grande de propano consumido durante o tratamento de cementação pela sua decomposição térmica, resultando em carbono precipitado, resulta da reação (7):



A quantidade de precipitado de carbono é proporcional ao número de átomos de carbono no gás combustível de hidrocarbonetos, ou seja, propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), formando mais carbono do que se for usado o metano ( $\text{CH}_4$ ). Além disso, a pureza do propano é importante especialmente com relação ao teor de hidrocarbonetos insaturados, o que aumenta sua capacidade de formação de carbono (ASM HANDBOOK, 1991).

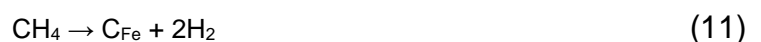
O carbono precipitado reage instantaneamente com os produtos de oxidação de combustão visto na reação (8):



A formação de monóxido de carbono e hidrogênio ocorre conforme as reações (9) e (10):



A cementação ocorre pela decomposição catalítica do CO por  $\text{H}_2$ , tal qual na cementação convencional (sólida ou em caixa). É possível que ainda ocorra a cementação mesmo que complementada pela dissociação térmica do metano formado durante a precipitação de carbono, conforme a reação (11):



O potencial de carbono da atmosfera varia com a relação ar-gás. Para cada tipo de gás de hidrocarboneto (normalmente propano, metano ou metanol vaporizado), uma

relação pode ser estabelecida entre relação ar-gás, temperatura e potencial de carbono. O controle da reação e do potencial de carbono da atmosfera é possível através da análise dos gases na câmara dos fornos que estão equipados com portas de amostras e sondas para que medidas adequadas possam ser tomadas (ASM HANDBOOK, 1991).

## 2.2.2 Ponto de orvalho x Potencial de carbono

A FIGURA 5 apresenta a influência do ponto de orvalho do gás de tratamento sobre os gradientes de carbono e nitrogênio obtidos em um aço 1020 carbonitretado a 845° C por 4 horas em endogás (ASM HANDBOOK, 1991).

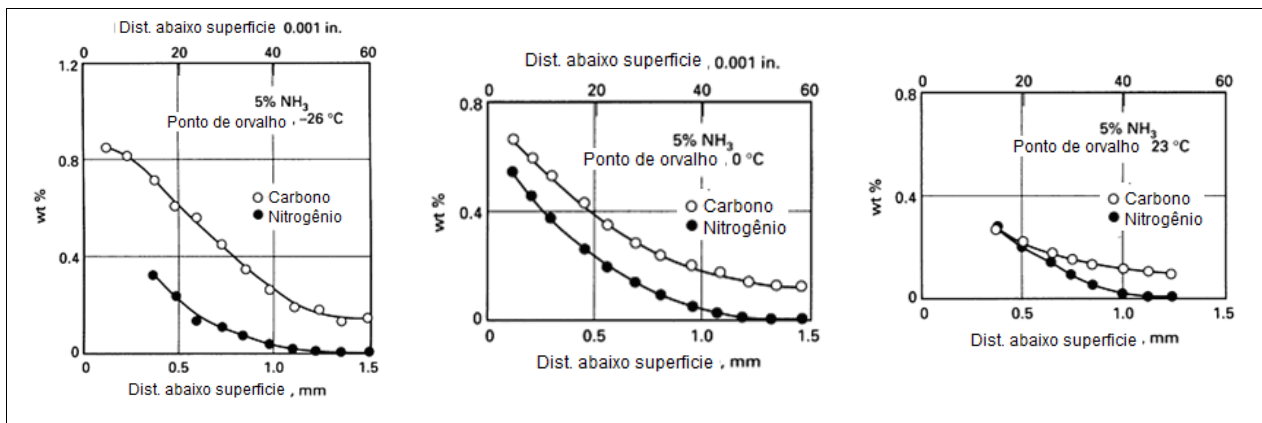


FIGURA 5 – EFEITO DO PONTO DE ORVALHO DO GÁS DE TRATAMENTO (ASM HANDBOOK, 1991)

Na FIGURA 5 pode-se observar uma tendência de aumento da quantidade de carbono e nitrogênio na superfície carbonitretada à medida que se diminui o ponto de orvalho do gás de tratamento, o que ocorre naquele gás que contiver menores frações volumétricas de água no estado vapor.

## 2.3 ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA CARBONITRETAÇÃO

Uma breve apresentação dos sistemas de ligas binários Fe-C, Fe-N e ternário Fe-C-N faz-se necessária visando fundamentar o presente estudo.

### 2.3.1 Sistema Fe-C

Ligas ferrosas são aquelas em que o ferro é o principal componente, podendo conter carbono (caso dos aços e ferros fundidos) bem como outros elementos de liga. O ferro comercialmente puro contém menos de 0,008% C e, a partir do diagrama de fases, (FIGURA 6), tende a ser composto quase que exclusivamente pela fase ferrita e, em menor quantidade pela cementita, na temperatura ambiente. As ligas ferro-carbono que contêm entre 0,008 e 2,14% de C são classificados como aços. Quando o teor de carbono varia entre 2,14 e 6,7% C tem-se os ferros fundidos (CALLISTER, 2008; CHIAVERINI, 2003; SILVA, 2006).

Conforme apresentado no diagrama de equilíbrio meta-estável de fases ferro-cementita, o ferro puro, após aquecimento, experimenta duas transformações alotrópicas no estado sólido. À temperatura ambiente, a forma estável chamada ferrita, ou Fe- $\alpha$ , tem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). A ferrita experimenta uma transformação para austenita ou Fe- $\gamma$ , a 912°C, apresentando estrutura CFC. A austenita persiste até 1394°C onde nova transformação ocorre, neste caso, de austenita para ferrita delta, ou Fe- $\delta$  (CCC).

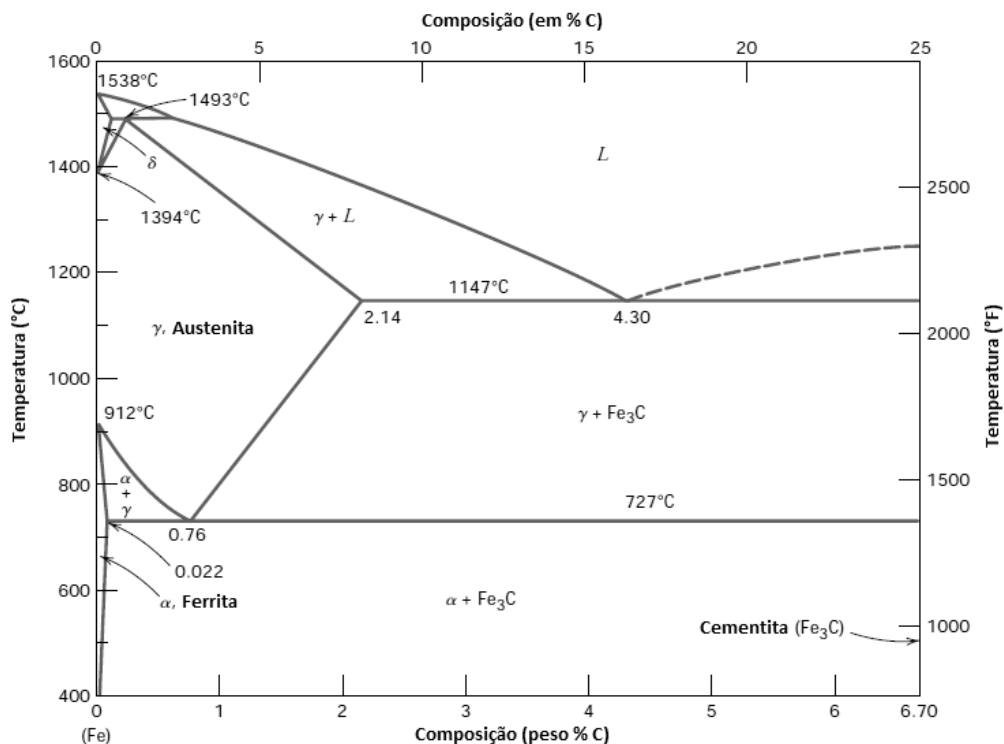


FIGURA 6 – DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DE FASES FERRO-CEMENTITA (CALLISTER, 2008)

O diagrama da FIGURA 6 é interrompido na composição fixa de 6,70% de C. Nessa concentração ocorre o composto intermediário carboneto de ferro, ou cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), que é representado por uma linha vertical no diagrama de fase para a referida composição (CALLISTER, 2008; VANDERMEER, 1990).

Na FIGURA 7 é apresentado histórico de resfriamento, a partir do campo austenítico, e a respectiva evolução dos constituintes nos diferentes campos do diagrama, para uma liga hipoeutetóide que apresenta transformação eutetóide, no caso a liga X (liga de teor de carbono entre 0,021% C e 0,76% C) (BRUNATTO, 2005). Deve-se ressaltar que todas as ligas que cortam a isoterma eutetóide do diagrama Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  apresentam a ocorrência dessa transformação no resfriamento dentro do equilíbrio e, conseqüentemente, o constituinte perlita. Para a liga X hipotética, bem como para a liga adotada para a realização do presente estudo, a qual apresenta aproximadamente 0,08% C, pode-se esperar dentro do equilíbrio a ocorrência de ferrita e pequena quantidade de perlita.

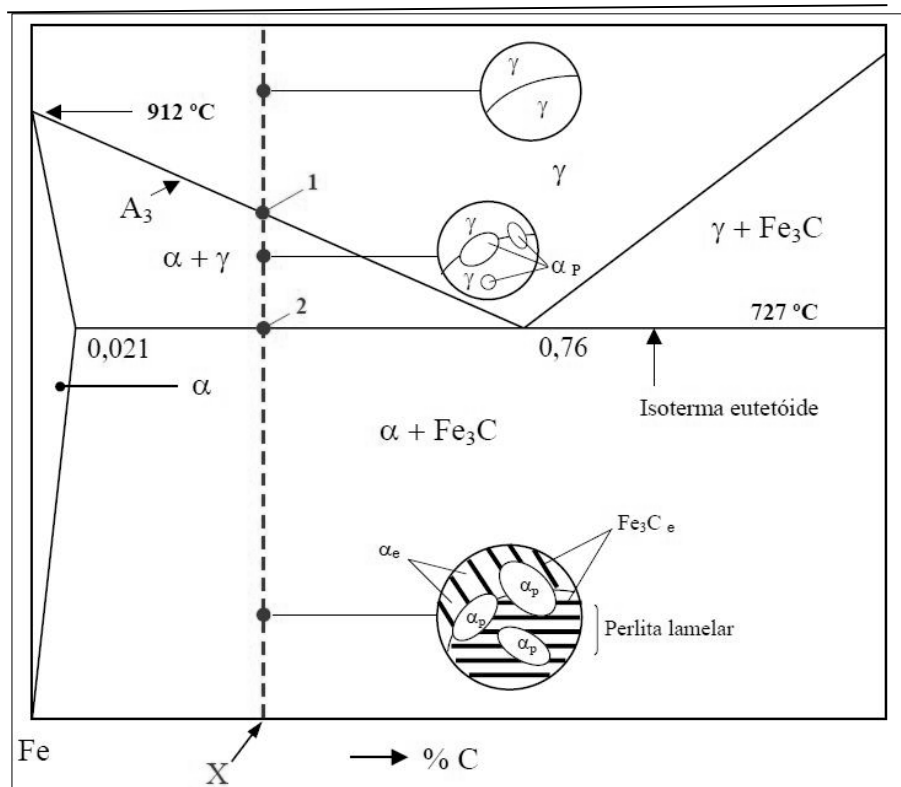


FIGURA 7 – HISTÓRICO DE RESFRIAMENTO PARA UMA LIGA HIPOEUTETÓIDE TOMANDO POR BASE O DIAGRAMA Fe-C (BRUNATTO, 2005).

Conforme a FIGURA 6, para a situação de cementação usando-se 100%  $C_3H_8$ , no início do processo a  $880^\circ C$  e material base aqui proposto (aço ABNT 1008) para tempo zero de tratamento, pode-se esperar uma superfície apresentando ferrita e muito pouco de perlita. Caso a superfície enriqueça, para valores de carbono acima de aproximadamente 0,35% C na temperatura de processo, o tratamento passa a se realizar no campo austenítico. Na continuidade de enriquecimento superficial, acima de 1,2% C, a superfície em tratamento passaria a ser constituída de austenita e cementita.

Voltando à FIGURA 6, o carbono é um componente intersticial no ferro e forma solução sólida com a ferrita  $\alpha$ , com a ferrita  $\delta$  e também com a austenita, conforme indicado os campos monofásicos  $\alpha$ ,  $\delta$  e  $\gamma$ . Na ferrita CCC somente pequenas concentrações de carbono são solúveis; a solubilidade máxima é de 0,022% em peso a  $727^\circ C$ . A solubilidade limitada é explicada pelo tipo e tamanho das posições intersticiais, que torna difícil para acomodar os átomos de carbono na rede CCC. Em função disso a ferrita é relativamente dúctil, apresentando baixa resistência mecânica, da ordem de 350 MPa (CALLISTER, 2008; CHIAVERINI, 2003; SILVA, 2006).

A austenita, nesse sistema, é estável somente acima de  $727^\circ C$  como indicado na FIGURA 6. A solubilidade máxima de carbono na austenita, 2,14% em peso, ocorre em  $1147^\circ C$ . Esta solubilidade máxima na austenita é aproximadamente 100 vezes maior do que o máximo aceito de carbono na ferrita CCC, uma vez que as posições intersticiais na estrutura cúbica de faces centradas (CFC) são maiores, e, portanto, as tensões impostas sobre os átomos de ferro ao redor são muito menores. Como se demonstra, as transformações da fase austenita são muito importantes no tratamento térmico de aços. No caso da têmpera, etapa subsequente ao tratamento de carbonitreção aqui realizado, a superfície do aço parte normalmente de uma condição austenítica com elevado teor de carbono, sendo submetida a um resfriamento rápido em banho de óleo.

Em função da temperabilidade do material em tratamento, pode-se esperar a obtenção de superfície martensítica. A martensita é uma solução sólida supersaturada de carbono apresentando estrutura TCC com elevada dureza e ductilidade nula, sendo altamente frágil. De forma simplificada, neste caso, torna-se obrigatório a realização de tratamento térmico de revenimento imediatamente posterior à realização da têmpera, visando devolver ao aço uma ductilidade e, conseqüentemente, uma tenacidade adequada (THELNING, 1984).

O revenimento do aço consiste em possibilitar a saída do carbono de solução sólida, devolvendo ao ferro sua estrutura tipicamente cúbica, daí a martensita, proveniente do revenimento, ser chamada normalmente de martensita cúbica. Por fim, dependendo da quantidade de carbono presente na austenita que origina a martensita na têmpera do aço, diferentes quantidades de austenita retida podem ser verificadas no aço tratado. A austenita retida distribuída entre as agulhas de martensita ocorre normalmente para austenitas contendo quantidades superiores a 0,4% C, podendo atingir cerca de 40% em volume quando o teor de carbono da mesma é da ordem de 1,4%, conforme Figura 8 (a) (THELNING, 1984). Logo, a dureza da martensita tende a ser exclusivamente dependente do teor de carbono nela presente em solução sólida supersaturada e pode ser estimada em função da Figura 8 (b) (BAIN, 1966).

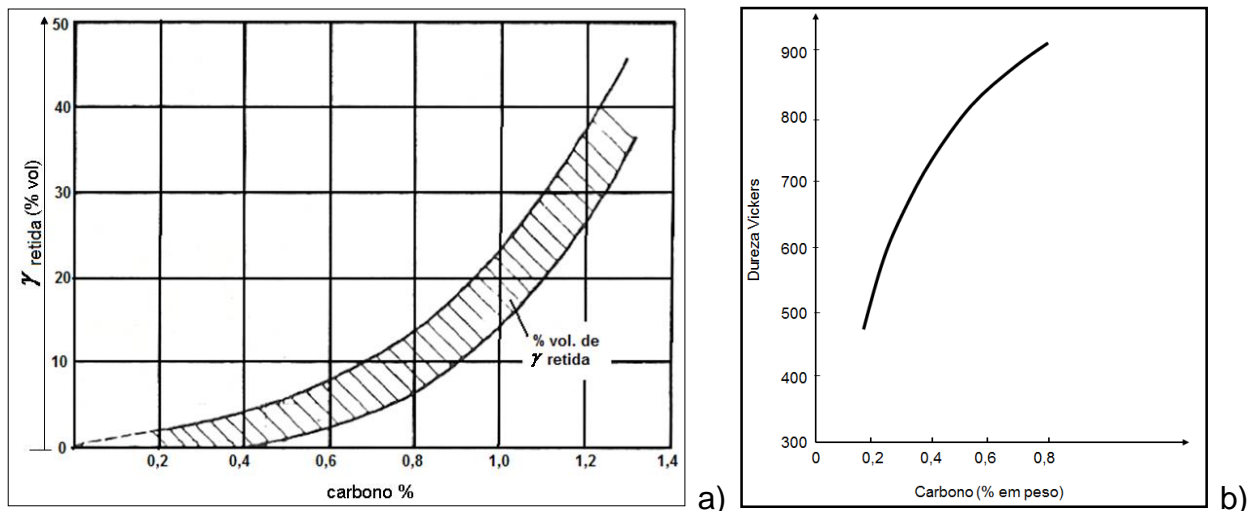


FIGURA 8 – a) VARIAÇÃO DA QUANTIDADE DE AUSTENITA RETIDA (% VOLUMÉTRICO) EM FUNÇÃO DO TEOR DE CARBONO DA AUSTENITA QUE ORIGINA A MARTENSITA (THELNING, 1984); e b) VARIAÇÃO DA DUREZA EM FUNÇÃO DO % C DO AÇO (BAIN, 1966)

Voltando à FIGURA 6, pode-se observar que a Cementita ( $Fe_3C$ ) que se forma a partir do campo líquido apresenta 6,7% de C. Mecanicamente a cementita é muito dura e frágil, porém, a dureza de alguns aços é muito maior justamente pela sua presença (CALLISTER, 2008; CHIAVERINI, 2003; SILVA, 2006).

No estudo dos aços, para ligas até 2,14%C, pode-se notar que existe um ponto eutetóide, caracterizando uma reação invariante numa composição de 0,76% C e uma temperatura de 727°C.

Com o resfriamento lento, a austenita se transforma em uma mistura de ferrita e cementita, normalmente distribuída na forma lamelar, chamada de perlita. (CALLISTER, 2008; CHIAVERINI, 2003; SILVA, 2006).

### 2.3.2 Sistema Fe-N

De acordo com o teor de nitrogênio na liga, estas fases podem ou não aparecer. O diagrama Fe-N metaestável da FIGURA 9 ilustra melhor as condições em que estas fases aparecem. Por exemplo: a fase Fe- $\alpha$  de estrutura CCC pode apresentar no máximo 0,073% de nitrogênio dissolvido na temperatura de 550°C. Acima desse valor, o nitrogênio em excesso se reorganiza de tal forma a estabelecer uma nova fase na superfície do aço chamada Fe<sub>4</sub>N- $\gamma'$ , formando o campo Fe- $\alpha$  + Fe<sub>4</sub>N- $\gamma'$ . Quando o teor de nitrogênio atinge faixas entre 5,5 a 5,9% tem-se somente  $\gamma'$ - (Fe<sub>4</sub>N).

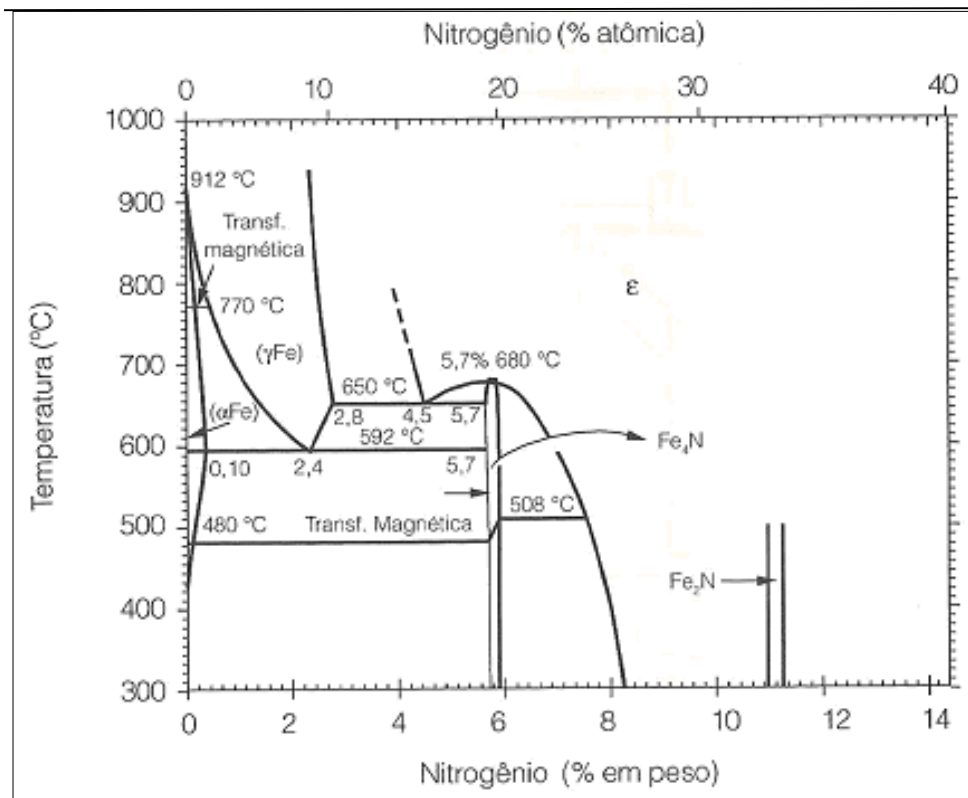
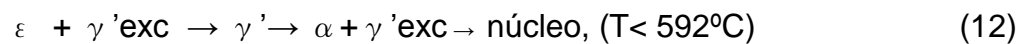


FIGURA 9 – DIAGRAMA Fe-N DE EQUILÍBRIO DE FASE (ASM HANDBOOK, 1992)

Acima desses valores de N esta fase evolui e se reorganiza, agora numa estrutura hexagonal compacta, formando a fase Fe<sub>2-3</sub>N- $\epsilon$ . De 5,9% até 7,4% de nitrogênio tem-se

no aço uma microestrutura bifásica, formada pelas fases  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  +  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}-\varepsilon$ . Acima desse valor tem-se somente um campo monofásico formado por  $\varepsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ). A existência uma fase  $\xi$  ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ) de estrutura ortorrômbica (DARKEN e GURRY, 1953) é verificada para teores de nitrogênio entre 11,1 a 11,3% em peso em temperaturas abaixo de 450°C. Acima dessa temperatura esta fase se decompõe facilmente.

Conforme Lakhtin (1979), a sequência de fases produzida no aço, da superfície para o núcleo, durante a nitretação em temperaturas menores que a eutetóide (591°C) é dada pela sequência (12):



A nitretação em altas temperaturas ( $T > 592^\circ\text{C}$ ) produz a fase  $\text{Fe}-\gamma$ , ou austenita de nitrogênio. Esse processo também é chamado de nitretação no campo austenítico. Esta fase consegue dissolver no máximo 2,8% em peso N a 650°C e tem estrutura CFC com parâmetros de rede 3,572 a 3,652 Å. No resfriamento lento do aço nitretado nestas condições aparece entre a camada branca de nitretos e a camada de difusão, uma camada intermediária chamada Braunita, a qual é constituída pelas fases  $\text{Fe}-\alpha$  e  $\text{Fe}_4\text{N}-\gamma'$  (BRUNATTO, 1993).

Industrialmente, de acordo com Schneider e Hiebler (1998), a nitretação, em temperaturas mais elevadas e em tempos mais curtos, não é aplicada pelo fato de que se confronta com o decréscimo da dureza superficial do material tratado.

### 2.3.3 Sistema Fe-C-N

O sistema Fe-C-N é o objeto de estudos sobre a carbonitretação e de nitrocementação, ou seja, quando utiliza-se simultaneamente misturas gasosas ricas em carbono e nitrogênio que elevam o potencial químico destes elementos na atmosfera e que posteriormente difundem-se através da superfície do ferro (ASM HANDBOOK, 1991).

O nome carbonitretação é empregado para tratamentos tipicamente realizados dentro do campo austenítico do sistema Fe-C (temperaturas entre 850 e 950° C) empregando-se amônia na atmosfera de tratamento normalmente misturada com propano. O termo nitrocementação é empregado para tratamentos tipicamente realizados

dentro do campo ferrítico do sistema Fe-N, para temperaturas da ordem de 570° C, de acordo com HANDBOOK, 1991. O sistema ternário Fe-C-N não apresenta novas fases, somente as já conhecidas para o sistema Fe-N e Fe-C, porém no sistema terciário, a diferença está no fato de que certas fases aparecem com os teores de elementos C e N diferentes dos verificados anteriormente. Reafirma-se, com isto, que a presença de outros elementos, como o carbono e ou nitrogênio, afeta o equilíbrio termodinâmico de fases de sistemas binários porque modifica o coeficiente de atividade dos outros elementos nas mesmas (SANTOS, 2006; JACK, 1993).

Tradicionalmente, tem sido aceito que o alcance da solubilidade do carbono e do nitrogênio para uma fase estável  $\epsilon$  carbonitreto pode ser derivada a partir da seção isotérmica do diagrama de fases Fe-C-N publicado por Naumann e Langenscheid, (1965). No entanto, em 1983, Wells e Bell demonstraram que a fase  $\epsilon$  estável pode ser produzida com menor teor de átomos intersticiais que as previstas pelo diagrama de fases ternário. A FIGURA 10 apresenta a seção isotérmica do sistema Fe-C-N a 700°C.

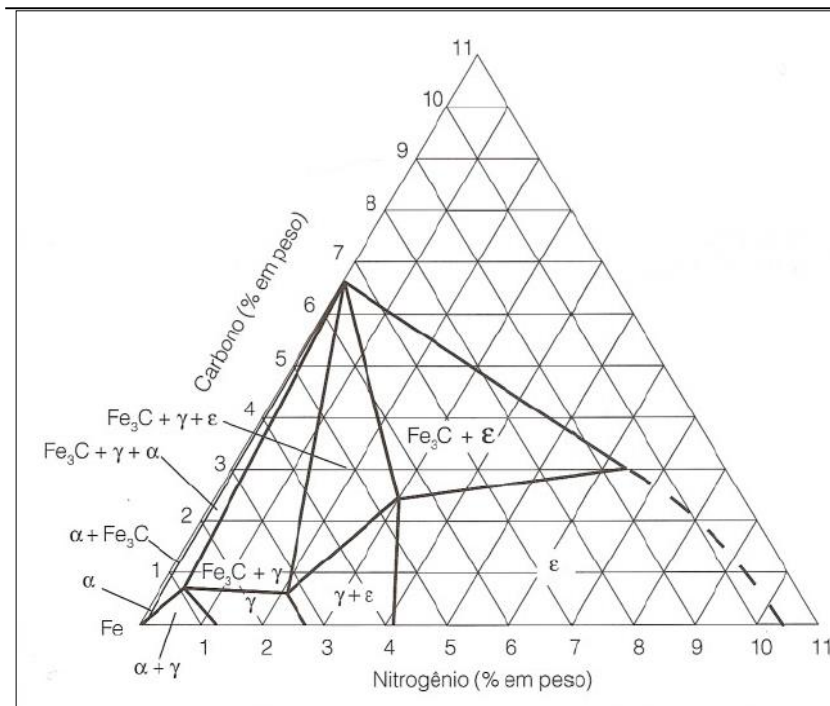


FIGURA 10 – SEÇÃO ISOTÉRMICA A 700°C DO DIAGRAMA FE-C-N (SILVA, 2006)

Por fim, Xu e Li (1988) expressaram a opinião de que uma redução na pressão parcial de oxigênio muda consideravelmente a estrutura do campo de fase.

## 2.4 ASPECTOS BÁSICOS SOBRE DESGASTES: CALOTESTE

O termo tribologia, que vem do grego *tribus* (esfregar) e *logos* (estudo), foi utilizado, oficialmente, pela primeira vez em 1966 em um relatório feito por H. Peter Jost para o comitê do departamento inglês de educação e ciência. Neste relatório, o termo foi definido como a “ciência e tecnologia de superfícies interativas em movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionados” (JOST, 1990). A tribologia compreende a investigação científica de todos os tipos de atrito, de desgaste e de lubrificação bem como suas técnicas de aplicação (ZUM GAHR, 1987).

### 2.4.1 Desgaste

Desgaste é o processo de remover um material de uma ou de duas superfícies em contato. Ele ocorre quando superfícies sólidas estão em movimento relativo de escorregamento ou rolamento. Em sistemas tribológicos bem projetados a remoção de material é usualmente um processo muito lento, porém muito presente e contínuo (BHUSHAN; GUPTA, 2004).

A complexidade do processo de desgaste pode ser compreendida pelo reconhecimento da quantidade de variáveis envolvidas, incluindo dureza, tenacidade, ductibilidade, módulo de elasticidade, tensão de escoamento, propriedades relativas à fadiga, estruturas e composição das superfícies em contato, bem como, geometria, pressão de contato, temperatura, estado de tensões, distribuição de tensões, coeficiente de atrito, distância de escorregamento, velocidade relativa, acabamento superficial, lubrificantes, contaminantes e atmosfera na interface sob desgaste. Para um par tribológico esfera-disco, por exemplo, a taxa de desgaste do material ( $\text{mm}^3/\text{N.m.h}$ ) foi definida conforme equação (13) (DAVIM; CARDOSO, 2008; JIANG et al., 2008; WETZEL; HAUPERT; ZAHNG, 2003):

$$W_s = \frac{\Delta m}{\rho \cdot v \cdot t \cdot F_N} \quad (13)$$

Onde:  $\Delta m$  é a massa perdida (g),  $\rho$  é a densidade volumétrica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) do corpo de prova,  $v$  é a distância percorrida (m),  $t$  é o tempo (h) e  $F_N$  é a força normal (N).

Entre os tipos de desgastes podem-se citar o desgaste adesivo, o desgaste abrasivo, o desgaste por fadiga, reações triboquímicas, o desgaste por erosão por partícula sólida, desgaste por fluidos, o desgaste por cavitação, dentre outros (BHUSHAN; GUPTA, 2004). No presente trabalho será estudado o comportamento do desgaste abrasivo dos corpos de prova carbonitretados via técnica Caloteste.

