

Resumo do Capítulo 4.

Este capítulo tem a finalidade de mostrar como são usados os métodos e equações desenvolvidas no capítulo anterior no cálculo dos parâmetros que caracterizam a cinética da reação. Se faz uma explicação do método seguido para calcular os parâmetros cinéticos em cada caso. Apresenta-se, além disso, os procedimentos para o tratamento e análises da estatística dos resultados.

4 Resultados

4.1.Procedimentos Experimentais

Foi utilizado um aço comercial, AISI 1050, com conteúdo de carbono de aproximadamente 0.5 % para o estudo do revenido. A composição química do aço (AISI 1050) é dada na tabela 3.1. Para se realizar o estudo dilatométrico foram preparadas amostras na forma de barras cilíndricas de 2 mm de diâmetro e 12 mm de comprimento. Estas amostras foram austenitizadas a 900 °C a vácuo em um forno tubular. A condição de austenitização foi selecionada de acordo a obter uma solução completa dos carbeto. Em seguida foi realizado o tratamento de tempera em água a temperatura ambiente. Para obter o registro não isotérmico da dilatometria as amostras foram submetidas ao aquecimento com taxa constante durante o revenido desde a temperatura ambiente até 600°C.

Foi utilizado um dilatômetro modelo (Adamel-Lhomargy, Model DT 1000, NY USA) o qual foi calibrado por meio de medidas periódicas do coeficiente de expansão térmica de amostras muito bem conhecidas, com curvas padrões do tipo $\Delta l(T)/l$.

Foram registradas as mudanças relativos de comprimento (com uma exatidão relativa de 10^{-4}) versus a temperatura. As amostras foram aquecidas a várias taxas constantes (5, 10, 15, 20 30 K/min)

<i>C</i> (%)	<i>Mn</i> (%)	<i>P</i> (%)	<i>S</i> (%)
0,48-0,55	0,6-0,9	004	0.05

Tabela 4.1 Composição química do aço AISI 1050.[94]

4.2 Resultados

A Figura 4.1 mostra o registro dilatométrico não isotérmico para as taxas de aquecimento de 5 °C/min até 30 °C/min. O eixo das ordenadas não tem escala pois as curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização.

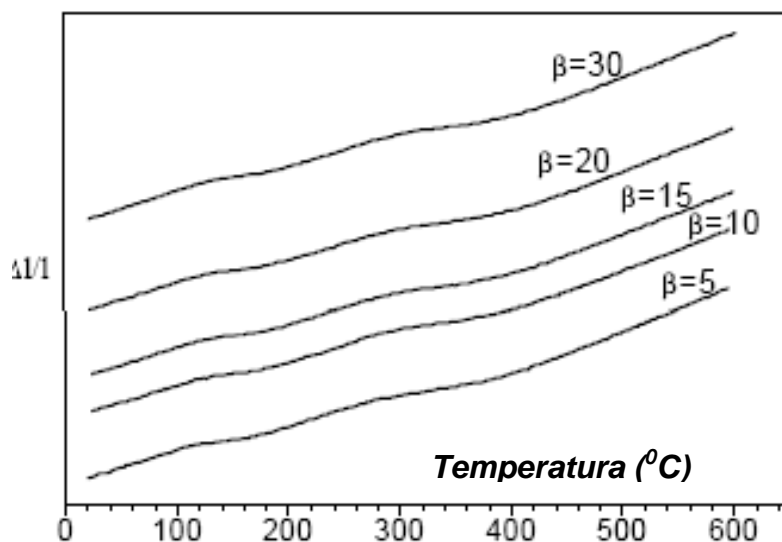


Figura 4.1- Registros dilatométricos para as taxas de aquecimento que se ensaiaram[94].

A Figura 4.2 mostra o registro dilatométrico não isotérmico para a taxa de aquecimento de 5 °C/min. As temperaturas de transformação durante o revenido para os processos I e II estão indicadas na Figura 4.2. Os resultados para as taxas de aquecimento (10, 15, 20, 30) não estão sendo mostradas na Figura 4.2 para maior clareza.

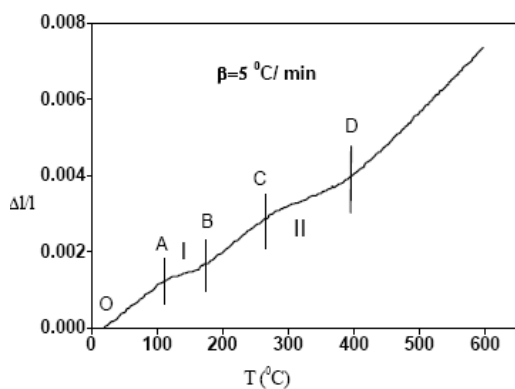


Figura 4.2 - Registro dilatométrico não isotérmico ($\beta=5$ °C /min) mostrando os intervalos de temperatura correspondentes os processos I e II durante o revenido[94].

O dilatômetro diferencial DT 1000, permite calcular para cada temperatura a derivada da dilatação relativa $\Delta l/l$, ou seja $\frac{d\Delta l/l}{dT}$, o resultado se mostra em a Figura 4.3.

Este resultado é muito importante, pois permite conhecer com muita exatidão a temperatura para a qual se alcança o ponto de inflexão da curva dilatométrica que como tem sido estudada fica muito perto do ponto de inflexão da fração transformada versus a temperatura.

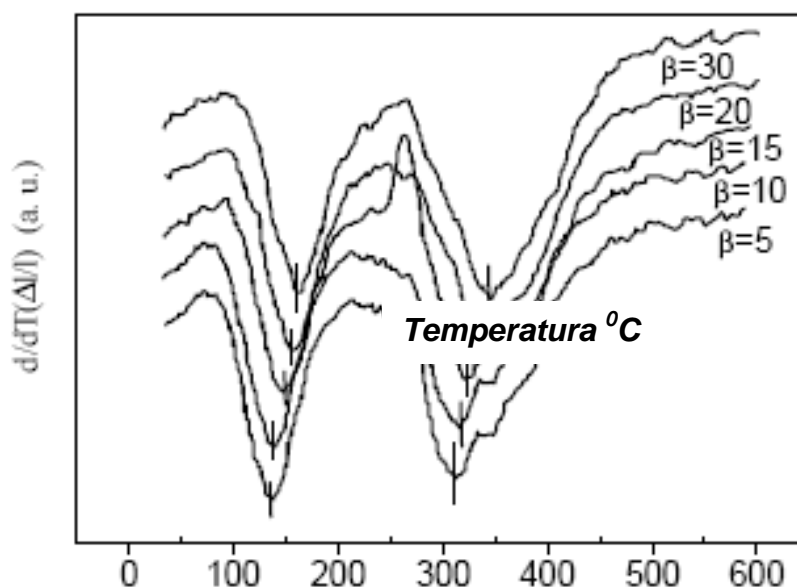


Figura 4.3 Curvas da $\frac{d\Delta l/l}{dT}$ vs a Temperatura para diferentes taxas de aquecimento[94].

Os valores das temperaturas para o ponto de inflexão em cada curva estão indicadas por uma pequena linha vertical sobre a curva na Figura 4.3. Em a tabela 4.2 se mostra o resumo dos pontos de inflexão T_i para cada taxa de aquecimento em os dois processos durante o revenido.

β (K/min)	T_i (K) Processo I	T_i (K) Processo II
5	411.6	584.3
10	418.9	593.5
15	424.3	599.1
20	428.5	603.1
30	432.4	608.8

Tabela 4.2 Temperaturas em os pontos de inflexão (T_i) do registro dilatométrico para diferentes taxas de aquecimento (β) para os processos I e II, durante o revenido[94].

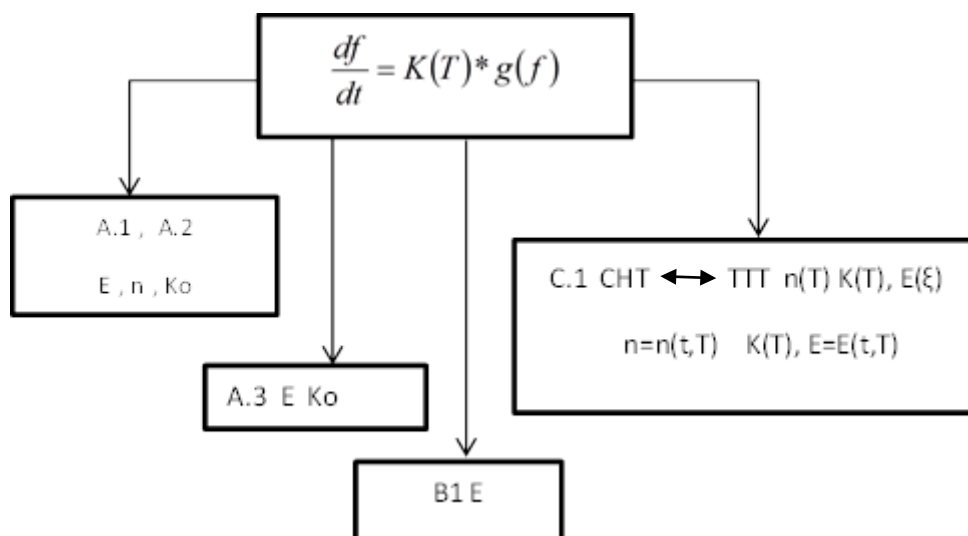
4.2.1 Tratamento Dos Dados Experimentais.

A determinação dos parâmetros cinéticos como a energia de ativação o fator de frequência e índice ou expoente de Avrami, (E, K_0, n) , a partir dos dados mostrados acima pode ser feita por meio das equações mostradas no capítulo anterior e anexos. Muitas aproximações e métodos tem sido propostos para calcular a energia de ativação e o fator de frequência. A maioria destes métodos são derivações de diferentes aproximações feitas na integral da temperatura [13,41]. Podendo ser aplicadas para um mesmo grau de transformação ξ do sistema. Estes estados são denominados como estados de igual conversão (iso-conversion, English). Outras aproximações somente aplicam-se no ponto de inflexão da curva dilatométrica, as quais são denominados do tipo Kissinger requerendo o conhecimento da temperatura $T_{\xi}(A)$, para determinado ponto fixo da transformação. Este conjunto de métodos inclui os métodos de Kissinger [32,33], os métodos de Kissinger – Akahira – Sunose [45][50], Flynn- Wall-Ozawa [36,38,39] os métodos de Starink M. J. (2003) [13,41]. Como já mencionado outros métodos não requerem aproximações matemáticas, porém requerem o conhecimento da taxa da reação em um estado equivalente da reação para varias taxas de aquecimento, conhecidos como métodos de Friedman [43]. Alguns destes métodos se baseiam na aplicação de modelos específicos para a Equação de velocidade da reação.

Existem outros métodos, mais recentes, os quais tornam possível diferenciar como os parâmetros cinéticos dependem da temperatura ou de tempo os quais se baseiam em soluções analíticas e numéricas para o cálculo do volume estendido das equações do modelo de KJMA [27,75,89,78,90,91,92,93].

Já foi mostrado [6], que também é possível estudar o comportamento dos parâmetros cinéticos por meio da conversão dos sistemas CHT \rightarrow TTT.

Surge então, o desafio de se calcular os parâmetros cinéticos, com a maior exatidão. É sabido que os três parâmetros são interdependentes e na literatura raramente são calculados simultaneamente. O esquema ilustrativo, da Figura 4.3, mostra o roteiro utilizado para alcançar este objetivo, assim como cada um dos métodos seguidos.



Aproximação

A.1 Sol. Aproximadas, Aproximação 1

A.2 Sol. Quasi exata, Aproximação 2

A.3 Sol. Aproximadas Aproximação 3

B.1 Método de Friedman adaptado

C.1 Método de Conversão CHT TTT . Cálculos a partir do
Volumem estendido

Referencia

Mittemeijer et al,[36,48,92]

Farjas e Roura,[55]

Tomita[80.81]

Vega et al.[94]

Rios [6]

Figura 4.3 Esquema que mostra os diferentes métodos de trabalho e os parâmetros a ser calculados com cada um de eles..

