

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

GIOVANNE STEUDEL

ESTUDO DA CINÉTICA DE “FRAGILIZAÇÃO DE 475°C” E SEUS EFEITOS NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 430 E SAF 2507

PONTA GROSSA
2018

GIOVANNE STEUDEL

ESTUDO DA CINÉTICA DE “FRAGILIZAÇÃO DE 475°C” E SEUS EFEITOS NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 430 E SAF 2507

Dissertação apresentada como requisito para obtenção
do título de Mestre em Engenharia de Materiais, pela
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo.

PONTA GROSSA
2018

S842 Steudel, Giovanne
Estudo da cinética de “fragilização de 475° C” e seus efeitos nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis AISI 430 e SAF 2507/ Giovanne Steudel. Ponta Grossa, 2018.
220 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais – Área de concentração – Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo

1. Fragilização de 475° C. 2. Fase alfa linha. 3. Regressão não linear. 4. Cinética. 5. Modelo JMAK. I. Hupalo, Marcio Ferreira. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa - Mestrado em Engenharia de Materiais. IV. T.

CDD : 620.17

GIOVANNE STEUDEL

ESTUDO DA CINÉTICA DE “FRAGILIZAÇÃO DE 475°C” E SEUS EFEITOS NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AISI 430 E SAF 2507

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais
pela Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Ponta Grossa, 27 de agosto de 2018.



Kahl Dick Zilnyk
Doutor em Engenharia de Materiais
Instituto Tecnológico de Aeronáutica



Marcio Ferreira Hupalo
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo por sempre me ajudar, pela solicitude em realizar as análises necessárias e tomar as devidas providências de modo a possibilitar a realização desta pesquisa e, sobretudo, pela sua amizade especial.

Ao Prof. Dr. Lucas Máximo Alves por me coorientar, sanar minhas dúvidas e explicar os assuntos mais complexos, expandindo meu conhecimento e oferecendo dicas para a pesquisa e para a vida.

Ao Prof. Me. Selaucio Vurobi Júnior, por sempre me ensinar, desde a graduação, assuntos pertinentes ao desenvolvimento de uma boa pesquisa.

Aos meus amigos Me. Ricardo Namur, Jadiel Almeida, Willian Santos e Maxwell Azevedo, que sempre me auxiliaram da maneira como podiam, e quando não podiam buscaram poder, não deixando nenhuma solicitação de ajuda em branco.

À Bruna Borakouski, minha coorientada de iniciação científica e amiga, que esteve presente e disposta em participar desta pesquisa.

À Adriane Galvão, que me acompanhou durante um bom tempo de realização desta dissertação, me incentivando a não desistir e a focar, e me ensinando abordagens, caminhos e conhecimentos ao qual eu não tinha acesso ou ciência prévia. Muito obrigado pelo seu suporte valoroso; sem o mesmo, este trabalho não teria sido possível.

Aos demais amigos, professores, técnicos e funcionários Milton, Heliety, André, Deise, Adriel, Gelson, Thays e Selma que de alguma forma foram cruciais para as etapas desta dissertação. A todos os não citados que também contribuíram positivamente para a qualidade deste trabalho.

À Ferro Extra por realizar as usinagens dos corpos de prova e à fundação CAPES por financiar e estimular esta pesquisa.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos na cinética de transformação e nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis ferrítico AISI 430 (16-18% Cr) e superdúplex SAF 2507 (24-26% Cr), quando submetidos a tratamentos térmicos de envelhecimento em 475°C, assim fragilizados pela formação da fase alfa linha. Este fenômeno é conhecido por “fragilização de 475°C” e ocorre na ferrita de aços inoxidáveis ferríticos e dúplex, e nos aços martensíticos envelhecidos entre 300°C e 550°C. O acompanhamento e análise da cinética de formação de α' nos dois aços inoxidáveis, o ferrítico AISI 430 e superdúplex SAF 2507, foram feitas com base em ajustes matemáticos por regressão não-linear via sete modelos sigmoidais de aplicação geral, os quais serão comparados ao modelo JMAK de transformação de fases difusivas elaborada por Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov. Amostras do aço ferrítico foram submetidas a tratamentos térmicos de solubilização em forno tubular em 1050 °C e 30 minutos, e em 1150°C durante 30 minutos para o aço dúplex. Tratamentos de envelhecimento posteriores em 475°C por diversos períodos foram realizados. Verificou-se a evolução da “fragilização de 475°C” e, indiretamente, a formação de α' , por ensaios de dureza Vickers, de tração e de impacto instrumentado Charpy. Análises microestruturais e fractográficas foram feitas em microscopias óptica e eletrônica de varredura (MEV-FEG); análises cristalográficas por difração de elétrons retroespalhados (EBSD); e as análises químicas por espectroscopia por dispersão de energia (EDS). O aço superdúplex, com aproximadamente 25,2% Cr, apresentou cinética de fragilização mais rápida do que o ferrítico, com cerca de 16,6% Cr. O modelo sigmoidal que mais se adequou aos dados de dureza de ambos os aços foi o de Boltzmann; o qual também apresentou maior versatilidade de informações e melhor ajuste e capacidade preditiva do que o modelo JMAK. As tendências para tempos de envelhecimento crescentes do aço AISI 430 foram o aumento dos limites de escoamento e de resistência à tração, com dados de tensão na ruptura oscilando em função do tempo de envelhecimento, porém a literatura aponta aumento também da tensão de ruptura. A mudança de comportamento de dúctil para frágil (clivagem) do aço AISI 430, em função do prosseguimento da “fragilização de 475°C”, foi mais acentuada nos corpos de prova de impacto, em relação aos de tração.

Palavras-chave: Fragilização de 475°C. Fase alfa linha. Regressão não-linear. Cinética. Modelo JMAK.

ABSTRACT

KINETICS OF THE “475°C EMBRITTLEMENT” AND ITS EFFECTS IN THE MECHANICAL PROPERTIES OF AISI 430 AND SAF 2507 STAINLESS STEELS