Segundo Hutchings (1992), vários métodos de ensaio foram desenvolvidos ao longo dos anos para investigação de mecanismo de desgastes e simulação das aplicações dos materiais para a determinação da taxa de desgaste, conforme disposto na FIGURA 11:

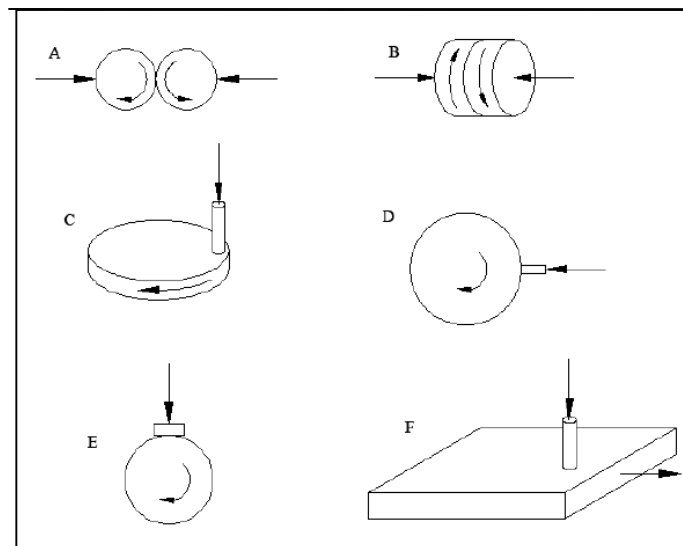


FIGURA 11 – MECANISMO E DETERMINAÇÃO DA TAXA DE DESGASTE (HUTCHINGS, 1992)

Os arranjos de teste de desgaste de acordo com a FIGURA 11 podem ser divididos em:

i) Sistema de deslizamento simétrico conforme:

- Deslizamento disco contra disco conforme arranjo A;
- Deslizamento disco contra disco na face conforme arranjo B;

ii) Arranjos não conformes:

- Deslizamento pino contra disco na face, conforme arranjo C;
- Deslizamento pino contra disco conforme arranjo D;
- Deslizamento plano contra disco conforme arranjo E;
- Deslizamento pino contra plano conforme arranjo F.

Normalmente esses pares tribológicos são formados de modo que cada elemento seja fabricado de um material diferente, portanto, o sistema terá suas próprias características tribológicas (STOETERAU, 2002).

#### 2.4.2 Caloteste

A técnica de Caloteste (microabrasão) é empregada para a determinação da espessura de filmes depositados sobre a superfície de materiais (NORMA BS EN 1071-2, 2002).

O funcionamento do Caloteste consiste em posicionar uma esfera de aço Cromo (ABNT 52100) apoiado ao mesmo tempo sobre a superfície da amostra e sobre uma depressão de um eixo ligado a um motor elétrico conforme FIGURA 12.

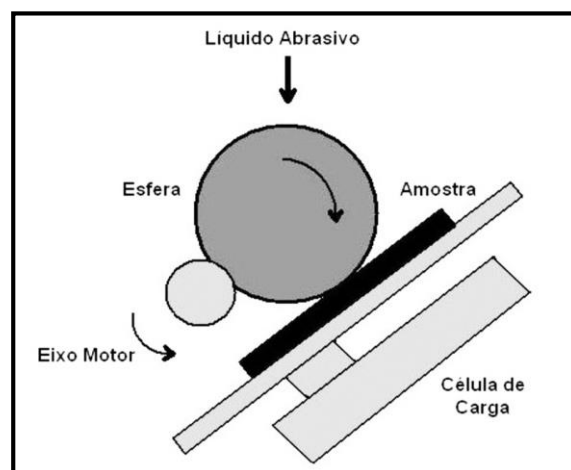


FIGURA 12 – FUNCIONAMENTO DO EQUIPAMENTO PARA ENSAIO DE MICROABRASÃO (CSM INSTRUMENTS, 2009)

Durante o ensaio, o eixo gira a esfera atritando-a contra a superfície da amostra ao mesmo tempo em que um líquido abrasivo AROTEC 1  $\mu\text{m}$ , composto de água, gel, pó de diamante e polietilenoglicol (CHEMICALBOOK, 2011) é gotejado sobre a esfera conforme a FIGURA 12 (NORMA BS EN 1071-2, 2002; CSM INSTRUMENTS, 2009).

Segundo Lorenzi, Perottoni e Zorzi (2010) se o material desgastado não possui uma camada depositada, o resultado será a formação de uma única cratera cujo diâmetro é medido por microscopia óptica. A partir desse diâmetro, pode-se calcular o coeficiente

de desgaste,  $K_c$  (FIGURA 13), conforme apresentado na sequência, a partir do volume desgastado.

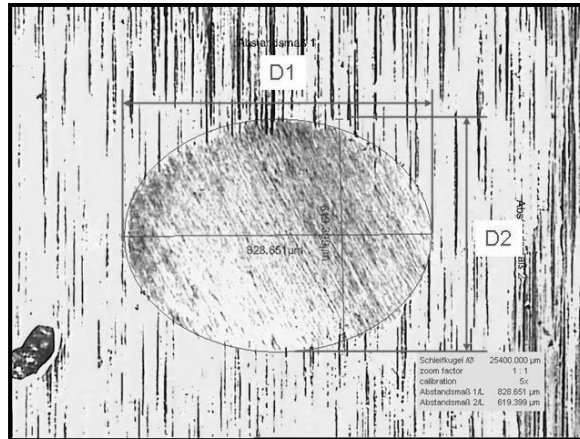


FIGURA 13 – CALOTA OBTIDA NO PROCESSO DO CALOTESTE, DURANTE O PRESENTE TRABALHO, A TÍTULO DE EXEMPLO.

#### 2.4.3 Determinação do volume removido

Com as informações do diâmetro e peso da esfera de desgaste do Caloteste e o diâmetro da amostra é possível verificar o volume removido das amostras utilizando as fórmulas da norma BS EN 1071-2/2002.

Os parâmetros de desgaste tribológicos do referido ensaio são diâmetro e volume. Para a obtenção desses valores matematicamente, no caso em estudo, considera-se um “segmento cilíndrico”, conforme a FIGURA 14.

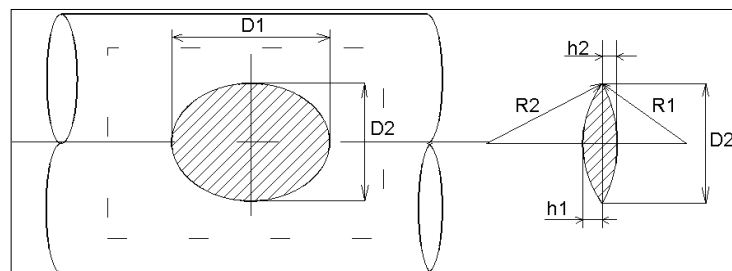


FIGURA 14 – SEGMENTO CILÍNDRICO (NORMA BS ENV 1071-2, 2002)

A partir dos diâmetros da calota pode-se calcular o volume  $V$  desgastado ( $\text{mm}^3$ ) pela equação (14) (MURILO et al., 2001):

$$V = \left( \pi \times h_1 \times \left( R_1 - \frac{h_1}{3} \right) \right) + \left( \pi \times h_2 \times \left( R_2 - \frac{h_2}{3} \right) \right) \quad (14)$$

Onde  $R_1$  é o raio da esfera (mm);  $R_2$  é o raio do cilindro estudado (mm);  $D_2$  é o comprimento maior das calotas (mm);  $h_1$  e  $h_2$  são as profundidades das calotas (mm), sendo calculado pelas equações (15) e (16) (BS EN 1071-2/ 2002).

$$h_1 = R_1 - \sqrt{R_1^2 - \frac{D_2^2}{4}} \quad (15)$$

$$h_2 = R_2 - \sqrt{R_2^2 - \frac{D_2^2}{4}} \quad (16)$$

Com os valores obtidos de  $h_1$  e  $h_2$  (profundidades das calotas) já é possível a obtenção do volume removido pelo desgaste no processo do Caloteste.

#### 2.4.4 Determinação do coeficiente do desgaste

Para o cálculo do coeficiente de desgaste é necessário calcular a distância de deslizamento  $S$  pela equação (17) (MURILO et al., 2001).

$$S = \pi \times R_1 \times ne \times 10^{-3} \quad (17)$$

Onde  $R_1$  é o raio da esfera (mm);  $ne$  são os números de voltas da esfera e  $N$  é carga normal (N). Desta forma, pode-se calcular o coeficiente de desgaste  $K_c$  ( $\text{mm}^3/\text{N.m}$ ), a partir da equação (18) (MURILO et al., 2001).

$$K_c = \frac{V}{N \times S} \quad (18)$$

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para atingir os objetivos propostos nesse trabalho, este capítulo foi segmentado em três partes:

- Confeção das amostras e corpos de prova,
- Tratamento termoquímico das amostras;
- Caracterização das amostras carbonitretadas.

#### 3.1 CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS E CORPOS DE PROVA

Para a caracterização dos experimentos desse projeto foi padronizados a matéria-prima e o corpo de prova para focar o estudo somente no processo de carbonitreção.

##### 3.1.1 Matéria-prima

Para o presente trabalho utilizou-se como material para a confecção das amostras a liga de aço ABNT 1008, de baixo-carbono, próprio para o processo de Carbonitreção. A composição química do referido aço segundo a referida norma é apresentado na TABELA 2.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO AÇO ABNT 1008

ELEMENTO QUÍMICO	% MÍNIMO (EM PESO)	% MÁXIMO (EM PESO)
C	0,04	0,12
Si	0	0,13
Mn	0,21	0,49
P	0	0,025
S	0	0,030
Al	0,015	0,065

### 3.1.2 Corpos de prova e amostras

Foram preparados sete conjuntos de amostras com 10 unidades cada, totalizando 70 amostras que foram produzidos em aço ABNT 1008, fornecido pela aciaria GERDAU. Os corpos-de-prova apresentam acabamento externo liso torneado ( $R_z 2,5 \mu\text{m}$ ) diâmetro externo de 32 mm e diâmetro interno de 29 mm, ou seja, 1,5 mm de espessura da parede, conforme indicados na FIGURA 15.

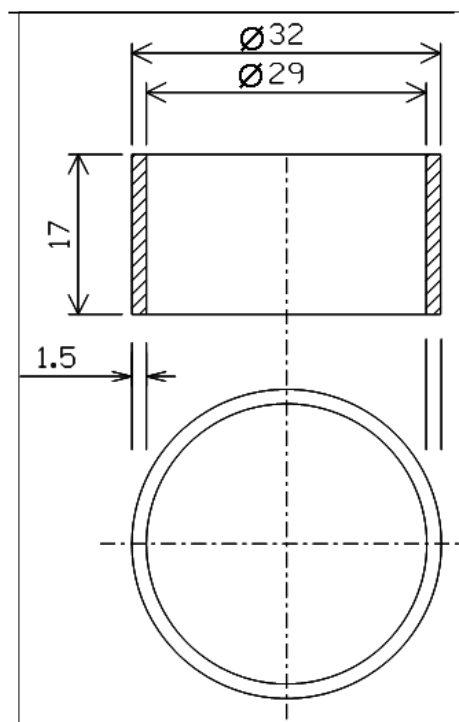


FIGURA 15 – GEOMETRIA E DIMENSÕES BÁSICAS DAS AMOSTRAS USADAS NO PRESENTE TRABALHO.

### 3.2 CARBONITRETAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os tratamentos de carbonitretação foram realizados no forno, tipo Batch (AICHELIN KVKE-3), disponibilizado pela empresa Robert Bosch do Brasil Ltda. Para a realização do processo de carbonitretação nas amostras, este foi dividido em diferentes etapas, as quais passam a ser descritas detalhadamente na sequência.

### 3.2.1 Preparação do forno KVKE-3

Para a execução do tratamento termoquímico de Carbonitreção dos corpos de prova, foi utilizado um forno de atmosfera gasosa marca AICHELIN, tipo KVKES-3, conforme FIGURA 16.

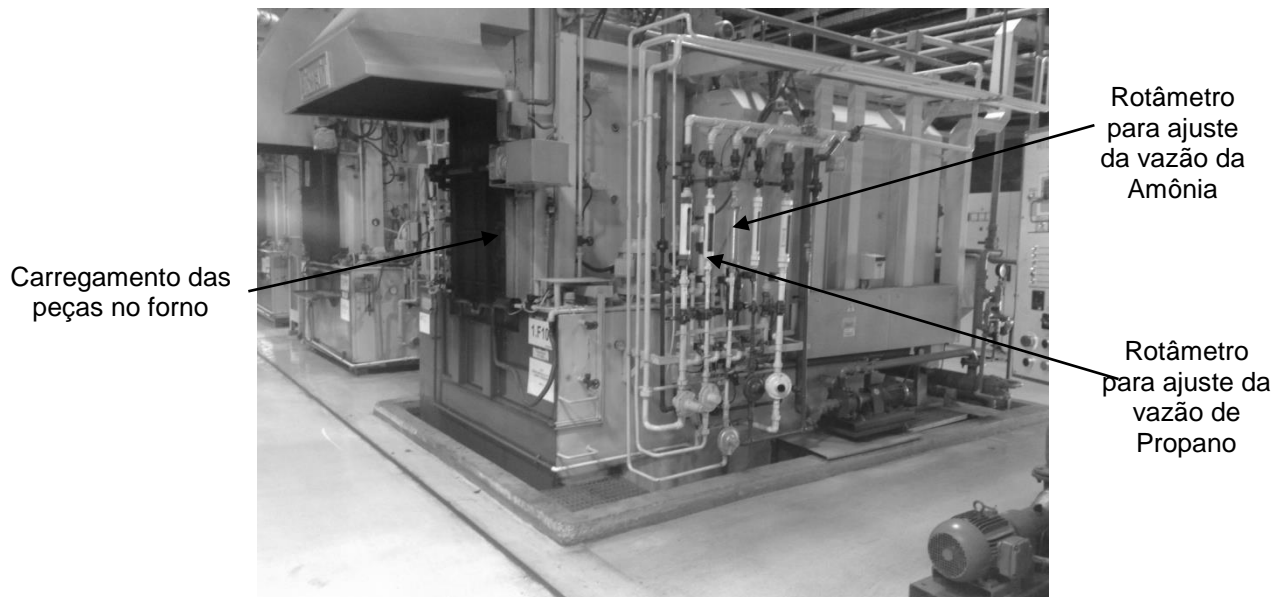


FIGURA 16 – FORNO DE CÂMARA TIPO BATCH KVKES-3 (AICHELIN DO BRASIL, 2011)

Este equipamento utiliza como atmosfera protetora o endogás, na vazão de 8 m<sup>3</sup>/h à pressão de 1 atm. O aquecimento da carga até a temperatura de tratamento é feito sob essa atmosfera. Ao se atingir a temperatura especificada de carbonitreção é, então, adicionada à atmosfera a mistura de propano e amônia.

A composição da atmosfera no interior do forno foi regulada por rotômetros tanto para o gás propano quanto para a amônia. A sonda de controle do forno (composta por óxido de zircônio) foi desligada. Todo o controle do forno (com exceção de elementos de segurança) foi executado manualmente pelos operadores de fornos ajustando os rotômetros. O forno KVKES-3 foi ajustado para realizar o processo de carbonitreção considerando cada condição de estudo, conforme TABELA 3.

TABELA 3 – AJUSTE DE PROCESSO NO FORNO CÂMARA TIPO BATCH (AICHELIN KVKES-3)

MISTURA GASOSA PARA TRATAMENTO TERMOQUÍMICO DE CARBONITRETAÇÃO						
Gás	Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )		Amônia (NH <sub>3</sub> )		Endogás	
Condição	Vazão (l/min)	(% de 713 l/min)	Vazão (l/min)	(% de 713 l/min)	Vazão (l/min)	(% de 713 l/min)
Condição 1	0	0%	580	81%	133	19%
Condição 2	44	6%	536	75%	133	19%
Condição 3	80	11%	500	70%	133	19%
Condição 4	180	25%	400	56%	133	19%
Condição 5	290	41%	290	40%	133	19%
Condição 6	400	56%	180	25%	133	19%
Condição 7	500	70%	80	11%	133	19%

Assim sendo, no presente trabalho foram estudadas as misturas gasosas a base de propano, amônia e endogás apresentando como vazão total de 713 l/min e volume de endogás fixo de 133 l/min, variando-se a relação dos gases reativos para 0, 6, 11, 25, 41, 56 e 70% de propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) em relação ao fluxo total da mistura.

Para a execução da carbonitretação no forno AICHELIN KVKES-3 utilizou-se uma temperatura de aquecimento de 880°C em 60 minutos. O tempo de permanência na temperatura de tratamento foi de 300 minutos para a temperatura de 880°C a pressão de 1 atm, conforme gráfico da figura 17.

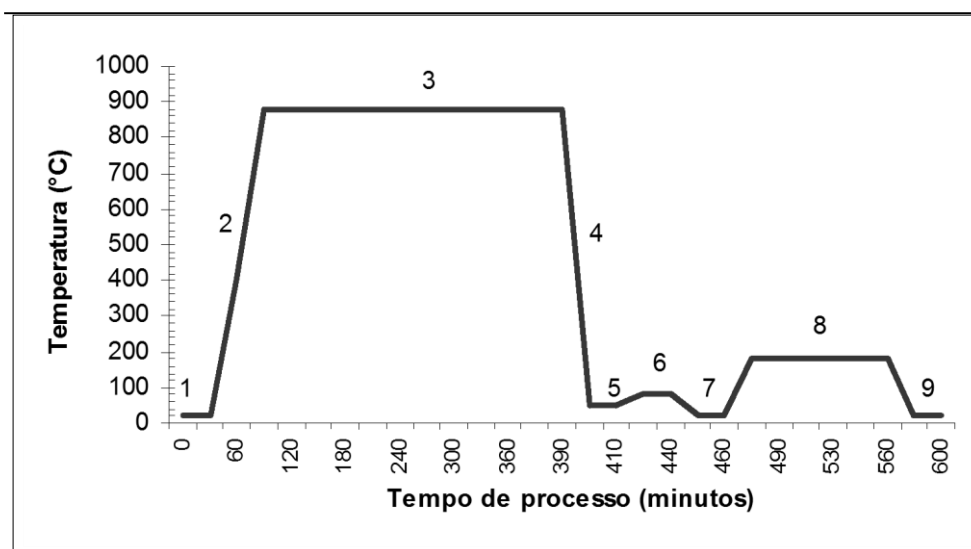


FIGURA 17 – CICLO DE PROCESSO TERMOQUÍMICO PARA AS AMOSTRAS DO PROJETO

A curva apresentada no gráfico da FIGURA 17 indica o ciclo planejado para o tratamento termoquímico, de acordo com as seguintes fases: 1- carregamento do forno; 2 - aquecimento, 3 – carbonitreção, 4 – resfriamento em óleo, 5 – transporte para lavar; 6 – lavagem, 7 – transporte para revenir; 8 – revenimento; 9 transporte descarga. Cada ciclo completo do processo tem duração estimada de 600 minutos.

As amostras foram, na sequência, temperadas em óleo a 50°C na câmara de resfriamento do próprio forno KVKES-3 (FIGURA 16) por 20 minutos e em seguida foram lavadas e revenidas conforme o diagrama mostrado na FIGURA 17. Para cada experiência foram ajustados parâmetros de vazão dos gases, conforme a TABELA 3.

### 3.2.2 Preparação da carga no forno tipo KVKE-3

As 10 amostras de cada grupo foram dispostas equidistantes nos dispositivos de fixação dos corpos de prova para tratamento térmico, tipo cesto, com telas separadoras de aço inox SAE 2520 para uma melhor distribuição e absorção dos gases pelas amostras, e completados com matéria morta (sucata) de forma a preencher todo o forno, conforme FIGURA 18. Esta sucata constituída de amostras de refugo da etapa de usinagem.

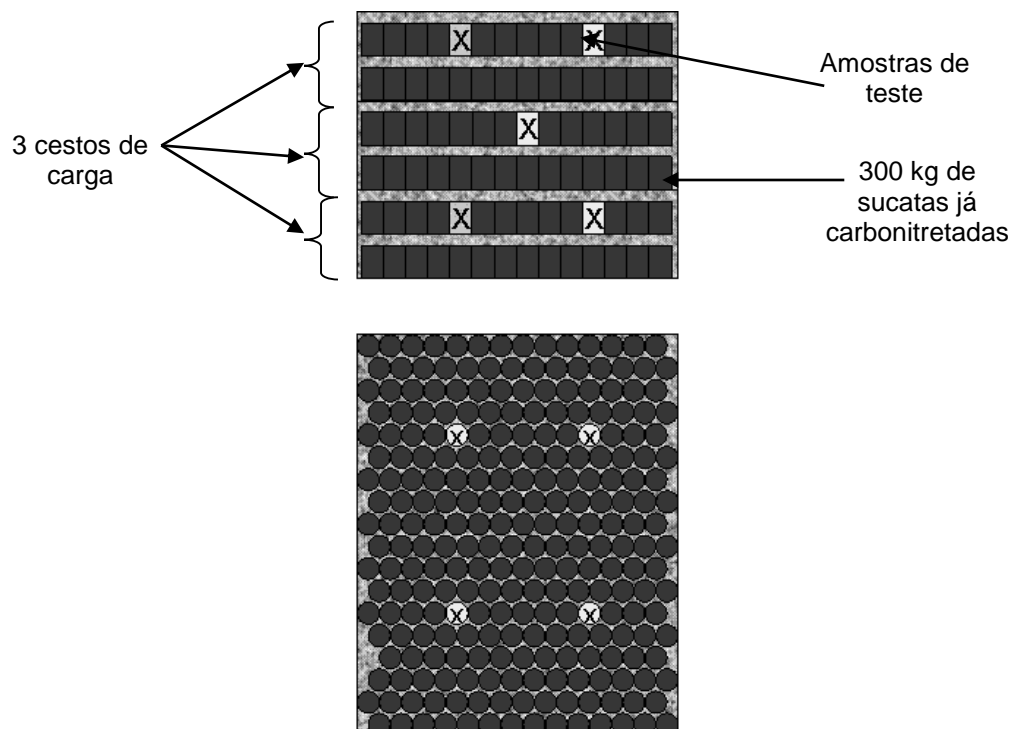


FIGURA 18 – MONTAGEM DAS CARGAS TESTES NO FORNO KVKE-3.

### 3.2.3 Lavagem após têmpera

Para a lavagem dos corpos de prova utilizou-se uma lavadora Flexclean a vácuo, sendo o primeiro estágio para lavagem com concentração de desengraxante de 3 % e o segundo estágio para enxágue com concentração de 0,5%, conforme FIGURA 19.

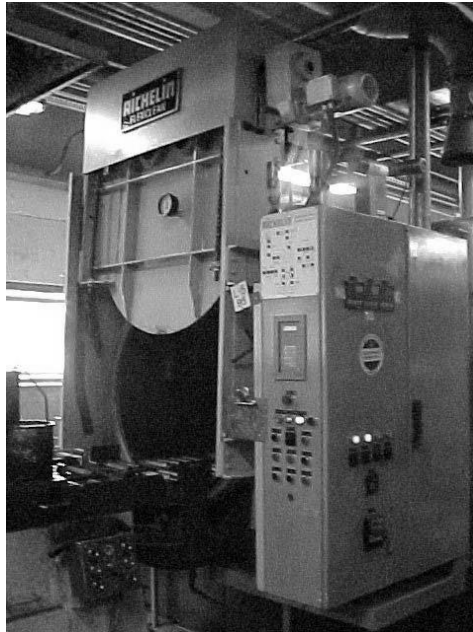


FIGURA 19 – LAVADORA FLEXCEAN  
(ACHELIN DO BRASIL, 2011)

### 3.2.4 Revenimento das amostras

Para a operação de revenimento foi utilizado um forno monocamada IPSEN com atmosfera protetora de nitrogênio na temperatura de 180°C por 100 minutos, conforme FIGURA 20.

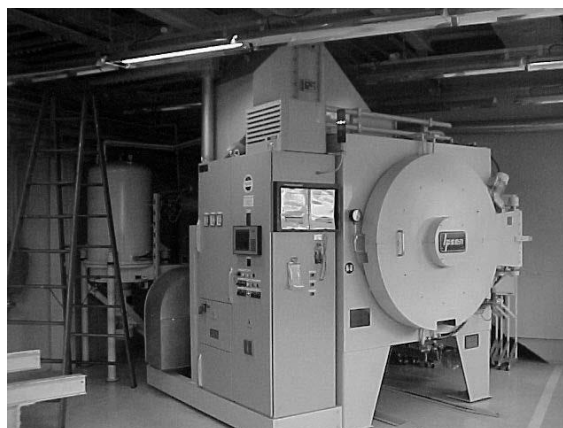


FIGURA 20 – FORNO DE REVENIMENTO VDR-514 (IPSEN, 2011)

### 3.2.5 Acompanhamento do Ponto de Orvalho no forno KVKE-3

A cada 2 horas foram realizadas inspeção no processo do forno com medições do ponto de orvalho para que a atmosfera fosse mantida no ponto de orvalho de  $-5^{\circ}\text{C}$  utilizando o equipamento COMBUSTOL, modelo MPO, conforme demonstrado na FIGURA 21.

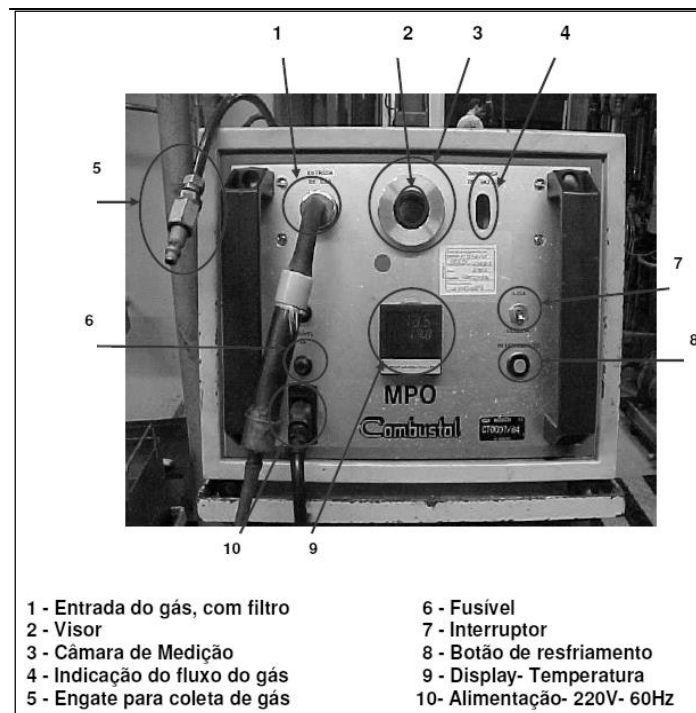


FIGURA 21 – EQUIPAMENTO MEDIDOR DO PONTO DE ORVALHO (COMBUSTOL, 2011)

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS CARBONITRETADAS

O procedimento de caracterização das amostras constituiu-se das seguintes etapas:

- Preparação dos corpos de prova;
- Caracterização por Espectrofotometria de emissão ótica;
- Caracterização por microscopia ótica;
- Caracterização de perfis de microdureza;
- Caracterização por difração de raios-X; e
- Caracterização de desgaste superficial por Caloteste.

### 3.3.1 Preparação dos Corpos de Prova

A preparação das amostras para exame metalográfico constou das etapas a seguir:

- Corte com discos diamantados;
- Embutimento em baquelite;
- Lixamento em lixas com especificações de 120, 220, 400 e 600;
- Polimento em pasta de diamante 1  $\mu\text{m}$ ; e
- Ataque com reagente nital a 2%.

As amostras foram cortadas com o auxílio de uma cortadeira de disco diamantado, modelo LABOTON 3 da marca STRUERS, com sistema de refrigeração.

### 3.3.2 Espectrofotometria de Emissão Ótica

Para determinar de forma quantitativa a composição química do material utilizado foram preparadas cinco amostras de aço ABNT 1008 de cada caracterização. A composição química média da matéria-prima utilizada nesse trabalho foi determinada via técnica de Espectrofotometria de emissão ótica no espectrofotômetro Spectrolab 5901/95. A mesma técnica foi usada para determinar a quantidade de carbono presente nas superfícies tratadas para diferentes Condições estudadas.

### 3.3.3 Caracterização por Microscopia Ótica

Para a determinação da camada carbonitretada após preparo metalográfico utilizou-se um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX51M, com ampliações de 50x e 1000x, procurando-se enfatizar as principais características das camadas de difusão obtidas para cada condição estudada. Essa técnica foi também utilizada para determinar a profundidade da camada de difusão obtido na qual os precipitados alongados de nitreto de ferro podem ser observados na zona de difusão.

### 3.3.4 Difractometria de Raios-X para caracterização das fases presentes

Com o objetivo de caracterizar as fases presentes sobre a camada nitretada, amostras foram confeccionadas e analisadas também por Difractometria de Raios-X. As medidas foram feitas num Difratorômetro de raios X – Philips, modelo PW 1830, disponível no LAMIR (Laboratório de Geologia da UFPR). Para essa análise foram preparadas amostras do material tratadas para cada condição com geometria planas medindo 10 x 10 mm com espessura de 5 mm. Nesse procedimento foi utilizado um gerador de tensão de 40 kV, 30 mA e varredura na geometria teta-2teta de 30 a 110°.

### 3.3.5 Caracterização da Dureza Superficial

Essa técnica foi adotada com o propósito de determinar a dureza superficial das amostras. Para isto utilizou-se um microdurômetro SHIMADZU modelo HMV – 2T, carga de 300 gramas seguindo norma técnica ASTM E384-04. Foram examinadas a superfície de 5 amostras do material base e a superfície de 5 amostras de cada condição de estudo com 10 indentações em cada amostra totalizando 50 medidas por condição. Os resultados apresentados correspondem à média dos valores obtidos.

### 3.3.6 Caracterização dos Perfis de Microdureza

A mesma técnica também foi utilizada para determinar a profundidade da camada carbonitretada para as diferentes condições estudadas.