Como mostrado na Figura 4.3 o métodos A.1 se origina das aproximações feitas na integral de temperatura durante a solução da Equação (3.2), relativo à Equação (3.13) e à Equação do anexo 4 (4.10) . Do mesmo modo o termo A.2 se refere as equações (3.47) e (3.50). O método A.3 se relaciona com as aproximações realizadas em a integral de temperatura durante a solução da Equação (3.2) , equações (3.58) e (3.59). O metodo B.1 refere se a (3.69). O método C.1 se refere as equações((3.72),(3.79),(3.80),(3.84),(3.85).

Em seguida é incluída a sequência em que se usam os métodos (A.1,A.2) pois como já explicado os três parâmetros são interdependentes , de modo que os erros afetam o resultados dos outros. A Equação (A.1)(13) pode ser usada diretamente para calcular os três parâmetros, porem , produto das muitas aproximações feitas para obter as expressões dos resíduos envolvidos nesta Equação , os valores do parâmetro n obtidos assim não são muito confiáveis. Por isto tem a Equação (A.2)(50) tem sido utilizada para calcular o parâmetro n porque esta foi obtida utilizando um menor numero de aproximações . Então, a sequência seguida será a seguinte: Mediante regressão linear primeiro e não linear depois , se usa a Equação (A.1)(13)

demonstrado que a faixa de trabalho os resíduos podem se depreciar (Anexo 7) . Estimando deste modo E e Ko agora é possível se utilizar a Equação (A.2)(47) para estimar Ko e o parâmetro C mediante regressão não linear. Conhecidos Ko , C e E podemos usar A.2 (50) para estimar n e os erros (dn) Esta seqüência é ilustrada de forma esquemática :

$$A.1 (13) \rightarrow (E, K_o) \rightarrow A.2.(47) (E \text{ fixo}) \rightarrow (K_o, C) \rightarrow A.2.(50) \rightarrow (n, dn)$$

A.2.(47)(E fixo) significa que na Equação (3.47) na regressão não linear E se mantém como um parâmetro fixo cujo valor tem sido determinado com precisão. Os outros procedimentos são independentes e as especificações de cada um deles será feita durante a exposição.

Para o processamento experimental de todo o trabalho foram utilizado os programas de calculo “Mathematica V 7.01”, “ Microcal Origin V.6.0”

4.2.2 Calculo de E y Ko. Método A.1

Ajuste dos dados experimentais a uma linha reta (a + bx).

Neste caso está sendo usada a Equação $\ln \frac{Ti^2}{\beta} = \ln \frac{E}{RK_o} + \frac{E}{RT} + RES_1 + RES_2$. Como será comprovado, RES₁ e RES₂ (ver Anexos 7) no intervalo de trabalho são insignificantes , o seja muito próximos a zero, ≈ 0 . Portanto a Equação utilizada será:

$$\ln \frac{Ti^2}{\beta} = \ln \frac{E}{RK_o} + \frac{E}{RT} \quad (4.1)$$

A qual é utilizada para calcular os parâmetros E e Ko na forma:

$$Y = A + B x \quad (4.2)$$

Onde:

$$A = \ln \frac{E}{RK_o} \text{ e } B = \frac{E}{R} \quad x = \frac{1}{T} \text{ e } Y = \ln \frac{Ti^2}{\beta} \quad (4.3)$$

Consideraram-se os valores da tabela 4.2 se podem construir as tabelas 4.3 e 4.4 ajustadas de acordo ao modelo selecionado:

B	Ti(K)	X=1/Ti	Y = $\ln \frac{Ti^2}{\beta}$
5	411.6	0.00242925	10.4309
10	418.9	0.00238692	9.77292
15	424.3	0.00235655	9.39307
20	428.5	0.00233372	9.12485
30	432.4	0.00231241	8.73774

Tabela 4.3 Processo I.Os dados da segunda coluna (Ti(K)) se tomam da tabela 4.2.Valor correspondente ao ponto de inflexão da curva da dilatométrica para cada taxa de aquecimento Veja a Figura 4.3.

B	Ti(K)	X=1/Ti	$Y = \ln \frac{Ti^2}{\beta}$
5	584.3	0.0017113	11.1316
10	593.5	0.00168478	10.4697
15	599.1	0.00166903	10.083
20	603.1	0.00165796	9.8086
30	608.8	0.00164244	9.42195

Tabela 4.5 Processo II.Os dados da segunda coluna (Ti(K)) se tomam da tabela 4.2 . Valor correspondente ao ponto de inflexão da curva da dilatométrica para cada taxa de aquecimento Veja a Figura 4.3.

Com estes valores se faz uma regressão linear ajustando ao modelo $Y = A + B x$. A seguir são mostradas todas as equações que foram usadas para fazer o cálculo dos intervalos de confiança que resultam da regressão linear, estas equações são as mesmas utilizadas internamente pelo programa, “Matemática V7.01” para calcular os mesmos intervalos.Em o anexo 5e 5b é apresentado o programa desenvolvido para o cálculo(atualizado só com os valores para o processo I).Neste caso os valores x_i e y_i são os valores reportados em as colunas 3 e 4 da tabela 4.3. $N=5$, é o numero de medidas.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad \overline{x^2} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N} \quad (4.4)$$

$$\overline{xy} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i}{N} \quad \overline{x^2} = \left(\frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \right)^2$$

Os valores da tangente e a intercessão, que são calculadas durante a regressão linear pelo o programa e utilizadas durante os cálculos neste trabalho serão mostradas a seguir. São apresentadas as equações utilizadas internamente pelo software nestes cálculos, para esclarecimento. Em seguida serão indicados os resultados e o programa anexo com o qual serão realizados os cálculos.

$$B = \text{tangente} = \frac{\overline{xy} - \bar{x}\bar{y}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2} \quad (4.5)$$

e a intercessão

$$A = \text{intercessão} = \bar{y} - \text{tangente} * \bar{x} \quad (4.6)$$

Para poder calcular os intervalos de confiança se usou:

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - (\text{Tangente } x_i + \text{intercessão}))^2}{N-2}} \quad (4.7)$$

$$SS = \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i - (\text{tangente } x_i + \text{intercessão}))^2} \quad (4.8)$$

$$S_T = \sum_{i=1}^N (\bar{y} - y_i)^2 \quad (4.9)$$

Nas equações anteriores x_i, y_i são os valores experimentais das variáveis x e Y . Por meio das equações anteriores podemos calcular a energia de ativação e seus intervalos de confiança.

Definindo : S_{Tang} é o desvio padrão da Tangente:

$$S_{Tangente} = \frac{S_{yx}}{\sqrt{N} \sqrt{x^2 - \bar{x}^2}} \quad (4.10)$$

Por tanto a amplitude do intervalo de confiança da Tangente é dado por:

$$\delta T_{angente} = CoefK * S_{Tangente} \quad (4.11)$$

Na equação anterior (4.11) CoefK é o coeficiente típico da função de distribuição de Student o qual deve ser utilizado quando o numero N de medidas é menor que 30. Seu valor é função do numero de dados e da probabilidade ou nível de confiança. Do mesmo modo ,se pode definir o desvio padrão da intercessão $S_{intercessão}$:

$$S_{intercessão} = S_{Tangente} \sqrt{x^2} \quad (4.12)$$

$$\delta S_{intercessão} = CoefK * S_{intercessão} \quad (4.13)$$

Onde $\delta S_{intercessão}$ é a amplitude do intervalo de confiança da intercessão. Como neste caso a tangente é dada por, Eq. (4.3)

$$B = \frac{E}{R} \quad \text{Por tanto:}$$

$$E = B * R \Rightarrow \delta E = R * \delta B$$

Neste caso $\delta B = \delta T_{angente}$. O seja, $\delta E = R * CoefK * S_{Tangente}$ (4.14).

Para calcular o erro do parâmetro Ko se deve lembrar que: $A = \ln \frac{E}{R K_o}$ portanto:

$$K_o = \frac{E}{R} \exp(-A) = B * \exp(-A) \quad (4.15)$$

E propagando o erro em Ko de acordo com a teoria dos erros:

$$dK_o = dB \exp(-A) + B \exp(-A) dA = \exp(-A) (dB + B dA)$$

E em termos dos erros:

$$\delta Ko = \exp(-A)(\delta B + B\delta A) \quad (4.16)$$

Na última Equação (4.16), δB é dado pela (4.11), $\delta B = \delta Tangente$ e o termo δA pela Equação (4.13), $\delta S_{intercessão}$, $\delta A = \delta S_{intercessão}$.

Portanto os valores dos intervalos de confiança que se aplicam para a energia de ativação E_f e para o valor Ko_f estão calculados assim :

$$E_f = E \pm \delta E \quad Ko_f = Ko \pm \delta Ko \quad (4.17)$$

Neste trabalho é considerado como no *software* “ Mathematica V7.01” o valor da probabilidade de 0.95 para estimar os intervalos de confiança. Por isso o valor de $CoefK = 3.182$ para 5 medidas.

Finalmente o valor do coeficiente de regressão que o *software* fornece tanto na regressão linear como na regressão não linear é dada pela expressão:

$$CoefR = \sqrt{1 - \frac{ss}{s_r}} \quad (4.18)$$

O coeficiente $CoefR$ é uma medida da separação que existe entre os pontos experimentais e a linha reta, neste caso, que ajusta os mesmos pontos. A medida que R se aproxima de 1.00 o ajuste linear é melhor. No entanto se o ajuste não for linear o valor do $CoefR$ alto significa uma melhor regressão, os pontos ficaram cada vez mais perto da curva de ajuste. Como se pode comprovar para uma regressão linear o $CoefR$ é numericamente igual ao coeficiente de correlação, ρ , dado pela expressão :

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}} \quad (4.19)$$

Se a regressão linear é boa $CoefR = \rho$.

Com os dados da tabela 4.3 e as equações anteriores (4.1 até 4.19) se calculam os valores apresentados na tabela 4.6

N	\bar{x}	$\overline{x^2}$	\bar{x}^2	\bar{y}	\overline{xy}	B	A
5	0.0023	$5.589 \cdot 10^{-6}$	$5.5874 \cdot 10^{-6}$	9.492	0.0224603	14075.7	-23.779

S_{yx}	SS	S_T	CoefR	$S_{Tangent}$	$\delta \text{ Tangent} = \delta B$	$S_{intercss}$	$\delta S_{interc} = \delta A$
0.04624	0.006415	1.674	0.998	504.057	1603.91	1.19165	3.79184

E(kJ/mol)	δE	Ko (min ⁻¹)	δKo	< E <	< Ko <
116.969	13.3	$2.99184 \cdot 10^{14}$	$1.16 \cdot 10^{17}$	103.6 < E < 130.3	Não Significado

Tabela 4.6 Processo I. São mostrados os valores com os quais se calcula a energia de ativação e o parâmetro Ko e seus erros. Não é possível estimar com este procedimento os erros em Ko. Os intervalos de confiança são apresentados com uma probabilidade de P=0.95. CoefK = 3.182.

Com os dados da tabela 4.5 e as equações anteriores (4.1 ate 4.19) se calculam os valores que se apresentam na tabela 4.7

N	\bar{x}	$\overline{x^2}$	\bar{x}^2	\bar{y}	\overline{xy}	B	A
5	0.0016731	$2.79983 \cdot 10^{-6}$	$2.7992 \cdot 10^{-6}$	10.1829	0.0170509	24804	-31.3166

S_{yx}	SS	S_T	CoefR	S_{Tangt}	$\delta \text{ Tang} = \delta B$	$S_{intercss}$	$\delta S_{intercess} = \delta A$
0.00202	0.0000121801	1.71133	0.99996	38.2051	121.569	1.19165	0.203417

E(kJ/mol)	δE	Ko (min ⁻¹)	δKo	< E <	< Ko <
205.873	1.01	$9.8892 \cdot 10^{14}$	$2.05768 \cdot 10^{17}$	204.863 < E < 206.883	Não Significado

Tabela 4.7. Processo II. Mostram - se os valores com os quais se calculam a energia de ativação e o parâmetro Ko e seus erros. Não é possível estimar com este procedimento os

erros em K_0 . Os intervalos de confiança se apresentam com uma probabilidade de $P=0.95$. $\text{CoefK} = 3.182$.