The goal of this work is to evaluate the effects in the transformation kinetics and in the mechanical properties of the AISI 430 (16-18% Cr) ferritic and the SAF 2507 (24-26% Cr) superduplex stainless steels, when they undergo aging heat treatments at 475°C, thus embrittled by the formation of the alpha prime phase. This phenomenon is known as “475°C embrittlement” and it occurs in the ferrite of ferritic and duplex stainless steels, and in martensitic stainless steels aged between 300°C and 550°C. The monitoring and analysis of the kinetics of α' formation in the AISI 430 and SAF 2507 steels was done based on mathematical fitting by means of nonlinear regression of seven sigmoidal models of general application, whose were compared to the JMAK model of diffusive phase transformations elaborated by Johnson, Mehl, Avrami and Kolmogorov. Ferritic steel samples were submitted to solubilization heat treatments in a tubular furnace at 1050°C for 30 minutes, and at 1150°C during 30 minutes for the duplex steel. Posterior aging treatments will hold at 475°C by various periods. The evolution of the “475°C embrittlement” and, indirectly, the formation of α' , were verified by the way of Vickers hardness, tensile and Charpy instrumented impact tests. Microstructural and fractographic analyses were done by optical and scanning electron microscopies (FEG-SEM); crystallographic analyses by electron backscattered diffraction (EBSD); and chemical analyses by energy dispersive spectroscopy (EDS). The superduplex steel, containing approximately 25,2% Cr, showed a faster embrittlement kinetics than the ferritic steel, with about 16,6% Cr. The sigmoidal model that better fitted to the hardness data of both steels was the Boltzmann one; which also showed greater versatility of information and a better fit and predictive ability than the JMAK model. The trends for rising aging times of the AISI 430 steel were the increase in the yield and ultimate tensile stresses, having oscillation in the breaking stress in function of the aging time, yet the literature claims that there is also a increase in the breaking stress. The change in the mechanical behavior from ductile to brittle (cleavage) of the AISI 430 steel, in function of the following of the “475°C embrittlement”, was more severe in the impact test specimens, compared to the tensile specimens.

Keywords: 475°C embrittlement. Alpha prime phase. Nonlinear regression. Kinetics. JMAK model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	– Diagrama binário de equilíbrio de fases Fe-Cr.....	30
Figura 3.2	– Evolução das flutuações locais de composição durante as separações de fase por nucleação e crescimento e por decomposição espinodal. Setas indicam o sentido de difusão de soluto. C_0 = composição global da liga; C_1 = composição da fase α_1 ; C_2 = composição da fase α_2 (composições dadas em teor de soluto).....	42
Figura 3.3	– (a) Diagrama binário de equilíbrio de fases para um sistema A-B mostrando o <i>gap</i> de miscibilidade com temperatura máxima $T = T_C$ (temperatura crítica de coerência). (b) Curvas de energia livre em função da composição de A e B de uma solução nas temperaturas $T = T_0$ e $T = T_1 < T_0$. C_0 = composição global da solução.....	46
Figura 3.4	– Fator de amplificação $R(\beta)$ em função do número de onda β de uma flutuação química inicial desenvolvida em uma solução monofásica instável. β_C = número de onda crítico; β_M = número de onda máximo; R_m = fator de amplificação máximo.....	48
Figura 3.5	– <i>Gap</i> de miscibilidade de um sistema binário genérico. (a) Linha do <i>gap</i> e (b) linha espinodal. Região hachurada superior (cruzes), perto da temperatura crítica de coerência T_C do <i>gap</i> , é a área do campo monofásico em que ocorre a “opalescência crítica”. Regiões hachuradas laterais (linhas horizontais), ao redor do domo espinodal, são a área do binodal onde flutuações extensas levam a nucleações coerentes da nova fase.....	50
Figura 3.6	– Micrografia eletrônica de transmissão da liga Fe-28,5Cr-10,6Co (%p) envelhecida em 600°C, 4 h. O material apresenta uma típica microestrutura percolada espinodal.....	51
Figura 3.7	– <i>Gap</i> de miscibilidade (delimitado por linhas azuis) do diagrama de fases Fe-Cr.....	52
Figura 3.8	– <i>Gap</i> de miscibilidade do sistema Fe-Cr proposto por Williams e Paxton em 1957, modificado por Williams em 1958 (inclusão do “espinodal químico”), com a linha do “espinodal coerente” calculada por Chandra e Schwartz em 1971. Figura adaptada para dois pontos: espinodal (Xe, Te) e binodal (Xb, Tb).....	53

Figura 3.9	– Superfície de fratura de aço inoxidável dúplex fragilizado por de α' nos grãos ferríticos. Há linhas de deformação retas de maclação mecânica na ferrita (F) e onduladas com microcavidades na austenita (A).....	56
Figura 3.10	– Micrografias eletrônicas de varredura de uma liga Ni-Cr-Fe MA 956 recozida e envelhecida em 475°C, 1 h. (a) Superfície de fratura predominantemente dútil com microcavidades da amostra recozida; (b) superfície de fratura predominantemente frágil com linhas de deformação de clivagem da amostra envelhecida.....	57
Figura 3.11	– Curvas TTT (direita) do envelhecimento entre 430-540°C de amostras de um aço ferrítico 30% Cr, antes laminado em 900°C. Reta à esquerda representa o tempo necessário para haver um acréscimo inicial de 10-15 HV nas amostras envelhecidas, variando-se a temperatura de tratamento térmico	59
Figura 3.12	– Curvas de dureza de aços inoxidáveis ferríticos envelhecidos em 475°C até 1000 h.....	60
Figura 4.1	– Medição das diagonais da marca do penetrador Vickers impressa em um grão ferrítico da superfície do aço inoxidável dúplex SAF 2507 (amostra DNS).....	66
Figura 4.2	– Geometria e especificações das dimensões dos corpos de prova de tração adaptados à chapa de 3,0 mm de aço inoxidável ferrítico AISI 430. Medidas em milímetros.....	72
Figura 4.3	– Geometria e especificações das dimensões dos corpos de prova <i>subsize</i> para ensaios de impacto Charpy instrumentados do aço inoxidável ferrítico AISI 430. Medidas em milímetros. 55 mm = comprimento; 10 mm = largura; 3 mm = espessura; 0,25 mm = raio de curvatura do entalhe.....	73
Figura 5.1	– Micrografia eletrônica da amostra não-solubilizada do aço AISI 430. Análises químicas locais por EDS das posições “partícula”, “próximo” e “distante” da Tabela 5.4 foram realizadas onde está apontado.....	78
Figura 5.2	– Imagem de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em uma amostra não solubilizada do aço SAF 2507. Fase em vermelho é a ferrita e em azul a austenita. Circunferências denotam ilhas de austenita.....	80
Figura 5.3	– Microestrutura do aço inoxidável ferrítico AISI 430 no estado como recebido, não solubilizado.....	81
Figura 5.4	– Aço AISI 430 no estado não solubilizado.....	82