Para essa técnica contou-se com o auxílio de um microdurômetro SHIMADZU modelo HMV – 2T, carga de 300 gramas, seguindo norma técnica ASTM E384-04. Foram determinados os perfis de 7 amostras de cada condição de estudo, sendo obtido 1 perfil médio, conforme FIGURA 22, para cada amostra. Para fins comparativos, os perfis apresentados na forma de gráfico para cada condição estudada, são resultantes da média desses 7 perfis obtidos.

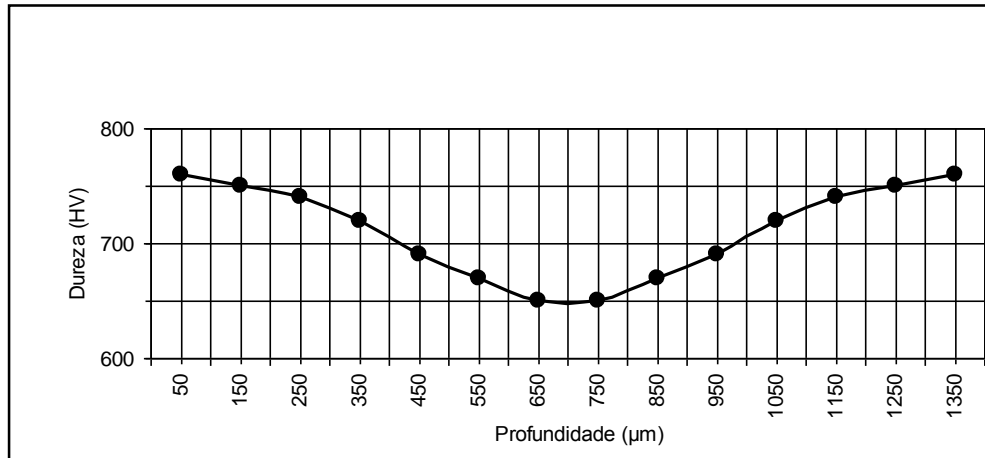


FIGURA 22 – PERFIL DE DUREZA ESPERADO PARA AS AMOSTRAS TRATADAS.

### 3.3.7 Determinação das Propriedades Tribológicas via Caloteste

Neste trabalho foi adaptada a técnica de Caloteste para avaliar a resistência da superfície das amostras carbonitretadas ao processo do tipo desgaste abrasivo.

Para o ensaio de desgaste foi utilizado uma esfera de aço ABNT 52100 de diâmetro 25,36 mm e peso de 67 gramas. A mesa do suporte das amostras foi ajustada para o ângulo de  $45^\circ \pm 1^\circ$  em relação ao plano da bancada de trabalho nivelado, resultando na força normal de 0,47 N (estimado) e a distância entre o centro da amostra e eixo motor foi fixado em 40 mm  $\pm$  1 mm, (FIGURAS 23 e 24). Após vários testes iniciais de ajuste da rotação da esfera de atrito e o tempo de ensaio, foi ajustado o equipamento para 700 r.p.m (rotação por minuto) e foi fixado o tempo de 30 segundos, totalizando 350 voltas do eixo por impressão (desgaste) na superfície das amostras.

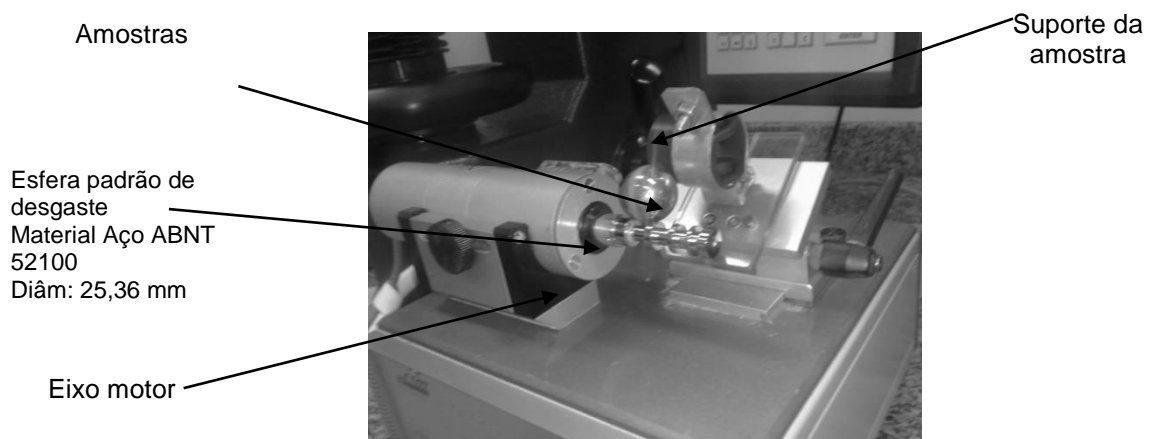


FIGURA 23 – MONTAGEM TESTE DO CALOTEST (CSM INSTRUMENTS, 2009)

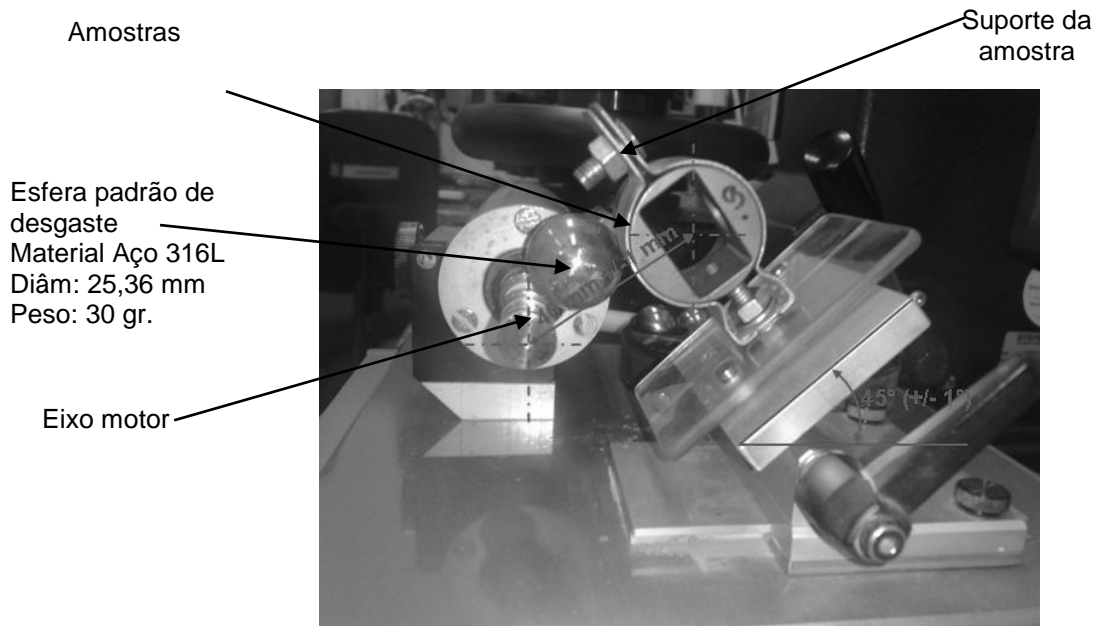


FIGURA 24 – AJUSTE DAS AMOSTRAS NO CALOTEST (CSM INSTRUMENTS, 2009)

A influência do formato das calotas (esférica ou oval) para a definição do diâmetro da mesma foi avaliada mediante a dispersão encontrada para os valores finais dos coeficientes de desgaste obtidos e somente as calotas consideradas perfeitas (claramente visíveis e geométricas) serão utilizadas. Como alternativa para medição direta das calotas utilizou-se microscópio ZEISS modelo AX10 que possibilita um aumento das superfícies projetadas em até 5 vezes das superfícies desgastadas (FIGURA 25).

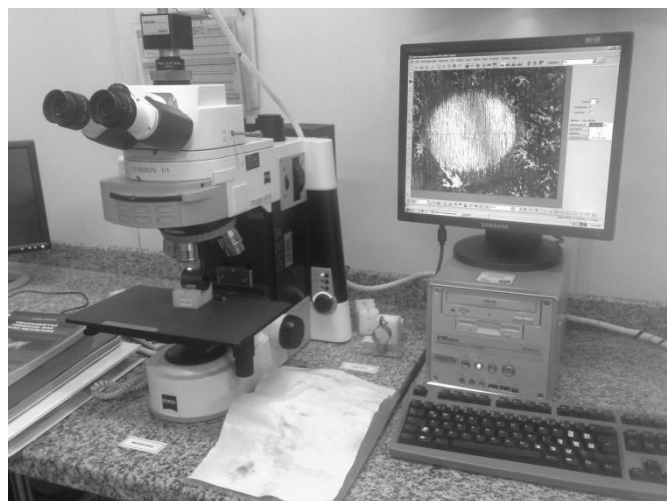


FIGURA 25 – AVALIAÇÃO DAS CALOTAS NO MICROSCÓPIO ZEISS AX10

Com as imagens geradas pelo microscópio, conforme FIGURA 25, os diâmetros D1 e D2 da calota de desgaste foram determinados. Para cada condição de estudo, foram utilizadas 5 amostras diferentes, tendo sido realizadas 15 calotas por amostra, totalizando 75 calotas para cada ponto de análise.

O desgaste superficial das amostras gerado via Calotest, e os resultados dos cálculos de volumes desgastados e coeficientes de desgaste foram indicados em gráficos e são decorrentes, portanto, dos valores médios e desvios padrões calculados a partir da avaliação de 75 calotas para cada condição. Essas calotas foram fotografadas e avaliadas pelo programa de computador VIDEO – MENSUGING – SISTEM VM-1040 que gera cotas em medidas de micron, conforme FIGURA 26.

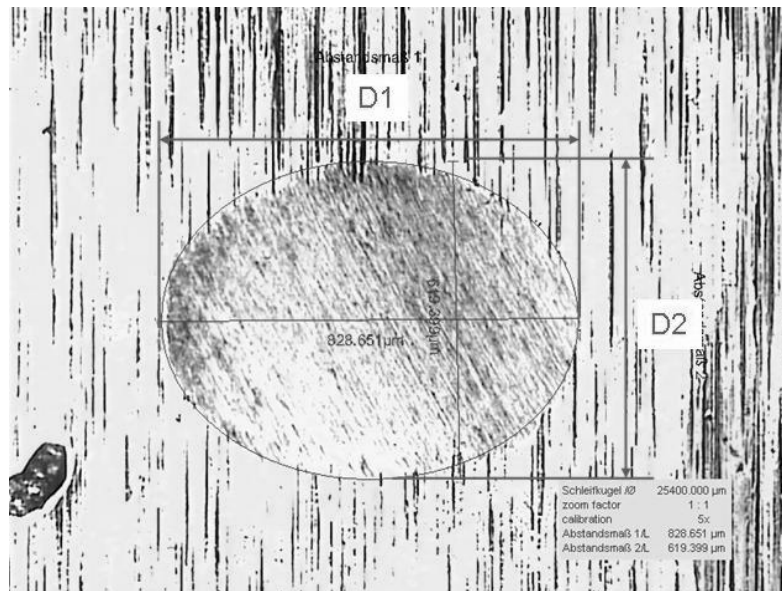


FIGURA 26 – CALOTA OBTIDA POR DESGASTE NO PROCESSO CALOTESTE

Assim, com as imagens dos diâmetros das calotas (FIGURA 26), podem ser calculados os volumes desgastados ( $\text{mm}^3$ ) conforme equação (15) e os coeficientes de desgaste ( $\text{mm}^3/\text{N.m}$ ) das amostras pela equação (19).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos no presente trabalho.

### 4.1 PONTO DE ORVALHO NO TRATAMENTO DO AÇO

Conforme prescrito no plano de tratamento de carbonitreção das amostras, para todas as caracterizações, e medido conforme item 3.2.5, o ponto de orvalho foi mantido a - 5 °C conforme determinações tomadas a cada 2 horas ao longo do tratamento.

O ponto de orvalho mantido a - 5 °C para todas as condições de estudo é forte indicativo da garantia de condições adequadas para a carbonitreção, uma vez que este ponto de orvalho está relacionado diretamente com a quantidade de umidade (vapor de água) presente na mistura gasosa de processamento (ASTM METAL HANDBOOK, 1991). Para o caso de valores positivos de ponto de orvalho, uma alta presença de contaminante (fase H<sub>2</sub>O vapor) poderia ser esperada na atmosfera de processamento. Neste caso, poderia haver comprometimento da qualidade do tratamento, em função da atmosfera mudar para uma condição de oxidação e não de carbonitreção. Esse resultado é fundamentado nos dados apresentados na FIGURA 6, na qual é indicada a obtenção de concentrações da ordem de 0,5 %N e 0,65 %C na superfície de aço AISI 1020 carbonitretado a 845° C em atmosfera apresentando ponto de orvalho de 0 °C na mistura gasosa de tratamento.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA

A caracterização da composição química da superfície das amostras tratadas para cada condição de estudo obtida por Espectrofotometria de Emissão Ótica é apresentada na TABELA 4. A título de referência é apresentado os valores medidos para as amostras não tratadas.

TABELA 4 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES TRATADAS.

CONDIÇÃO %	C 0,04 à 0,12	Si Máx. 0,13	Mn 0,21 à 0,5	P Máx. 0,025	S Máx. 0,03	Al 0,01 à 0,06	Fe	MISTURA DE TRATAMENTO
Não tratado (para referência)	0,12	0,09	0,43	0,01	0,01	0,03	99,33	-----
Condição 1	0,43	0,09	0,42	0,01	0,01	0,02	99,05	0% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Condição 2	0,81	0,09	0,41	0,01	0,01	0,02	98,67	6% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Condição 3	1,12	0,08	0,39	0,01	0,01	0,02	98,39	11% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Condição 4	1,16	0,09	0,41	0,01	0,02	0,02	98,31	25% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Condição 5	1,21	0,08	0,37	0,01	0,01	0,02	98,31	41% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Condição 6	1,27	0,09	0,39	0,01	0,02	0,02	98,21	56% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Condição 7	1,34	0,08	0,38	0,01	0,01	0,02	98,17	70% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>

Conforme apresentado na TABELA 4 as análises das superfícies por Espectrofotometria de Emissão Ótica demonstrou uma boa repetibilidade para todos os elementos químicos indicados, conforme esperado, tendo sido observado modificações significativas apenas para o elemento carbono.

A FIGURA 27 apresenta o gráfico do crescimento na concentração de Carbono nas superfícies das amostras tratadas em relação ao material base com 0,12% de C na ordem de 0,43% de C para condição 0% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 0,81% de C para 6% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 1,12% de C para 11% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 1,21% de C para 25% 41% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; 1,27% de C para 56% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e 1,34% de C para 70% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

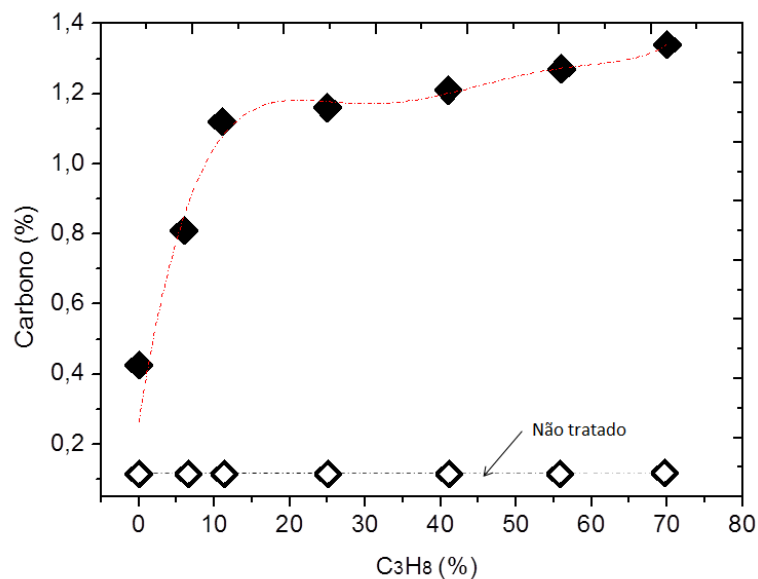


FIGURA 27 – CONCENTRAÇÃO DE CARBONO NA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS PARA VÁRIAS CONDIÇÕES ESTUDADAS.

Este crescimento de Carbono na superfície, apresentado no gráfico da FIGURA 27, comprova a eficiência do tratamento térmico de Carbonitretação nas amostras.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO METALOGRAFICA

A análise metalográfica foi caracterizada nos mesmos corpos de prova utilizados para a determinação dos perfis de microdureza. As amostras do material base indicaram a ocorrência de pequena quantidade de perlita distribuída em matriz de ferrita conforme esperado. De um modo genérico, o exame das microestruturas das camadas carbonitretadas obtidas para as amostras tratadas nas diferentes condições, indicou a ocorrência de martensita revenida a baixa temperatura nas superfícies tratadas estendendo-se por toda a espessura da peça. Essa tendência foi confirmada para nas proporções de 0%, 6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $C_3H_8$  na mistura gasosa total, conforme demonstradas nas FIGURAS 28 a 35, respectivamente.

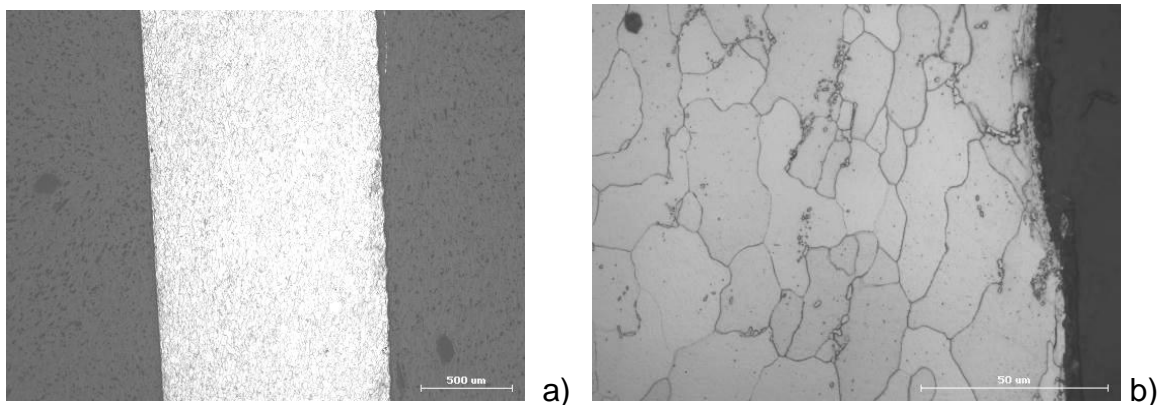


FIGURA 28 – MICROGRAFIA DA AMOSTRA BASE: a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.

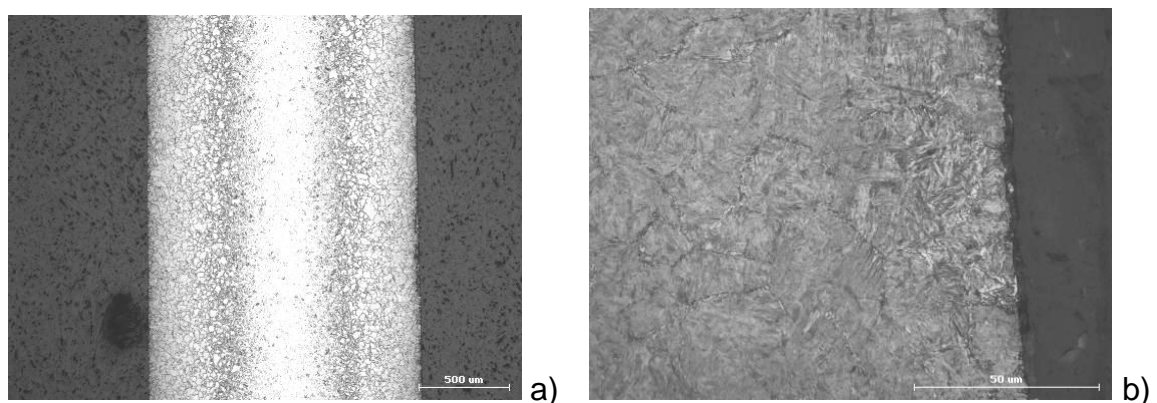


FIGURA 29 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 0%  $C_3H_8$ : a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.

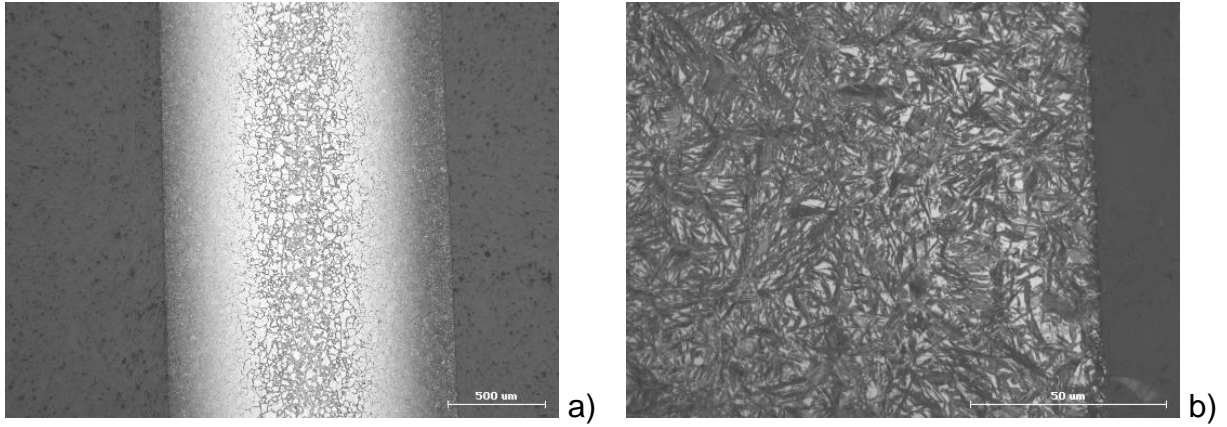


FIGURA 30 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 6% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.

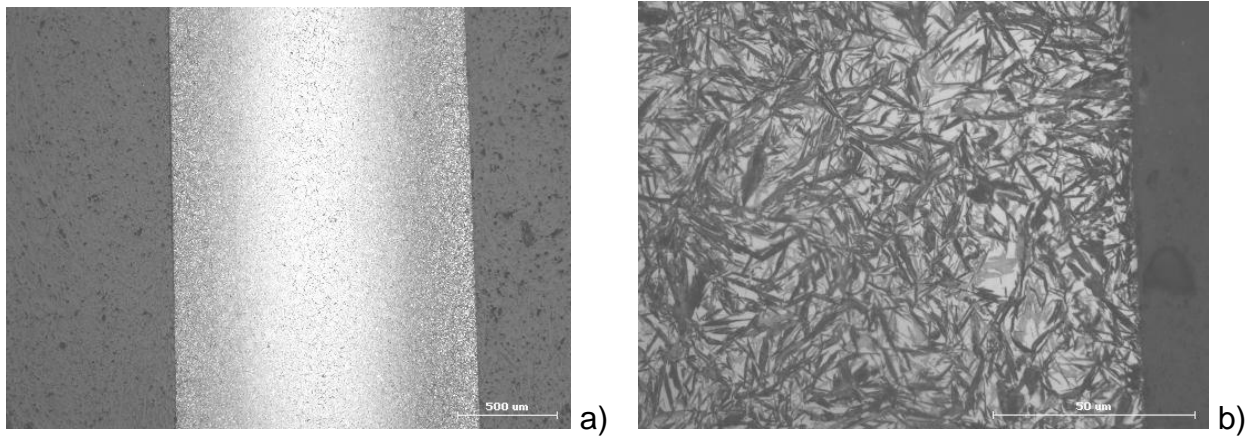


FIGURA 31 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 11% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.

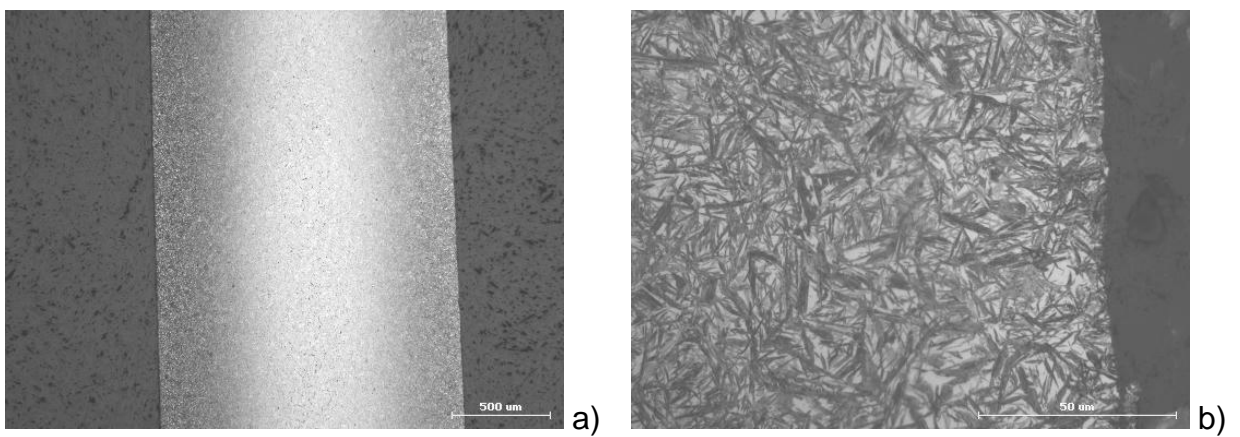


FIGURA 32 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 25% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.

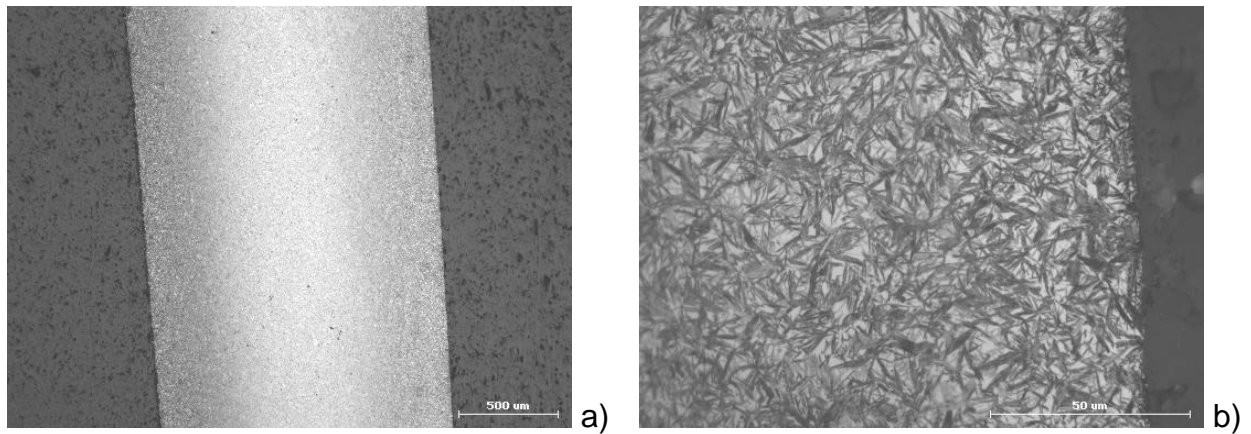


FIGURA 33 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 41%  $C_3H_8$ : a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.

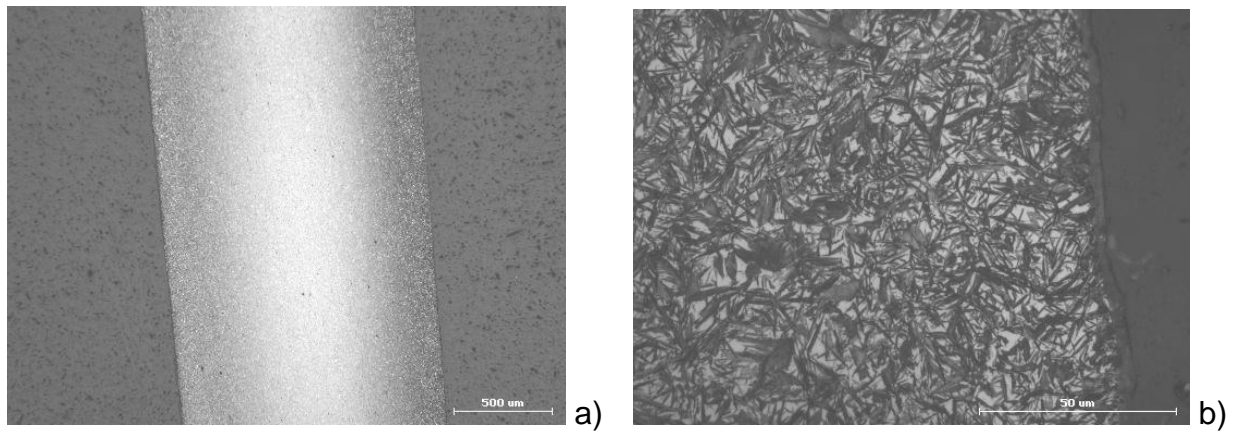


FIGURA 34 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 56%  $C_3H_8$ : a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.

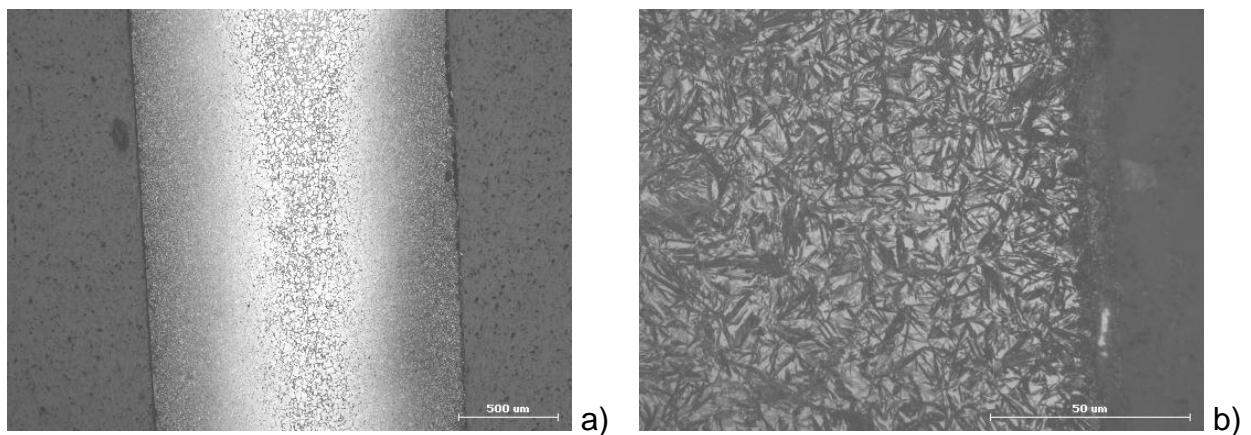


FIGURA 35 – MICROGRAFIA DA CAMADA CARBONITRETADA PARA 70%  $C_3H_8$ : a) AMPLIAÇÃO DE 50X; b) AMPLIAÇÃO DE 1000X.