Na Figura 4.4 e 4.5 é apresentado o resultado de esta regressão linear. Da tabela 4.6 e 4.7 pode se mostrar que os erros no parâmetro K_0 são da mesma ordem que K_0 por isto não tem sentido calcular seus intervalos. Na literatura geralmente K_0 não é apresentado com intervalos de confiança pois K_0 entra nas equações por meio de uma dependência exponencial (a lei de Arrhenius). Mais adiante será apresentado neste trabalho um procedimento para estimar os erros em K_0 .

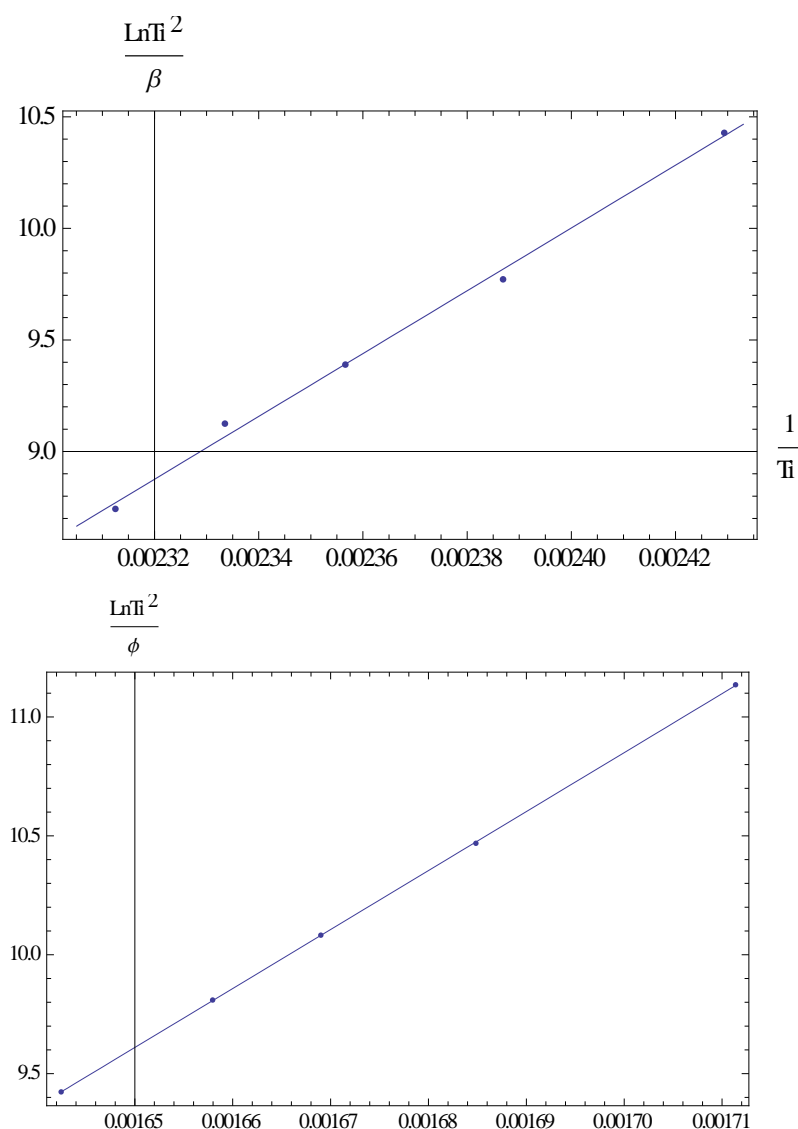


Figura 4.4 Processo I e II ; gráfico de $\ln (T_i^2/\beta)$ versus $(1/T_i)$, onde T_i indic $1/T_i$ to de inflexão e β a taxa de aquecimento durante o revenido do aço AISI 1050.

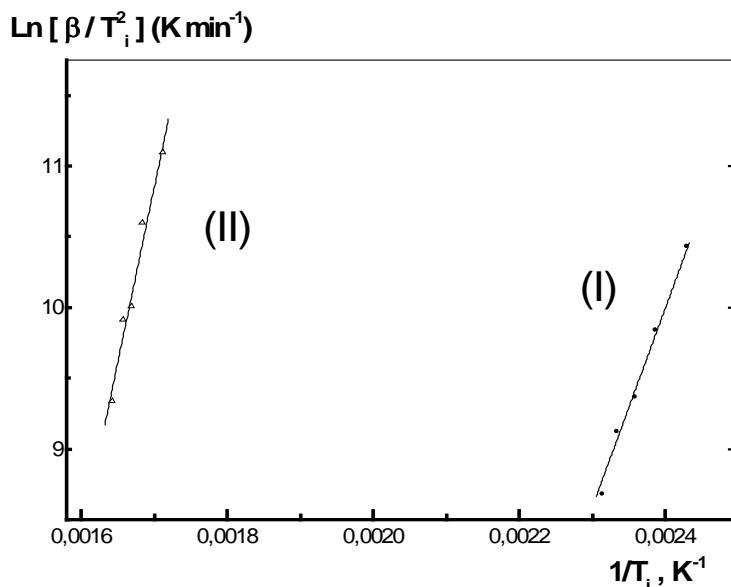


Figura 4.5 Processo I e II Gráfica de $\ln (T_i^2 / \beta)$ versus $(1/T_i)$, onde T_i denota o ponto de inflexão e β a taxa de aquecimento durante o revenido do aço AISI 1050, para ambos processos[94].

B) Ajuste dos dados experimentais por regressão não linear

Devido ao fato que intervalo de confiança para a energia de ativação de o primeiro processo ser muito grande $\delta E \approx 13$ KJ/mol como pode ser observado na tabela 4.6 e como já conhecido, um erro muito grande num parâmetro da tríade cinética afeta aos outros é portanto necessário calcular a energia de ativação com um intervalo de confiança menor. Por isso se faz uma regressão não linear dos mesmos dados anteriores, tabela 4.3. Só que neste caso se usa o modelo $\ln \frac{T_i^2}{\beta} = \ln \frac{E}{R K_o} + \frac{E}{RT}$ diretamente, ou seja, agora a energia de ativação E , e o parâmetro K_o são as variáveis do ajuste. O resultado é apresentado na tabela 4.8 e o programa usado esta em o anexo seis (VI). Como mostrado na tabela 4.8 e 4.9 agora o intervalo de confiança para a energia de ativação é muito estreito. O valor encontrado coincide para ambos parâmetros (E e K_o) porem o programa só permite encontrar o melhor valor de K_o e não calcula os erros de K_o , devido a dependência exponencial de K_o . O *software*, Mathematica V7.01, neste caso fixa este valor e calcula só os erros do segundo parâmetro, E .

Parâmetro	Valor Estimado	Erro Padrão	Intervalo confiança	T	P
E	116.969	0.07057	116.745 ate, 117.194	1657.43	$4.84 \cdot 10^{-10}$
Ko	$2.99184 \cdot 10^{14}$	$8.04 \cdot 10^{-16}$	0	$\approx 10^{29}$	≈ 0

Tabela 4.8 Processo I Os melhores valores dos parâmetros E e Ko calculados por regressão não lineal usando o modelo $\ln \frac{Ti^2}{\beta} = \ln \frac{E}{R K_o} + \frac{E}{RT}$ [94]

Neste caso para calcular os intervalos de confiança o programa faz uso dos mesmos procedimentos anteriores, onde, o desvio padrão da energia é, $S_{Energia}$ = Erro Padrão, conforme tabela 4.7. E por o qual a amplitude do intervalo de confiança e:

$$\delta E = CoefK * S_{Energia} = 0.2 KJ/mol \quad (4.20)$$

Parâmetro	Valor Estimado	Erro Padrão	Intervalo confiança	T	P
E	206.121	0.00436995	206.107ate 206.135	47167.8	$2.1 \cdot 10^{-14}$
Ko	$9.8892 \cdot 10^{17}$	$2.14 \cdot 10^{-20}$	0	$4.6 \cdot 10^{37}$	$2.2 \cdot 10^{-113}$

Tabela 4.9 Processo II Os melhores valores dos parâmetros E e Ko calculados por regressão não linear usando o modelo $\ln \frac{Ti^2}{\beta} = \ln \frac{E}{R K_o} + \frac{E}{RT}$ [94]

$$\delta E = CoefK * S_{Energia} = 0.014 KJ/mol$$

O programa para fazer esta regressão não linear se encontra em o anexo seis (Dados atualizados para o processo I).

B.1) Uma Boa Regressão Não Linear

Antes de explicar o significado dos parâmetros P e T que se relatam nas tabelas 4.8 e 4.9 é conveniente relembrar as condições nas quais uma regressão não linear é considerada apropriada [95, 96].

- A regressão converge.
- Um valor alto para $CoefR = \sqrt{1 - \frac{SS}{S_T}}$
- Os resultados tem sentido físico.
- O valor de P (“P value”) deve ser pequeno ($P \ll 1$).
- Boa distribuição dos residuais.

- f) Os intervalos de confiança dos parâmetros calculados não devem ser muito grandes.
- g) Verificar que o valor encontrado não é um mínimo local.

Algumas destas condições não precisam de uma explicação adicional, porém para um melhor entendimento, serão abordadas algumas delas. Para mais detalhes deve se consultar as referências [95,96].

Se a regressão converge porém o coeficiente da regressão é muito baixo $0 < \text{CoefR} < 1$ o resultado não é confiável. O CoefR (Eq.4.18) mostra que os pontos experimentais ficam muito próximos da curva de ajuste, quanto mais próximo de 1 foi o coeficiente melhor será a concordância entre ambos. Por isso é que quando se faz uma regressão linear o CoefR coincide com coeficiente de correlação ρ (Eq.4.19). Porém isso não é suficiente, pois pode acontecer que a soma dos residuais SS (Eq.4.8) seja muito pequena, ou seja os pontos experimentais ficam perto da curva de ajuste calculada. Porém que a condição anterior seja válida os resíduos podem não ficar aleatórios, não entanto pertos da curva de ajuste: Os pontos podem ficar agrupados ao início ou final da curva, o também acima ou abaixo da curva na maioria dos casos. Nestes casos R será elevado porém o ajuste não é bom.

Enquanto se comparam dos dados diferentes se deve usar T “ratio” e o valor de P (“P value”). Quanto maior é T, menor o valor de P, isso significa que a probabilidade de observar uma diferença nos valores registrados é menor. O programa “Mathematica v7.01” compara o dado experimental o qual considera como dado padrão, com um desvio padrão igual a zero, $SE(\text{dados experimentais}) = 0$. Por isso neste caso o valor P representa a probabilidade de encontrar uma diferença significativa entre o dado padrão e o cálculo feito com outro modelo diferente daquele usado. Na medida em que o parâmetro P seja menor, menor será a probabilidade de calcular um melhor resultado usando outro modelo diferente daquele que se tem usado. Designando o dado experimental como padrão (Pad) e o dado obtido com o modelo de ajuste como (Ajust), quando os cálculos de P e T são realizados o programa calcula da seguinte forma:

Hipóteses Nula: Os dois dados (Data Padrão e Data Ajustada) são diferentes. Um valor alto da probabilidade (P) significaria que a coincidência é puramente aleatória. Um valor baixo de P significa que se coincidem é porque realmente são muito próximas. E que seria muito difícil buscar um modelo de ajuste melhor com uma probabilidade P.

$$T = t_{ratio} = \frac{|\text{Valor Tangente}_{Pad} - \text{Valor Tangente}_{Ajust}|}{\sqrt{S_{Padrão}^2 + S_{Ajust}^2}} = \frac{|\text{Valor Tangente}_{Ajust}|}{S_{Ajust}} \quad (4.21)$$

Porque o conjunto de dados experimentais é o padrão. Da mesma forma se calcula a T “ratio” para a intersecção ou outro parâmetro de ajuste na regressão não linear.