Figura 5.5	– Partículas de segunda fase precipitadas em regiões de contorno de grão ferríticos e alinhadas na direção de laminação, no aço AISI 430 não solubilizado. DL = direção de laminação.....	83
Figura 5.6	– Micrografia óptica do aço inoxidável ferrítico AISI 430 após tratamento térmico solubilização em 1050°C e 30 min.....	84
Figura 5.7	– Micrografia do aço AISI 430 após solubilização em 1050°C e 30 min.....	85
Figura 5.8	– Microestrutura do aço inoxidável superdúplex SAF 2507, não solubilizado, atacado pelo reagente Beraha B1. Fase colorida em amarelo é a ferrita. Circunferências demonstram agrupamentos de grãos austenísticos em forma de ilhas. DL = direção de laminação.....	86
Figura 5.9	– Aço SAF 2507 não solubilizado atacado por Beraha B1. Fase colorida em amarelo é a ferrita. Circunferências compreendem possíveis contornos de macla. DL = direção de laminação.....	87
Figura 5.10	– Microestrutura de uma amostra de aço SAF 2507 solubilizada em 1150°C por 30 minutos, atacada pelo reagente Beraha B1. Fase em amarelo é a ferrita. Circunferências denotam ilhas de austenita. DL = direção de laminação.....	88
Figura 5.11	– Microestrutura do aço SAF 2507 solubilizado e atacado pelo reagente Beraha B1. Fase em marrom é a ferrita, e circunferências denotam ilhas desta fase. DL = direção de laminação.....	89
Figura 5.12	– Aço SAF 2507 não solubilizado e atacado quimicamente por Beraha B1. Fase em marrom é a ferrita. Circunferências denotam ilhas de ferrita. DL = direção de laminação.....	90
Figura 5.13	– Efeito da adição de diversos elementos de liga, em solução sólida na ferrita, na sua dureza.....	125
Figura 5.14	– Efeito da adição de elementos de liga na dureza de um aço inoxidável austenítico 17Cr-12Ni-0,8Mn com tamanho de grão médio de 30 µm. A escala do eixo das abscissas para os elementos intersticiais C e N é medida em 10 ⁻² %p, enquanto que para os demais elementos de liga (substitucionais) é em %p.....	126
Figura 5.15	– Localização aproximada dos pontos composição-temperatura das composições das ferritas solubilizadas dos aços AISI 430 e SAF 2507 dadas na Tabela 5.3.....	156

Figura 5.16	– Micrografia por MEV-FEG da superfície de fratura do corpo ensaiado em impacto de AISI 430. Linha do entalhe é mostrada na imagem, bem como superfícies facetadas lisas de clivagem.....	174
Figura 5.17	– Micrografia por MEV-FEG da região dúctil da superfície de fratura do corpo de prova de impacto do aço AISI 430. São observadas microcavidades ou <i>dimples</i> , típicas de fratura dúctil, de aspecto rugoso.....	175
Figura 5.18	– Superfície de fratura em MEV-FEG do corpo de prova de impacto do aço AISI 430 envelhecido durante 400 h em 475°C. Algumas microcavidades são observadas, entretanto o caráter majoritário da fratura é frágil, por clivagem, devido às várias superfícies facetadas formadas.....	176
Figura 5.19	– Superfície de fratura do corpo de prova de impacto de aço AISI 430 envelhecido durante 600 h, em 475°C. Esta micrografia no MEV-FEG mostra superfícies facetadas, bem como algumas fissuras provocadas por descolamento mútuo do material durante o carregamento dinâmico do martelo.....	177
Figura 5.20	– Superfícies de fratura de corpos de prova de tração do aço AISI 430 em diversas condições de tratamentos térmicos. Todas no mesmo aumento. (a) Corpo de prova apenas solubilizado; (b) envelhecido por 207 h; (c) 383 h; (d) 812 h e (e) 1315 h.....	178
Figura 5.21	– Fraturas em MEV-FEG de corpos tracionados do aço AISI 430. Todas as imagens no mesmo aumento. (a) Corpo de prova apenas solubilizado; (b) envelhecido por 207 h; (c) 383 h; (d) 812 h e (e) 1315 h.....	180
Figura AN.A1	– Constantes multiplicativas a_{n-i+1} para o teste de normalidade de Shapiro-Wilk. n = número de resíduos; i = i -ésima posição de um dado de resíduo numa sequência em ordem crescente....	202
Figura AN.A2	– Valores de W crítico W_C para o teste de normalidade de Shapiro-Wilk. n = número de resíduos.....	203
Figura AN.A3	– Tabela da distribuição F de Fisher-Snedecor para os testes F de homocedasticidade bilaterais, nos quais se testa os dados de apenas um modelo sigmoidal. Os valores de $F_C(\alpha/2, v_1, v_2)$ (cauda direita) para o teste estão no corpo da tabela onde as colunas dos graus de liberdade v_1 (numerador) e v_2 (denominador) se cruzam, para um $\alpha/2 = 0,025$. Numerador e denominador se referem à Equação AP.B3. $f_C = F_C(\alpha/2, v_1, v_2)$..	204

Figura AN.A4	– Tabela da distribuição F de Fisher-Snedecor para os testes F de homocedasticidade unilaterais, nos quais se testa os dados de dois modelos sigmoidais. Os valores de $F_C(\alpha, v_1, v_2)$ para o teste estão no corpo da tabela onde as colunas dos graus de liberdade v_1 (numerador) e v_2 (denominador) se cruzam, para um $\alpha = 0,05$. Numerador e denominador se referem à Equação AP.B3. $f_C = F_C(\alpha, v_1, v_2)$	205
Figura AN.A5	– Tabela da distribuição t para o teste t de Student e definição do intervalo de confiança das curvas de ajuste sigmoidais. Os valores de t_C críticos são os vários números no corpo desta tabela, dependendo do grau de liberdade “v” dado na coluna da esquerda, em números inteiros, e do nível de significância “ α ”. A primeira linha de α é para testes unilaterais/unicaudais, e a segunda para testes bilaterais/bicaudais.....	206
Figura AN.A6	– Tabela de número crítico mínimo de <i>runs</i> para teste de hipóteses de autocorrelação quando se há uma pequena amostragem de dados de resíduos (N_- e/ou N_+ menores ou iguais a 20). O $N_{\min}$ para um nível de significância de $\alpha = 0,05$ encontra-se no corpo da tabela, ao se cruzar os valores da primeira linha e primeira coluna de N_- e de N_+	207
Figura AN.A7	– Tabela de número crítico máximo de <i>runs</i> para teste de hipóteses de autocorrelação quando se há uma pequena amostragem de dados. O $N_{\min}$ para um nível de significância de $\alpha = 0,05$ encontra-se no corpo da tabela, ao se cruzar os valores de N_- e de N_+	207