Por fim, de modo genérico, pode-se esperar, para as condições de tratamento aqui estudadas, amostras apresentando matriz de martensita revenida com presença de

austenita retida na superfície tratada, a qual eventualmente evolui para o interior do material para uma mistura de constituintes apresentando perlita fina. A hipótese de ocorrência de martensita e austenita retida nas superfícies tratadas é suportada pela análise dos espectros de DRX os quais indicam a presença dessas duas fases típicas, conforme será visto na sequência.

#### 4.4 ANÁLISE DE FASES PRESENTES ATRAVÉS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Esses resultados têm como objetivo mostrar os padrões de difração obtidos a partir dos espectros de DRX típicos de superfícies de amostras estudadas. A TABELA 5 e a FIGURA 36 apresentam, respectivamente, os dados da ficha JCPDS utilizada para definir os padrões de raios-x bem como o difratograma obtido para a referida condição de estudo. Os resultados registram a presença de ferrita ( $\text{Fe-}\alpha$ ) confirmando a matriz ferrítica esperada para o aço estudado.

TABELA 5 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DA AMOSTRA BASE.

CÓDIGO JCPDS	NOME COMPONENTE
06-0696	Ferrita

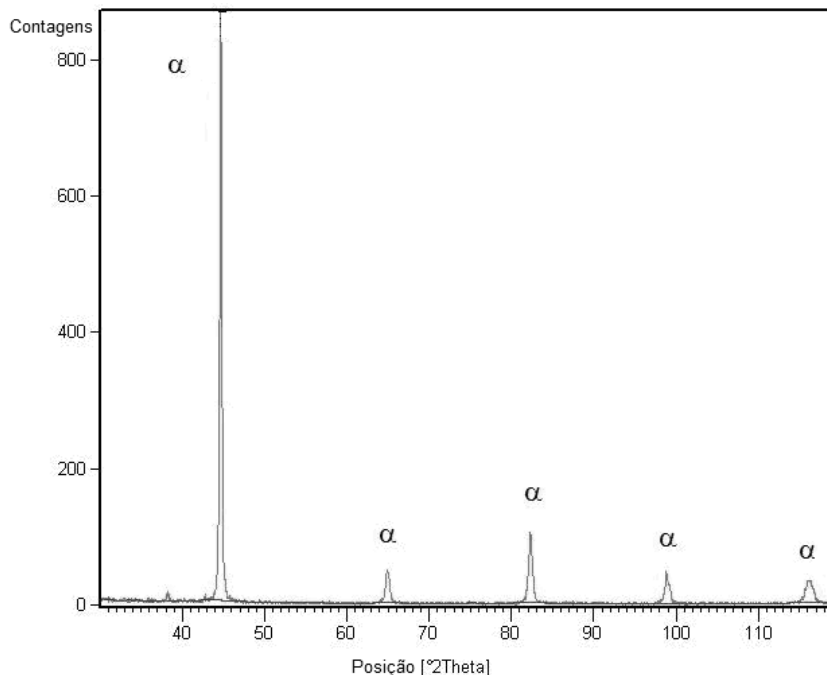


FIGURA 36 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X DA AMOSTRA BASE.

A TABELA 6 e as FIGURAS 37 a 43 apresentam, respectivamente, os registros referentes às cartas JCPDS selecionadas e os padrões dos picos de difração dos espectros obtidos para todas as condições de superfícies estudadas. Para todas as misturas estudadas foram verificadas as mesmas fases. Os resultados indicam a ocorrência das fases martensita (Fe- $\alpha'$ ) e austenita (Fe- $\gamma$ ). Neste caso os picos da fase  $\alpha'$  (martensita revenido) são coincidentes com os da fase  $\alpha$ .

TABELA 6 – DIFRAÇÃO DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS CARBONITRETADAS PARA DIFERENTES CONDIÇÕES.

CÓDIGO JCPDS	NOME COMPONENTE
52-0512	Austenita $\gamma$
44-1292	Martensita $\alpha'$
06-0696	Ferrita $\alpha$

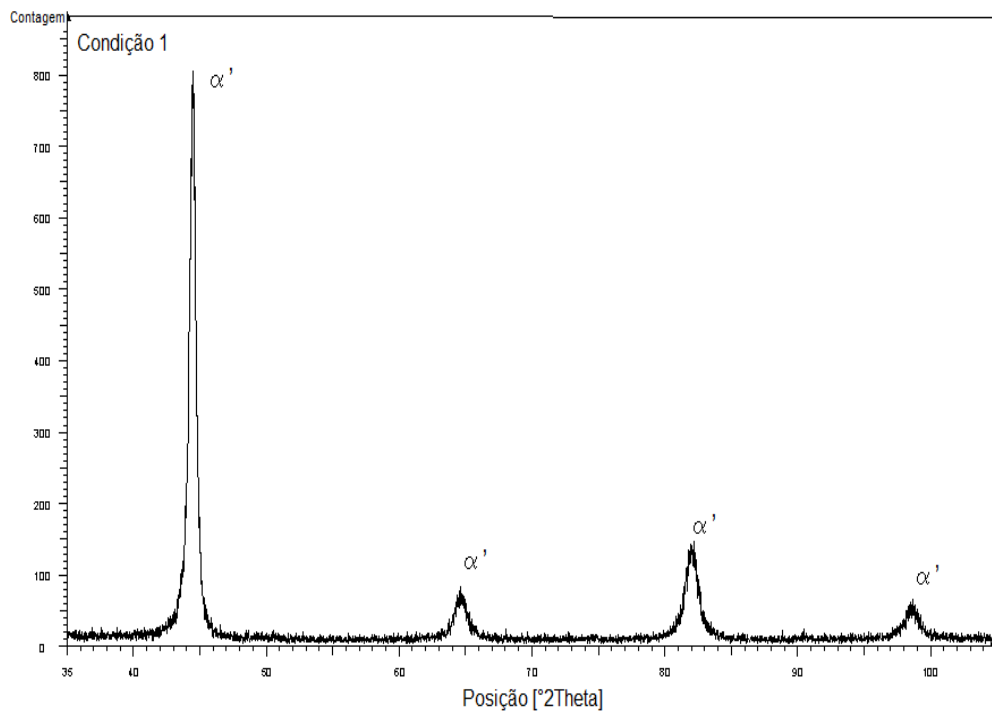


FIGURA 37 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 0% DE  $C_3H_8$ .

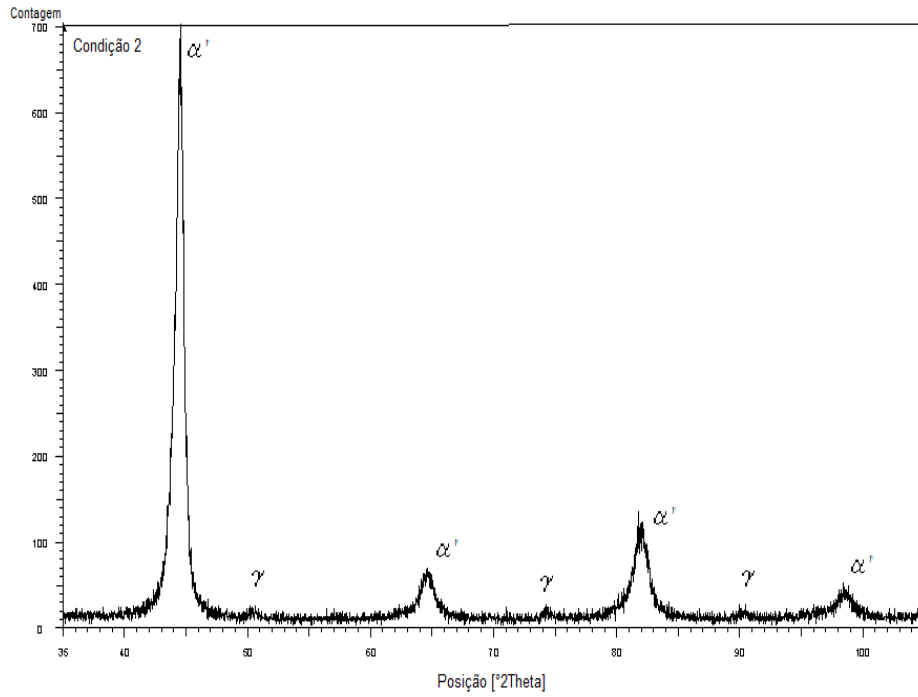


FIGURA 38 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 6 % DE  $C_3H_8$ .

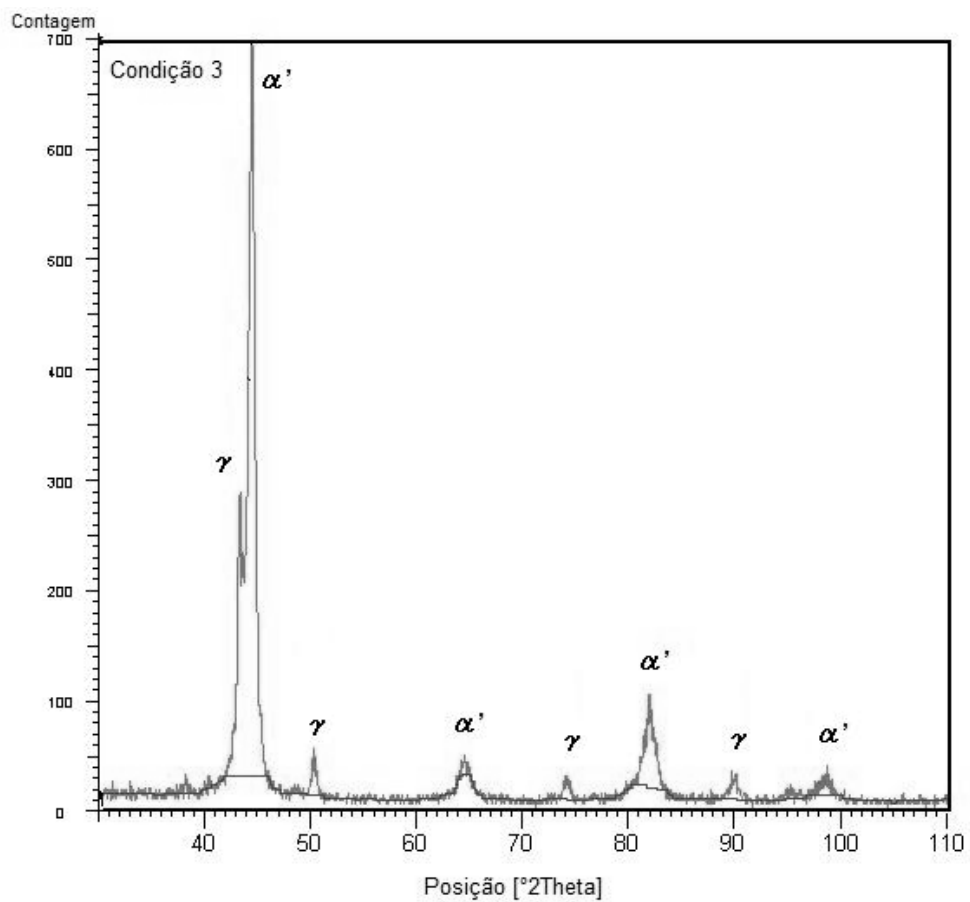
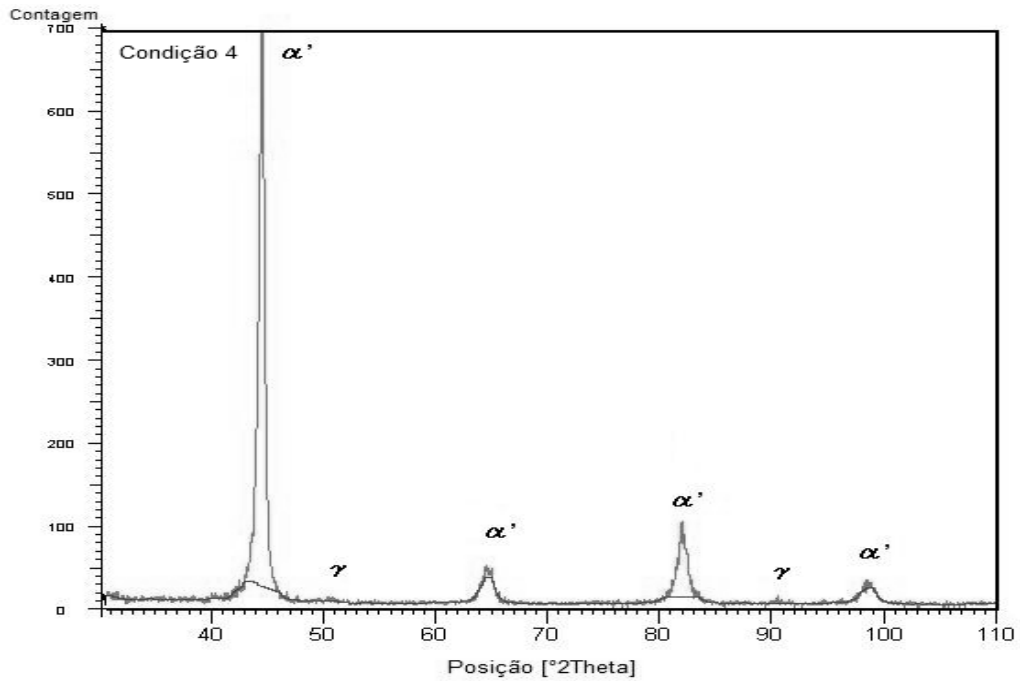
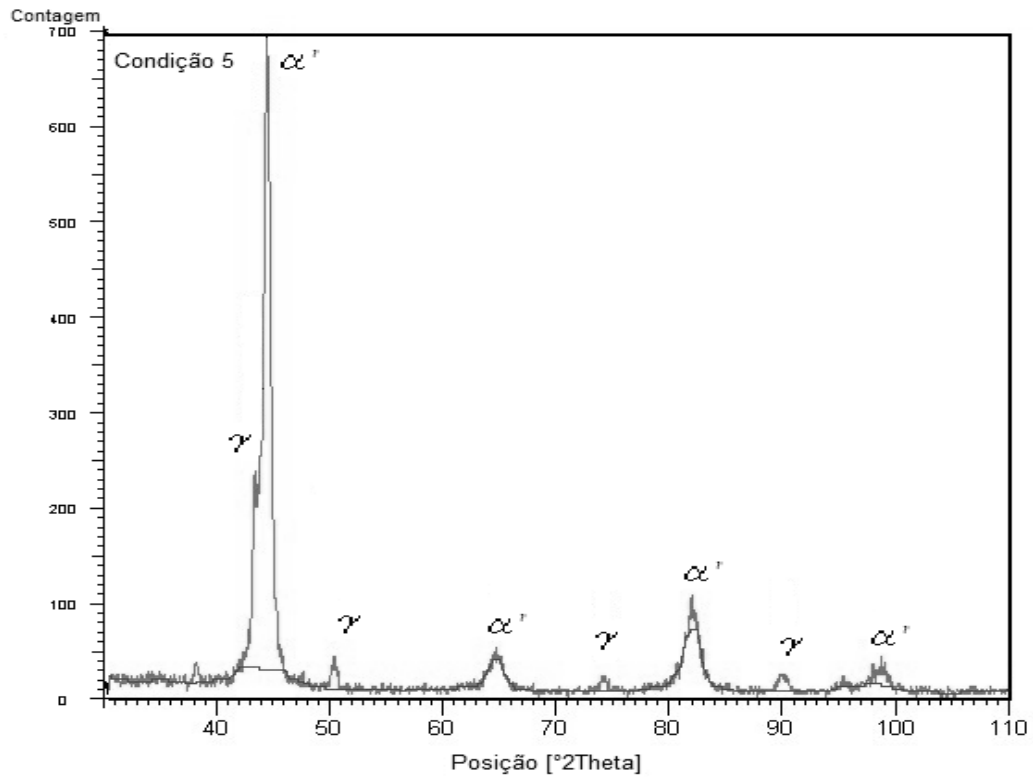
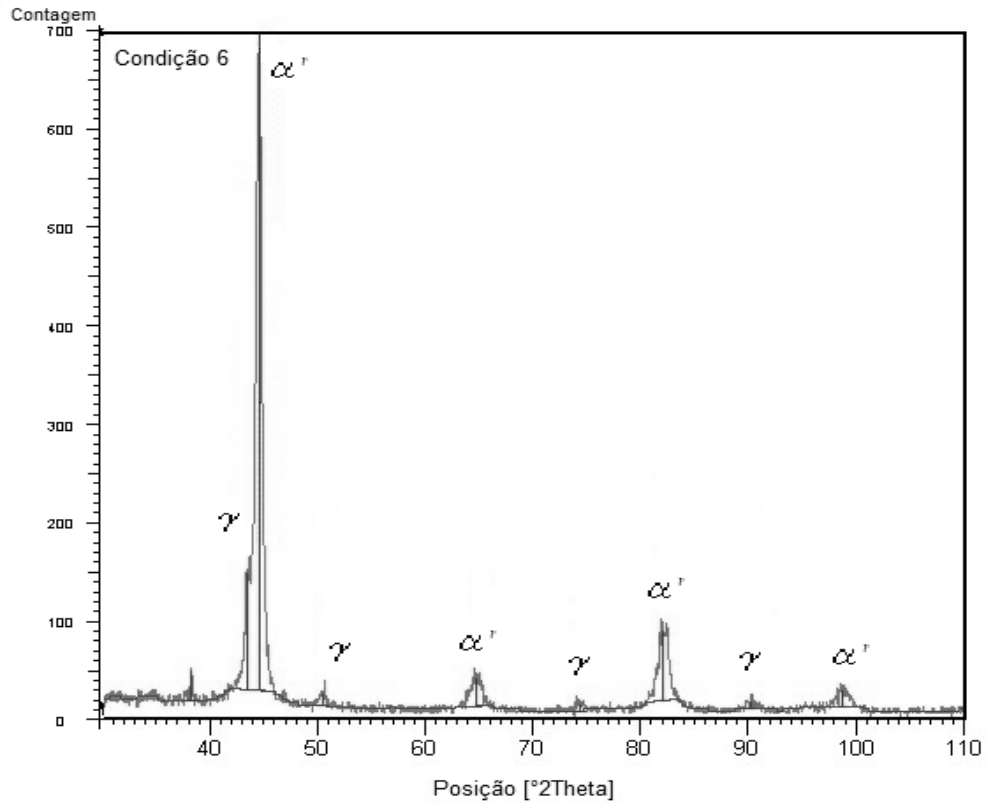
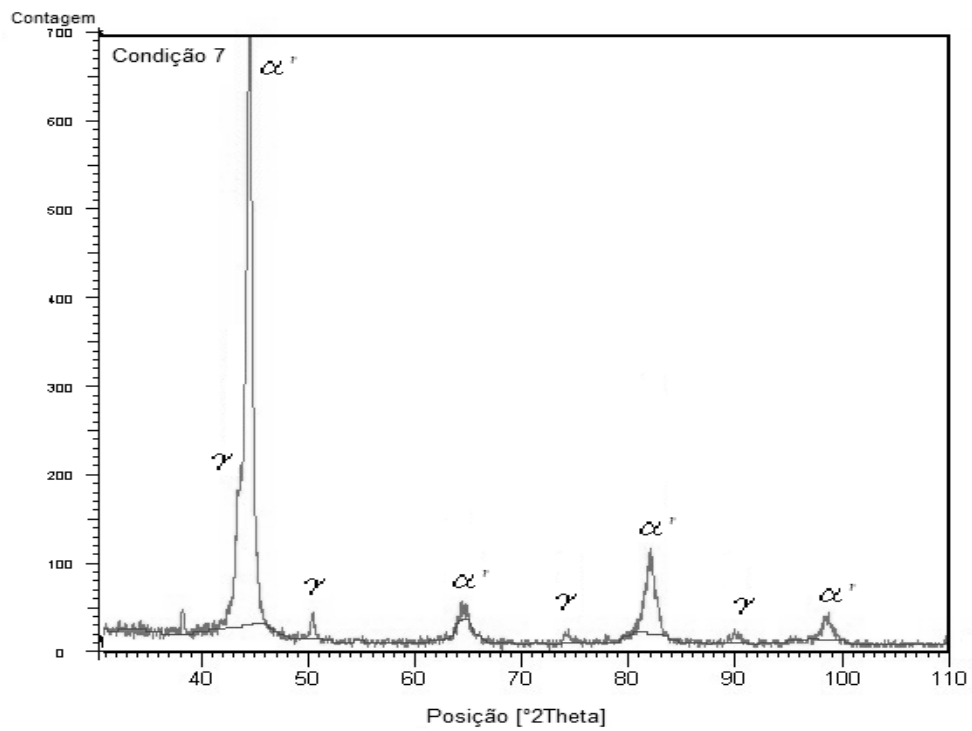


FIGURA 39 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 11% DE  $C_3H_8$ .

FIGURA 40 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 25% DE  $C_3H_8$ .FIGURA 41 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 41% DE  $C_3H_8$ .

FIGURA 42 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 56% DE C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.FIGURA 43 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X NA CONDIÇÃO DE 70% DE C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

Deve-se destacar que a fase nitreto, não pode ser confirmada, a menos para as condições de análise de raio-x estudadas.

A presença de austenita nos difratogramas obtidos é suportada pela influência do carbono e do nitrogênio em solução sólida no material tratado. Para confirmar a ocorrência de austenita retida, amostras de cada condição de estudo tiveram suas quantidades de austenita retida avaliadas via DRX, conforme procedimento descrito no item 3.3.4.

#### 4.5 DUREZA SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS TRATADAS

Os resultados da determinação da dureza superficial das amostras carbonitretadas nas diferentes condições estudadas são apresentados no APÊNDICE 1, os quais estão indicados na FIGURA 44, com seus valores médios e respectivos desvios padrões. Para fins de apresentação gráfica, o valor de 19% em volume relativo ao uso de endogás foi arredondado para 20%.

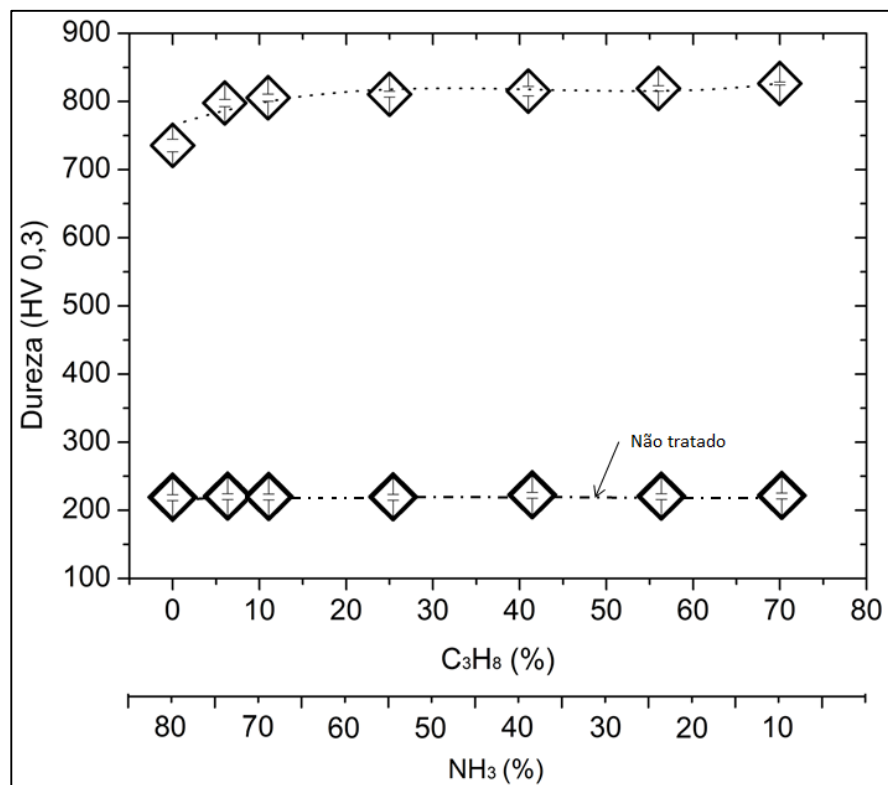


FIGURA 44 – DUREZA DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS PARA VÁRIAS CONDIÇÕES ESTUDADAS.

A FIGURA 44 demonstra a média de dureza da superfície nas amostras tratadas para as condições, 0%, 6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, correlacionados a 81, 75, 70, 56, 40, 25 e 11% de NH<sub>3</sub>, em relação ao material base (não tratado), respectivamente.

Avaliando os resultados da FIGURA 44 do APÊNDICE 1, verifica-se, para as condições de material base, 0%, 6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, valores médios e desvios padrões de dureza superficial da ordem de 218 +/- 4, 735 +/-9, 797 +/- 5, 805 +/- 4, 810 +/- 4, 815 +/- 7, 819 +/- 4 e 826 +/- 1 (HV 0,3), respectivamente.

Os resultados da FIGURA 44 indicam que as amostras tratadas nas condições 0%, 6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, tiveram aumento de dureza superficial significativo em relação ao material base. Constata-se uma pequena tendência de aumento da dureza superficial média na faixa de 7% da condição 1 de 0% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e para a condição 2 de 6% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Para as demais condições, as diferenças ficam na faixa de 1%, na medida em que se aumenta o volume de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> na mistura. Considerando-se os desvios padrões obtidos, pode-se dizer que não há diferença estatística significativa nos valores médios onde existe C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> nas misturas de gases da atmosfera de reação da Carbonitretação.

Na TABELA 7 uma comparação estimativa da redução percentual da vazão volumétrica de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> é apresentada em relação à dureza superficial obtida para as condições estudadas, formando-se por base a dureza de 826 HV para a condição estudada de 70% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

TABELA 7 – REDUÇÃO PERCENTUAL DA VAZÃO VOLUMÉTRICA DE C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

Condição de estudo (% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	Redução percentual da vazão volumétrica de C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> na mistura gasosa	Dureza superficial (HV 0,3)	Redução da Dureza superficial (%)
1 (0%)	100 %	735 +/- 9	12,3%
2 (6%)	91%	797 +/- 5	3,6%
3 (11%)	84%	805 +/- 4	2,6%
4 (25%)	64%	810 +/- 3	2,0%
5 (41%)	41%	815 +/- 7	1,3%
6 (56%)	20%	819 +/- 4	0,9%
7 (70%)	0%	826 +/- 1	0%

Considerando que a diferença nos resultados da dureza superficial é igual ou inferior a 12%, conforme demonstrado na TABELA 7, a utilização de misturas contendo quantidades menores de  $C_3H_8$  poderia ser incentivada resultando em menores emissões desse gás.

#### 4.6 PERFIS DE MICRODUREZA

No APÊNDICE 2 tem-se a relação das medidas dos valores de dureza para os pontos dos diferentes perfis de microdureza obtidos para cada condição estudada.

Na FIGURA 45 são apresentados, os perfis médios de microdureza obtidos para cada condição estudada.

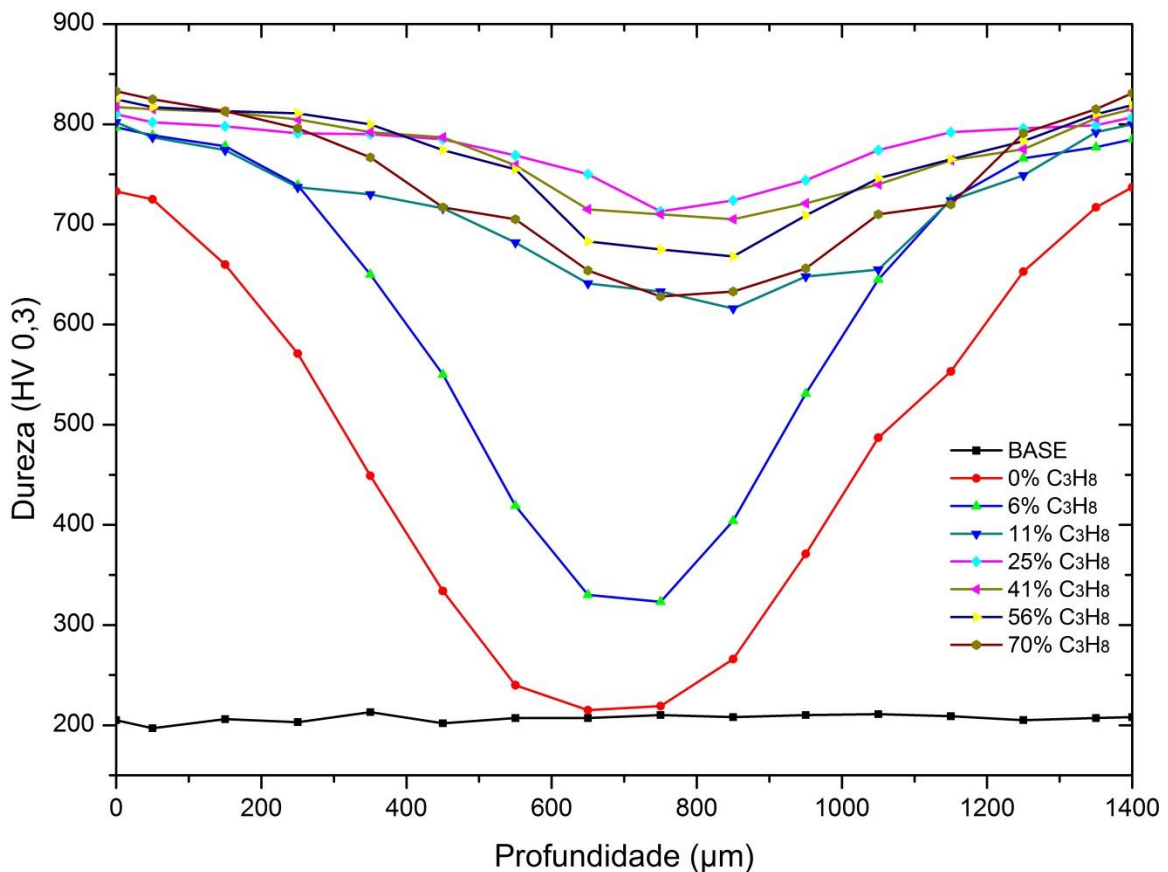


FIGURA 45 – PERFIS MÉDIOS DE MICRODUREZA OBTIDOS EM CADA CONDIÇÃO ESTUDADA.