Define-se o numero de graus de liberdade DF, como:

$$DF = Npe - Np \quad (4.22)$$

Onde; Npe é o numero de pontos experimentais e Np é o numero de parâmetros que se ajustam.

O valor do parâmetro P (P value) , esta dado por a função de distribuição de Student , a mesma pode ser calculada em Exel assim :

$$P = \text{DistT.T}(T, DF, 2)$$

No programa “ Matematica V7.01” é possível realizar o calculo de P usando o comando : ***StudentTPValue[T,DF,TwoSided → True]*** e de este modo:

$$P = \text{StudentTPValue}[T,DF,TwoSided \rightarrow True]$$

E é a probabilidade da coincidência de dois dados aleatoriamente em concordância com a Hipótese Nula.

Se ocorrer que os intervalos de confiança são muito grandes tem que se verificar se os mínimos de regressão calculados são verdadeiramente e não mínimos locais. Para garantir esta condição é preciso fazer o seguinte:

- Tomar nota do primeiro ajuste (SS, ST, variáveis , S, CoefR, etec)
- Fazer uma mudança grande nos valores iniciais das variáveis de ajuste. Se os valores se repetem ,este é um mínimo global. Se não foi assim se deve buscar o menor valor de SS e R e P.

O programa usado para fazer os cálculos da tabela 3.8 e 3.9 se encontra em o anexo Seis.

Note que em as tabelas 4.8 e 4.9, os valores de P para a energia são: $P = 4.8 \times 10^{-10}$ e $P = 2.1 \times 10^{-14}$, são muito baixos. Neste caso a probabilidade de encontrar um melhor valor com outro modelo será muito pequena . Estes resultados não significam que este seja o melhor modelo entre todos possíveis. Este foi o melhor encontrado e P é a probabilidade de buscar um que seja melhor que este.

4.2.3 Calculo de C, K₀, n. Método A.2

A tabela 4.10 faz um resumo das tabelas 4.6;4.7;4.8;4.9:

Pro	E. Ativaç E,KJ/mol	K_0 (min ⁻¹)	Intervalo de Confiança	CoefR	P value Para E
I	116.969	$2.99 \cdot 10^{14}$	103 < E < 130 116.7 < E < 117.2	0.998	$4.8 \cdot 10^{-10b}$
II	205.873	$9.53 \cdot 10^{17}$	204.863 < E < 206.883 206.107 < E (206.121) < 206.135	0.999	$2.1 \cdot 10^{-14b}$

(b) O valor P se relaciona com a regressão não linear. O intervalo superior é da regressão linear em ambos os casos.

Tabela 4.10 -Melhores parâmetros E e K_0 calculados por regressão linear e não linear para os dois processos em o revenido usando a Eq.(4.1)[94].

Devido às múltiplas aproximações que foram feitas para obter os resíduos na Equação (3.13) é preferível usar a Equação (3.50) para determinar o parâmetro n, uma vez que a qual foi obtida com um menor numero de aproximações. Para lograr este propósito primeiro temos que determinar os parâmetros K_0 e C que aparecem na Equação (3.50). Para fazer isso se fixar o valor da energia de ativação obtido na seção anterior e se fará uso da regressão não linear na Equação (3.53). Ou seja durante a regressão não linear K_0 e C serão as variável ajustadas na Equação (3.53), o valor da energia de ativação é considerada constante, em cada caso.

Os melhores valores dos parâmetros K_0 e C obtidos por regressão não linear dos pontos de inflexão, veja as tabelas 4.3 e 4.5 são sumarizados em a tabela 4.11:

	E(fixa) KJ/mol	K_0 (var.) min ⁻¹	C (var.)	CoefR	T (Só para C)	P (Só para C)
Processo I	117	$2.99 \cdot 10^{14}$	1	0.997	46.66	0.00002
Processo II	206	$9.53 \cdot 10^{17}$	1	0.999	399.8	$4 \cdot 10^{-8}$

(fixa):Parâmetro fixo; (var): Variável.

Tabela 4.11 .Melhores parâmetros para K_0 e C calculados por Regressão não linear [94]

Lembrando que o parâmetro P neste caso só representa a probabilidade de obter um melhor valor, para C, que este usando outro modelo. O pequeno valor para P indica que com alta probabilidade $C = 1$. Nos anexos 8 e 8b se mostra o programa desenvolvido para fazer a regressão não linear, e seus resultados: residuais, intervalos de confiança e outros parâmetros da regressão.

Com os valores de E , K_o e C obtidos anteriormente agora possível é calcular os valores do parâmetro restante n e seus intervalos de confiança. Resolvendo a Equação (3.50) em o ponto de inflexão T_i podemos obter os valores de n para cada taxa de aquecimento. Os resultados são apresentados na tabela 4.12 .

No Anexo 9 é apresentado um exemplo do programa desenvolvido para calcular os valores de n . O programa trabalha dentro dos limites reportados dos intervalos de confiança dos parâmetros K_o e da energia, E . Ou seja o programa vai testando diferentes valores de K_o ate obter a solução registrada em a tabela 4.12 . Mas os valores de K_o ficam dentro dos limites de erro calculados , veja a tabela 4.13. O valor de E se mantém fixo.

O calculo dos valores do parâmetro n por meio da solução da Equação transcendente (3.50) como mostrado no anexo 9 tem implícita uma indeterminação no valor calculado de n , ou seja δn . A fonte destes erros neste caso se originam: a) ~~do~~ da solução da Equação não linear; e, b) da exatidão do valor dos parâmetros usados (E , K_o , C , T_i) que entram na Equação durante o calculo. Como podemos observar em qualquer texto de métodos numéricos[97] o erros provenientes do método da solução de uma Equação não linear são da ordem de 10^{-23} e não vamos a considerar, por não ter significado físico nos resultados.

Primeiro Processo				
β (K/min)	T_i (K)	$K_o \cdot 10^{14}$ (min^{-1})	N	Δn
5	411.6	2.99184	1.2	0.1
10	418.9	3.158	1.1	0.1
15	424.3	2.9922	1.0	0.1
20	428.5	2.85	1.1	0.1
30	432.4	1.03	1.0	0.1
Segundo Processo				
β (K/min)	T_i (K)	$K_o \cdot 10^{17}$ (min^{-1})	N	Δn
5	584.3	9.51	0.7	0.05
10	593.5	9.52	0.7	0.05
15	599.1	9.49	0.7	0.05
20	603.1	9.49	0.7	0.05
30	608.8	9.49	0.7	0.05

Tabela 4.12- Os expoentes de Avrami para os dois processos durante o revenido[94]

Como mostrado no o anexo 8 a e b os erros do parâmetro C podem ser desprezados , por serem muito pequenos indicando que neste caso a aproximação é muito boa considerando $C \equiv 1.0$. Por outro lado enquanto se tem logrado estimar os erros de k_0 com bastante exatidão, sua inclusão na propagação dos erros é muito grande e os resultados perdem significado físico.

Considerando só T e E como fontes de erros ($\delta T = 0.1$ °C) e ($\delta E = 0.2$ KJ/mol) , este ultimo valor se escolhe como limite de erro da Regressão Não Lineal , veja a Equação (4.20). Para calcular então os erros de n , se tem que propagar os erros em a Equação (3.50) de acordo com a teoria dos erros [98]. A Equação (3.50) é uma função do tipo:

$$G(n_o, T_o, E_o) = 0 \quad (4.23)$$

Existe um único conjunto de valores de (n_o, T_o, E_o) para o qual se verifica a igualdade (4.23). Como cada um dos parâmetros (n, E, T) possui um erro, existe uma influência para a função $G(n, E, T)$ dada pelo seguintes considerações:

Chamando genericamente $x = (n, E, T)$, então:

$$x = x_o \pm \delta x \quad G(x) = G(x_o \pm \delta x) = G(x_o) \pm \Delta G$$

Onde ΔG representa o erro em $G(x)$ devido ao erro em x. Fazendo uso da serie de Taylor para $G(x \pm \delta x)$ e usando as relações anteriores se obtêm(Tomando só o primeiro termo da expansão, $\delta x^p \ll 1$, para $p \geq 2$.) :

$$\Delta G(x) = \frac{\partial G}{\partial x} \delta x$$

Considerando que x representa mais de uma variável :

$$\Delta G = \frac{\partial F}{\partial x} \delta x + \frac{\partial F}{\partial y} \delta y + \frac{\partial F}{\partial z} \delta z + \dots \quad (4.24)$$

Aplicando este resultado neste caso se tem:

$$\Delta G = \frac{\partial G}{\partial n} dn + \frac{\partial G}{\partial E} dE + \frac{\partial G}{\partial T} dT \quad (4.25)$$

Se usamos Equação (4.25) em a Eq.(3.50), se obtém, depois de certa manipulação algébrica:

$$\delta n = q(E, n, K_0) \delta T + w(E, n, K_0) \delta E \quad (4.26)$$

Onde :

$$q(E, n, Ko) = \frac{n(KoC)^n \left(\frac{E}{\beta R}\right)^{n-1} \exp(-u) P(u) \frac{E}{R * T_p^2} \left(\frac{n \exp(-u)}{P(u) u^2} + 1 \right) + \frac{\beta \exp(-u) n}{T_p^2} + \frac{2\beta E P(u)}{R T_p^3}}{Z}$$

$$Z = \left(\frac{E}{\beta R}\right)^{n-1} P^n(u) \exp(-u) (KoC)^n \left(1 + \ln \left(\frac{KoCEP(u)}{\beta R} \right)^n \right) + \frac{\beta R \exp(-u)}{E}$$

$$w = \frac{(KoC)^n P(u) \exp(-u) \left(\frac{E}{\beta R}\right)^{n-1} * T_s + T_f}{Z}$$

$$T_s = \left[\frac{n(n-1)}{E} + \frac{n^2 P^{-1}(u) \exp(-u)}{E^2} R T_p + \frac{n}{R T_p} \right]$$

$$u = E / R T_p.$$

A expressão $P(u)$ é já conhecida, veja a Equação (3.23). É com esta expressão (4.26) que se calculam os erros em n , veja a tabela 4.12 e os anexos (9 e 9b).

4.2.3.1 Erros Do Parâmetro Ko .

Uma forma de estimar os erros durante o calculo de Ko mediante este procedimento (A.2) é usar o fato seguinte. No ponto de inflexão da curva da fração transformada VS a temperatura, a fração transformada tem, com muito boa aproximação, o mesmo valor ($p = 0.632$), veja a Equação (3.51):

$$\left[KoC \frac{E}{R\beta} P\left(\frac{E}{RT}\right) \right]^{m+1} \cong 1$$

A partir da qual é fácil obter Ko :

$$Ko = \frac{R\beta}{CE P(x)} \quad (4.27)$$

Considerando R, β como e valores exatos. Os erros no parâmetro $P(x)$ são como máximo, da magnitude ($\delta P/P \approx 16$ ate 20%) em realidade são menores, este valor é uma cota máxima e serão incluídos, porem sua influencia é menos significativa. Para ver a influencia de C e E nos erros em Ko será usada a teoria dos erros nas medições indiretas (considerando os erros em C e E como limites de erro, $\delta C, \delta E$) e diferenciando a Eq. (113) ($\delta C, \delta E, \delta P$, as variáveis independentes):

$$\delta Ko = R\beta \left(\frac{\delta C}{C^2 E P(x)} + \frac{\delta E}{C P(x) E^2} + \frac{\delta P}{E C P(x)^2} \right) \quad (4.28)$$

$$Kov = Ko \pm \delta Ko$$

Onde Agora Ko se calcula usando Eq.4.27.