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 5.1	– Curvas de dureza Vickers do aço AISI 430 de sete modelos sigmoidais distintos, obtidas por regressão não-linear, cujos parâmetros são referentes à Tabela 5.8. Dados experimentais foram retirados da Tabela 5.6 e representados pelos quadrados dispersos.....	96
Gráfico 5.2	– Curvas de dureza normalizada e dados experimentais do aço AISI 430 dos sete modelos sigmoidais. Dados experimentais obtidos da Tabela 5.6, em forma de quadrados dispersos.....	96
Gráfico 5.3	– Resíduos das sete curvas de ajuste de dureza Vickers apresentadas no Gráfico 5.1.....	97
Gráfico 5.4	– Resíduos das sete curvas de ajuste de dureza normalizada apresentadas no Gráfico 5.2.....	97
Gráfico 5.5	– Curva de dureza Vickers do modelo sigmoidal de Boltzmann do aço AISI 430. Os limites superior e inferior constituem o intervalo de confiança de 95% do ajuste, e as barras de erro dos dados experimentais são os desvios-padrões amostrais das durezas de amostras envelhecidas (quadrados) e a não solubilizada (losango).....	114
Gráfico 5.6	– Curva de dureza Vickers do modelo sigmoidal de Richards do aço AISI 430, com seu respectivo intervalo de confiança de 95% e desvios-padrões amostrais dos dados experimentais. Quadrados são amostras envelhecidas e o losango a não solubilizada.....	115
Gráfico 5.7	– Curva de dureza normalizada do modelo de Boltzmann do aço AISI 430. Os limites superior e inferior constituem o intervalo de confiança de 95%, e as barras de erro são os respectivos desvios-padrões amostrais dos dados experimentais. Quadrados são amostras envelhecidas e o losango a não solubilizada.....	115
Gráfico 5.8	– Curva normalizada de Richards do aço AISI 430, intervalo de confiança de 95% e desvios-padrões amostrais dos dados experimentais. Quadrados são amostras envelhecidas e o losango a não solubilizada.....	116
Gráfico 5.9	– Curvas de dureza Vickers do aço SAF 2507 de sete modelos sigmoidais distintos, obtidas por regressão não-linear, cujos parâmetros são referentes à Tabela 5.27. Dados experimentais foram retirados da Tabela 5.25 e representados pelos quadrados dispersos.....	129

Gráfico 5.10	– Curvas de dureza normalizada e dados experimentais do aço SAF 2507 dos sete modelos sigmoidais. Dados experimentais obtidos da Tabela 5.25, em forma de quadrados dispersos.....	129
Gráfico 5.11	– Resíduos das sete curvas de ajuste de dureza Vickers apresentadas no Gráfico 5.9.....	130
Gráfico 5.12	– Resíduos das sete curvas de ajuste de dureza normalizada apresentadas no Gráfico 5.10.....	131
Gráfico 5.13	– Curva de ajuste dos dados de dureza Vickers do aço SAF 2507, modelo de Boltzmann. Limites inferior e superior definem o intervalo de confiança de 95%, e os pontos dispersos em preto são os dados experimentais com seus respectivos desvios-padrão.....	142
Gráfico 5.14	– Curva de ajuste dos dados de dureza Vickers do aço SAF 2507, modelo de Richards, contendo dados experimentais.....	143
Gráfico 5.15	– Curva de ajuste dos dados de dureza normalizada do aço SAF 2507, modelo de Boltzmann, contendo dados experimentais....	143
Gráfico 5.16	– Curva de ajuste dos dados de dureza normalizada do aço SAF 2507, modelo de Richards, contendo dados experimentais.....	144
Gráfico 5.17	– Curvas de dureza Vickers do modelo de Boltzmann dos aços inoxidáveis ferrítico AISI 430 e superdúplex SAF 2507 envelhecidos em 475°C, obtidas pela substituição de tempos arbitrários de envelhecimento nas Equações 5.1 e 5.13.....	151
Gráfico 5.18	– Curvas de fração de endurecimento dos aços AISI 430 e SAF 2507, confeccionadas pela substituição de pontos arbitrários das curvas descritas pelas Equações 5.3 e 5.15 nas Equações 5.11 e 5.23, respectivamente.....	151
Gráfico 5.19	– Taxas de endurecimento dos aços AISI 430 e SAF 2507 segundo as Equações 5.5 e 5.17 de variação da dureza Vickers	153
Gráfico 5.20	– Taxas de endurecimento dos aços AISI 430 e SAF 2507 segundo as Equações 5.27 e 5.28 de variação da fração de endurecimento.....	154
Gráfico 5.21	– Ajuste de JMAK dos dados de dureza normalizada do aço AISI 430, utilizando-se a Equação 5.29. Os pontos dispersos são os dados de dureza normalizada da Tabela 5.6.....	159
Gráfico 5.22	– Ajuste de JMAK dos dados de dureza normalizada do aço SAF 2507. Pontos são as durezas normalizadas da Tabela 5.25	160

Gráfico 5.23	– Linearização do modelo JMAK do Gráfico 5.21 ajustado aos dados experimentais de dureza normalizada do aço AISI 430...	163
Gráfico 5.24	– Linearização do modelo JMAK do Gráfico 5.22, do aço SAF 2507.....	163
Gráfico 5.25	– Taxas de endurecimento (h^{-1}) calculadas pela Equação 5.31, baseada nos ajustes de JMAK para os aços AISI 430 e SAF 2507.....	165
Gráfico 5.26	– Gráfico da equação de JMAK linearizada (Equação 5.30) segundo as durezas normalizadas teóricas do modelo de Boltzmann do aço inoxidável ferrítico AISI 430.....	166
Gráfico 5.27	– Gráfico da equação de JMAK linearizada das durezas da curva normalizada de Boltzmann do aço inoxidável superdúplex SAF 2507.....	166
Gráfico 5.28	– Curvas de tensão-deformação dos corpos de prova de aço inoxidável ferrítico AISI 430 não solubilizado, solubilizado e envelhecidos em vários tempos.....	170

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	– Composição nominal do aço inoxidável ferrítico da classe 430 (designação UNS S43000). Teores de elementos de liga dados em porcentagem em peso.....	30
Tabela 3.2	– Composição química nominal do aço inoxidável superdúplex SAF 2507 (designação UNS S32750, DIN 1.4410 e ASTM F53). Teores de elementos de liga dados em porcentagem em peso.....	35
Tabela 3.3	– Principais aspectos dos mecanismos de nucleação e crescimento e de decomposição espinodal.....	52
Tabela 4.1	– Restrições impostas pelo autor aos parâmetros dos modelos sigmoidais, segundo as informações fornecidas pelos dados experimentais de dureza do aço AISI 430.....	70
Tabela 4.2	– Restrições impostas pelo autor aos parâmetros dos modelos sigmoidais, segundo dados experimentais de dureza do aço SAF 2507.....	70
Tabela 5.1	– Composições químicas globais dos aços AISI 430 e SAF 2507 obtidas por análises semiquantitativas via EDS. Ambas realizadas em amostras não solubilizadas das ligas. *No aço ferrítico o teor obtido de Ni é em torno de 0,01%p e o de Mo em torno de 0,03%p, sendo desconsiderados aqui.....	75
Tabela 5.2	– Composições químicas locais dos aços AISI 430 e SAF 2507 obtidas por análises semiquantitativas via EDS de grãos individuais. NS = condição não solubilizada ou “como recebida”; S = condição solubilizada.....	76
Tabela 5.3	– Conversão dos dados de porcentagem em peso (%p) da fase ferrítica da Tabela 5.2 para porcentagem atômica (%a), por médias ponderadas incluindo as massas atômicas de cada elemento químico.....	77
Tabela 5.4	– Composições locais da amostra não solubilizada do aço AISI 430 nas regiões da Figura 5.1. Partícula = composição da partícula de segunda fase; Próximo = composição da ferrita circunvizinha à partícula; Distante = composição da ferrita numa porção distante da partícula.....	78
Tabela 5.5	– Dados experimentais de dureza Vickers média e desvio-padrão amostral do aço inoxidável ferrítico AISI 430 nas condições solubilizada e não solubilizada. Nenhuma das amostras foi envelhecida.....	91