A FIGURA 45 confirma os resultados obtidos a partir da análise metalográfica. De um modo geral, os perfis obtidos para as amostras carbonitretadas para as condições de 0%, 6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $C_3H_8$ , tiveram significativa mudança na dureza em relação ao material base, mas tendem a ser praticamente iguais entre si para as

condições 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $C_3H_8$ . As condições de 0% e 6% de  $C_3H_8$  não apresentam endurecimento do núcleo da amostra em sua seção transversal de 1,4 mm, pela redução do potencial de carbono na atmosfera.

#### 4.7 VOLUME REMOVIDO E COEFICIENTE DE DESGASTE DAS AMOSTRAS OBTIDOS VIA CALOTESTE

As calotas obtidas em ensaio de Caloteste são apresentadas na sequência para as amostras base (FIGURA 46); tratada com 0%  $C_3H_8$  (FIGURA 47); tratada com 6%  $C_3H_8$  (FIGURA 48); tratada com 11%  $C_3H_8$  (FIGURA 49); tratada com 25% de  $C_3H_8$  (FIGURA 50); tratada 41%  $C_3H_8$  (FIGURA 51); tratada 56%  $C_3H_8$  (FIGURA 52) e tratada com 70%  $C_3H_8$  (FIGURA 53). O conjunto dos resultados dos ensaios de Caloteste realizados para as condições estudadas é apresentado no APÊNDICE 3, respectivamente, representativas das proporções de 0%, 6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $C_3H_8$ .

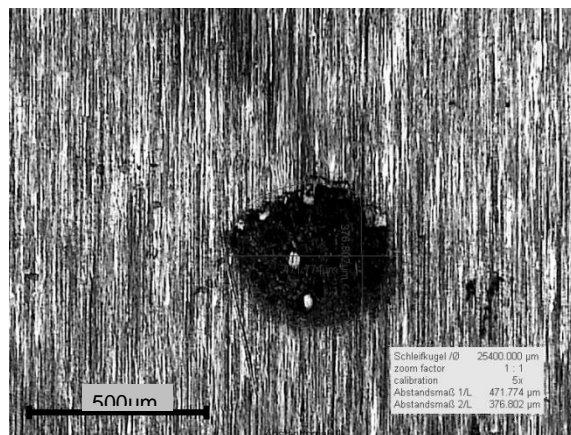


FIGURA 46 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA BASE.

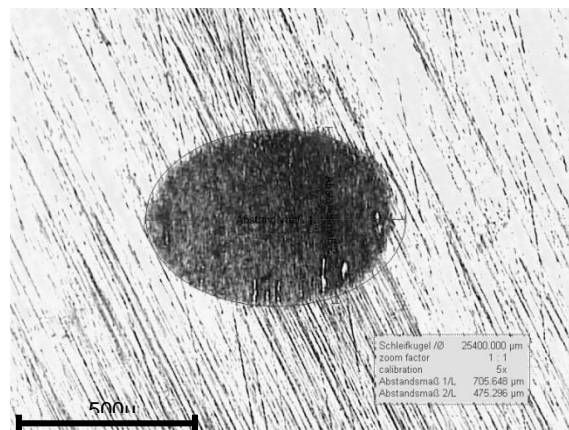


FIGURA 47 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 0% /  $C_3H_8$ .

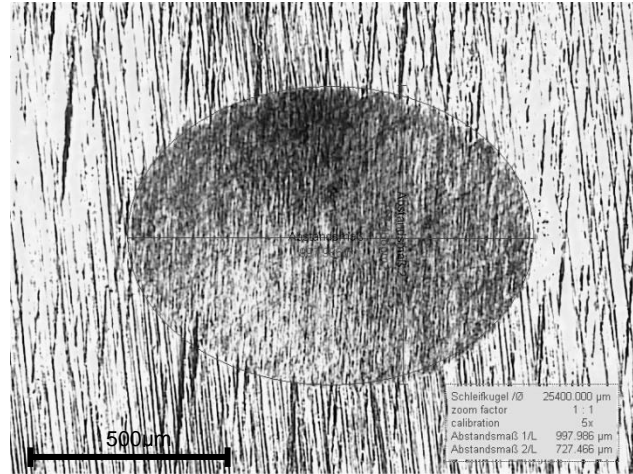


FIGURA 48 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 6% / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

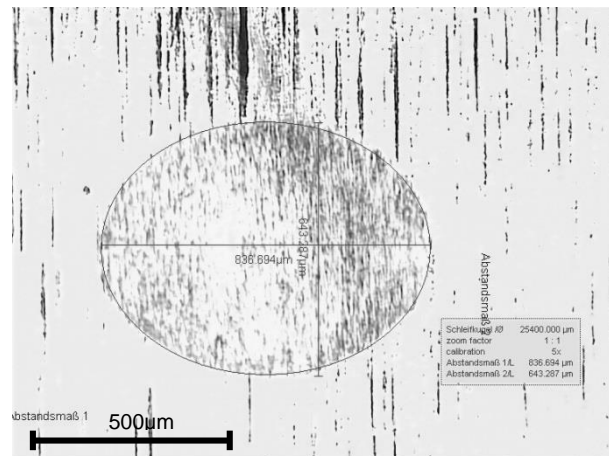


FIGURA 49 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 11% / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

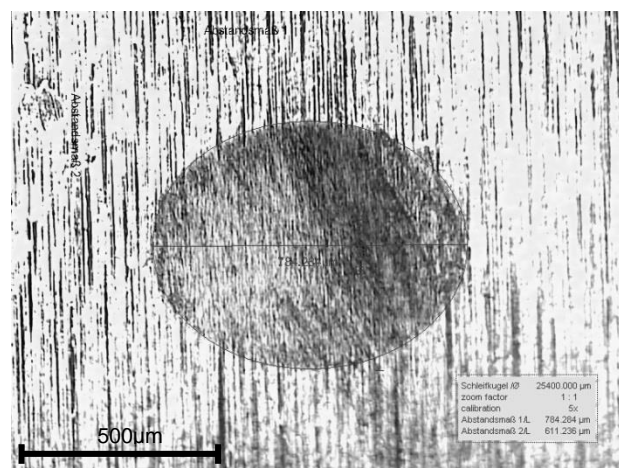


FIGURA 50 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 25% / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

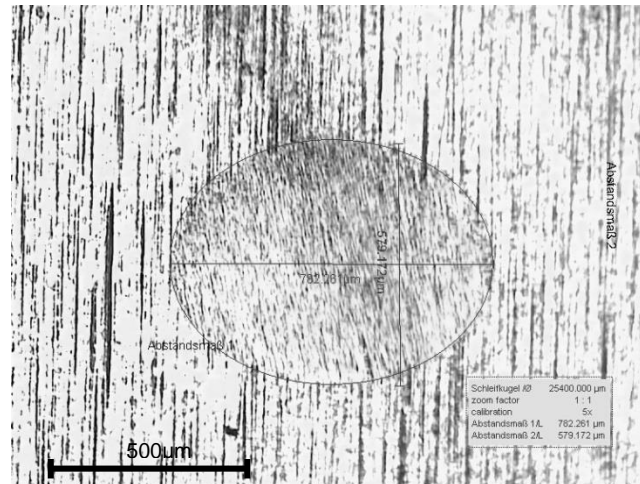


FIGURA 51 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 41% /  $C_3H_8$ .

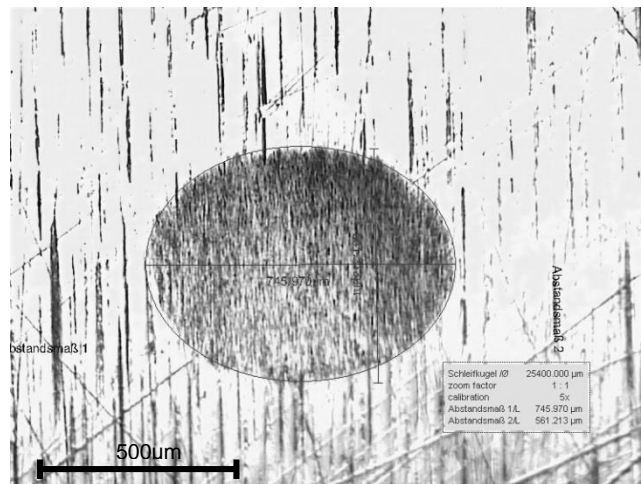


FIGURA 52 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 56% /  $C_3H_8$ .

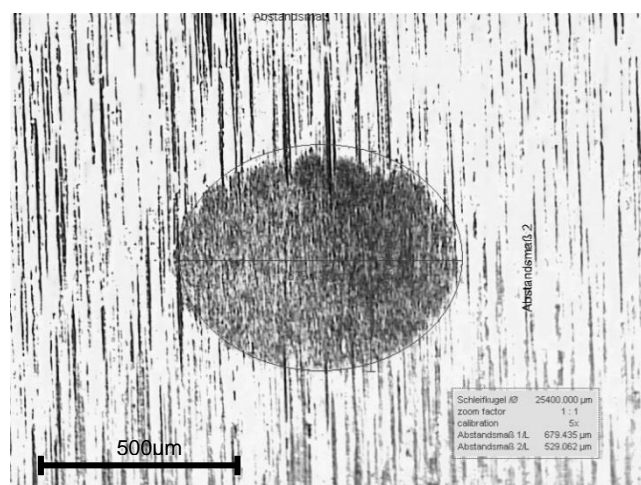


FIGURA 53 – ENSAIO DE CALOTESTE - AMOSTRA TRATADA COM 70% /  $C_3H_8$ .

Avaliando os resultados das tabelas do APÊNDICE 3 para as condições do material base e das condições tratadas com 0%, 6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70%  $C_3H_8$ , foram verificados volumes removidos no ensaio de Calotes da ordem de 0,12 +/- 0,02; 0,19 +/- 0,03; 0,31 +/- 0,05; 0,27 +/- 0,03; 0,26 +/- 0,04; 0,25 +/- 0,04; 0,25 +/- 0,04; 0,24 +/- 0,04  $mm^3$ , respectivamente, os quais estão indicados na FIGURA 54.

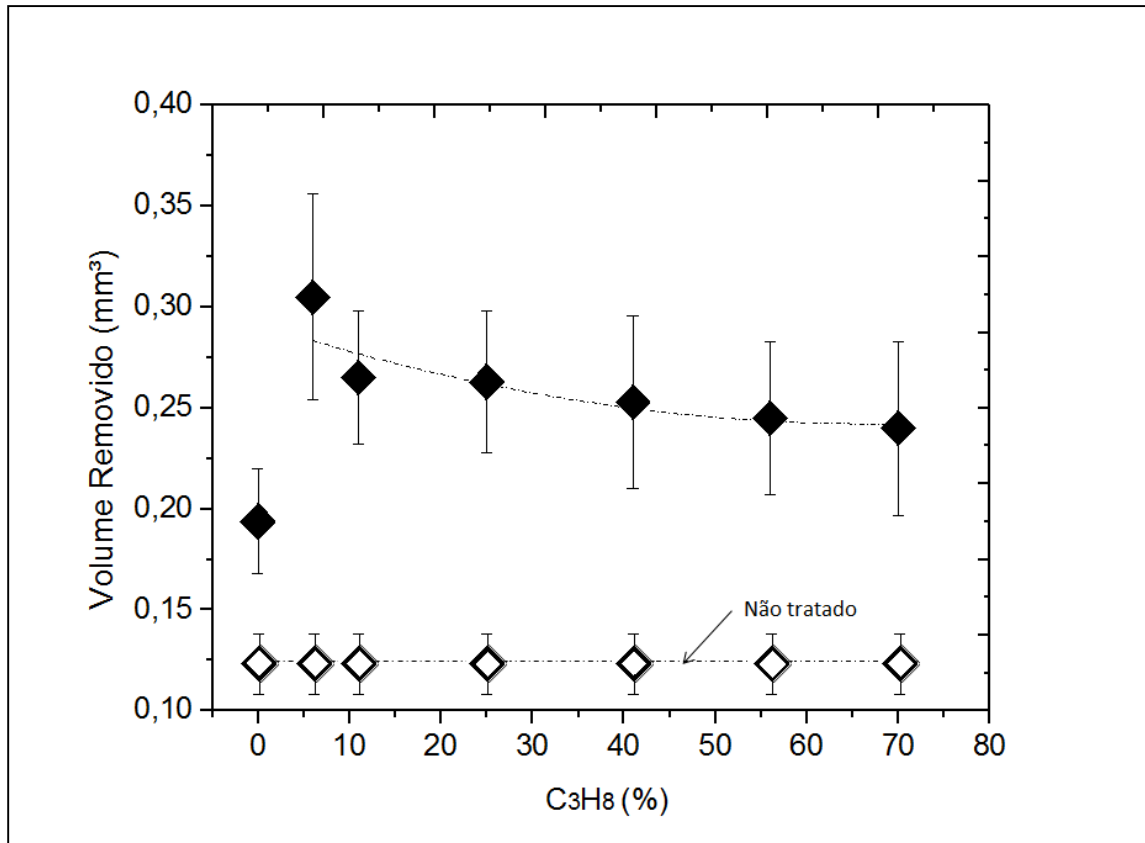


FIGURA 54 – MATÉRIA REMOVIDA DAS AMOSTRAS NO CALOTESTE.

Avaliando os resultados da FIGURA 54, evidencia-se uma diminuição de 21,3% do volume removido de material das amostras nas condições tratadas entre 6% a 70% de  $C_3H_8$ , das misturas estudadas. Esses resultados estão de acordo com o verificado para os estudos de Arques (1985), o qual estudou o comportamento ao desgaste a seco para aços de baixa liga carbonitretados, tendo observado resultados similares no desgaste para corpos de prova apresentando diferentes quantidades de austenita retida.

Para certificação dos dados coletados no teste de Caloteste foi realizada uma análise de variância (ANOVA) entre valores médios de volumes removidos ( $mm^3$ ) das amostras das condições estudadas (6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $C_3H_8$ ),

relacionadas nas tabelas do APÊNDICE 3, a fim de avaliar se existe diferença significativa entre as condições estudadas, conforme explicitado no APÊNDICE 4.

Portanto, a análise de variância (ANOVA) entre valores médios de volumes removidos ( $\text{mm}^3$ ) das amostras das condições estudadas (6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $\text{C}_3\text{H}_8$ ), estudada no APÊNDICE 4, comprovam que as diferenças aqui obtidas não são significativas em termos estatísticos.

Nas tabelas do APÊNDICE 3, apresentam os resultados do Coeficiente de desgaste calculado ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ) em função do volume removidos ( $\text{mm}^3$ ) pela técnica do Caloteste nas condições do material base e nas condições tratadas com 0%, 6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70%  $\text{C}_3\text{H}_8$ , apresentaram os seguintes valores médios: 0,24 +/- 0,03; 0,37 +/- 0,05; 0,59 +/- 0,10; 0,51 +/- 0,06; 0,51 +/- 0,07; 0,49 +/- 0,08; 0,47 +/- 0,07; 0,46 +/- 0,08  $\text{mm}^3/\text{Nm}$ , respectivamente, os quais estão indicados na FIGURA 55.

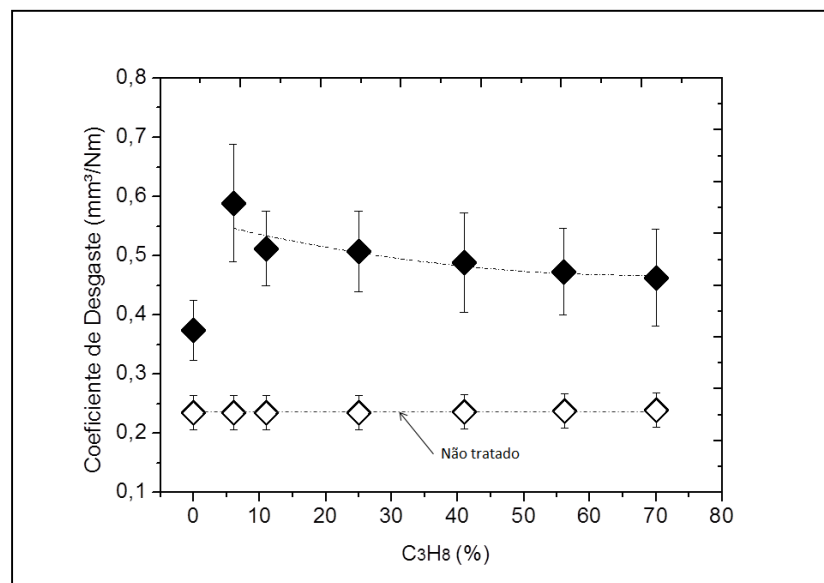


FIGURA 55 – COEFICIENTE DE DESGASTE DAS AMOSTRAS ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ).

Avaliando os resultados da FIGURA 55, nesta etapa, fica evidenciado o mesmo resultado do teste de material removido, no teste de Caloteste, a redução em média de 4% para os coeficientes de desgaste na evolução do percentual de propano nas condições tratadas com 0%, 6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $\text{C}_3\text{H}_8$  das misturas estudadas. Esses resultados estão de acordo com o verificado nos estudos de Arques (1985), que estudou o comportamento do desgaste a seco em aços de baixa liga carbonitretados, tendo observado resultados similares no desgaste de corpos de prova apresentando

diferentes quantidades de austenita retida. Novamente as diferenças aqui obtidas não são significativas em termos estatísticos.

Por fim, os resultados da FIGURA 46 precisam ser explicados. Conforme Davim e Cardoso (2008), esses fenômenos tribológicos da superfície são causados pela característica superficial dos aços ABNT 1008 no estado recozido (não tratados termicamente). A sua resistência é baixa, apresentando alta deformabilidade plástica o que propicia o arrancamento de partículas da superfície causando empastamento com a solução abrasiva junto à esfera de desgaste, apresentado na FIGURA 60 (a). Fica evidente o caso comparado com a FIGURA 60 (b) para uma amostra tratada com 0% de  $C_3H_8$ , onde já apresentam mescla de arrancamento de material e ranhuras de desgastes características e na FIGURA 60 (c) para uma amostra tratada com 6% de  $C_3H_8$ , onde aparecem apenas ranhuras características do desgaste do material.

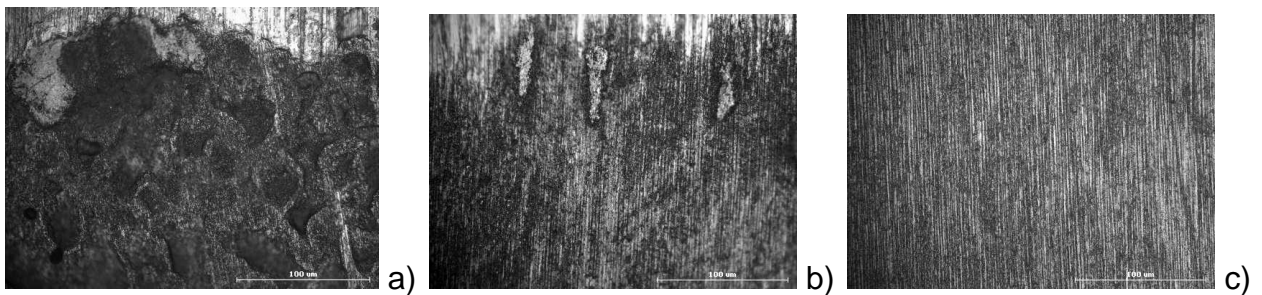


FIGURA 56 – SUPERFÍCIES DESGASTADAS. AMPLIAÇÃO 500X. a) AMOSTRA BASES. b) AMOSTRA TRATADA COM 0% /  $C_3H_8$ . c) AMOSTRA TRATADA COM 6% /  $C_3H_8$

Conforme apresentado na FIGURA 60 (a), tal efeito leva a uma sensível diminuição do processo de abrasão mascarando os resultados do ensaio de desgaste para esse tipo de amostra comparando com os efeitos de desgastes em amostras tratadas apresentados nas FIGURAS 60 (b) e FIGURA 60 (c).

## 5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi verificado como a modificação da relação amônia/propano da atmosfera de tratamento em forno industrial influi nas características mecânicas das superfícies tratadas por carbonitreção de um aço baixo carbono. Concluiu-se que:

- A substituição do propano pela amônia causa variações na dureza superficial das amostras tratadas, sendo que aumentos de até 200 HV 0,3 podem ser verificados para teores crescentes de  $C_3H_8$  no gás de tratamento.
- As condições de mistura contendo 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $C_3H_8$ , das misturas estudadas apresentaram perfil de dureza praticamente igual entre si que ressalta a possibilidade da minimização da utilização do propano para esse caso na carbonitreção.
- O ensaio de Caloteste demonstrou uma diminuição em média 4% do volume removido de material para o aumento do percentual de propano nas condições tratadas com 0%, 6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $C_3H_8$  das misturas estudadas, resultando em pequeno aumento da resistência ao desgaste do material carbonitretado com menos propano.
- A técnica de Caloteste mostrou-se adequada para a caracterização da resistência ao desgaste abrasivo das amostras carbonitretadas.
- A técnica de Caloteste não é adequada para caracterizar materiais dúcteis, ao menos dentro das condições aplicadas neste estudo.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Testar a mesma técnica de avaliação do desgaste via Caloteste em amostras submetidas a outros tratamentos (Nitretação, Cementação, Nitretação por plasma).
- Testar a mesma técnica deste trabalho em corpos de prova feitos com aço de alta liga, por exemplo, inoxidáveis e ferramentas.
- Realizar outros tipos de ensaios de desgaste para comparações a técnica do Caloteste, por exemplo, Scratch test e Pino/disco.
- Realizar avaliações das emissões atmosféricas das saídas de exaustão dos fornos para evidenciar possíveis perdas de gases de processo e comparar a relação amônia/propano (potenciais de ganhos ambiental).
- Realizar o mesmo estudo para carga completa, ou seja, para todas as amostras na condição não carbonitretadas carregando o forno industrial.

## REFERÊNCIAS

AICHELIN DO BRASIL. **Catálogo de Fornos para Tratamento Térmico**. Disponível em: <<http://www.aichelin.com.br/camara.htm>>. Acesso em: 14/09/2011.

ARQUES, J.L., Prado J.M., **The dry wear resistance of a carbonitrided steel**. Wear, Vol. 103, n. 4, 1985, p. 321-331.

ASM HANDBOOK, **Heat Treating**. Volume 4, 1991.

BAIN, E. C., PAXTON, H.W. **Alloying element in steel**. ASM, 1966.

BASSETTO, Luci Inês et al. **Crédito de carbono: uma moeda ambiental como fator de motivação**, 2006

BHUSHAN, B.; GUPTA, B. **Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments**. New York: McGraw-Hill, 1991.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experiments: an introduction to design, data analysis and model building**, John Wiley & Sons, 1978.

BRUNATTO, Silvio Francisco. **Nitretação por Plasma de Ferro Sinterizado**. Dissertação de Mestrado, CPGEM, UFSC, Florianópolis – SC – Brasil, 1993.

BRUNATTO, Silvio Francisco. **Notas de aula sobre Introdução aos Estudos dos Aços**, Curso de Graduação em Engenharia Mecânica, UFPR, 2005.

BUSSAB, Wilton O, MORETTIN, Pedro A. **Estatística Básica**. 3. Ed. São Paulo, Atual, 1986.

CALLISTER, Willian D. Jr. **Ciências dos materiais uma introdução**, 7º edição, Ed. LTC, 2008.

CHEMICALBOOK, Inc. **Lista de Produtos químicos Normalizados Internacional**. 2008. Disponível em: <[http://www.chemicalbook.com/ProductCASList\\_18\\_7200\\_EN.htm](http://www.chemicalbook.com/ProductCASList_18_7200_EN.htm)>. Acesso em: 14/11/2011.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e Ferros Fundidos**. 5ª edição, Associação Brasileira de Metais, 1984.

CHIAVERINI, Vicente. **Tratamentos térmicos das ligas metálicas**. 5ª edição, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2003.

COLPAERT, Hubertus. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4ª edição, São Paulo, Edgard Blucher, 2008.

COMBUSTOL, Indústria e Comércio Ltda. **Catálogo de Equipamentos Metalúrgicos**. Disponível em: <<http://www.combustol.com.br>>. Acesso em: 14/09/2011.

COX, D. R. **Planning of experiments**. New York: John Wiley & Sons, 1992.

CSM, Instruments. Coating thickness by Calotest. **Catálogos de Equipamentos**, 2009. Disponível em: <<http://www.csm-instruments.com/fr/Calotest>>. Acesso em: 05/08/2011.

DARKEN, L.S.; GURRY, R.W.; **Physical Chemistry of Metals**. [S.l.]: Mcgraw Hill 116 Book Company, 1953.

DAVIM, J.P., CARDOSO, R., **Effect of the Reinforcement (Carbon or Glass fibres) on Friction and Wear Behaviour of the PEEK Against Steel Surface at Long Dry Sliding**, Wear, 2008.

DEUTSCH, Irving. **Tecnología del gas para ingenieros y abogados**. Editorial Blume, 1972.

DONG, Z; Fu-Xing et al.. **Effect of retained austenite on rolling element fatigue and its mechanism** Wear, Volume 105, n. 3, p. 223-234, 1985

GERDAU. **Catálogo de Produto**. Brasil, 2003: Catálogo.

GROSSO, Mariela F. Del. **Efeitos da irradiação iônica em polietileno de próteses da articulação da coluna**. Universidade Nacional de General San Martins, Argentina, 2006.

HAGAROVÁ, Maria; JAKUBÉCZYOVA, Dagmar; VOJTKO, Marek. **PVD Coating Applied on the Toll Stells**. Journal of Metals, Materials and Minerals. Vol 17 No 1 pp 29-33, 2007.

HECK, N.C. **Desenvolvimento da Nitretação de Aços com Uréia. Relatório Técnico de Projeto** FAPERGS. Porto Alegre, 2001.

HERRING, Daniel H. **Carbonitriding is an excellent choice for low-carbon fastener materials that require a uniform, but shallow case with good wear properties.** Fastener Technology International, June, 2011.

HUTCHINGS, I. M., **Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials**, Editors Edward Arnold, p. 273, 1992.

INTERNATIONAL NICKEL, Inc. **Isothermal Transformation Diagrams of Nickel Alloy Steels**, 1984. Catálogo.

IPSEN, Inc. **Catálogo de Fornos para Tratamento Térmico.** Disponível em: <<http://www.ipsenusa.com/pt>>. Acesso em: 14/09/2011.

JACK K.H. **Nitrogen steels.** University of Newcastle upon Tyne and the Cookson Group plc. Cookson House, Willington Quay, Tyne & Wear, NE28 6UQ, UK, 1993.

JENG Y.-R., Shyu S.-H. **Influences of valve lifter foot surface treatment, surface texture and rotation on wear.** Volume 252, n. 11-12, p. 1016-1019, 2002.

JIANG, Z. et al.. **Study on Friction and Wear Behavior of Polyphenylene Sulfide Composites Reinforced by Short Carbon Fibers and Sub-Micro TiO<sub>2</sub> Particles,** *Composites Science and Technology*, v. 68 p. 734-742, 2008.

JOSSART, Jason, **Endothermic Gas Production Overview**, Atmosphere Engineer Ing Company, p 1-6, 2007.

JOST, H. P., **Tribology- origin and future**, *Wear*, v.136, pp.1-17, 1990.

KARAMI, M. B., PEK R., **An evaluation of the using possibilities of the carbonitrided simple steels instead of carburized low alloy steels (wear properties)**, *Applied Surface Science*, Vol. 119, n. 1-2, p 25-33, 1997.

KIM, H.-J., KWEON Y.-G. **The improvement of three-body abrasive wear of plain carbon steel by thermochemical treatments.** *Wear*, Volume 174, n. 1-2, p. 201-208, 1994.

LAKHTIN, Y. **Engineering Physical Metallurgy**. 2.ed. Moscou: Mir Publishers, 1979.

LESAGE, J.; CHICOT, D.; KARAISHI, M.AI. **Role of microstructure and residual stresses on fatigue crack initiation of carbonitrided steels** : Steel Res. 60, (8), 370–374, 1989.

LORENZI Renan F. de L e; PEROTTONI, Claudio; ZORZI, Janete. **Recobrimento de alta dureza sobre zircônia parcialmente estabilizada com ítria**. CERAMTEC II, Universidade de Caxias do Sul, 2010.

MALA, Zuzana; VITU Tomas; NOVAKOVA, Danuse. **Determination Of Coating Thickness - Industrial Standard in the physics practical education**. 2011

MONTEIRO, Alberto de Castro et al.. **Efeito da transformação da microestrutura do aço ao carbono obtido por processos termoquímico a gás**. 2010.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 3ed. New York: John Wiley & Sons, 1991.

MONZONI, Mario. GHGProtocol. **Especificações de Verificação do Programa Brasileiro GHG Protocol (FGV)**, 2011. Disponível em: <<http://www.ghgprotocolbrasil.com.br/>>. Acesso em 14/09/2011.

MURILO, Natanael Alves; et al.. **Estudo da adesão ao desgaste de recobrimento por aspersão térmica a arco duplo arame de aço AISI 420 em substrato ABNT 104**. 2001

NAUMANN, F.K.; LANGENSCHIED, G., **A Contribution to the Iron-Nitrogen-Carbon System**, Archiv. Eisenhüttenwes., Vol 36, p. 677-682 (BISI translation 4583), Sept 1965.

NORMA BS EN 1071-2:2002. **Advance technical ceramics – Methods of test for ceramic coating**. Part 2: Determination of coating thickness by the crater grindind method. British Standards Institution, 2002.

NORMA DIN EN 10263-2. **Steel rod, bars and wire for cold headin and cold extrusion. Part 2, February, 2002**.SWWMON, P.G.Tranformation in matal. New York: Mc Graw – Hill, 1969.