Os intervalos de confiança para Ko são muito pequenos. Porém sua influência nos erros do valor n não foi usada.

Processo I

B	Ti	Ko*10¹⁴	< Kov *10¹⁴ <
5	411.65	3.31	2.8 ~ 3.4
10	418.95	3.31	2.5 ~ 4
15	424.35	3.15	2.7 ~ 3.7
20	428.5	2.997	2.64 ~ 3.35
30	432.45	3.27	2.83 ~ 3.7

Processo II

B	Ti	Ko*10¹⁸	< Kov <
5	584.35	1.05	7*10 ¹⁷ ~ 1.3*10 ¹⁸
10	593.55	1.058	7.9*10 ¹⁷ ~ 1.3*10 ¹⁸
15	599.15	1.05	8.78*10 ¹⁷ ~ 1.22*10 ¹⁸
20	603.15	1.05	9.2*10 ¹⁷ ~ 1.18*10 ¹⁸
30	608.85	1.05	9.6*10 ¹⁷ ~ 1.15*10 ¹⁸

Tabela 4.13 Processo I e II: Valores de Ko e Intervalos de confiança

4.2.4 Método A.3

Para a aplicação deste método, como pode se observar nas equações (3.58) (3.59) é necessário o conhecimento da derivada da fração não transformada em cada ponto (T). Para fazer isso é preciso obter dos dados dilatométrico experimental a fração transformada ξ e a fração não transformada (1- ξ) e depois calcular a derivada com relação T no ponto de inflexão da curva . Como fazer isso (obter a fração transformada do dados dilatométrico) já foi explicado anteriormente (secção3.3.3).O mesmo procedimento será aplicado novamente em outro seção neste mesmo trabalho.Somente colocamos aqui o resultados, ressaltando que o processo de captura dos dados e posterior suavização é muito trabalhoso .Pois requer múltiplas interpolações e “smoothing “ realizados no programa “Mathematica 7 V.01” para obter curvas suaves que sejam continuamente diferenciáveis.

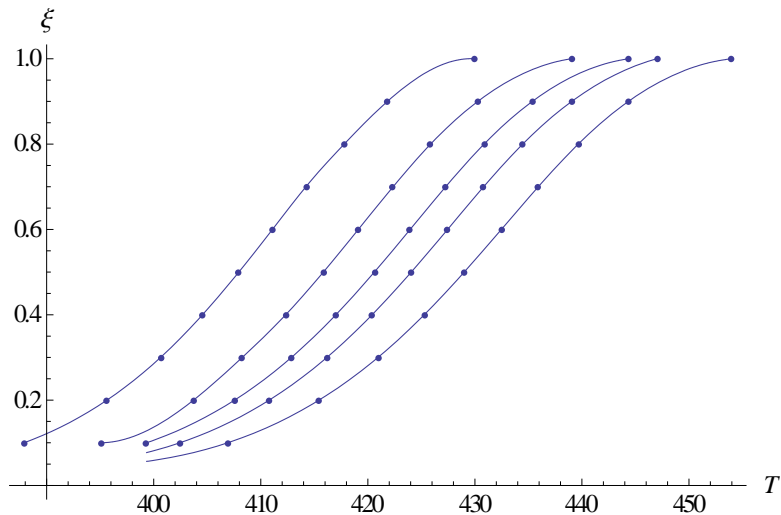


Figura 4.6- Mostrando a fração transformada (Processo I) para as cinco taxas de aquecimento usadas no processo I ..

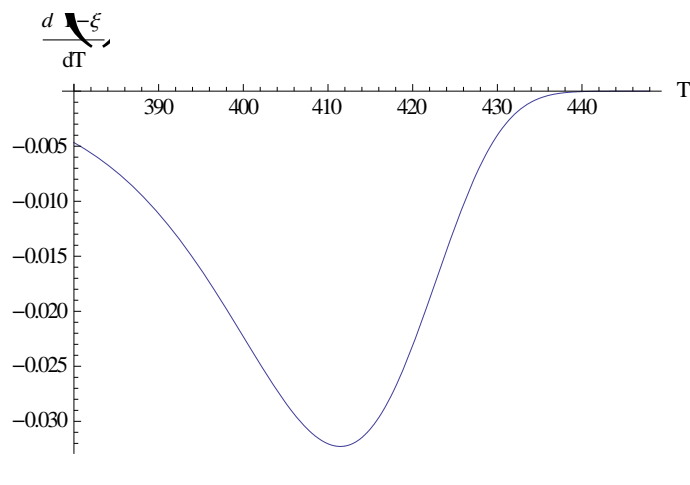
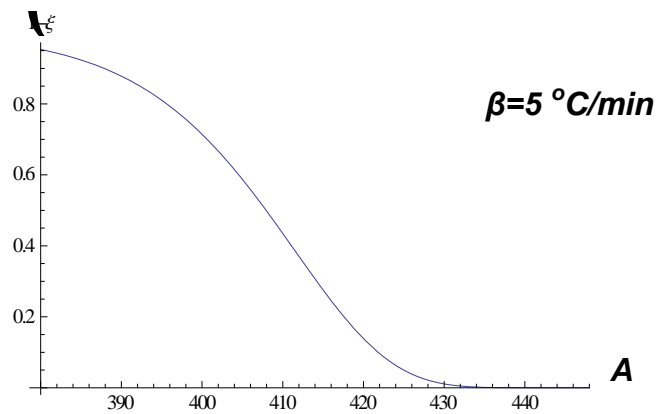


Figura 4.7- (a) Fração transformada, $(1 - \xi)$ Vs a temperatura, T.

Processo I, $\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C/min.}$ (b) Derivada da função $(1-\xi)$ respeito a T

Com as funções de interpolação usadas para obter as curvas da Figura 4.6 se obtém a função $(1-\xi(T))$, Figura 4.7 a, e com elas calculando a derivada para cada T se obtém a Figura 4.7b. Este procedimento se repete para cada taxa de aquecimento e para ambos processos.

Agora é preciso estimar de alguma forma o parâmetro n_o (ordem da reação) que aparece nas equações (3.58) e (3.59). Como pode ser observado da Figura 3.4 é possível se obter uma estimativa do valor de n_o para cada um dos processos. Da Figura temos que para o processo I, $n_o \approx 1$ e para o processo II, $n_o > 1,2$. Além disso, da função (3.59) é possível obter facilmente a função:

$$(1 - \xi)^{n_o} = -\frac{\beta}{K_o} \left(\frac{d(1-\xi)}{dT} \right)_T \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (4.29)$$

Com esta função é possível por regressão não linear estimar o parâmetro n_o usando os dados de K_o e E obtidos anteriormente (Método A.1, A.2). Foi encontrado usando este método $n_o = 1.0$, para o processo I e $n_o = 1.4$ para o segundo processo. O programa para estimar n_o está no anexo 11. Usando estes resultados e o conhecimento da derivada da fração não transformada se calcula K_o e a energia de ativação usando as equações (3.59) e (3.58). Os resultados estão apresentados na tabela 4.14.

Podemos observar que os valores da energia praticamente coincidem com os obtidos mediante os ajustes do tipo Kissinger anteriores dentro do limite dos erros experimentais. Os valores de K_o , coincidem só em ordem de magnitude, porém ficam muito próximos.

Primeiro Processo $n_o=1.0$

B	Ti(K)	$\left(\frac{d(1-\xi)}{dT} \right)_{T_p}$	$K_o(\text{min}^{-1})$	E(KJ/mol)	$\delta E(\text{KJ/mol})$
5	411.6	-0.032	5.4×10^{14}	119	6
10	418.9	-0.031	6.87×10^{13}	112	6
15	424.3	-0.03	3.3×10^{14}	117	6
20	428.5	-0.0299	2.0×10^{15}	124	7
30	432.4	-0.299	1.1×10^{14}	113	6

Segundo Processo $n_0 = 1.423$

B	Ti(K)	$\left(\frac{d(1-\xi)}{dT}\right)_{Tp}$	$K_0 \cdot 10^{17} (\text{min}^{-1})$	E(KJ/mol)	$\delta E(\text{KJ/mol})$
5	584.3	-0.02	1.3	196	11
10	593.5	-0.0178	1.2	196	10
15	599.1	-0.0175	1.3	196	10
20	603.1	-0.0173	1.6	197	10
30	608.8	-0.0173	1.3	196	10

Tabela 4.14: Energia de ativação (E) e o fator de frequência (K_0) para o Primeiro e Segundo processo durante o revenido usando as equações (58) (59)[94].

Os intervalos de confiança que aparecem na tabela 4.14 foram calculados assumindo que as fontes de erros durante o calculo da energia usando a Equação (3.58) se originam a partir de os erros em T e em a fração não transformada ($1-\xi$).

Diferenciando a Equação (3.58) respeito a T e a ($1-\xi$) se tem:

$$dE = \frac{Rn_0 \left(\frac{d(1-\xi)}{dT}\right)_p}{(1-\xi)T_p} * 2Tp dT + \frac{Rn_0 T_p^2 \left(\frac{d(1-\xi)}{dT}\right)_p}{(1-\xi)T_p^2} d(1-\xi) \quad (4.30)$$

Neste caso para simplificar é conveniente lembrar que praticamente a fração transformada se calcula:

$$\xi = \frac{lt}{l_1} \quad \text{e como} \quad \xi + fnt = 1 \Rightarrow fnt = 1 - \xi = 1 - lt/l_1 \Rightarrow$$

$$\frac{d}{dl} fnt = -\frac{d}{dl} \frac{lt}{l_1} = -\frac{l_1 + lt}{l_1^2}$$

(cada valor de l ,esta tomado como, $l_1 = (\Delta l/l)_c = Y_r(T) - Y_c(T)$. l_1 é o valor máximo desta diferença ,veja a Figura 3.3)

Tomando o limite de erro , o seja como o maior valor do comprimento , l_1 é l_1 ;

$$dfnt = 2 * \frac{dl}{l_1} \approx 0.4 * 10^{-2}$$

Já que para o dilatômetro $\delta l = 10^{-6} \text{ m}$.E o valor da longitude L_1 (metros) correspondente a l_1 (limite superior) é, $L_1 = 5 * 10^{-4} \text{ m}$.Este ultimo valor se obtém assim , veja a Figura 3.3:

$$(\Delta l/l_o)_{r1} = 0.002267 \quad (\Delta l/l_o)_{t1} = 0.0018$$

Estes são os valores Y_r e Y_c ao final do processo I.

$$L1 = l_o * ((\Delta l/l_o)_{r1} - (\Delta l/l_o)_{t1})$$

Como a longitude padrão das amostras é $l_o = 10$ mm. Substituindo e efetuando se tem $L1 = 5 * 10^{-4}$ m. $\delta T = 0.1$ K.

E para o processo II :

$$(\Delta l/l_o)_{r1} = 0.004899 \quad (\Delta l/l_o)_{t1} = 0.004250$$

$$L1 = 0.000649 = 6.49 * 10^{-4} \text{ m}$$

$$dfnt = 2 * \frac{dl}{l1} = 0.3 * 10^{-2}$$

Para os dois processos se usa o valor de $dfnt \approx 2 * 10^{-2}$ um valor que é um ordem de magnitude superior , para os dois processos, o que significa que os intervalos de confiança aparentemente estejam sobreestimados .Mas na literatura este é um erro comum para a fração transformada..

Usando os valores anteriores e os da tabela 4.14 ; calculam-se os intervalos de confiança para a energia de ativação apresentados na mesma tabela.