Tabela 5.6	– Dados experimentais de dureza Vickers média e desvio-padrão das amostras do aço AISI 430 envelhecidas em 475°C em diversos tempos.....	92
Tabela 5.7	– Resultados dos refinamentos de parâmetros via função Solver do <i>software</i> Microsoft Excel®, das curvas de dureza Vickers e normalizada obtidas para o aço AISI 430. SQR = soma dos quadrados dos resíduos.....	95
Tabela 5.8	– Resultados do teste de Shapiro-Wilk realizado em cada modelo do aço AISI 430, mostrando o valor do W calculado pela Equação AP.B2 e os valores de W_C do Anexo AN.A2. A = curva aprovada pelo teste.....	99
Tabela 5.9	– Primeiro teste F de homocedasticidade de cada modelo referente ao aço AISI 430, separando os grupos G1 e G2 de dados experimentais segundo a mediana $x = 309$ h. A = curva aprovada pelo teste.....	100
Tabela 5.10	– Coordenadas de x (horas de envelhecimento) dos pontos de inflexão de cada curva modelada do aço AISI 430, e a definição dos grupos de dados G1 e G2 com base na segregação pela inflexão.....	101
Tabela 5.11	– Segundo teste F nos modelos do aço AISI 430, separando os grupos G1 e G2 de dados experimentais segundo os pontos de inflexão da Tabela 5.11. F = valor F calculado pela Equação AP.B3; F_{C1} = valor F crítico da cauda direita obtido pela Figura AN.A3; F_{C2} = valor F crítico da cauda esquerda calculado pela Equação AP.B4; A = curva aprovada pelo teste; R = curva reprovada.....	103
Tabela 5.12	– Teste t dos ajustes das durezas do aço AISI 430. $ t $ = módulo do t calculado pela Equação AP.B5; t_C = t crítico bicaudal da Figura AN.A5; $\bar{R}_i$ = média dos resíduos do modelo; A = curva aprovada pelo teste.....	105
Tabela 5.13	– Valores a serem utilizados no teste de autocorrelação dos dados do aço AISI 430. N_{run} = quantidade de <i>runs</i> contados; N_+ = quantidade de resíduos positivos; N_- = quantidade de resíduos negativos.....	106
Tabela 5.14	– Teste de autocorrelação de cada modelo do aço AISI 430, $\alpha = 0,05$. N_{run} = quantidade de <i>runs</i> de resíduos da curva; $N_{mín}$ = quantidade crítica mínima de <i>runs</i> pela Figura AN.A6; A = curva aprovada pelo teste.....	108
Tabela 5.15	– Variâncias dos resíduos das curvas sigmoidais remanescentes dos testes F, t e de <i>runs</i> passados, correspondentes às medidas de dureza do aço AISI 430.....	108

Tabela 5.16	– Valores F calculados entre modelos M1 (numerador) e M2 (denominador) segundo a Equação AP.B3, para as curvas de dureza do aço AISI 430. Apenas as curvas de dureza Vickers avaliadas.....	109
Tabela 5.17	– Valores F entre M1 e M2 segundo a Equação AP.B3 para as curvas normalizadas do aço AISI 430.....	110
Tabela 5.18	– F críticos $F_C(\alpha, v_1, v_2)$ para cada teste realizado entre curvas de dureza Vickers e entre curvas de dureza normalizada do aço AISI 430. Nível de significância $\alpha = 0,05$	111
Tabela 5.19	– Durezas Vickers e normalizada preditas pelos modelos de Richards e de Boltzmann, referentes a quatro regiões de interesse da curva de dureza do aço AISI 430. As durezas das curvas normalizadas estão apresentadas tanto em forma de dureza normalizada quanto de dureza Vickers (convertida pela Equação 4.2). Também estão inclusos os dados experimentais do material, retirado das Tabelas 5.5 e 5.6.....	117
Tabela 5.20	– Resíduos das durezas das sigmóides da Tabela 5.19 calculados pela Equação AP.B1, por coluna. “Total” é a soma dos módulos dos resíduos das curvas Vickers e normalizada daquele modelo, naquela coluna.....	119
Tabela 5.21	– Tempos de envelhecimento preditos pelos modelos de Richards e de Boltzmann, referentes a 5%, 50% e 95% de fração de endurecimento das curvas do aço AISI 430. Foram usadas as Equações 5.1 à 5.4 em conjunto com as 5.9 à 5.12. As taxas máximas de endurecimento foram calculadas pelas Equações 5.5 à 5.8. Dados experimentais tirados das Tabelas 5.5 e 5.6, estando a taxa de referência $\bar{t}_{0,5}$ na lacuna “taxa máxima”.....	121
Tabela 5.22	– Previsões de durezas e taxas de endurecimento para tempos de envelhecimento em 475°C do aço AISI 430 de 1500 h e além, segundo os modelos de Boltzmann e de Richards. As Equações 5.1 à 5.8 foram utilizadas, bem como a Equação 4.2 para conversão da dureza normalizada em HV. Taxas em HV/h ou h ⁻¹	122
Tabela 5.23	– Dados experimentais de dureza Vickers média e desvio-padrão amostral da fase ferrítica e austenítica do aço inoxidável superdúplex SAF 2507 nas condições solubilizada e não solubilizada.....	124
Tabela 5.24	– Dados experimentais de dureza Vickers média e desvio-padrão das amostras do aço SAF 2507 envelhecidas em 475°C em diversos tempos distintos. Durezas medidas tanto da ferrita, quanto da austenita.....	127