NUNES, Rogério A.X; SADE, Wagner, BRANCO, José Roberto T. **Atrito e Desgaste de Recobrimento de PET, Politeraftalato de Etileno, pós consumo processado por aspersão térmica**. Associação Brasileira de Polímeros, São Carlos, Brasil, 2007.

SANTOS, Giovanni Rocha dos. **Caracterização de filmes DLC e avaliação dos esforços de usinagem em inserção revestidos no torneamento de ligas Al-Si.** Dissertação de Mestrado da Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2006.

SCHNEIDER, R.S.E.; HIEBLER, H.; **Influence of increased nitriding temperatures on the hardness profile of low-alloy steels.** Journal of Materials Science. [S.l.:s.n.], v.33, p.1737-1744, 1998.

SELÇUK, B.; IPEK R.; KARAMI M. B. **A study on friction and wear behaviour of carburized, carbonitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels,** Journal of Materials Processing Technology, Volume 141, n.2, p. 189-196, 2003.

SILVA, André Luiz V. . **Aços e ligas especiais.** 1º reimpressão, editora Blucher, 2006.

SILVA, C.W; Moura e.; BRANCO J.R.T.; CAVALEIRO A. **Influência do hidrogênio nas propriedades dos filmes de dlc com tungstênio incorporado.** Laboratório de Engenharia e Modificações de Superfícies - LEMS – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, 2006.

STOETERAU, R. L.; LEAL, L. C. **Apostila de Tribologia.** Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

THELNING, Karl-Erik. **Steel and its Heat Treatment.** 2. ed. Grã-Bretânia: Mackays of Chatham, 1984.

VANDERMEER, R.A. **Modeling diffusional growth during austenite decomposition to ferrite in polycrystalline Fe-C alloys.** 1990.

WELLS, A; BELL, T. **Structural Control of the Compound Layers Formed during Ferritic Nitrocarburising in Methanol/Ammonia Atmospheres,** Heat Treat. Met., Vol 10 (No. 2), p. 39-44, 1983.

WETZEL, B., HAUPERT, F., ZAHNG, M. Q. **Epoxy Nanocomposites with High Mechanical and Tribological Performance,** Composites Science and Technology, v. 63, p 2055-2067, 2003.

XU, Z., LI L. **Phase Boundaries of Single Phase  $\epsilon$  and  $\gamma'$  Fields in Fe-C-N Ternary Phase Diagram,** Acta Metall. Sin. (English ed.), Series B, Vol 1 (No. 1), p. 1-7, 1988.

ZUM GAHR, Karl-H, **Microstructure and wear of materials**. New York: Elsevier Science Publisher, 560p., 1987.

## **APÊNDICES**

# APÊNDICE 1 – RELAÇÃO DAS MEDIDAS DE DUREZA SUPERFICIAL (HV 0,3) OBTIDAS PARA CADA CONDIÇÃO ESTUDADA.

DUREZA SUPERFICIAL (VALORES EM HV)

		AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3	AMOSTRA 4	AMOSTRA 5	MED.
BASE	1	254	201	201	211	230	219
	2	214	203	208	202	226	211
	3	252	200	202	202	225	216
	4	229	208	190	213	228	214
	5	238	204	193	230	230	219
	6	230	213	195	224	231	219
	7	227	221	209	223	235	223
	8	235	221	203	228	232	224
	9	241	219	210	215	227	222
	10	227	216	212	203	228	217
	X	235	211	202	215	229	218
S	12	8	8	11	3	4	
CONDIÇÃO 1	1	756	775	734	718	733	743
	2	736	745	749	748	699	735
	3	726	748	745	711	732	732
	4	754	727	764	716	768	746
	5	739	754	755	733	764	749
	6	695	752	753	747	750	739
	7	708	721	737	764	722	730
	8	708	739	726	721	716	722
	9	722	749	708	702	744	725
	10	714	744	714	734	730	727
	X	726	745	739	729	736	735
S	20	15	18	19	21	9	
CONDIÇÃO 2	1	793	795	783	800	804	795
	2	810	789	819	802	806	805
	3	776	821	786	782	798	793
	4	792	800	813	809	805	804
	5	787	781	780	806	796	790
	6	780	804	801	802	799	797
	7	798	794	806	807	810	803
	8	770	786	802	804	802	793
	9	787	797	804	785	808	796
	10	789	796	810	799	789	797
	X	788	796	800	800	802	797
S	11	11	13	9	6	5	
CONDIÇÃO 3	1	796	791	790	799	810	797
	2	814	800	799	825	805	809
	3	795	794	792	811	803	799
	4	794	807	806	817	800	805
	5	800	809	803	810	814	807
	6	791	794	810	825	830	810
	7	794	788	814	822	814	806
	8	810	798	816	814	798	807
	9	807	787	808	800	807	802
	10	822	791	807	814	810	809
	X	802	796	805	814	809	805
S	10	8	9	9	9	4	
CONDIÇÃO 4	1	802	808	790	817	825	808
	2	791	825	807	811	821	811
	3	779	806	822	817	802	805
	4	806	805	831	811	798	810
	5	808	817	821	816	810	814
	6	805	808	814	811	814	810
	7	810	810	822	823	799	813
	8	818	811	813	795	787	805
	9	819	821	802	794	810	809
	10	809	821	818	825	806	816
	X	805	813	814	812	807	810
S	12	7	12	10	11	4	
CONDIÇÃO 5	1	822	830	828	810	825	823
	2	805	823	823	831	831	823
	3	798	794	808	808	802	802
	4	796	814	815	807	810	808
	5	810	808	811	822	816	813
	6	808	822	817	825	830	820
	7	814	825	805	822	831	819
	8	828	794	814	810	814	812
	9	796	799	814	816	819	809
	10	822	814	808	817	828	818
	X	810	812	814	817	821	815
S	12	13	7	8	10	7	
CONDIÇÃO 6	1	805	829	819	814	842	822
	2	808	823	816	811	829	817
	3	814	810	808	828	810	814
	4	825	814	805	810	822	815
	5	831	837	798	831	829	825
	6	818	811	808	828	811	815
	7	828	815	806	837	814	820
	8	807	831	805	810	825	816
	9	810	828	814	822	822	819
	10	824	833	811	811	839	824
	X	817	823	809	820	824	819
S	10	10	6	10	11	4	
CONDIÇÃO 7	1	836	826	818	830	828	828
	2	825	822	830	833	825	827
	3	837	825	825	829	807	825
	4	828	833	828	825	818	826
	5	826	831	830	830	830	827
	6	831	822	830	837	807	825
	7	833	826	826	830	803	824
	8	834	830	833	837	810	829
	9	830	795	837	829	818	822
	10	837	807	830	833	816	825
	X	831	826	827	831	815	826
S	5	4	4	4	8	2	

APÊNDICE 2 – RELAÇÃO DAS MEDIDAS DOS VALORES DE DUREZA SUPERFICIAL (HV 0,3) PARA OS PONTOS DOS DIFERENTES PERFIS DE MICRODUREZA OBTIDOS PARA CADA CONDIÇÃO ESTUDADA.

AMOSTRA DOS DADOS COLETADOS DO PERFIL DE DUREZA (VALORES EM HV)

AMOSTRA	Profundidade																
	Número	0 µm	50 µm	150 µm	250 µm	350 µm	450 µm	550 µm	650 µm	750 µm	850 µm	950 µm	1050 µm	1150 µm	1250 µm	1350 µm	1400 µm
BASE	1	205	202	200	206	222	198	201	207	209	192	198	211	208	206	203	204
	2	213	195	215	217	229	204	214	216	231	219	225	194	210	225	203	215
	3	202	190	197	205	207	194	212	209	207	217	201	218	200	177	178	200
	4	202	199	205	200	205	207	202	195	197	206	210	216	212	207	273	217
	5	205	202	214	189	204	207	210	209	208	206	220	217	217	210	178	208
	X	205	198	206	203	213	202	208	207	210	208	211	211	209	205	207	209
	S	4	5	8	10	11	6	6	8	12	11	12	10	6	17	39	7
	CONDIÇÃO 1	1	743	736	657	536	442	328	222	214	309	265	321	471	567	720	732
2		708	701	690	609	497	351	223	204	216	248	326	440	597	726	772	793
3		759	751	670	549	448	331	219	194	240	318	430	552	699	706	755	776
4		760	752	690	608	483	376	227	198	224	272	384	546	661	711	614	631
5		695	689	597	557	380	286	204	216	209	231	298	430	495	704	716	736
X		733	726	661	572	450	324	219	205	240	267	352	488	604	713	718	738
S		30	29	38	35	46	33	9	10	41	33	54	58	80	9	62	64
CONDIÇÃO 2		1	793	785	779	743	659	561	419	343	378	487	609	720	760	775	785
	2	791	783	772	755	650	554	431	316	333	416	554	664	754	781	767	775
	3	805	797	790	721	640	550	406	295	256	324	429	573	674	750	784	792
	4	799	791	790	737	659	576	455	383	393	478	584	679	754	769	766	774
	5	798	790	760	743	645	509	385	313	258	316	481	589	684	755	785	793
	X	797	789	778	740	651	550	419	330	324	404	531	645	725	766	777	785
	S	6	5	13	12	8	25	26	34	65	82	75	62	42	13	10	10
	CONDIÇÃO 3	1	744	702	742	712	740	702	657	592	614	604	701	708	752	770	851
2		850	802	713	726	635	653	627	562	608	651	735	730	771	745	852	861
3		779	735	771	742	789	734	737	670	647	574	568	585	665	720	713	720
4		800	755	771	754	767	747	685	708	657	587	590	583	737	744	744	751
5		838	791	727	755	722	746	704	677	643	665	647	669	698	768	801	809
X		802	757	745	738	731	716	682	642	634	616	648	655	725	749	792	800
S		43	41	26	19	59	40	42	62	22	40	71	68	43	21	63	63
CONDIÇÃO 4		1	814	806	798	798	803	792	766	766	760	802	792	840	804	838	796
	2	782	774	804	784	806	799	774	762	716	721	771	771	799	805	810	818
	3	797	789	800	785	800	788	762	717	677	658	679	736	747	812	794	802
	4	841	833	793	781	756	773	752	724	740	725	743	761	757	768	799	807
	5	817	809	798	810	785	777	794	785	675	718	737	795	856	761	798	805
	X	810	802	798	792	790	786	770	751	714	725	744	765	792	797	799	807
	S	22	22	4	12	21	11	16	29	38	51	43	38	43	32	6	6
	CONDIÇÃO 5	1	722	749	809	781	769	741	781	691	694	755	681	728	795	804	807
2		810	802	814	807	767	776	741	704	749	712	702	734	749	760	779	787
3		835	827	827	817	804	795	757	748	714	693	739	783	802	794	814	822
4		821	813	802	793	811	828	777	719	703	644	757	736	732	770	822	830
5		898	889	809	828	811	799	744	715	691	723	729	724	745	751	813	821
X		817	816	812	805	792	788	760	715	710	705	722	741	765	776	807	815
S		63	50	10	19	22	32	18	21	24	41	30	24	32	22	17	17
CONDIÇÃO 6		1	753	745	779	785	777	775	763	714	756	745	734	763	778	770	789
	2	759	752	837	833	808	805	785	648	631	647	644	680	727	753	766	795
	3	836	828	796	817	822	774	759	687	667	590	683	752	748	794	795	825
	4	896	887	857	838	817	750	711	646	700	701	800	817	800	770	787	817
	5	882	873	799	785	781	770	759	725	626	660	689	720	776	832	810	840
	X	825	817	814	812	801	775	756	684	676	669	710	746	766	784	790	820
	S	67	66	32	25	21	20	27	37	54	59	60	51	29	31	16	16
	CONDIÇÃO 7	1	886	877	840	838	795	685	726	694	623	611	617	699	687	722	807
2		777	769	734	773	766	706	662	586	585	622	641	721	742	785	802	842
3		763	755	751	761	781	732	702	648	613	632	665	724	753	849	816	857
4		883	874	869	746	685	690	678	666	665	679	749	754	725	835	806	847
5		861	852	875	863	810	774	759	677	656	621	611	653	697	760	728	765
X		834	825	814	796	767	717	705	654	628	633	657	710	721	790	792	832
S		59	59	67	51	49	37	39	42	33	27	56	37	28	52	36	38

### APÊNDICE 3 – LISTA DA POPULAÇÃO DE AMOSTRAS DOS VALORES DE VOLUME REMOVIDOS (mm<sup>3</sup>) PELA TÉCNICA DO CALOTESTE E COEFICIENTE DE DESGASTE CALCULADO (mm<sup>3</sup>/Nm) PARA AS CONDIÇÕES 1 E 2 ESTUDADAS.

MEDIDAS DO DIÂMETRO DESGASTADO - CALOTEST					MEDIDAS DO DIÂMETRO DESGASTADO - CALOTEST				
CONDIÇÃO 1	D1 (mm)	D2 (mm)	VOLUME (mm <sup>3</sup> )	DESGASTE (mm <sup>3</sup> /Nm)	CONDIÇÃO 2	D1 (mm)	D2 (mm)	VOLUME (mm <sup>3</sup> )	DESGASTE (mm <sup>3</sup> /Nm)
1.1	0,704	0,491	0,189	0,365	1.1	0,922	0,727	0,415	0,802
1.2	0,706	0,495	0,192	0,372	1.2	0,998	0,727	0,415	0,802
1.3	0,700	0,497	0,194	0,375	1.3	0,952	0,683	0,367	0,708
1.4	0,706	0,497	0,194	0,375	1.4	0,966	0,692	0,376	0,726
1.5	0,653	0,471	0,174	0,336	1.5	0,863	0,642	0,323	0,624
1.6	0,669	0,509	0,203	0,393	1.6	0,914	0,705	0,391	0,754
1.7	0,692	0,531	0,221	0,428	1.7	0,861	0,621	0,303	0,585
1.8	0,744	0,513	0,207	0,399	1.8	0,819	0,603	0,286	0,552
1.9	0,714	0,513	0,207	0,399	1.9	0,938	0,700	0,385	0,743
1.10	0,677	0,481	0,182	0,351	1.10	0,869	0,656	0,338	0,653
1.11	0,655	0,458	0,164	0,317	1.11	0,863	0,617	0,299	0,578
1.12	0,706	0,475	0,177	0,342	1.12	0,902	0,618	0,300	0,579
1.13	0,696	0,479	0,180	0,348	1.13	0,828	0,680	0,363	0,701
1.14	0,665	0,472	0,175	0,337	1.14	0,826	0,702	0,387	0,747
1.15	0,669	0,477	0,179	0,345	1.15	0,888	0,668	0,350	0,676
2.1	0,708	0,496	0,193	0,372	2.1	0,920	0,687	0,371	0,716
2.2	0,706	0,503	0,199	0,384	2.2	0,992	0,711	0,397	0,767
2.3	0,575	0,419	0,138	0,266	2.3	0,964	0,705	0,391	0,754
2.4	0,647	0,453	0,161	0,311	2.4	0,803	0,593	0,276	0,533
2.5	0,647	0,477	0,179	0,345	2.5	0,798	0,585	0,269	0,519
2.6	0,645	0,435	0,148	0,287	2.6	0,859	0,630	0,311	0,601
2.7	0,649	0,449	0,158	0,305	2.7	0,869	0,637	0,319	0,616
2.8	0,675	0,483	0,183	0,354	2.8	0,863	0,631	0,313	0,604
2.9	0,665	0,487	0,186	0,360	2.9	0,905	0,673	0,356	0,687
2.10	0,667	0,491	0,189	0,365	2.10	0,871	0,638	0,319	0,617
2.11	0,665	0,479	0,180	0,348	2.11	0,909	0,644	0,326	0,629
2.12	0,675	0,487	0,186	0,360	2.12	0,958	0,720	0,407	0,786
2.13	0,684	0,497	0,194	0,375	2.13	0,816	0,660	0,342	0,660
2.14	0,712	0,509	0,203	0,393	2.14	0,917	0,683	0,367	0,708
2.15	0,651	0,439	0,151	0,292	2.15	0,857	0,627	0,309	0,597
3.1	0,667	0,513	0,207	0,399	3.1	0,873	0,651	0,333	0,643
3.2	0,661	0,505	0,200	0,387	3.2	0,915	0,652	0,333	0,644
3.3	0,710	0,527	0,218	0,422	3.3	0,923	0,654	0,335	0,647
3.4	0,591	0,453	0,161	0,311	3.4	0,746	0,573	0,258	0,498
3.5	0,655	0,493	0,191	0,368	3.5	0,782	0,571	0,256	0,495
3.6	0,589	0,385	0,116	0,224	3.6	0,756	0,571	0,256	0,495
3.7	0,597	0,499	0,196	0,378	3.7	0,883	0,640	0,321	0,620
3.8	0,716	0,533	0,223	0,431	3.8	0,837	0,635	0,317	0,612
3.9	0,667	0,485	0,185	0,357	3.9	0,774	0,591	0,274	0,530
3.10	0,665	0,497	0,194	0,375	3.10	0,772	0,565	0,251	0,484
3.11	0,629	0,487	0,186	0,360	3.11	0,827	0,619	0,301	0,582
3.12	0,714	0,541	0,230	0,444	3.12	0,837	0,624	0,306	0,590
3.13	0,770	0,523	0,215	0,415	3.13	0,811	0,605	0,288	0,556
3.14	0,754	0,533	0,223	0,431	3.14	0,782	0,593	0,276	0,534
3.15	0,756	0,551	0,238	0,461	3.15	0,742	0,553	0,240	0,464
4.1	0,698	0,511	0,205	0,396	4.1	0,875	0,647	0,329	0,635
4.2	0,780	0,593	0,276	0,533	4.2	0,817	0,615	0,297	0,574
4.3	0,764	0,558	0,244	0,471	4.3	0,877	0,637	0,319	0,616
4.4	0,738	0,555	0,242	0,468	4.4	0,756	0,579	0,263	0,509
4.5	0,679	0,493	0,191	0,369	4.5	0,788	0,551	0,238	0,460
4.6	0,677	0,491	0,189	0,366	4.6	0,803	0,549	0,237	0,457
4.7	0,726	0,543	0,232	0,448	4.7	0,782	0,571	0,256	0,495
4.8	0,663	0,517	0,210	0,406	4.8	0,772	0,581	0,265	0,512
4.9	0,679	0,524	0,215	0,416	4.9	0,813	0,611	0,293	0,567
4.10	0,712	0,523	0,215	0,415	4.10	0,843	0,611	0,293	0,566
4.11	0,728	0,535	0,225	0,434	4.11	0,802	0,581	0,265	0,512
4.12	0,647	0,471	0,174	0,337	4.12	0,759	0,529	0,220	0,424
4.13	0,629	0,475	0,177	0,342	4.13	0,780	0,571	0,256	0,495
4.14	0,585	0,475	0,177	0,342	4.14	0,831	0,617	0,299	0,578
4.15	0,633	0,469	0,173	0,334	4.15	0,843	0,603	0,286	0,552
5.1	0,704	0,479	0,180	0,348	5.1	0,776	0,603	0,286	0,552
5.2	0,712	0,481	0,182	0,351	5.2	0,718	0,555	0,242	0,467
5.3	0,726	0,477	0,179	0,345	5.3	0,762	0,579	0,263	0,509
5.4	0,698	0,489	0,188	0,362	5.4	0,786	0,593	0,276	0,533
5.5	0,786	0,526	0,217	0,419	5.5	0,781	0,595	0,278	0,537
5.6	0,723	0,401	0,126	0,244	5.6	0,702	0,527	0,218	0,421
5.7	0,740	0,527	0,218	0,421	5.7	0,800	0,606	0,289	0,558
5.8	0,657	0,503	0,199	0,384	5.8	0,771	0,619	0,301	0,581
5.9	0,724	0,525	0,217	0,418	5.9	0,706	0,541	0,230	0,444
5.10	0,704	0,503	0,199	0,384	5.10	0,748	0,541	0,230	0,444
5.11	0,683	0,505	0,200	0,387	5.11	0,726	0,529	0,220	0,424
5.12	0,643	0,487	0,186	0,359	5.12	0,752	0,535	0,225	0,434
5.13	0,683	0,489	0,188	0,362	5.13	0,822	0,628	0,309	0,597
5.14	0,704	0,511	0,205	0,396	5.14	0,744	0,649	0,331	0,639
5.15	0,732	0,531	0,221	0,428	5.15	0,772	0,675	0,358	0,691
<b>Média</b>	<b>0,686</b>	<b>0,496</b>	<b>0,194</b>	<b>0,374</b>	<b>Média</b>	<b>0,833</b>	<b>0,621</b>	<b>0,305</b>	<b>0,589</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,045</b>	<b>0,034</b>	<b>0,026</b>	<b>0,051</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,071</b>	<b>0,052</b>	<b>0,051</b>	<b>0,099</b>
<b>Mínimo</b>	<b>0,575</b>	<b>0,385</b>	<b>0,116</b>	<b>0,224</b>	<b>Mínimo</b>	<b>0,702</b>	<b>0,527</b>	<b>0,218</b>	<b>0,421</b>
<b>Mediana</b>	<b>0,686</b>	<b>0,496</b>	<b>0,194</b>	<b>0,374</b>	<b>Mediana</b>	<b>0,833</b>	<b>0,621</b>	<b>0,305</b>	<b>0,589</b>
<b>Máximo</b>	<b>0,786</b>	<b>0,593</b>	<b>0,276</b>	<b>0,533</b>	<b>Máximo</b>	<b>0,998</b>	<b>0,727</b>	<b>0,415</b>	<b>0,802</b>

D1 = Diâmetro maior da calota (mm); D2 = Diâmetro menor da calota (mm)

D1 = Diâmetro maior da calota (mm); D2 = Diâmetro menor da calota (mm)

APÊNDICE 3 (CONTINUAÇÃO) – LISTA DA POPULAÇÃO DE AMOSTRAS DOS VALORES DE VOLUME REMOVIDOS (mm<sup>3</sup>) PELA TÉCNICA DO CALOTESTE E COEFICIENTE DE DESGASTE CALCULADO (mm<sup>3</sup>/Nm) PARA AS CONDIÇÕES 3 E 4 ESTUDADAS.

MEDIDAS DO DIÂMETRO DESGASTADO - CALOTEST

CONDIÇÃO 3	D1 (mm)	D2 (mm)	VOLUME (mm <sup>3</sup> )	DESGASTE (mm <sup>3</sup> /Nm)
1.1	0,741	0,651	0,333	0,643
1.2	0,702	0,535	0,225	0,434
1.3	0,753	0,591	0,274	0,529
1.4	0,785	0,603	0,285	0,551
1.5	0,737	0,561	0,247	0,477
1.6	0,819	0,603	0,286	0,552
1.7	0,810	0,613	0,295	0,570
1.8	0,675	0,571	0,256	0,495
1.9	0,790	0,601	0,284	0,548
1.10	0,763	0,558	0,245	0,472
1.11	0,808	0,597	0,280	0,541
1.12	0,808	0,607	0,289	0,559
1.13	0,786	0,609	0,291	0,563
1.14	0,801	0,575	0,260	0,502
1.15	0,876	0,645	0,327	0,631
2.1	0,764	0,589	0,273	0,526
2.2	0,764	0,563	0,249	0,481
2.3	0,753	0,591	0,274	0,529
2.4	0,719	0,577	0,261	0,505
2.5	0,690	0,499	0,195	0,377
2.6	0,690	0,499	0,195	0,377
2.7	0,690	0,536	0,225	0,435
2.8	0,702	0,571	0,256	0,495
2.9	0,702	0,503	0,199	0,384
2.10	0,871	0,643	0,325	0,627
2.11	0,766	0,585	0,269	0,519
2.12	0,728	0,569	0,254	0,491
2.13	0,837	0,609	0,291	0,563
2.14	0,817	0,615	0,297	0,574
2.15	0,760	0,605	0,288	0,555
3.1	0,760	0,569	0,254	0,491
3.2	0,790	0,623	0,305	0,589
3.3	0,913	0,641	0,323	0,624
3.4	0,913	0,641	0,323	0,624
3.5	0,700	0,545	0,233	0,450
3.6	0,839	0,619	0,301	0,581
3.7	0,764	0,559	0,245	0,474
3.8	0,764	0,559	0,245	0,474
3.9	0,794	0,593	0,276	0,533
3.10	0,684	0,557	0,244	0,471
3.11	0,746	0,557	0,244	0,471
3.12	0,845	0,623	0,305	0,589
3.13	0,802	0,601	0,284	0,548
3.14	0,724	0,559	0,245	0,474
3.15	0,714	0,561	0,247	0,477
4.1	0,794	0,602	0,284	0,549
4.2	0,722	0,547	0,235	0,454
4.3	0,722	0,559	0,245	0,474
4.4	0,839	0,643	0,325	0,627
4.5	0,784	0,581	0,265	0,513
4.6	0,766	0,579	0,263	0,509
4.7	0,728	0,557	0,244	0,471
4.8	0,748	0,575	0,260	0,502
4.9	0,758	0,557	0,244	0,471
4.10	0,780	0,555	0,242	0,467
4.11	0,800	0,617	0,299	0,578
4.12	0,800	0,589	0,273	0,526
4.13	0,800	0,601	0,284	0,548
4.14	0,690	0,511	0,205	0,396
4.15	0,728	0,541	0,230	0,444
5.1	0,779	0,544	0,232	0,449
5.2	0,764	0,537	0,226	0,437
5.3	0,748	0,555	0,242	0,467
5.4	0,815	0,597	0,280	0,541
5.5	0,744	0,545	0,233	0,450
5.6	0,744	0,585	0,269	0,519
5.7	0,779	0,609	0,291	0,562
5.8	0,782	0,605	0,287	0,555
5.9	0,792	0,611	0,293	0,566
5.10	0,772	0,575	0,260	0,501
5.11	0,772	0,575	0,260	0,501
5.12	0,708	0,527	0,218	0,421
5.13	0,708	0,517	0,210	0,405
5.14	0,825	0,637	0,319	0,616
5.15	0,784	0,597	0,280	0,541
<b>Média</b>	<b>0,769</b>	<b>0,580</b>	<b>0,265</b>	<b>0,512</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,052</b>	<b>0,036</b>	<b>0,033</b>	<b>0,063</b>
<b>Mínimo</b>	<b>0,675</b>	<b>0,499</b>	<b>0,195</b>	<b>0,377</b>
<b>Mediana</b>	<b>0,769</b>	<b>0,580</b>	<b>0,265</b>	<b>0,512</b>
<b>Máximo</b>	<b>0,913</b>	<b>0,651</b>	<b>0,333</b>	<b>0,643</b>

MEDIDAS DO DIÂMETRO DESGASTADO - CALOTEST

CONDIÇÃO 4	D1 (mm)	D2 (mm)	VOLUME (mm <sup>3</sup> )	DESGASTE (mm <sup>3</sup> /Nm)
1.1	0,668	0,529	0,220	0,425
1.2	0,665	0,529	0,220	0,425
1.3	0,665	0,536	0,225	0,435
1.4	0,801	0,575	0,260	0,502
1.5	0,784	0,611	0,293	0,565
1.6	0,712	0,562	0,248	0,479
1.7	0,679	0,529	0,220	0,424
1.8	0,701	0,529	0,220	0,424
1.9	0,652	0,516	0,209	0,403
1.10	0,825	0,606	0,289	0,557
1.11	0,847	0,650	0,332	0,641
1.12	0,847	0,635	0,316	0,611
1.13	0,794	0,573	0,258	0,498
1.14	0,741	0,551	0,239	0,461
1.15	0,727	0,518	0,211	0,407
2.1	0,756	0,531	0,221	0,428
2.2	0,785	0,569	0,254	0,490
2.3	0,785	0,596	0,279	0,538
2.4	0,754	0,549	0,237	0,457
2.5	0,796	0,542	0,231	0,446
2.6	0,847	0,650	0,332	0,641
2.7	0,758	0,560	0,246	0,475
2.8	0,829	0,584	0,268	0,517
2.9	0,767	0,567	0,252	0,487
2.10	0,719	0,516	0,209	0,403
2.11	0,683	0,516	0,209	0,403
2.12	0,747	0,564	0,250	0,483
2.13	0,858	0,630	0,312	0,603
2.14	0,858	0,617	0,299	0,578
2.15	0,825	0,617	0,299	0,578
3.1	0,747	0,582	0,266	0,513
3.2	0,897	0,647	0,329	0,635
3.3	0,785	0,596	0,279	0,538
3.4	0,763	0,558	0,245	0,472
3.5	0,716	0,556	0,242	0,468
3.6	0,794	0,584	0,268	0,517
3.7	0,785	0,556	0,242	0,468
3.8	0,858	0,628	0,310	0,598
3.9	0,818	0,635	0,316	0,611
3.10	0,783	0,538	0,227	0,439
3.11	0,783	0,569	0,254	0,490
3.12	0,809	0,600	0,282	0,545
3.13	0,756	0,569	0,254	0,490
3.14	0,681	0,516	0,209	0,403
3.15	0,685	0,553	0,240	0,464
4.1	0,730	0,553	0,240	0,464
4.2	0,747	0,578	0,262	0,506
4.3	0,747	0,549	0,237	0,457
4.4	0,765	0,589	0,272	0,525
4.5	0,736	0,571	0,256	0,494
4.6	0,728	0,563	0,249	0,481
4.7	0,785	0,573	0,258	0,498
4.8	0,794	0,602	0,284	0,549
4.9	0,794	0,615	0,297	0,574
4.10	0,818	0,615	0,297	0,574
4.11	0,818	0,615	0,297	0,574
4.12	0,956	0,705	0,391	0,754
4.13	0,790	0,571	0,256	0,494
4.14	0,734	0,553	0,240	0,464
4.15	0,847	0,621	0,303	0,585
5.1	0,794	0,584	0,268	0,517
5.2	0,794	0,578	0,262	0,506
5.3	0,800	0,591	0,274	0,529
5.4	0,767	0,558	0,244	0,472
5.5	0,790	0,571	0,256	0,494
5.6	0,734	0,542	0,231	0,446
5.7	0,765	0,569	0,254	0,490
5.8	0,736	0,560	0,246	0,475
5.9	0,736	0,536	0,225	0,435
5.10	0,705	0,558	0,244	0,472
5.11	0,803	0,615	0,297	0,574
5.12	0,803	0,595	0,278	0,537
5.13	0,756	0,595	0,278	0,537
5.14	0,812	0,618	0,300	0,579
5.15	0,812	0,602	0,285	0,550
<b>Média</b>	<b>0,772</b>	<b>0,577</b>	<b>0,263</b>	<b>0,507</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,057</b>	<b>0,038</b>	<b>0,035</b>	<b>0,068</b>
<b>Mínimo</b>	<b>0,652</b>	<b>0,516</b>	<b>0,209</b>	<b>0,403</b>
<b>Mediana</b>	<b>0,772</b>	<b>0,577</b>	<b>0,263</b>	<b>0,507</b>
<b>Máximo</b>	<b>0,956</b>	<b>0,705</b>	<b>0,391</b>	<b>0,754</b>

APÊNDICE 3 (CONTINUAÇÃO) – LISTA DA POPULAÇÃO DE AMOSTRAS DOS VALORES DE VOLUME REMOVIDOS (mm<sup>3</sup>) PELA TÉCNICA DO CALOTESTE E COEFICIENTE DE DESGASTE CALCULADO (mm<sup>3</sup>/Nm) PARA AS CONDIÇÕES 5 E 6 ESTUDADAS.