A vantagem deste método é que ele permite saber se a energia de ativação permanece constante durante todo o intervalo de temperaturas onde o processo se desenvolve ou o valor calculado usando os métodos do tipo Kissinger só é valido para a temperatura usada, T_p .

Para cumprir este propósito se toma, por exemplo, ($\beta=5$) ,os valores reportados na tabela 4.14 para K_o e E . Usando a Equação (4.29) se calcula a fração não transformada para o intervalo de temperaturas de cada processo .Estes valores se comparam com a fração não transformada ($1-\xi$) para todo o intervalo . O resultado desta comparação é apresentado na Figura 4.8 :

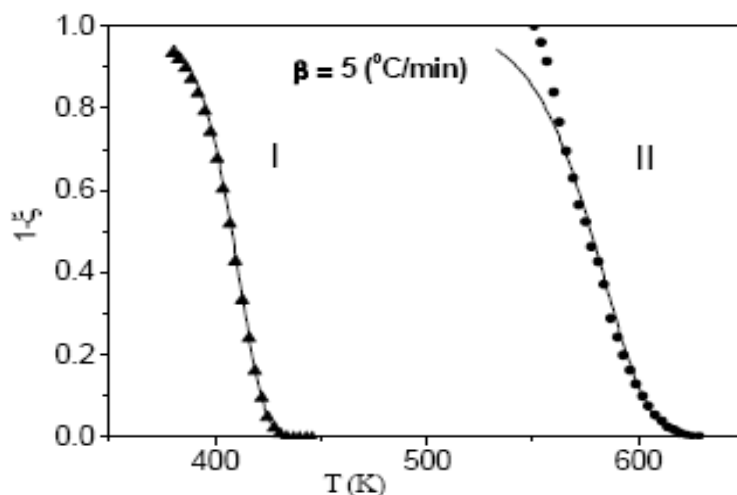


Figura 4.8 Fração não transformada VS a temperatura de acordo a eq 3.58. Curvas experimentais para o primeiro (I) e segundo processo (II) com uma taxa de aquecimento $\beta=5^{\circ}\text{C/min}$. Os símbolos :Triângulos cheios e círculos cheios são a fração não transformada calculada usando a Equação (3.58) para diferentes temperaturas. A linha continua é a fração não transformada obtida do registro dilatométrico. Processo (I): $K_0=5.4 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$; $E=119 \text{ KJ/mol}$; $n_0=1$; $(d(1-\xi)/dT)_{T_p} = 0.032275$. Processo (II): $K_0=1.3 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$; $E=196 \text{ KJ/mol}$; $n_0=1.4$ $(d(1-\xi)/dT)_{T_p} = 0.018427$ [94]

Para outros valores de n_0 (Figura 3.4) a energia obtida não permanece constante durante o intervalo de temperaturas em que acontece a reação, causando uma separação entre as duas curvas.

4.2.5 Método de Friedman ,(Tipo B).

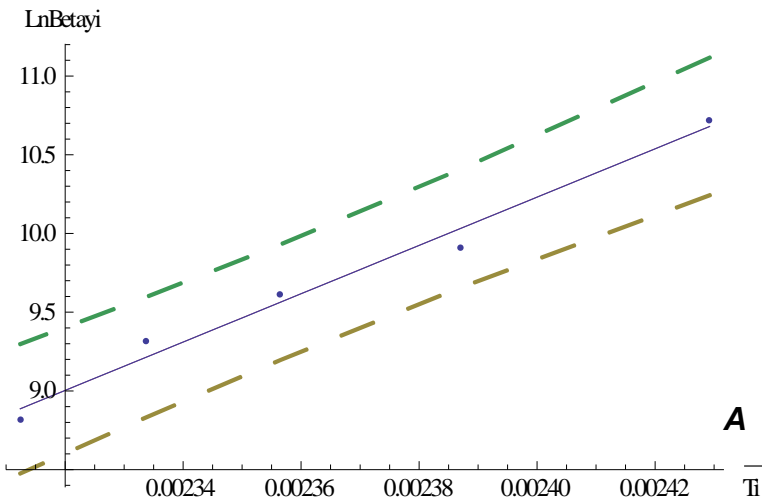
As tabelas 4.15 e 4.16 mostram o valor das derivadas com respeito a temperatura, T , da dilatação relativa $d(\frac{\Delta L}{L})/dT$ nos pontos e inflexão das curvas dilatométricas para os dois processos durante o revenido , veja a Figura 4.3 . Estes valores serão usados para calcular a energia efetiva de ativação mediante o procedimento descrito em o cap 3.4 , Equação (3.69).Mediante uma regressão linear usando a Equação (3.69) se calculam a energia E para ambos processos: $E = 127 \text{ KJ/mol}$, $\delta E=32.7 \text{ KJ/mol}$ (Primeiro Processo) e $E = 202.9 \text{ KJ/mol}$, $\delta E=40 \text{ KJ/mol}$ (Segundo Processo), como se observa os resultados ficam muito próximos ao encontrados pelos procedimentos do tipo de Kissinger.O programa desenvolvido para este calculo esta nos anexos 12 e 12 b.

B	Ti(K)	Yi = d/dT(δl/l) _{Ti} *10 ⁻⁶
5	411.6	4.43
10	418.9	4.95
15	424.3	4.46
20	428.5	4.49
30	432.4	4.95

Tabela 4.15- d/dT(δl/l)_{TP}.para as diferentes taxas de aquecimento durante o revenido (Processo I)[94]

B	Ti(K)	Yi = d/dT(δl/l) _{Ti} *10 ⁻⁶
5	584.3	5.08
10	593.5	5.6
15	599.1	5.35
20	603.1	4.8
30	608.8	4.74

Tabela 4.16- d/dT(δl/l)_{TP}.para as diferentes taxas de aquecimento durante o revenido (Processo II) [94]



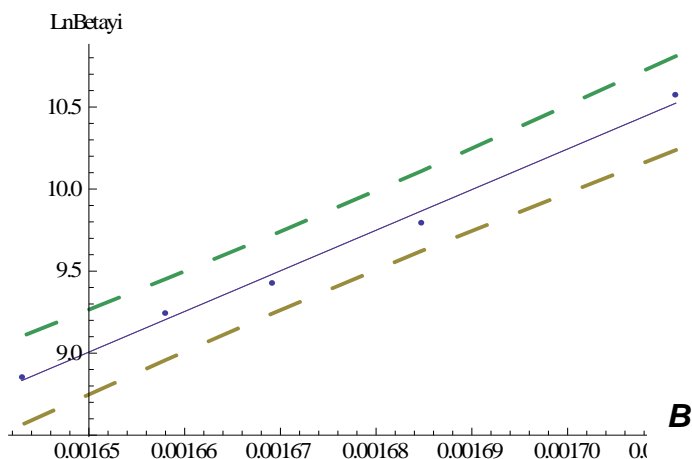


Figura-4.9. a) Processo I .Gráfico do ajuste de $\ln(\beta \frac{d\xi}{dT})$ versus $1/T$ mostrando os intervalos de confiança. b) Processo II

4.3- Obtenção dos parâmetros cinéticos usando o método de transformação das curvas CHT nas curvas TTT.

De acordo com o exposto na fundamentação teórica a primeira tarefa consiste em obter os contornos de fração transformada constante β, T (CHT) para a partir deles obter os contornos (Temp., T) (TTT) , veja o epigrafe 3.5.2 .

Partindo do conhecimento experimental da dilatação relativa $\delta l/l$ versus a Temperatura veja as Figuras 4.1 e 4.2, é necessário obter as curvas da fração transformada versus a temperatura. Para fazer isso é necessário aplicar o procedimento descrito inicialmente em 3.3.3, Figura-3.3. Neste caso se considera o valor da dilatação relativa $\Delta l/l$ diretamente como parâmetro para o estudo. De acordo com a explicação dada no início da seção 3.3.3, Figura-3.3 o valor de $P(T)$ veja a Equação (3.1) é dado por :

$$P(T) = \Delta l(T)/l_T = Y_r(T) - Y_c(T).$$

Então $P_1 = 1$ será o valor máximo da diferencia anterior, quando o processo termina. De acordo com a Equação (3.1) o valor da fração transformada será:

$$\xi = \frac{Y_r(T) - Y_c(T)}{(Y_r(T) - Y_c(T))_{max}} = \frac{\Delta l(T)/l}{(\Delta l(T)/l)_{max}} = \frac{l(T)}{l_1} \quad (4.31)$$

Na ultima Equação o simbolo $l(T)$ representa a , $\Delta l(T)/l_T$ para fazer a notação mais compacta. Toma-se o valor $P_0 = 0$ em a Equação (3.1).

Nos anexos (“Processo I DilatRelat”, “Processo II DilatRelat”) é apresentada uma tabela com os valores de $I(T)$ para cada taxa de aquecimento para os dois processos. A Figura 4.10 apresenta um gráfico da dilatação relativa, para os dois processos:

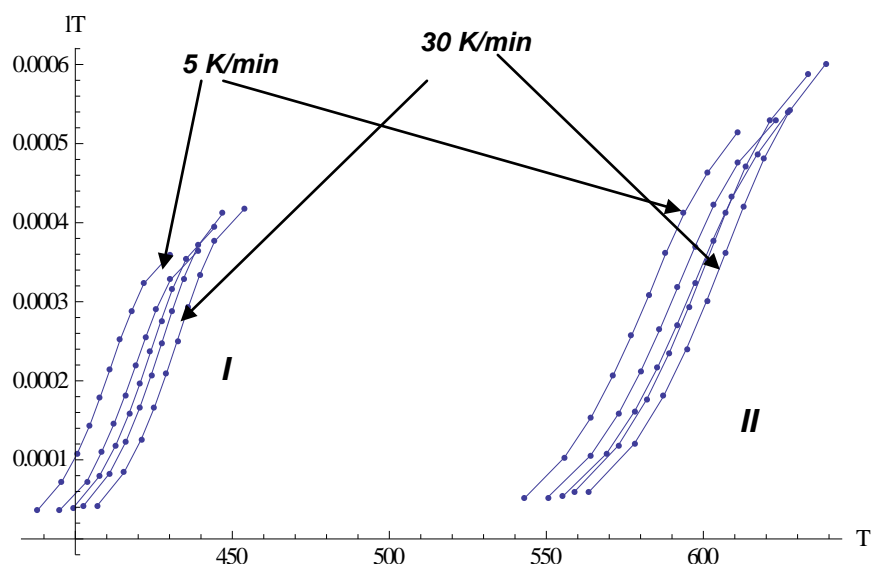


Figura-4.10. Curvas da diferença $I(T) = \Delta I(T)/I_T = Y_r(T) - Y_c(T)$, versus a temperatura T , para ambos processos (I e II). Em cada caso a curva mais a direita corresponde a $\beta = 5$ k/min e a de extrema esquerda a 30 K/min. As curvas intermediárias correspondem as taxas de aquecimento (10, 15, 20) K/min de direita a esquerda, sentido da Figura.

Usando os dados do anexo (“Processo I DilatRelat”, “Processo II DilatRelat”) mediante o uso da Equação (4.31) se calcula a fração transformada para cada taxa de aquecimento, como se ilustra em a Figura 4.11. No programa que aparece no anexo (“PrograProcCHTTTT”) é apresentada a metodologia seguida para processar as curvas da Figura 4.11.