Tabela 5.25	– Parâmetros das curvas de dureza Vickers e normalizada da ferrita do aço SAF 2507, após refinamento via função Solver do <i>software</i> Microsoft Excel®. SQR = soma dos quadrados dos resíduos.....	128
Tabela 5.26	– Resultados do teste de Shapiro-Wilk realizado em cada modelo do aço SAF 2507, mostrando o valor do W calculado pela Equação AP.B2 e os valores de W_C do Anexo AN.A2. A = curva aprovada pelo teste.....	131
Tabela 5.27	– Teste F de homocedasticidade dos resíduos dos ajustes dos dados de dureza do aço SAF 2507. A separação dos dados nos grupos G1 e G2 foi segundo a mediana $x = 74,5$ h. A = curva aprovada pelo teste.....	132
Tabela 5.28	– Coordenadas de x dos pontos de inflexão das curvas modeladas dos dados de dureza do aço SAF 2507, e a resultante composição dos grupos de dados G1 e G2 com base na segregação pela inflexão.....	133
Tabela 5.29	– Segundo teste F do aço SAF 2507, separando os grupos de resíduos segundo as inflexões de cada curva (Tabela 5.28). F = valor F calculado pela Equação AP.B3; F_{C1} = F crítico da cauda direita obtido pela Figura AN.A3; F_{C2} = F crítico da cauda esquerda calculado pela Equação AP.B4; A = curva aprovada pelo teste.....	135
Tabela 5.30	– Teste t das curvas de ajuste das durezas do aço SAF 2507. $ t $ = módulo do t da Equação AP.B5; t_C = t crítico bicaudal da Figura AN.A5; $\bar{R}_i$ = média dos resíduos do modelo; A = curva aprovada pelo teste.....	136
Tabela 5.31	– Valores a serem utilizados no teste de autocorrelação do aço SAF 2507. N_{run} = quantidade de <i>runs</i> contados; N_+ = quantidade de resíduos positivos; N_- = quantidade de resíduos negativos.....	137
Tabela 5.32	– Teste de autocorrelação dos dados do aço SAF 2507 para $\alpha = 0,05$. N_{run} = quantidade de <i>runs</i> de resíduos da curva; $N_{mín}$ = quantidade crítica mínima de <i>runs</i> pela Figura AN.A6; A = curva aprovada pelo teste; R = curva reprovada pelo teste.....	138
Tabela 5.33	– Variâncias dos resíduos das curvas sigmoidais remanescentes dos testes estatísticos anteriores, correspondentes às medidas de dureza do aço SAF 2507.....	138
Tabela 5.34	– F calculados entre modelos M1 e M2 (Equação AP.B3), para as curvas Vickers do aço SAF 2507.....	139

Tabela 5.35	– F entre M1 e M2 segundo a Equação AP.B3, para as curvas normalizadas do aço SAF 2507.....	139
Tabela 5.36	– F críticos unilaterais direitos para os testes F realizados entre curvas de dureza Vickers e entre curvas de dureza normalizada do aço SAF 2507. Nível de significância $\alpha = 0,05$	140
Tabela 5.37	– Durezas Vickers e normalizada teóricas segundo os modelos de Richards e de Boltzmann do aço SAF 2507. As durezas das curvas normalizadas estão tanto em forma de dureza normalizada quanto de dureza Vickers (convertida pela Equação 4.12). Dados experimentais retirados da Tabela 5.24.	144
Tabela 5.38	– Resíduos das durezas da Tabela 5.37, calculados pela Equação AP.B1, coluna a coluna. “Total” é a soma dos módulos dos resíduos das curvas Vickers e normalizada daquele modelo específico, daquela coluna.....	145
Tabela 5.39	– Tempos de envelhecimento preditos pelos modelos de Richards e de Boltzmann para 5%, 50% e 95% de fração de endurecimento da “fragilização de 475°C” do aço SAF 2507. Foram utilizadas as Equações 5.17 à 5.20, as taxas máximas de endurecimento calculadas pelas Equações 5.21 à 5.24. Também se incluem os dados experimentais da Tabela 5.24, sendo colocada a taxa de referência $\bar{t}_{0,5}$ na lacuna da “taxa máxima”, em relação ao tempo de envelhecimento da amostra D5.....	147
Tabela 5.40	– Previsões de durezas e taxas de endurecimento para tempos de envelhecimento em 475°C do aço SAF 2507 de 1000 h e além, segundo os modelos de Boltzmann e de Richards. Equações 5.13 à 5.20 foram utilizadas, e a Equação 4.12 para conversão da dureza normalizada em HV. Taxas em unidades de HV/h ou h^{-1}	149
Tabela 5.41	– Valores calculados nos testes do Apêndice B do modelo de JMAK (Equação 5.29) ajustado às durezas normalizadas dos aços AISI 430 e SAF 2507. Também estão inclusos valores das curvas normalizadas de Boltzmann. F_{med} é o valor F do teste de homocedasticidade da separação dos resíduos pela mediana, e F_{comp} é o calculado no teste de comparação do modelo de JMAK (M1) com o de Boltzmann (M2).....	159
Tabela 5.42	– Parâmetros n e K após regressão não-linear dos dados de dureza normalizada dos aços AISI 430 e SAF 2507 utilizando-se o modelo de JMAK.....	159

Tabela 5.43	– Parâmetros n e K da Equação 5.29 de JMAK da cinética das fragilizações dos aços AISI 430 e SAF 2507 envelhecidos em 475°C, calculados pelos dados teóricos das curvas normalizadas de Boltzmann. Os intervalos em porcentagem na primeira linha são de frações de endurecimento das respectivas curvas de dureza e foram tomadas baseando-se previsões das curvas normalizadas de Boltzmann das Tabelas 5.21 e 5.39. “Tempos” são os intervalos de tempos de envelhecimento estabelecidos, em horas.....	167
Tabela 5.44	– Propriedades mecânicas dos corpos de prova de aço AISI 430 ensaiados em tração. As unidades de tempo em “tratamento térmico” são as durações dos envelhecimentos em 475°C.....	171
Tabela AP.A1	– Coordenadas dos pontos de inflexão de cada um dos modelos sigmoidais das Equações 4.3 à 4.9. Também estão listados o valor de $\hat{y}$ dos patamares/assíntotas superior e inferior, quando $x \rightarrow +\infty$ e quando $x = 0$, respectivamente.....	186
Tabela AP.A2	– Restrições teóricas dos parâmetros para as regressões não-lineares simples dos diversos modelos sigmoidais.....	189
Tabela AP.B1	– Tipos de erros que podem ocorrer em um teste de hipóteses.....	191