MEDIDAS DO DIÂMETRO DESGASTADO - CALOTEST					MEDIDAS DO DIÂMETRO DESGASTADO - CALOTEST				
CONDIÇÃO 5	D1 (mm)	D2 (mm)	VOLUME (mm <sup>3</sup> )	DESGASTE (mm <sup>3</sup> /Nm)	CONDIÇÃO 6	D1 (mm)	D2 (mm)	VOLUME (mm <sup>3</sup> )	DESGASTE (mm <sup>3</sup> /Nm)
1.1	0,794	0,573	0,258	0,498	1.1	0,724	0,525	0,216	0,418
1.2	0,716	0,575	0,260	0,502	1.2	0,736	0,549	0,237	0,457
1.3	0,829	0,627	0,309	0,596	1.3	0,766	0,577	0,262	0,505
1.4	0,784	0,627	0,309	0,596	1.4	0,652	0,516	0,209	0,403
1.5	0,694	0,537	0,226	0,437	1.5	0,708	0,603	0,286	0,552
1.6	0,679	0,537	0,226	0,437	1.6	0,804	0,607	0,290	0,559
1.7	0,589	0,459	0,165	0,319	1.7	0,804	0,623	0,305	0,589
1.8	0,776	0,547	0,235	0,454	1.8	0,746	0,583	0,267	0,516
1.9	0,776	0,539	0,228	0,441	1.9	0,800	0,593	0,276	0,533
1.10	0,726	0,525	0,217	0,418	1.10	0,770	0,579	0,263	0,508
1.11	0,726	0,501	0,197	0,381	1.11	0,724	0,545	0,233	0,450
1.12	0,726	0,511	0,205	0,396	1.12	0,627	0,491	0,189	0,365
1.13	0,802	0,607	0,289	0,559	1.13	0,796	0,581	0,265	0,512
1.14	0,851	0,631	0,313	0,604	1.14	0,718	0,489	0,188	0,362
1.15	0,784	0,599	0,282	0,544	1.15	0,663	0,489	0,188	0,362
2.1	0,732	0,557	0,244	0,471	2.1	0,779	0,557	0,244	0,471
2.2	0,732	0,571	0,256	0,495	2.2	0,704	0,509	0,204	0,393
2.3	0,667	0,507	0,202	0,390	2.3	0,708	0,523	0,215	0,415
2.4	0,710	0,521	0,213	0,412	2.4	0,772	0,595	0,278	0,537
2.5	0,619	0,487	0,186	0,360	2.5	0,772	0,581	0,265	0,512
2.6	0,669	0,495	0,192	0,372	2.6	0,688	0,531	0,221	0,428
2.7	0,752	0,537	0,227	0,437	2.7	0,730	0,567	0,253	0,488
2.8	0,724	0,513	0,207	0,399	2.8	0,726	0,541	0,230	0,444
2.9	0,708	0,505	0,200	0,387	2.9	0,762	0,539	0,228	0,441
2.10	0,802	0,599	0,282	0,544	2.10	0,821	0,633	0,315	0,608
2.11	0,843	0,643	0,325	0,627	2.11	0,750	0,563	0,249	0,481
2.12	0,810	0,627	0,309	0,596	2.12	0,788	0,593	0,276	0,533
2.13	0,760	0,571	0,256	0,495	2.13	0,770	0,565	0,251	0,484
2.14	0,714	0,571	0,256	0,495	2.14	0,679	0,493	0,191	0,368
2.15	0,714	0,571	0,256	0,495	2.15	0,625	0,485	0,185	0,357
3.1	0,714	0,559	0,245	0,474	3.1	0,667	0,489	0,188	0,363
3.2	0,744	0,603	0,286	0,552	3.2	0,815	0,529	0,220	0,424
3.3	0,673	0,529	0,220	0,424	3.3	0,768	0,549	0,237	0,457
3.4	0,728	0,517	0,210	0,405	3.4	0,728	0,549	0,237	0,457
3.5	0,778	0,575	0,260	0,501	3.5	0,728	0,539	0,228	0,441
3.6	0,736	0,569	0,254	0,491	3.6	0,699	0,505	0,200	0,387
3.7	0,811	0,574	0,258	0,499	3.7	0,748	0,567	0,253	0,488
3.8	0,897	0,647	0,329	0,635	3.8	0,750	0,563	0,249	0,481
3.9	0,800	0,617	0,299	0,578	3.9	0,730	0,567	0,253	0,488
3.10	0,742	0,569	0,254	0,491	3.10	0,782	0,579	0,263	0,509
3.11	0,746	0,563	0,249	0,481	3.11	0,782	0,579	0,263	0,509
3.12	0,734	0,507	0,202	0,390	3.12	0,756	0,581	0,265	0,512
3.13	0,930	0,625	0,307	0,593	3.13	0,702	0,519	0,212	0,408
3.14	0,744	0,533	0,223	0,431	3.14	0,665	0,507	0,202	0,390
3.15	0,776	0,567	0,253	0,488	3.15	0,643	0,507	0,202	0,390
4.1	0,845	0,599	0,282	0,544	4.1	0,837	0,643	0,325	0,627
4.2	0,845	0,645	0,327	0,631	4.2	0,774	0,601	0,284	0,548
4.3	0,861	0,633	0,315	0,608	4.3	0,760	0,603	0,286	0,552
4.4	0,663	0,535	0,225	0,434	4.4	0,803	0,591	0,274	0,530
4.5	0,641	0,521	0,213	0,412	4.5	0,811	0,533	0,223	0,431
4.6	0,825	0,625	0,307	0,593	4.6	0,750	0,533	0,223	0,431
4.7	0,827	0,633	0,315	0,608	4.7	0,811	0,533	0,223	0,431
4.8	0,893	0,637	0,319	0,616	4.8	0,718	0,521	0,213	0,412
4.9	0,893	0,647	0,329	0,635	4.9	0,702	0,519	0,212	0,408
4.10	0,692	0,537	0,226	0,437	4.10	0,786	0,609	0,291	0,563
4.11	0,728	0,563	0,249	0,481	4.11	0,758	0,567	0,252	0,488
4.12	0,708	0,531	0,221	0,428	4.12	0,724	0,539	0,228	0,441
4.13	0,623	0,473	0,176	0,339	4.13	0,748	0,567	0,253	0,488
4.14	0,783	0,579	0,263	0,508	4.14	0,895	0,643	0,325	0,627
4.15	0,679	0,493	0,191	0,368	4.15	0,754	0,589	0,273	0,526
5.1	0,796	0,569	0,254	0,491	5.1	0,770	0,579	0,263	0,508
5.2	0,796	0,603	0,286	0,552	5.2	0,792	0,615	0,297	0,574
5.3	0,855	0,613	0,295	0,570	5.3	0,755	0,561	0,247	0,477
5.4	0,847	0,621	0,303	0,585	5.4	0,734	0,553	0,240	0,464
5.5	0,825	0,601	0,284	0,548	5.5	0,736	0,527	0,218	0,421
5.6	0,669	0,495	0,192	0,372	5.6	0,659	0,473	0,176	0,339
5.7	0,760	0,577	0,261	0,505	5.7	0,679	0,473	0,176	0,339
5.8	0,764	0,593	0,276	0,534	5.8	0,641	0,473	0,176	0,339
5.9	0,708	0,543	0,232	0,447	5.9	0,728	0,563	0,249	0,481
5.10	0,780	0,619	0,301	0,582	5.10	0,806	0,621	0,303	0,585
5.11	0,855	0,613	0,295	0,570	5.11	0,750	0,596	0,278	0,537
5.12	0,679	0,493	0,191	0,368	5.12	0,744	0,559	0,245	0,474
5.13	0,734	0,507	0,202	0,390	5.13	0,756	0,585	0,269	0,519
5.14	0,681	0,516	0,209	0,403	5.14	0,823	0,621	0,303	0,585
5.15	0,785	0,573	0,258	0,498	5.15	0,798	0,619	0,301	0,581
<b>Média</b>	<b>0,757</b>	<b>0,566</b>	<b>0,253</b>	<b>0,489</b>	<b>Média</b>	<b>0,745</b>	<b>0,557</b>	<b>0,245</b>	<b>0,473</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,071</b>	<b>0,049</b>	<b>0,043</b>	<b>0,084</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,053</b>	<b>0,043</b>	<b>0,038</b>	<b>0,073</b>
<b>Mínimo</b>	<b>0,589</b>	<b>0,459</b>	<b>0,165</b>	<b>0,319</b>	<b>Mínimo</b>	<b>0,625</b>	<b>0,473</b>	<b>0,176</b>	<b>0,339</b>
<b>Mediana</b>	<b>0,757</b>	<b>0,566</b>	<b>0,253</b>	<b>0,489</b>	<b>Mediana</b>	<b>0,745</b>	<b>0,557</b>	<b>0,245</b>	<b>0,473</b>
<b>Máximo</b>	<b>0,930</b>	<b>0,647</b>	<b>0,329</b>	<b>0,635</b>	<b>Máximo</b>	<b>0,895</b>	<b>0,643</b>	<b>0,325</b>	<b>0,627</b>

D1 = Diâmetro maior da calota (mm); D2 = Diâmetro menor da calota (mm)

D1 = Diâmetro maior da calota (mm); D2 = Diâmetro menor da calota (mm)

APÊNDICE 3 (CONCLUSÃO) – LISTA DA POPULAÇÃO DE AMOSTRAS DOS VALORES DE VOLUME REMOVIDOS (mm<sup>3</sup>) PELA TÉCNICA DO CALOTESTE E COEFICIENTE DE DESGASTE CALCULADO (mm<sup>3</sup>/Nm) PARA AS CONDIÇÕES 7 E MATERIAL BASE ESTUDADAS.

MEDIDAS DO DIÂMETRO DESGASTADO - CALOTEST					MEDIDAS DO DIÂMETRO DESGASTADO - CALOTEST				
CONDIÇÃO 7	D1 (mm)	D2 (mm)	VOLUME (mm <sup>3</sup> )	DESGASTE (mm <sup>3</sup> /Nm)	MATERIAL BASE	D1 (mm)	D2 (mm)	VOLUME (mm <sup>3</sup> )	DESGASTE (mm <sup>3</sup> /Nm)
1.1	0,776	0,555	0,242	1,037	1.1	0,459	0,408	0,131	0,561
1.2	0,708	0,557	0,244	1,044	1.2	0,506	0,400	0,126	0,539
1.3	0,708	0,523	0,215	0,921	1.3	0,504	0,390	0,120	0,512
1.4	0,784	0,569	0,254	1,091	1.4	0,470	0,392	0,121	0,518
1.5	0,724	0,545	0,233	1,000	1.5	0,448	0,352	0,097	0,418
1.6	0,698	0,513	0,207	0,886	1.6	0,495	0,382	0,115	0,492
1.7	0,677	0,477	0,179	0,766	1.7	0,417	0,351	0,097	0,415
1.8	0,621	0,479	0,180	0,772	1.8	0,437	0,351	0,097	0,415
1.9	0,772	0,571	0,256	1,098	1.9	0,616	0,466	0,171	0,731
1.10	0,798	0,571	0,256	1,098	1.10	0,514	0,418	0,137	0,588
1.11	0,681	0,537	0,227	0,972	1.11	0,479	0,376	0,111	0,476
1.12	0,736	0,561	0,247	1,060	1.12	0,474	0,383	0,115	0,494
1.13	0,736	0,561	0,247	1,060	1.13	0,516	0,405	0,129	0,552
1.14	0,766	0,577	0,262	1,121	1.14	0,556	0,407	0,130	0,558
1.15	0,679	0,493	0,191	0,818	1.15	0,489	0,381	0,114	0,489
2.1	0,849	0,605	0,288	1,233	2.1	0,500	0,402	0,127	0,544
2.2	0,762	0,607	0,290	1,241	2.2	0,500	0,387	0,118	0,505
2.3	0,827	0,636	0,317	1,360	2.3	0,478	0,359	0,101	0,434
2.4	0,740	0,599	0,282	1,208	2.4	0,478	0,378	0,112	0,481
2.5	0,813	0,567	0,253	1,082	2.5	0,426	0,371	0,108	0,464
2.6	0,837	0,637	0,319	1,367	2.6	0,436	0,361	0,102	0,439
2.7	0,728	0,553	0,240	1,029	2.7	0,453	0,403	0,128	0,547
2.8	0,728	0,531	0,221	0,949	2.8	0,490	0,423	0,141	0,603
2.9	0,802	0,563	0,249	1,067	2.9	0,507	0,425	0,142	0,608
2.10	0,813	0,595	0,278	1,192	2.10	0,521	0,428	0,144	0,617
2.11	0,661	0,485	0,185	0,791	2.11	0,497	0,411	0,133	0,569
2.12	0,661	0,497	0,194	0,833	2.12	0,483	0,394	0,122	0,523
2.13	0,681	0,537	0,227	0,972	2.13	0,447	0,370	0,108	0,461
2.14	0,708	0,525	0,217	0,928	2.14	0,462	0,397	0,124	0,531
2.15	0,611	0,461	0,167	0,715	2.15	0,495	0,400	0,126	0,539
3.1	0,746	0,563	0,249	1,067	3.1	0,475	0,360	0,102	0,437
3.2	0,710	0,547	0,235	1,007	3.2	0,494	0,377	0,112	0,479
3.3	0,746	0,561	0,247	1,060	3.3	0,519	0,377	0,112	0,479
3.4	0,730	0,561	0,247	1,060	3.4	0,519	0,378	0,112	0,481
3.5	0,760	0,637	0,319	1,366	3.5	0,445	0,369	0,107	0,459
3.6	0,720	0,607	0,289	1,241	3.6	0,493	0,373	0,109	0,469
3.7	0,575	0,401	0,126	0,541	3.7	0,429	0,373	0,109	0,469
3.8	0,641	0,489	0,188	0,805	3.8	0,456	0,375	0,111	0,474
3.9	0,625	0,495	0,192	0,825	3.9	0,456	0,364	0,104	0,446
3.10	0,623	0,489	0,188	0,805	3.10	0,520	0,405	0,129	0,552
3.11	0,641	0,491	0,189	0,812	3.11	0,436	0,364	0,104	0,446
3.12	0,802	0,563	0,249	1,067	3.12	0,405	0,364	0,104	0,446
3.13	0,774	0,601	0,284	1,216	3.13	0,466	0,364	0,104	0,446
3.14	0,821	0,601	0,284	1,216	3.14	0,476	0,393	0,121	0,520
3.15	0,583	0,453	0,161	0,692	3.15	0,511	0,421	0,139	0,597
4.1	0,819	0,617	0,299	1,282	4.1	0,442	0,421	0,139	0,597
4.2	0,738	0,617	0,299	1,282	4.2	0,456	0,425	0,142	0,608
4.3	0,675	0,543	0,232	0,992	4.3	0,456	0,405	0,129	0,552
4.4	0,679	0,529	0,220	0,942	4.4	0,482	0,409	0,131	0,563
4.5	0,714	0,573	0,258	1,105	4.5	0,491	0,416	0,136	0,583
4.6	0,768	0,563	0,249	1,067	4.6	0,515	0,424	0,141	0,605
4.7	0,655	0,481	0,182	0,778	4.7	0,424	0,377	0,112	0,479
4.8	0,655	0,491	0,189	0,811	4.8	0,487	0,401	0,126	0,542
4.9	0,655	0,459	0,165	0,709	4.9	0,499	0,430	0,145	0,623
4.10	0,661	0,493	0,191	0,818	4.10	0,477	0,430	0,145	0,623
4.11	0,736	0,549	0,237	1,015	4.11	0,477	0,399	0,125	0,536
4.12	0,738	0,527	0,218	0,935	4.12	0,474	0,402	0,127	0,544
4.13	0,730	0,583	0,267	1,145	4.13	0,480	0,407	0,130	0,558
4.14	0,694	0,529	0,220	0,942	4.14	0,470	0,388	0,118	0,507
4.15	0,694	0,523	0,215	0,921	4.15	0,427	0,352	0,097	0,418
5.1	0,752	0,573	0,258	1,105	5.1	0,442	0,394	0,122	0,523
5.2	0,771	0,609	0,291	1,249	5.2	0,492	0,413	0,134	0,574
5.3	0,736	0,549	0,237	1,015	5.3	0,535	0,448	0,158	0,676
5.4	0,802	0,619	0,301	1,290	5.4	0,517	0,416	0,136	0,583
5.5	0,724	0,618	0,300	1,286	5.5	0,464	0,407	0,130	0,558
5.6	0,786	0,575	0,260	1,113	5.6	0,513	0,403	0,128	0,547
5.7	0,786	0,599	0,282	1,208	5.7	0,511	0,403	0,128	0,547
5.8	0,768	0,563	0,249	1,067	5.8	0,492	0,393	0,121	0,520
5.9	0,774	0,595	0,278	1,192	5.9	0,475	0,383	0,115	0,494
5.10	0,740	0,597	0,280	1,200	5.10	0,489	0,386	0,117	0,502
5.11	0,702	0,519	0,212	0,907	5.11	0,470	0,390	0,120	0,512
5.12	0,778	0,603	0,286	1,224	5.12	0,470	0,370	0,108	0,461
5.13	0,728	0,557	0,244	1,044	5.13	0,440	0,372	0,109	0,466
5.14	0,762	0,577	0,262	1,121	5.14	0,447	0,372	0,109	0,466
5.15	0,659	0,473	0,176	0,753	5.15	0,447	0,424	0,141	0,605
<b>Média</b>	<b>0,726</b>	<b>0,550</b>	<b>0,240</b>	<b>1,027</b>	<b>Média</b>	<b>0,479</b>	<b>0,393</b>	<b>0,122</b>	<b>0,523</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,062</b>	<b>0,050</b>	<b>0,043</b>	<b>0,183</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,035</b>	<b>0,024</b>	<b>0,015</b>	<b>0,064</b>
<b>Mínimo</b>	<b>0,575</b>	<b>0,401</b>	<b>0,126</b>	<b>0,541</b>	<b>Mínimo</b>	<b>0,405</b>	<b>0,351</b>	<b>0,097</b>	<b>0,415</b>
<b>Mediana</b>	<b>0,726</b>	<b>0,550</b>	<b>0,240</b>	<b>1,027</b>	<b>Mediana</b>	<b>0,479</b>	<b>0,393</b>	<b>0,122</b>	<b>0,523</b>
<b>Máximo</b>	<b>0,849</b>	<b>0,637</b>	<b>0,319</b>	<b>1,367</b>	<b>Máximo</b>	<b>0,616</b>	<b>0,466</b>	<b>0,171</b>	<b>0,731</b>

D1 = Diâmetro maior da calota (mm); D2 = Diâmetro menor da calota (mm)

D1 = Diâmetro maior da calota (mm); D2 = Diâmetro menor da calota (mm)

## APÊNDICE 4 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS COLETADOS.

Para certificação dos dados coletados no teste de Caloteste foi realizada análise de variância (ANOVA) entre valores médios de volumes removidos ( $\text{mm}^3$ ) das amostras das condições estudadas (6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $\text{C}_3\text{H}_8$ ), relacionadas nas tabelas do APÊNDICE 3, a fim de avaliar se existe diferença significativa entre as condições estudadas.

Para verificar a existência de diferença significativa entre as médias de volumes removidos das amostras (denominado pela estatística como tratamentos), aplicamos os conceitos de hipótese (H), sendo:

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_i$$

$$H_1 : \mu_i \neq \mu_{i'} \text{ para pelo menos um par } (i, i') \text{ com } i \neq i'$$

ou

$H_0$ : não existe diferença entre os tratamentos (hipótese nula);

$H_1$ : pelo menos dois tratamentos diferem entre si (hipótese);

$\mu$  = média populacional em estudo.

Porém, se a hipótese nula é verdadeira, todos os tratamentos tem uma média comum  $\mu$ . Convém lembrar que essas hipóteses valem se os pressupostos para a Análise de Variância também são satisfeitos (MONTGOMERY, 1991).

### 1. VERIFICAÇÃO DOS PRESSUPOSTOS DO MODELO DE ANOVA

Para assegurar a verificação dos pressupostos do modelo de ANOVA foram aplicados os testes de Normalidade, Independência, Identificação dos Dados Discrepantes, Homocedasticidade, Transformação Box-Cox e por fim, a Análise de Variância (ANOVA) nos resíduos<sup>2</sup>.

#### 1.1 NORMALIDADE

Para a verificação de normalidade dos resíduos foi aplicado o teste de Normalidade de SHAPIRO-WILKS para valores médios de volumes removidos ( $\text{mm}^3$ ).

---

<sup>2</sup> Resíduos: Erro no ajuste. É encontrado através da diferença entre os valores observados e estimados.

Através da equação (1):

$$W = \left( \left( \sum_{i=1}^n a_i y_i \right)^2 / \sum_{i=1}^n \left( y_i - \bar{y} \right)^2 \right) \quad (1)$$

Onde:

$y_i$  = Variável resposta (volumes removidos em mm<sup>3</sup>);

$\bar{y}$  = Média da variável resposta (média dos volumes removidos em mm<sup>3</sup>);

$a_i$  = constantes geradas das médias, variâncias e covariâncias das estatísticas de ordem de uma amostra aleatória de tamanho  $n$  de uma distribuição normal.

O qual resultou em:

$W = 0,9949$ ; e

$p$ -valor<sup>3</sup> = 0,1406 (14,06%), sendo que com um nível de confiança de 95% não rejeitamos a hipótese de normalidade para  $p$ -valores acima de 5%, ou seja, existe normalidade nos resíduos.

## 1.2 INDEPENDÊNCIA

A independência é garantida no planejamento e execução do experimento.

Para a execução do experimento foram preparados sete conjuntos de amostras com 10 unidades cada, totalizando 70 amostras que foram produzidos em aço ABNT 1008, fornecido pela aciaria GERDAU. Os corpos-de-prova apresentam acabamento externo liso torneado ( $R_z$  2,5  $\mu$ m) diâmetro externo de 32 mm e diâmetro interno de 29 mm, ou seja, 1,5 mm de espessura da parede, conforme indicados na FIGURA 15.

---

<sup>3</sup>  $p$ -valor é a probabilidade de se observar um resultado tão ou mais extremo que o da amostra, considerando que a hipótese nula seja verdadeira. Pode-se dizer que  $p$  é a probabilidade de, considerando a hipótese nula como verdadeira, observar-se um valor em um experimento por acaso.

### 1.3 IDENTIFICAÇÃO DE DADOS DISCREPANTES

Para Montgomery (1991), a identificação de “outliers” ou dados discrepantes, fazem parte da análise exploratória de dados através de elementos da estatística descritiva.

Se os erros têm distribuição Normal (N) com média zero e variância sigma ao quadrado [ $N(0; \sigma^2)$ ], pode-se esperar que a média  $\pm 1$  desvio contenha  $\approx 68\%$  dos dados, a média  $\pm 2$  desvios contenha  $\approx 95\%$  dos dados e a média  $\pm 3$  desvios contenha  $\approx 99\%$  dos dados. Desta forma, podem ser considerados como dados discrepantes, os valores das médias que ultrapassem  $\pm 3$  desvios, conforme Figura 1.

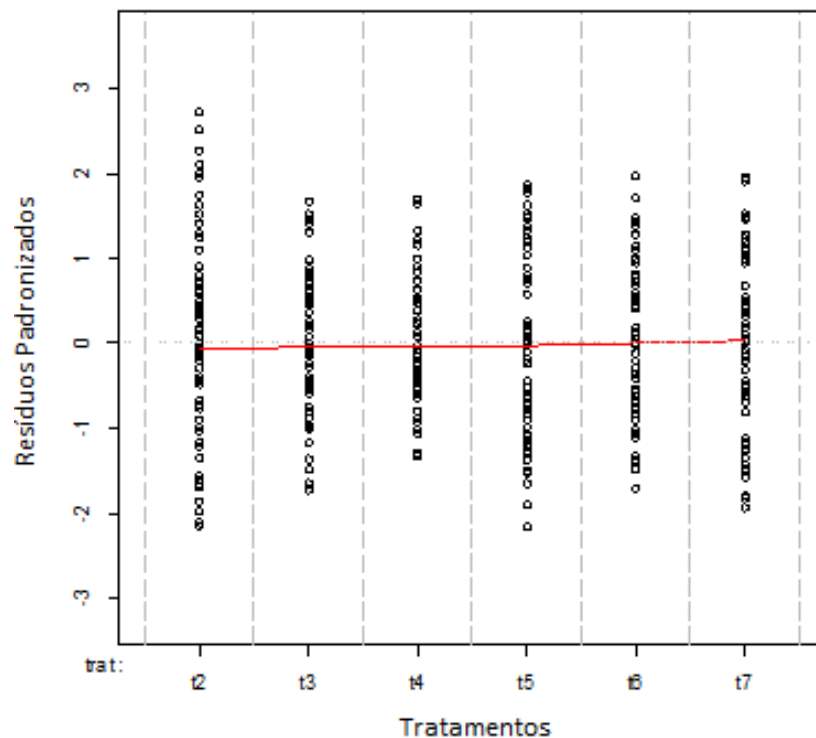


FIGURA 1 – GRÁFICO RESÍDUOS X TRATAMENTO (SOFTWARE LIVRE R)

Na Figura 1, o gráfico fica evidente de que os valores médios de volumes removidos ( $\text{mm}^3$ ) das amostras das condições (6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) representados por t2, t3, t4, t5, t6 e t7 respectivamente se mantêm dentro da significância dos dados estudados.

#### 1.4 HOMOCEDESTICIDADE

Por definição, Homocedasticidade é a garantia de que a variabilidade entre repetições de um mesmo tratamento deve ser semelhante aos outros tratamentos.

Com isso, pode-se verificar pelo teste de *Hartley* (Teste de Homogeneidade de Variâncias) se os desvios variam de forma homogênea.

Estatística do Teste de Hartley conforme equação 2:

$$H_{Calc} = \frac{s_{max}^2}{s_{min}^2} \quad (2)$$

Onde:

$s_{max}^2$  = tratamento que apresentou a maior variância.

$s_{min}^2$  = tratamento que apresentou a menor variância.

Valor crítico da Estatística de *Hartley*, conforme equação 3:

$$H_{tab}(g, r - 1) \quad (3)$$

Onde:

g = Número de Grupos

r-1 = Graus de liberdade de cada grupo.

Obteve-se um resultado para estatística do Teste de *Hartley*  $H_{Calc} = 2,41918$ .

Localizando na tabela "x1" o valor crítico da estatística  $H_{Tab}$  (6, ≈60) ao nível de 5% de probabilidade temos o valor de 2,11.

Com um  $H_{Calc} > H_{Tab}$ , rejeitamos a hipótese de homocedasticidade, ou seja, os desvios não variam de forma homogênea (nossas amostras são heterocedásticas).

#### 1.5 TRANSFORMAÇÃO BOX-COX

Segundo (BOX, 1978), uma das maneiras de contornar o problema de heterocedasticidade, ou seja, tornar os resíduos da variável resposta novamente homocedásticos, é através da aplicação da transformação da variável resposta. Uma

forma simples de encontrar uma transformação adequada é utilizando o princípio de tentativa e erro. Uma segunda alternativa é através de um método onde se estabelece uma relação gráfica entre a variável resposta e alguma medida de variação, em geral, o desvio padrão.

Existem atualmente programas que executam estas tentativas/erros baseadas em estatísticas de teste. Resultando nas mais variadas transformações como se pode observar nos gráficos da Figura 2.

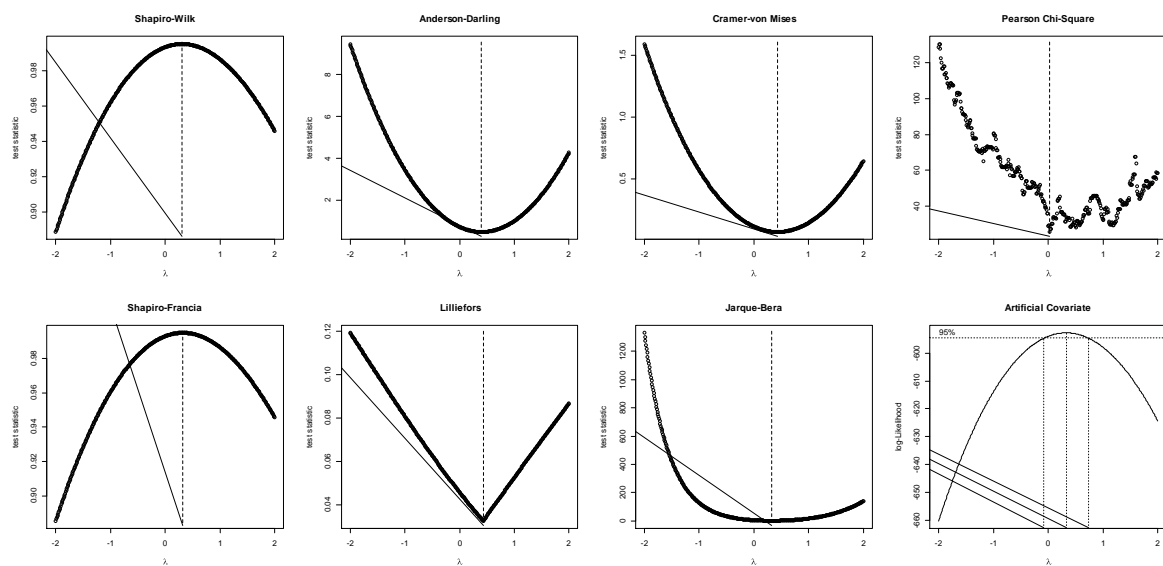


FIGURA 2 – GRÁFICO DE DIFERENTES MODELOS DE TRANSFORMAÇÕES DE VARIÁVEL RESPOSTA DOS VOLUMES REMOVIDOS EM MM<sup>3</sup> (PACOTE AID – APLICADO NA VARIÁVEL RESPOSTA - SOFTWARE LIVRE R)

Fórmula de transformação de dados de Box-Cox conforme equação 4:

$$l(\lambda) = - \frac{n}{2} \ln \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i^{(\lambda)} - \bar{y}^{(\lambda)})^2 + (l - 1) \frac{n}{2} \ln y_i \quad (4)$$

Onde:

$n$  = tamanho de amostra de cada tratamento (6% (t2), 11% (t3), 25% (t4), 41% (t5), 56% (t6) e 70% (t7) de C3H8);

$y$  = Variável resposta (volumes removidos em mm<sup>3</sup>);

$\bar{y}$  = Média da variável resposta (média dos volumes removidos em mm<sup>3</sup>);

$\lambda$  = Valor que estabiliza a variância.