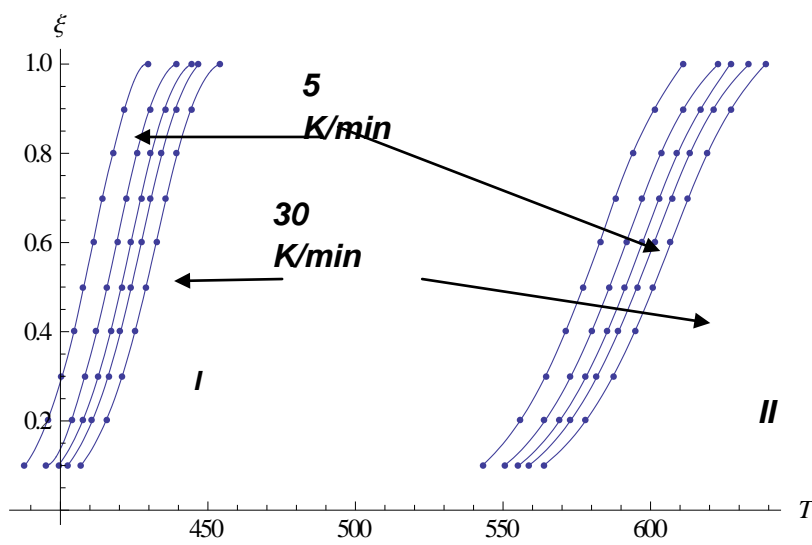


Figura- 4.11, Gráfica das frações transformadas para cada Processo (I) e (II) acordo aos dados representados em a Figura 3.11.Cada valor da fração transformada tem sido calculado usando a Equação (3.116).

Em essência o que este programa faz é : a) Usando os dados da Figura 4.10 é tomar para uma fração transformada fixa , por exemplo $\beta = 0.8$, todos os valores de β e T . Eles são salvados em uma lista “ ListaBT[0.8]”. Depois se faz o mesmo trabalho para as outras frações transformadas (0.9, 0.8, 0.7... até, 0.1), o resultado é mostrado na Figura 4.12 e 4.13. A Figura 4.12 é o resultado do processo descrito anteriormente para todas as frações transformadas 0.1, 0.4, 0.8. Posteriormente para cada contorno $\xi(\beta, T) = \text{cte}$, uma interpolação é feita para preencher os intervalos muito grandes entre uma taxa de aquecimento e outra .O resultado deste processo descrito anteriormente para todas as frações transformadas entre 0.1 e 0.9. é, mostrado em a Figura 4.13 .

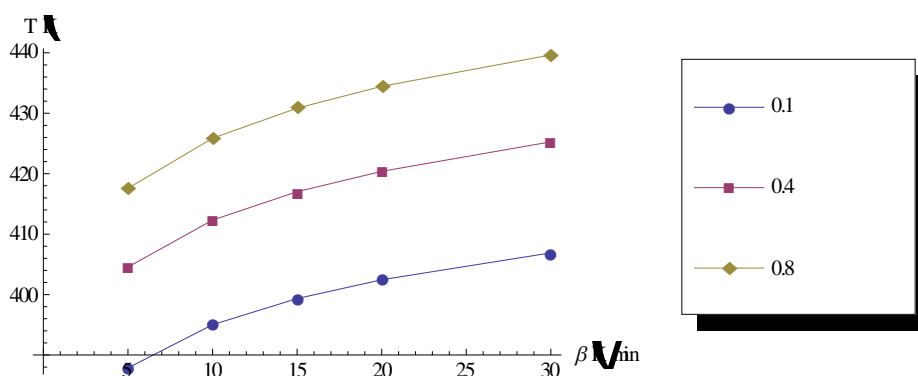


Figura -4.12 .Processo I.Representação dos contornos $\xi(\beta, T) = 0.1$, $\xi(\beta, T) = 0.4$, $\xi(\beta, T) = 0.8$. Cada curva representa um valor fixo de $\xi(\beta, T) = \text{cte}$.

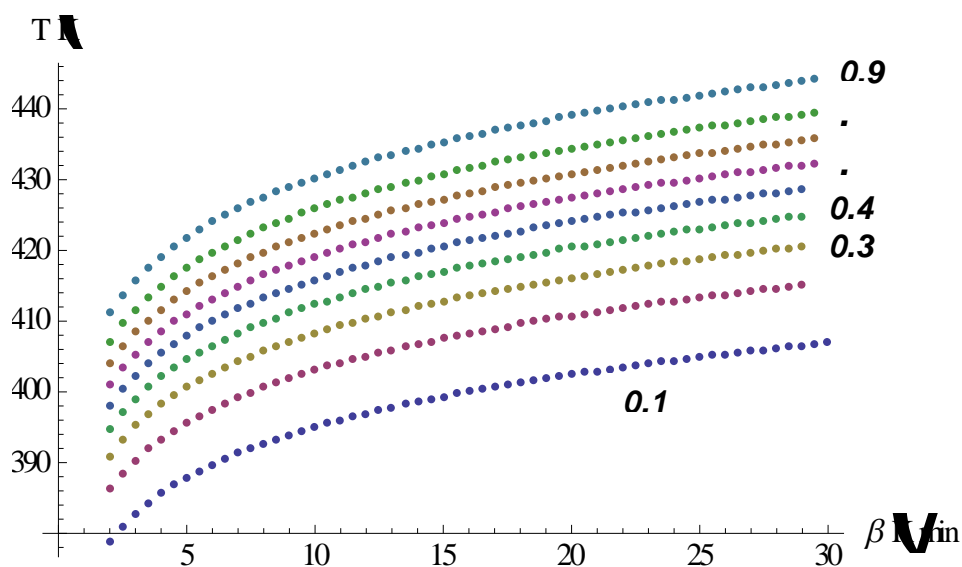


Figura -4.13 .CHT.Processo I Representação dos contornos $\xi(\beta, T) = 0.1, 0.2, \dots$ até 0.9. Cada curva representa um valor fixo de $\xi(\beta, T) = \text{cte}$. Uma interpolação foi feita para cada contorno.

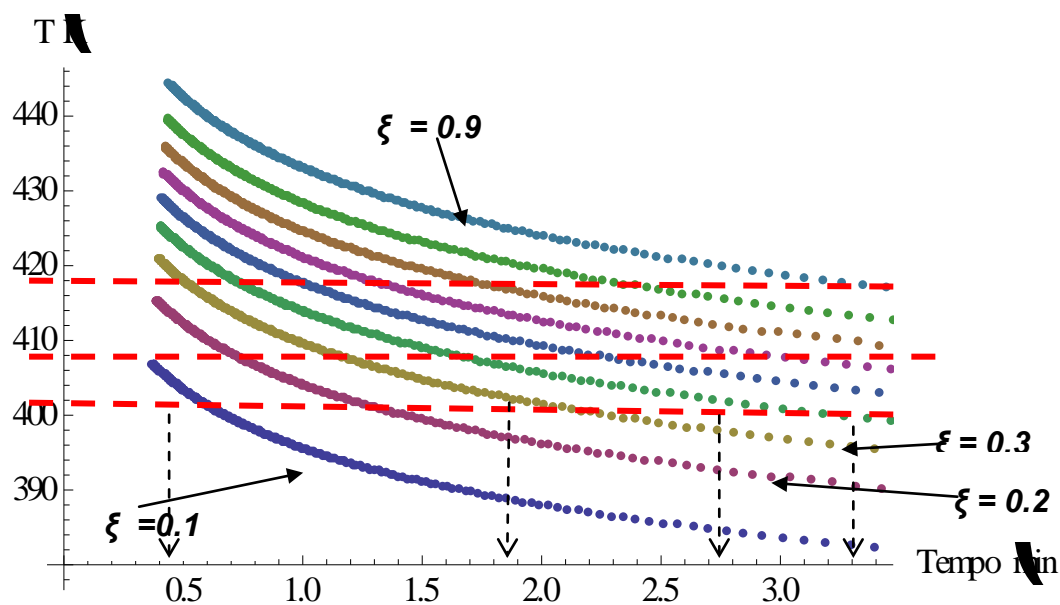


Figura- 4.14 TTT. Cada uma das curvas é um contorno de $\xi(\tau, T) = \text{cte}$. Cada ponto é obtido da derivada das curvas da Figura 3.13 respeito a β , ou seja: $\tau(\xi, T) = (\partial T / \partial \beta)_{\xi}$.

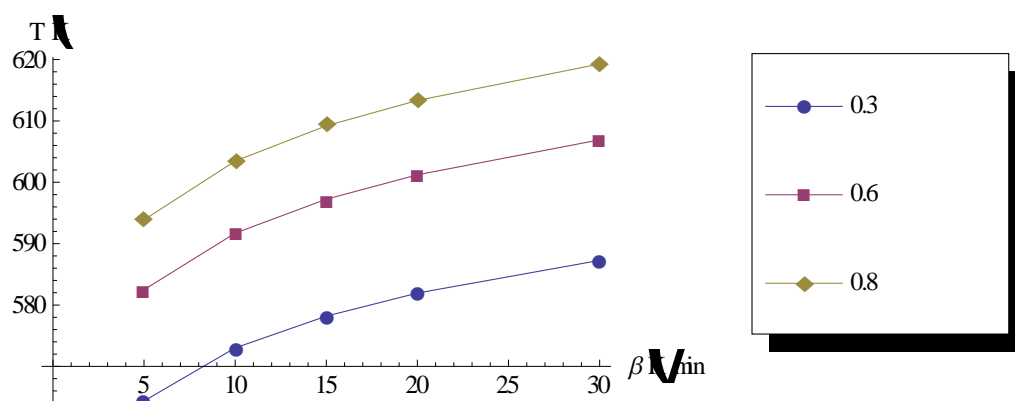


Figura -4.15 .Processo II.Representação dos contornos $\xi(\beta, T) = 0.3$, $\xi(\beta, T) = 0.6$, $\xi(\beta, T) = 0.8$. Cada curva representa um valor fixo de $\xi(\beta, T) = \text{cte}$.

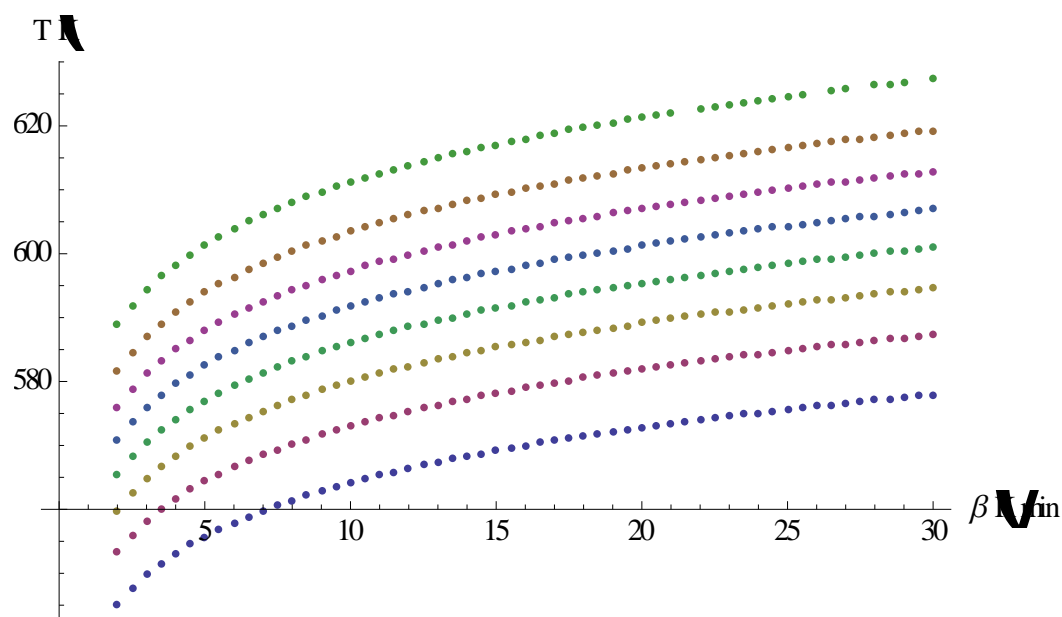


Figura -4.16 .CHT.Processo II Representação dos contornos $\xi(\beta, T) = 0.2 \dots \text{ate } 0.9$. Cada curva representa um valor fixo de $\xi(\beta, T) = \text{cte}$. Uma interpolação foi realizada para cada contorno.