LISTA DE SIGLAS

%a	Porcentagem em átomos de um elemento químico em uma liga metálica
%p	Porcentagem em peso de um elemento químico em uma liga metálica
A(t)	Amplitude da flutuação química senoidal na decomposição espinodal dada em função do tempo
a_{n-i+1}	Coefficiente tabelado para o teste de normalidade de Shapiro-Wilk
AISI 430	Aço inoxidável ferrítico com cerca de 16-18%p Cr
C	Composição de soluto de um ponto de uma solução monofásica não uniforme (contendo flutuações químicas)
C_0	Composição global de soluto de uma solução monofásica uniforme (sem flutuações químicas) ou composição média de uma solução monofásica não uniforme
CCC	Estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado
CFC	Estrutura cristalina do tipo cúbica de faces centradas
$Cr_{23}C_6$	Carbeto rico em cromo que causa sensitização em aços inoxidáveis
d_1	Medida da diagonal 1 da impressão deixada no material após ensaio de dureza Vickers
d_2	Medida da diagonal 2 da impressão deixada no material após ensaio de dureza Vickers
DL	Direção de laminação de uma chapa metálica laminada
E	Módulo de elasticidade ou de Young de um determinado material
EBSD	Difração de elétrons retroespalhados
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia
E	Módulo de elasticidade do material/solução
F	Energia livre de Helmholtz (metalurgia)
F	Valor F do teste de hipóteses de homocedasticidade (matemática)
F_{C1}	Valor F crítico da cauda direita da distribuição de probabilidades de Fisher-Snedecor
F_{C2}	Valor F crítico da cauda esquerda da distribuição de probabilidades de Fisher-Snedecor
$f(t)$	Fração transformada da nova fase em função do tempo, modelo de JMAK
$f^*(C)$	Energia livre de Helmholtz de uma unidade de volume da solução monofásica sem flutuações químicas (uniforme) e com composição C
FEG	Canhão de elétrons por emissão de campo (<i>field emission gun</i>) do MEV
G1	Grupo de resíduos 1 de determinada curva de ajuste, para o teste F
G2	Grupo de resíduos 2 de determinada curva de ajuste, para o teste F
H_0	Hipótese nula de um teste de hipóteses
H_1	Hipótese alternativa de um teste de hipóteses
HV	Dureza Vickers obtida experimentalmente
HV_D	Valor de dureza Vickers medida no aço SAF 2507
HV_{DN}	Valor de dureza normalizada do aço SAF 2507
HV_F	Valor de dureza Vickers medida no aço AISI 430
HV_{FN}	Valor de dureza normalizada do aço AISI 430
$\widehat{HV}_{DN}$	Fração de endurecimento de uma dureza predita $\hat{y}$, de determinada curva de ajuste do aço SAF 2507, em relação ao intervalo de durezas máxima e mínima preditas por esta mesma curva
$\widehat{HV}_{FN}$	Fração de endurecimento de uma dureza predita $\hat{y}$, de determinada curva

	de ajuste do aço AISI 430, em relação ao intervalo de durezas máxima e mínima preditas por esta mesma curva
IC	Intervalo de confiança de um ajuste matemático de dados experimentais
K	Constante da taxa de transformação do modelo de JMAK
LRT	Límite de resistência à tração de uma curva de tensão-deformação de ensaio de tração
M	Mobilidade difusional do soluto
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
M1	Modelo sigmoidal 1 para o teste F
M2	Modelo sigmoidal 2 para o teste F
n	Expoente de JMAK (metalurgia)
n	Número de dados de resíduos para um teste de hipóteses (matemática)
N ₋	Quantidade de resíduos de sinal negativo em um teste de “runs”
N ₊	Quantidade de resíduos de sinal positivo em um teste de “runs”
N _{máx}	Número máximo tabelado de “runs” para teste de autocorrelação
N _{mín}	Número mínimo tabelado de “runs” para teste de autocorrelação
N _{run}	Número de “runs” presentes quanto aos resíduos de uma curva de ajuste, no teste de hipóteses de autocorrelação
p	Número de parâmetros de uma curva de ajuste em um teste de hipóteses
P	Carga aplicada pela ponta do durômetro Vickers durante ensaio
PRE _N	Número equivalente de resistência a pites
R ²	Coeficiente de correlação de uma curva de ajuste de dados experimentais
R	Fator de amplificação de uma flutuação senoidal de composição desenvolvida em uma solução monofásica (metalurgia)
R	Resíduo de uma curva de ajuste (matemática)
R _m	Fator de amplificação máximo
s _R ²	Variância amostral do conjunto de resíduos da curva de ajuste
SAF 2507	Aço inoxidável superdúplex com cerca de 24-26%p Cr
SQR	Soma dos quadrados dos resíduos
SQT	Soma dos quadrados totais
$\bar{t}_{0,5}$	Taxa convencionada de referência de uma transformação de fases com cinética sigmoidal no instante em que se atinge 50% de fração transformada
t	Tempo em que a decomposição espinodal ocorre (Equação 3.3)
t	Valor t do teste de hipóteses de viés (Equação AP.B5)
t	Tempo de transformação de fases no modelo de JMAK (Equação 5.29)
t _C	Valor t crítico bicaudal do teste de viés
T _C	Temperatura crítica de coerência
V	Volume da solução em transformação via decomposição espinodal
x	Posição de um ponto da solução (Equação 3.3)
x	Variável independente (tempo de envelhecimento em 475°C) dos modelos sigmoidais de ajuste dos dados de dureza dos aços AISI 430 e SAF 2507
$\bar{y}$	Média dos valores experimentais y de dureza Vickers ou normalizada
$\hat{y}$	Valor predito/teórico da variável dependente com base em uma curva de ajuste
y	Valor experimental da variável dependente = dureza experimental Vickers ou normalizada
W	Valor W calculado para o teste de normalidade de Shapiro-Wilk

W_C	Valor W crítico tabelado para decidir se há ou não normalidade pelo teste de Shapiro-Wilk
α	Parâmetro α de um modelo sigmoidal (Equações 4.3 à 4.9)
α	Nível de significância para os testes de hipóteses
α'	Fase fragilizante de tamanho nanométrico encontrada na ferrita de aços inoxidáveis ferríticos, dúplex e martensíticos envelhecidos próximo a 475°C, nos quais ocorre o fenômeno de “fragilização de 475°C”
β	Parâmetro β de um modelo sigmoidal (Equações 4.3 à 4.9)
β	Número de onda de uma flutuação senoidal de composição em uma solução monofásica
β_C	Número de onda crítico de uma flutuação química senoidal
β_M	Número de onda máximo de uma flutuação química senoidal, também chamado de “número de onda espinodal”
γ	Parâmetro γ de um modelo sigmoidal (Equações 4.3 à 4.9)
δ	Parâmetro δ de um modelo sigmoidal (Equações 4.3 à 4.9))
ε	Deformação de um material solicitado mecanicamente em tração
η	Expansão linear do parâmetro de rede da solução por unidade de variação de sua composição = parâmetro de incompatibilidade de tamanhos soluto-solvente
κ	Coeficiente da “energia do gradiente”
λ	Comprimento de onda de uma flutuação senoidal de composição em uma solução sofrendo decomposição espinodal
ν	Coeficiente de Poisson do material/solução (metalurgia)
ν	Grau de liberdade de uma curva de ajuste sigmoidal (matemática)
σ	Tensão em um material solicitado mecanicamente em tração
σ_R	Variância residual = variância dos resíduos de uma curva de ajuste
∇C	Gradiente de composição química presente em uma solução qualquer