TABELA 1 – VALORES SEQUENCIAIS PARA LAMBDA ( $\lambda$ ) – EIXO X; E VALORES MÁXIMOS DA EQUAÇÃO  $L(y^*)$  – EIXO Y.

Valores Máximos da Equação $L(y^*)$ - Eixo Y					Valores sequenciais para LAMBDA ( $\lambda$ ) - Eixo X				
-619,643829	-616,990431	-614,387607	-611,835018	-609,332321	-2,000000	-1,959596	-1,919192	-1,878788	-1,838384
-606,879175	-604,475240	-602,120185	-599,813683	-597,555413	-1,797980	-1,757576	-1,717172	-1,676768	-1,636364
-595,345058	-593,182305	-591,066848	-588,998384	-586,976619	-1,595960	-1,555556	-1,515152	-1,474747	-1,434343
-585,001262	-583,072027	-581,188636	-579,350814	-577,558292	-1,393939	-1,353535	-1,313131	-1,272727	-1,232323
-575,810810	-574,108109	-572,449940	-570,836055	-569,266217	-1,191919	-1,151515	-1,111111	-1,070707	-1,030303
-567,740191	-566,257748	-564,818667	-563,422729	-562,069724	-0,989899	-0,949495	-0,909091	-0,868687	-0,828283
-560,759447	-559,491696	-558,266278	-557,083001	-555,941683	-0,787879	-0,747475	-0,707071	-0,666667	-0,626263
-554,842145	-553,784212	-552,767718	-551,792498	-550,858394	-0,585859	-0,545455	-0,505051	-0,464646	-0,424242
-549,965252	-549,112925	-548,301268	-547,530141	-546,799411	-0,383838	-0,343434	-0,303030	-0,262626	-0,222222
-546,108948	-545,458625	-544,848322	-544,277920	-543,747308	-0,181818	-0,141414	-0,101010	-0,060606	-0,020202
-543,256377	-542,805020	-542,393138	-542,020631	-541,687408	0,020202	0,060606	0,101010	0,141414	0,181818
-541,393376	-541,138450	-540,922546	-540,745582	-540,607482	0,222222	0,262626	0,303030	0,343434	0,383838
-540,508172	-540,447580	-540,425638	-540,442279	-540,497441	0,424242	0,464646	0,505051	0,545455	0,585859
-540,591062	-540,723085	-540,893453	-541,102111	-541,349010	0,626263	0,666667	0,707071	0,747475	0,787879
-541,634098	-541,957327	-542,318652	-542,718027	-543,155410	0,828283	0,868687	0,909091	0,949495	0,989899
-543,630759	-544,144034	-544,695196	-545,284207	-545,911032	1,030303	1,070707	1,111111	1,151515	1,191919
-546,575633	-547,277976	-548,018028	-548,795755	-549,611124	1,232323	1,272727	1,313131	1,353535	1,393939
-550,464102	-551,354659	-552,282763	-553,248381	-554,251484	1,434343	1,474747	1,515152	1,555556	1,595960
-555,292040	-556,370017	-557,485385	-558,638112	-559,828167	1,636364	1,676768	1,717172	1,757576	1,797980
-561,055516	-562,320128	-563,621968	-564,961003	-566,337201	1,838384	1,878788	1,919192	1,959596	2,000000

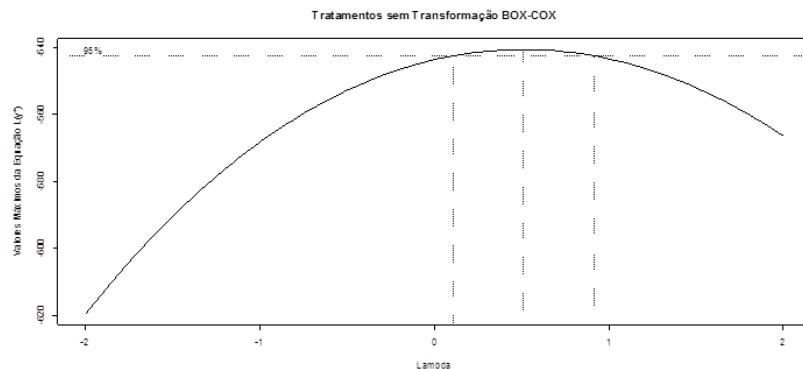


FIGURA 3 - GRÁFICO APLICAÇÃO DA TÉCNICA GRÁFICA NA VARIÁVEL RESPOSTA, AINDA SEM A UTILIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE TRANSFORMAÇÃO DE DADOS DE BOX-COX DOS VOLUMES REMOVIDOS EM  $\text{mm}^3$  (MASS - SOFTWARE LIVRE R).

Box (1978) e Cox (1992) mostraram que uma transformação da forma<sup>4</sup>  $y^* = y^\lambda$ , pode ser estimada simultaneamente com parâmetros do modelo, como médias, ou desvios padrões, por exemplo, de tal forma a se conseguir uma transformação adequada, ou seja, um determinado lambda (valor que estabiliza a variância) – eixo x, e minimiza a equação  $L(y^*)$  – eixo y.

<sup>4</sup> Onde:  $y$  = Variável resposta (volumes removidos em  $\text{mm}^3$ );  
 $y^*$  = Variável resposta transformada e;  
 $\lambda$  a variância.

Neste trabalho, primeiramente utilizou-se a técnica gráfica para avaliar se a variável resposta necessita realmente da transformação dos dados.

Os resultados reiteraram o que foi verificado no subitem 1.4 quando da descoberta de que os resíduos são heterocedásticos (variâncias heterogêneas), ou seja, a variável resposta necessita realmente da transformação. Não esquecendo que posteriormente os dados devem “voltar” a seu valor original.

Como regra geral utiliza-se uma matriz de referência para analisarmos o gráfico produzido pela metodologia Box e Cox, que são baseados em valores padrões, conforme observamos na Tabela 2.

TABELA 2 – MATRIZ DE REFERÊNCIA METODOLOGIA BOX E COX.

Relação entre $\sigma$ e $\mu$	$\alpha$	$\lambda = 1 - \alpha$	Transformação
$\sigma_Y \sim \text{constante}$	0	1	sem transformação
$\sigma_Y \sim \mu^{\frac{1}{2}}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\sqrt{Y}$
$\sigma_Y \sim \mu$	1	0	$\log(Y)$
$\sigma_Y \sim \mu^{\frac{3}{2}}$	$\frac{3}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{Y}}$
$\sigma_Y \sim \mu^2$	2	-1	$\frac{1}{Y}$

Box (1978) e Cox (1992) consideram o seguinte intervalo para aplicação da transformação na equação 5:

$$y^{(\lambda)} = \begin{cases} \frac{y^{\lambda} - 1}{\lambda}, & \text{para } \lambda \neq 0 \\ \ln(y) & \text{c.c. } \lambda = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Quando o parâmetro de transformação lambda ( $\lambda$ ) for igual à zero, transformamos a variável resposta através da aplicação do logaritmo.

Ou seja escolhe-se um valor para  $\lambda$  (lambda) que maximize a

$$l(\lambda) = -\frac{n}{2} \ln \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i^{(\lambda)} - \overline{y^{(\lambda)}})^2 \right) + (l - 1) \sum_{i=1}^n \ln y_i$$

Uma vez definido o valor de  $\lambda$  (lambda), procede-se a análise utilizando-se a variável resposta  $y^{\lambda}$ . Por convenção, no caso do valor de lambda = 0, utiliza-se o *log* de  $y$  e no caso de lambda = 0,5, utiliza-se raiz de  $y$ .

No gráfico da Figura 3, os pontos que cortam a curva representam os limites do intervalo de confiança para lambda. Se o intervalo incluir o valor 1, isto implica que a variável resposta não necessita de transformação.

Observa-se no gráfico da Figura 3 que o valor de lambda está próximo de 0,5, sugerindo uma transformação com raiz (y).

Após a transformação dos dados através da Tabela 3, temos os seguintes valores para os eixos x e y:

TABELA 3 – VALORES SEQUENCIAIS PARA LAMBDA ( $\lambda$ ) – EIXO X; E VALORES MÁXIMOS DA PARA OS TRATAMENTOS TRANSFORMADOS – EIXO Y.

Valores Máximos para a equação L(y*) - Tratamentos Transformados - Eixo Y					Valores sequenciais para LAMBDA ( $\lambda$ ) - Eixo X				
-261.1042	-260.3390	-259.5850	-258.8420	-258.1102	-2,000000	-1,959596	-1,919192	-1,878788	-1,838384
-257.3893	-256.6795	-255.9806	-255.2927	-254.6157	-1,797980	-1,757576	-1,717172	-1,676768	-1,636364
-253.9496	-253.2943	-252.6499	-252.0164	-251.3936	-1,595960	-1,555556	-1,515152	-1,474747	-1,434343
-250.7816	-250.1803	-249.5898	-249.0099	-248.4408	-1,393939	-1,353535	-1,313131	-1,272727	-1,232323
-247.8823	-247.3344	-246.7971	-246.2704	-245.7543	-1,191919	-1,151515	-1,111111	-1,070707	-1,030303
-245.2487	-244.7537	-244.2691	-243.7951	-243.3314	-0,989899	-0,949495	-0,909091	-0,868687	-0,828283
-242.8783	-242.4355	-242.0032	-241.5812	-241.1697	-0,787879	-0,747475	-0,707071	-0,666667	-0,626263
-240.7684	-240.3775	-239.9969	-239.6267	-239.2667	-0,585859	-0,545455	-0,505051	-0,464646	-0,424242
-238.9169	-238.5774	-238.2482	-237.9291	-237.6203	-0,383838	-0,343434	-0,303030	-0,262626	-0,222222
-237.3216	-237.0331	-236.7548	-236.4866	-236.2285	-0,181818	-0,141414	-0,101010	-0,060606	-0,020202
-235.9806	-235.7428	-235.5150	-235.2973	-235.0897	0,020202	0,060606	0,101010	0,141414	0,181818
-234.8921	-234.7046	-234.5271	-234.3596	-234.2021	0,222222	0,262626	0,303030	0,343434	0,383838
-234.0546	-233.9171	-233.7895	-233.6719	-233.5643	0,424242	0,464646	0,505051	0,545455	0,585859
-233.4666	-233.3788	-233.3009	-233.2330	-233.1749	0,626263	0,666667	0,707071	0,747475	0,787879
-233.1267	-233.0884	-233.0600	-233.0414	-233.0327	0,828283	0,868687	0,909091	0,949495	0,989899
-233.0338	-233.0448	-233.0656	-233.0962	-233.1366	1,030303	1,070707	1,111111	1,151515	1,191919
-233.1868	-233.2469	-233.3167	-233.3963	-233.4856	1,232323	1,272727	1,313131	1,353535	1,393939
-233.5848	-233.6937	-233.8123	-233.9407	-234.0789	1,434343	1,474747	1,515152	1,555556	1,595960
-234.2267	-234.3843	-234.5517	-234.7287	-234.9155	1,636364	1,676768	1,717172	1,757576	1,797980
-235.1119	-235.3181	-235.5340	-235.7595	-235.9948	1,838384	1,878788	1,919192	1,959596	2,000000

Ao aplicarmos a transformação é possível observar no gráfico da Figura 4 que o intervalo inclui o valor 1, isto implica que a variável resposta não necessita mais de transformação.

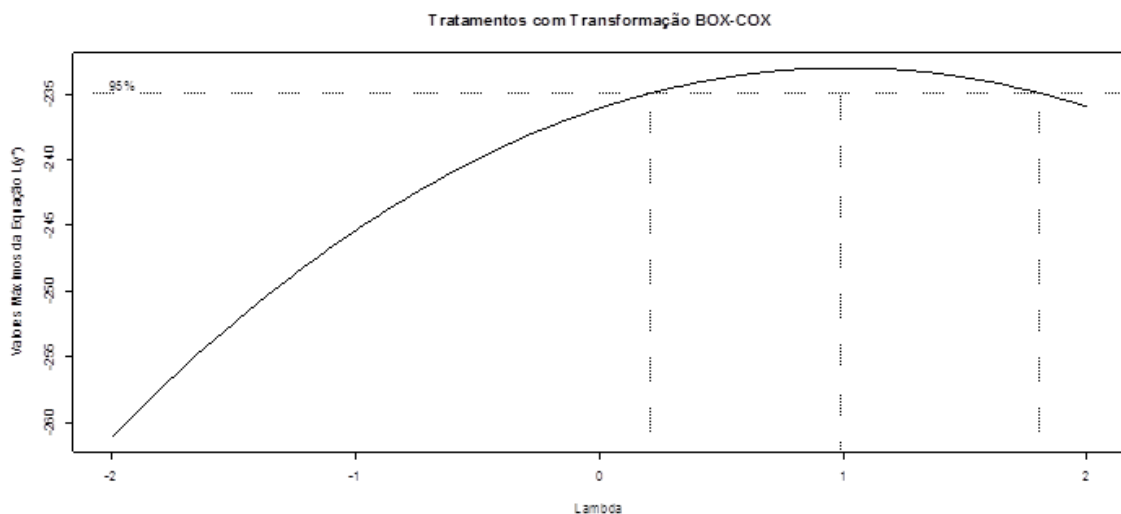


FIGURA 4 - APLICAÇÃO DA TÉCNICA GRÁFICA NA VARIÁVEL RESPOSTA, AGORA COM A UTILIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE TRANSFORMAÇÃO DE DADOS DE BOX E COX (PACOTE MASS - SOFTWARE LIVRE R - APLICADO NA VARIÁVEL RESPOSTA TRANSFORMADA  $\sqrt{y^*}$ )

Ao realizar o teste de Hartley (visto no item 1.4) com os dados transformados, obteve-se um resultado para estatística do Teste de *Hartley*  $H_{Calc} = 2,064253$ .

Localizando na tabela 4 o valor crítico da estatística  $H_{Tab}$  (6,≈60) ao nível de 5% de probabilidade temos o valor de 2,11.

TABELA 4 - VALORES CRÍTICOS DA ESTATÍSTICA  $H = s_{max}^2 / s_{min}^2$  AO NÍVEL DE 5% DE SIGNIFICÂNCIA.

r-1 \ g	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	39,00	87,50	142,00	202,00	266,00	333,00	403,00	475,00	550,00	626,00	704,00
3	15,40	27,80	39,20	50,70	62,00	72,90	83,50	93,90	104,00	114,00	124,00
4	9,60	15,50	20,60	25,20	29,50	33,60	37,50	41,10	44,60	48,00	51,40
5	7,15	10,80	13,70	16,30	18,70	20,80	22,90	24,70	26,50	28,20	29,90
6	5,82	8,38	10,40	12,10	13,70	15,00	16,30	17,50	18,60	19,70	20,70
7	4,99	6,94	8,44	9,70	10,80	11,80	12,70	13,50	14,30	15,10	15,80
8	4,43	6,00	7,18	8,12	9,03	9,78	10,50	11,10	11,70	12,20	12,70
9	4,03	5,34	6,31	7,11	7,80	8,41	8,95	9,45	9,91	10,30	10,70
10	3,72	4,85	5,67	6,34	6,92	7,42	7,87	8,28	8,66	9,01	9,34
12	3,28	4,16	4,79	5,30	5,72	6,09	6,42	6,72	7,00	7,25	7,48
15	2,86	3,54	4,01	4,37	4,68	4,95	5,19	5,40	5,59	5,77	5,93
20	2,46	2,95	3,29	3,54	3,76	3,94	4,10	4,24	4,37	4,49	4,59
30	2,07	2,40	2,61	2,78	2,91	3,02	3,12	3,21	3,29	3,36	3,39
60	1,67	1,85	1,96	2,04	2,11	2,17	2,22	2,26	2,30	2,33	2,36
∞	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

g = número de grupos,

r-1 = números de graus de liberdade de cada grupo.

Com um  $H_{Calc} < H_{Tab}$ , não rejeitamos a hipótese de homocedasticidade, ou seja, os desvios variam de forma homogênea.

Uma vez satisfeitos todos os pressupostos, podemos realizar a análise de variância.

## 1.6 ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Em um experimento, é de interesse avaliar simultaneamente duas ou mais amostras, testando se existem diferenças significativas entre elas. Sabe-se, porém, que além do efeito do tratamento utilizado e avaliado, podem existir efeitos desconhecidos, que nem sempre podem ser controlados, provocando uma variação ao acaso nos dados obtidos do experimento.

A Análise de variância consiste em decompor a variação total das observações do experimento em partes que podem ser atribuídas a causas controladas (conhecidas) e em partes a causas não controladas e/ou não controláveis (desconhecidas), o erro ou

resíduo, conforme equação 6. O erro ou resíduo pode ocorrer em função do material que se está trabalhando ou em função do ambiente em que o experimento é conduzido.

$$\text{Variação Total} = \text{Variação controlada} + \text{Variação (Não controlada + Não controláveis)} \quad (6)$$

Para a obtenção da análise de variância utiliza-se a Tabela 5:

TABELA 5 – CAUSAS DA VARIAÇÃO

Causas de Variação	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F calculado
Tratamentos	I-1	SQTrat	QMTrat	QMTrat/QMRes
Resíduo	I(J-1)	SQRes	QMres	
Total	IJ-1	SQtotal		

Onde,

G.L = Graus de liberdade;

I = Número de tratamentos (Grupos);

J = Número de repetições;

$$SQTrat = \text{Soma de Quadrados dos Tratamentos} = \frac{1}{J} \left[ \sum_{i=1}^I y_i^2 - \frac{\left( \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ij} \right)^2}{IJ} \right] \quad (7)$$

$$SQTotais = \text{Soma dos Quadrados Totais} = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ij}^2 - \frac{\left( \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J y_{ij} \right)^2}{IJ} \quad (8)$$

$$SQRes \text{ (Soma dos Quadrados dos Resíduos)} = SQTotais - SQTrat \quad (9)$$

$$QMTrat = \text{Quadrado Médio dos Tratamentos} = \frac{SQTrat}{(I - 1)} \quad (10)$$

$$QMRes = \text{Quadrado Médio dos Resíduos} = \frac{SQRes}{I(J - 1)} \quad (11)$$

Para comparar variâncias utiliza-se o teste F. Depois de calculado o valor de F, compara-se com o valor de F tabelado para algum nível de significância  $\alpha$  desejado ou através do p-valor.

Se o  $F_{Calc} \geq F_{Tab}$ , rejeita-se a hipótese de nulidade  $H_0$ , ou seja, existe diferença significativa entre pelo menos um par de tratamentos ao nível  $\alpha$  de significância escolhido.

E, se  $F_{Calc} < F_{Tab}$ , não se rejeita a hipótese de nulidade  $H_0$ , ou seja, não existe diferença significativa entre os tratamentos ao nível  $\alpha$  de significância.

Como regra geral, se não se rejeita a hipótese de nulidade pelo do teste F, não se procede a um teste de comparação de médias. Mas, quando se rejeita a hipótese de nulidade, pode-se utilizar algum teste de comparação de médias para obter mais conclusões a respeito dos tratamentos utilizados, ou seja, fazer inferências e verificar qual tratamento se sobressai. A Tabela 6 contém a análise de variância:

TABELA 6 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA

	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrados médios	F Calculado	P_valor(>F)
<b>Tratamentos</b>	5	0.19033	0.038067	23.593	< 2.2e-16 ***
<b>Residuals</b>	444	0.71637	0.001613		

Obteve-se um resultado para estatística do Teste  $F_{Calc} = 23,593$ .

Localizando na Tabela 7 está o valor crítico da estatística  $F_{Tab}$  ( $5, \approx \infty$ ) ao nível de 1% de probabilidade temos o valor de 3,02.

TABELA 7 - LIMITES UNILATERAIS DE F AO NÍVEL DE 1% DE SIGNIFICÂNCIA.

n2\nl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	4052,2	4999,3	5403,5	5624,3	5764,0	5859,0	5928,3	5981,0	6022,4	6055,9	6083,4	6106,7	6125,8	6143,0	6157,0	6170,0	6208,7	6234,3	6260,4	6286,4	6313,0	6339,5	6365,6
2	98,50	99,00	99,16	99,25	99,30	99,33	99,36	99,38	99,39	99,40	99,41	99,42	99,42	99,43	99,44	99,45	99,46	99,47	99,48	99,48	99,49	99,50	99,50
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23	27,13	27,05	26,98	26,92	26,87	26,83	26,69	26,60	26,50	26,41	26,32	26,22	26,13
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55	14,45	14,37	14,31	14,25	14,20	14,15	14,02	13,93	13,84	13,75	13,65	13,56	13,46
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05	9,96	9,89	9,82	9,77	9,72	9,68	9,55	9,47	9,38	9,29	9,20	9,11	9,02
6	13,75	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,79	7,72	7,66	7,60	7,56	7,52	7,40	7,31	7,23	7,14	7,06	6,97	6,88
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,99	6,84	6,72	6,62	6,54	6,47	6,41	6,36	6,31	6,28	6,16	6,07	5,99	5,91	5,82	5,74	5,65
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,18	6,03	5,91	5,81	5,73	5,67	5,61	5,56	5,52	5,48	5,36	5,28	5,20	5,12	5,03	4,95	4,86
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,61	5,47	5,35	5,26	5,18	5,11	5,05	5,01	4,96	4,92	4,81	4,73	4,65	4,57	4,48	4,40	4,31
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,20	5,06	4,94	4,85	4,77	4,71	4,65	4,60	4,56	4,52	4,41	4,33	4,25	4,17	4,08	4,00	3,91
11	9,65	7,21	6,22	5,67	5,32	5,07	4,89	4,74	4,63	4,54	4,46	4,40	4,34	4,29	4,25	4,21	4,10	4,02	3,94	3,86	3,78	3,69	3,60
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,64	4,50	4,39	4,30	4,22	4,16	4,10	4,05	4,01	3,97	3,86	3,78	3,70	3,62	3,54	3,45	3,36
13	9,07	6,70	5,74	5,21	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10	4,02	3,96	3,91	3,86	3,82	3,78	3,66	3,59	3,51	3,43	3,34	3,25	3,17
14	8,86	6,51	5,56	5,04	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94	3,86	3,80	3,75	3,70	3,66	3,62	3,51	3,43	3,35	3,27	3,18	3,09	3,00
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80	3,73	3,67	3,61	3,56	3,52	3,49	3,37	3,29	3,21	3,13	3,05	2,96	2,87
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69	3,62	3,55	3,50	3,45	3,41	3,37	3,26	3,18	3,10	3,02	2,93	2,84	2,75
17	8,40	6,11	5,19	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,68	3,59	3,52	3,46	3,40	3,35	3,31	3,27	3,16	3,08	3,00	2,92	2,83	2,75	2,65
18	8,29	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,84	3,71	3,60	3,51	3,43	3,37	3,32	3,27	3,23	3,19	3,08	3,00	2,92	2,84	2,75	2,66	2,57
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,77	3,63	3,52	3,43	3,36	3,30	3,24	3,19	3,15	3,12	3,00	2,92	2,84	2,76	2,67	2,58	2,49
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,70	3,56	3,46	3,37	3,29	3,23	3,18	3,13	3,09	3,05	2,94	2,86	2,78	2,69	2,61	2,52	2,42
21	8,02	5,78	4,87	4,37	4,04	3,81	3,64	3,51	3,40	3,31	3,24	3,17	3,12	3,07	3,03	2,99	2,88	2,80	2,72	2,64	2,55	2,46	2,36
22	7,95	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,59	3,45	3,35	3,26	3,18	3,12	3,07	3,02	2,98	2,94	2,83	2,75	2,67	2,58	2,50	2,40	2,31
23	7,88	5,66	4,76	4,26	3,94	3,71	3,54	3,41	3,30	3,21	3,14	3,07	3,02	2,97	2,93	2,89	2,78	2,70	2,62	2,54	2,45	2,35	2,26
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,50	3,36	3,26	3,17	3,09	3,03	2,98	2,93	2,89	2,85	2,74	2,66	2,58	2,49	2,40	2,31	2,21
25	7,77	5,57	4,68	4,18	3,85	3,63	3,46	3,32	3,22	3,13	3,06	2,99	2,94	2,89	2,85	2,81	2,70	2,62	2,54	2,45	2,36	2,27	2,17
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,42	3,29	3,18	3,09	3,02	2,96	2,90	2,86	2,81	2,78	2,66	2,58	2,50	2,42	2,33	2,23	2,13
27	7,68	5,49	4,60	4,11	3,78	3,56	3,39	3,26	3,15	3,06	2,99	2,93	2,87	2,82	2,78	2,75	2,63	2,55	2,47	2,38	2,29	2,20	2,10
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,75	3,53	3,36	3,23	3,12	3,03	2,96	2,90	2,84	2,79	2,75	2,72	2,60	2,52	2,44	2,35	2,26	2,17	2,06
29	7,60	5,42	4,54	4,04	3,73	3,50	3,33	3,20	3,09	3,00	2,93	2,87	2,81	2,77	2,73	2,69	2,57	2,49	2,41	2,33	2,24	2,14	2,03
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,30	3,17	3,07	2,98	2,91	2,84	2,79	2,74	2,70	2,66	2,55	2,47	2,39	2,30	2,21	2,11	2,01
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	3,12	2,99	2,89	2,80	2,73	2,66	2,61	2,56	2,52	2,48	2,37	2,29	2,20	2,11	2,02	1,92	1,80
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,95	2,82	2,72	2,63	2,56	2,50	2,44	2,39	2,35	2,31	2,20	2,12	2,03	1,94	1,84	1,73	1,60
120	6,85	4,79	3,95	3,48	3,17	2,96	2,79	2,66	2,56	2,47	2,40	2,34	2,28	2,23	2,19	2,15	2,03	1,95	1,86	1,76	1,66	1,53	1,38
$\infty$	6,64	4,61	3,78	3,32	3,02	2,80	2,64	2,51	2,41	2,32	2,25	2,18	2,13	2,08	2,04	2,00	1,88	1,79	1,70	1,59	1,47	1,32	1,01

n1 = número de graus de liberdade do numerador.

$n_2$  = números de graus de liberdade do denominador.

Com um  $F_{Calc} \geq F_{Tab}$ , conclui-se que, houve diferença significativa ao nível  $< 1\%$  entre as condições de mistura gasosa e o desgaste das peças. Rejeita-se, portanto a hipótese de nulidade  $H_0$ , pois pelo menos dois tratamentos diferem entre si.

Neste caso é de interesse saber quais tratamentos diferem entre si, para tanto, realiza-se um teste de comparação múltipla (KRUSKAL-WALLIS) das amostras do apêndice 3, conforme Tabela 8:

TABELA 8 – TESTE DE COMPARAÇÃO MÚLTIPLA (KRUSKAL-WALLIS)

Comparação	Diferença Observada	Limite	Difere
t2-t3	90,39333	62,33413	VERDADE
t2-t4	103,64667	62,33413	VERDADE
t2-t5	126,44000	62,33413	VERDADE
t2-t6	151,92667	62,33413	VERDADE
t2-t7	162,87333	62,33413	VERDADE
t3-t4	13,25333	62,33413	FALSO
t3-t5	36,04667	62,33413	FALSO
t3-t6	61,53333	62,33413	FALSO
t3-t7	72,48000	62,33413	VERDADE
t4-t5	22,79333	62,33413	FALSO
t4-t6	48,28000	62,33413	FALSO
t4-t7	59,22667	62,33413	FALSO
t5-t6	25,48667	62,33413	FALSO
t5-t7	36,43333	62,33413	FALSO
t6-t7	10,94667	62,33413	FALSO

Onde:

Diferença observada = Média dos postos<sup>5</sup> por tratamento.

Limite (estatística do teste) conforme equação 12:

$$K = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^g n_i \bar{r}_i - \frac{\sum_{i=1}^g n_i^2}{N} \quad (12)$$

sendo,

$N$  = Tamanho da amostra total: 450

<sup>5</sup> Postos = ordem crescente de todas as observações;

$G$  = é o número de grupos de diferentes intervalos de repetição

$t_i$  = é o número de observações repetidas dentro do grupo  $i$  por ter repetido as observações para um determinado valor.

$n_i$  = Tamanho de cada tratamento: 75

$r_{ij}$  = é a classificação em postos.

$$\bar{r} = (N + 1) / 2 \text{ e } \bar{r}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} r_{ij} \quad (13)$$

Pelo teste de comparação múltipla da tabela 6, podemos observar que a condição 2 difere de todas as outras, e é a que apresenta o maior volume de desgaste, levando-nos a escolher entre as condições 3 a 7.

Entretanto, a condição 3 só difere da condição 7 que por sua vez difere das condições 4, 5 e 6. Logo é necessário avaliar se o investimento para tratar o material com 70% de  $C_3H_8$  justifica um desgaste menor em  $0,023 \text{ mm}^3$  quando comparado com a condição 3 (em média).

Portanto, a análise de variância (ANOVA) entre valores médios de volumes removidos ( $\text{mm}^3$ ) das amostras das condições estudadas (6%, 11%, 25%, 41%, 56% e 70% de  $C_3H_8$ ), relacionadas nas tabelas do APÊNDICE 3, as diferenças aqui obtidas e comprovadas, não são significativas em termos estatísticos.