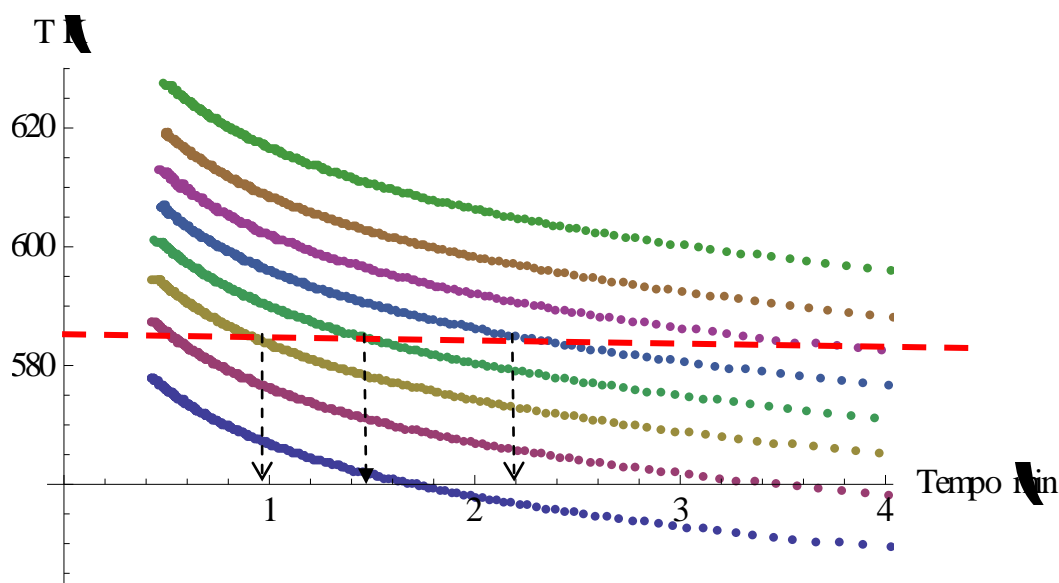


Figura- 4.17 TTT.Processo II Cada uma das curvas é um contorno $\xi(t, T) = \text{cte}$. Cada ponto é obtido da derivada das curvas da Figura 3.13 respeito a β , o seja : $\tau(\xi, T) = (\partial T / \partial \beta)_\xi$

4.3.1 Cálculo do expoente de Avrami $n(T)$ e a constante de velocidade da reação $K(T)$.

Se usamos o formalismo de JMAK, eq (3.83) e (3.84) com a ajuda das curvas anteriores é possível calcular o jeito do coeficiente n e da constante de velocidade K , dependem da temperatura T . Nas tabelas seguintes são mostradas os parâmetros usados para calcular os valores de K e n , usando os dados das curvas apresentadas em as Figuras 4.14 e 4.17 Se considera três temperaturas espaçadas na faixa onde ocorre a transformação. O programa usado para fazer os cálculos se encontra em os anexos (“Hallando a $n(T)$ y $K(T)$ ”)

Processo I

Temperatura	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5
401.6	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6	0.59	1.99	2.84	3.86	5.09
406.5	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.38	0.81	1.30	1.86	2.52
418	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.50	0.72	0.98	1.30	1.70

Tabela-4.17 : Processo I.Os valores são retirados dos dados da Figura 4.14.,da intersecção da linha para $T=\text{cte}$ e cada uma das curvas.

Processo II

Temperatura	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5
575	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.54	1.10	1.88	2.99	4.57
585	0.3	0.4	0.5	0.6	0.53	0.90	1.43	2.18	3.30	5.14
600	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	0.50	0.75	1.15	1.78	3.06

Tabela-4.18 Processo II. Os valores são retirados dos dados da Figura 4.17., da intersecção da linha para T=cte e cada uma das curvas. Só se tem representado uma só Temperatura.

Processo I	N	K	Pn	Pk
T ₁ = 401.6	1.001	0.1795	1.6*10 ⁻¹⁰	4.6*10 ⁻¹¹
T ₂ = 406.5	0.99994	0.2749	1.2*10 ⁻¹⁵	2.2*10 ⁻¹⁶
T ₃ = 418	0.9999	0.710232	5.6*10 ⁻¹⁷	1.40196*10 ⁻¹⁵
Processo II	N	K	Pn	Pk
T ₁ = 575	0.66	0.3356	9.3*10 ⁻⁹	1.7*10 ⁻⁹
T ₂ = 585	0.666	0.544	2.2*10 ⁻⁸	1.1*10 ⁻⁸
T ₃ = 600	0.659	1.1	6.3*10 ⁻⁹	5.9*10 ⁻⁷

Tabela-4.19. Valores do coeficiente n e K(T) obtidos por regressão lineal, usando a Equação (3.84) com os dados das tabelas 4.17 e 4.18.

4.3.2 Cálculo da energia de ativação, E(ξ) e a constante de velocidade da reação K(T).

Se na Equação (3.84) substituirmos a expressão de K(T) da lei de Arrhenius, Equação (3.3), depois de efetuar várias operações simples, se obtém:

$$\ln \tau_{\xi} = \frac{E}{RT} + \frac{1}{n} \ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-\xi} \right) \right) - \ln K_0 \quad (4.32)$$

Agora é possível usando os dados das tabelas 4.20 e 4.21, calcular a energia de ativação para cada um dos valores fixos das frações transformadas. Usando os tempos e as temperaturas, para estes tempos obter em cada caso o valor de E (ξ), e como ξ conhecido se pode também calcular o valor de K₀ na lei de Arrhenius. Estes resultados são apresentados nas tabelas 3.18 e 3.19. Cada valor de E e K₀ se obtido por meio de uma regressão lineal (a+bx) onde b = E/R e a = $\frac{1}{n} \ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-\xi} \right) \right) - \ln K_0$. Na parte superior de cada sessão das tabelas 3.20 e 3.21, se relata o resultado da regressão, para E e K₀ com os dados correspondentes a esse valor da fração transformada. Os valores de K(T) relatados nas tabelas 4.20 e 4.21 foram calculados usando a Equação (3.85), uma vez que o coeficiente de Avrami já é conhecido, veja a tabela 4.19.

As curvas mostradas em as Figuras 4.18 e 4.19 são o resultado da comparação dos valores de $K(T)$ calculados, usando a (Eq. 3.85) como o resultado de uma regressão não linear, usando como modelo a lei de Arrhenius, sobre a Figura se indicam os resultados obtidos.

Processo I		
$\xi = 0.2$ $E = 116.876 \text{ KJ/mol}$ $K_0 = 6.1502 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$		
T	$T_p = (\delta T / \delta \beta)_\xi \text{ (min)}$	$K(T)$
390	3.52	0.0633725
395	2.23	0.099461
400	1.43	0.156035
405	0.93	0.24144
410	0.61	0.368751
415	0.40	0.557747
$\xi = 0.5$ $E = 117.215 \text{ KJ/mol}$ $K_0 = 3.215 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$		
T	$T_p = (\delta T / \delta \beta)_\xi \text{ (min)}$	$K(T)$
400	4.45	0.156
405	2.88	0.240982
410	1.88	0.368502
415	1.25	0.055631
420	0.83	0.835676
425	0.56	0.12358
$\xi = 0.8$ $E = 117.106 \text{ KJ/mol}$ $K_0 = 1.34 \cdot 10^{14} \text{ min}^{-1}$		
T	$T_p = (\delta T / \delta \beta)_\xi \text{ (min)}$	$K(T)$
410	4.37612	0.3677
415	2.89003	0.556893
420	1.93037	0.833746
425	1.30121	1.23688
430	0.88538	1.81794
435	0.606544	2.65346

Tabela-4.20..Processo I.Valores da energia de ativação,E e K_0 , obtidos para uma fração transformada fixa por regressão linear usando o modelo da Equação (3.117).Na mesma tabela se apresentam os valores de $K(T)$ calculados usando a Equação (3.85)

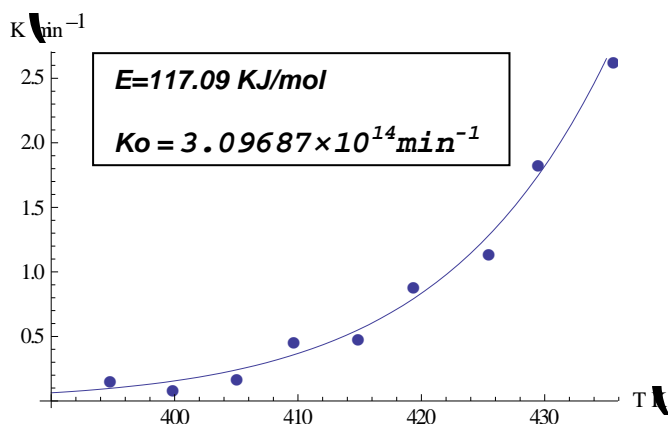


Figura 4.18. Processo I E mostrado os valores de $K(T)$ calculados na tabela 3.20 e o resultado da regressão não linear, usando como modelo a lei de Arrhenius

Tabela-4.21 Processo II. Valores da energia de ativação, E e K_o , obtidos para uma fração transformada fixa por regressão lineal usando o modelo da Equação (3.117). Na mesma tabela são mostrados os valores de $K(T)$ calculados usando a Equação (3.85)

Processo II		
$\xi = 0.2$ $E = 204.947 \text{ KJ/mol}$ $K_o = 7.911 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$		
T	$T_p = (\partial T / \partial \beta)_\xi \text{ (min)}$	$K(T)$
545	5.69247	0.070809
550	3.79745	0.0924953
555	2.53386	0.120806
560	1.70698	0.156788
565	1.15223	0.20321
570	0.782844	0.262276
$\xi = 0.5$ $E = 205.777 \text{ KJ/mol}$ $K_o = 9.69 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$		
T	$T_p = (\partial T / \partial \beta)_\xi \text{ (min)}$	$K(T)$
570	4.3502	0.26269
575	2.29929	0.336199
580	2.06419	0.429626
585	1.43456	0.54625
590	0.998498	0.693835
595	0.702115	0.875379
$\xi = 0.8$ $E = 204.95 \text{ KJ/mol}$ $K_o = 2.2 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$		
T	$T_p = (\partial T / \partial \beta)_\xi \text{ (min)}$	$K(T)$
582	6.353	0.475
587	4.43484	0.602193
592	3.10767	0.761495

600	1.77759	1.101
610	0.90722	1.71626
615	0.655346	2.12718

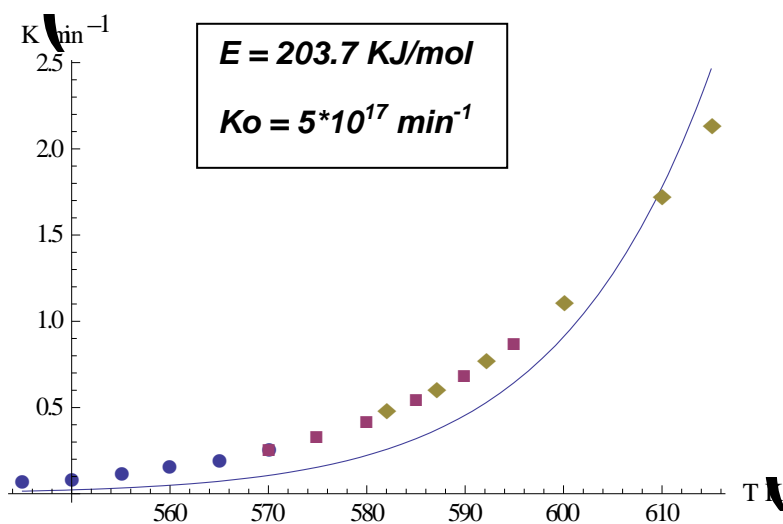


Figura 4.19. Processo II. Mostram se os valores de $K(T)$ calculados na tabela 3.21 e o resultado da regressão não linear, usando como modelo a lei de Arrhenius