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	OBJETIVOS	27
2.1	OBJETIVO GERAL	27
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
3	REVISÃO DE LITERATURA	28
3.1	AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS	28
3.1.1	Breve histórico	28
3.1.2	Composições, microestruturas e tratamentos térmicos	29
3.1.3	Propriedades e aplicações	31
3.2	AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX	32
3.2.1	Breve histórico	32
3.2.2	Composições, microestruturas e tratamentos térmicos	34
3.2.3	Propriedades e aplicações	36
3.3	METALURGIA E TRANSFORMAÇÕES DE FASE	39
3.3.1	Sensitização do aço inoxidável	39
3.3.2	Decomposição espinodal: teoria	40
3.3.3	Decomposição espinodal: sistema Fe-Cr	52
3.3.4	Alfa-linha e a “fragilização de 475°C”	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1	MATERIAIS PARA A PESQUISA	63
4.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	63
4.2.1	Tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento	63
4.2.2	Caracterização química por FEG/EDS	64
4.2.3	Microscopia óptica	64
4.2.4	Caracterização cristalográfica por FEG/EBSD	65
4.2.5	Ensaio de dureza Vickers	65
4.2.6	Ensaio de tração	72
4.2.7	Ensaio de impacto instrumentado Charpy	73
4.2.8	Fractografias em MEV-FEG	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1	Espectroscopia por dispersão de energia e difração de elétrons retroespalhados	75
5.2	Microscopia óptica	80
5.3	Dureza Vickers no aço AISI 430	91
5.4	Dureza Vickers no aço SAF 2507	123
5.5	Comparação dos ajustes dos aços AISI 430 e SAF 2507	150
5.6	Comparação do modelo de JMAK com o de Boltzmann	157
5.7	Ensaio de tração no aço ferrítico AISI 430	169

5.8	Fractografias de impacto e de tração do aço AISI 430	172
	CONCLUSÕES	183
	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	185
	APÊNDICE A – MODELOS SIGMOIDAIIS PARA REGRESSÃO NÃO-LINEAR	186
	APÊNDICE B – TESTES DE HIPÓTESES PARA VALIDAÇÃO DOS MODELOS	190
	ANEXO A – TABELAS-PADRÃO PARA OS TESTES DE HIPÓTESES	202
	REFERÊNCIAS	208

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis ferríticos com teores superiores a 16% Cr (porcentagem em peso) são susceptíveis ao fenômeno de “fragilização de 475°C” pela formação de partículas de alfa linha (α' ; não confundir com o termo α' designado à martensita ferrosa) (1). A ocorrência do fenômeno se dá na ferrita presente na maioria dos aços inoxidáveis dúplex e ferríticos envelhecidos entre 300°C e 550°C (2-6), inclusive em alguns aços martensíticos (7-9), sendo resultante de nucleação e crescimento ou de decomposição espinodal, ou ainda com ambos ocorrendo simultaneamente, cujo mecanismo mais ativo será determinado pelo teor de Cr em solução sólida (2-6). A fase α' é composta por Cr e Fe, rica em Cr, e possui estrutura cristalina CCC, formada em longos períodos de envelhecimento, a qual é responsável pela redução de ductilidade e de tenacidade da liga, e, como efeito colateral, redução na resistência à corrosão da liga (3). O comportamento à fratura de aços inoxidáveis, que é geralmente dúctil com linhas de deformação onduladas e microcavidades (*dimples*), torna-se frágil após se formar a fase α' , passando a possuir uma superfície de fratura com linhas de deformação retas, devido à clivagem do material (2,10). A presença da fase α' também reduz a mobilidade das discordâncias, podendo gerar maclas de deformação (2,11-13).

Devido às dimensões nanométricas das partículas de α' é impossível analisar a microestrutura espinodal em microscópios ópticos (14); até técnicas de microscopia das mais potentes, como a microscopia eletrônica de transmissão (MET), apresentam dificuldade na visualização da fase (12). Além disto, técnicas de análise cristalográfica comuns, como a difração de raios-X, não fornecem evidências suficientes das causas da fragilização, visto que a ferrita e a α' possuem estrutura CCC com parâmetros de rede próximos (5). Assim, o estudo da cinética de α' e da “fragilização de 475°C” é feito comumente de maneira indireta pela observação de mudanças nas propriedades do material, por meio de técnicas acústicas, eletroquímicas, elétricas e mecânicas (4).

Embora a “fragilização de 475°C” seja conhecida há mais de 60 anos, não se têm amplo conhecimento acerca da sua formação e dos efeitos na deformação e nos mecanismos de fratura atuantes. Desta forma, é importante compreender o fenômeno para otimizar o processamento e aplicações do material metálico sem o comprometimento de sua integridade (2). Com base nisso, o presente trabalho pretende contribuir para o esclarecimento da influência da formação da fase α' nas características de fratura e nas propriedades mecânicas de aços inoxidáveis ferrítico AISI 430 e superdúplex SAF 2507. Para tal foram realizados tratamentos térmicos de envelhecimento em 475°C e 520°C em amostras para ensaios de

dureza e em corpos de prova para ensaios de impacto e ensaios de tração com observação *in situ* do crescimento das trincas via microscopia eletrônica por emissão de campo (FEG). Análises adicionais para melhor caracterização e estudo dos aços foram: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), FEG, espectroscopia por dispersão de energia (EDS), difração de elétrons retroespalhados (EBSD).

O intuito desta pesquisa é o de modelar o comportamento de fragilização dos aços AISI 430 e SAF 2507 por meio de diversos modelos matemáticos sigmoidais conhecidos, de aplicação geral. Com base em testes estatísticos, a qualidade do ajuste de dados de dureza em função do tempo de envelhecimento em 475°C será averiguada, e então um novo ajuste será feito, com o modelo JMAK de transformações de fase. O modelo JMAK de Johnson e Mehl (15), Avrami (16-18) e Kolmogorov (19), foi elaborado visando transformações via nucleação e crescimento. Visto que é possível haver decomposição espinodal em ligas ferrosas com alto teor de Cr, a aplicabilidade deste modelo será estudada, em confronto com os modelos matemáticos gerais mencionados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a cinética de “fragilização de 475°C” e das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis ferrítico AISI 430 e superdúplex SAF 2507 por ensaios de dureza, tração e impacto, modelando a curva de dureza por tempo de envelhecimento em 475°C por meio de modelos matemáticos de sigmoide e do modelo JMAK de transformação de fases.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a microestrutura e aspectos relacionados à laminação dos aços;
- Avaliar a influência da “fragilização de 475°C” na dureza e nos comportamentos em tração e ao impacto dos aços AISI 430 e SAF 2507 submetidos a envelhecimentos em 475°C;
- Verificar os mecanismos de fratura atuantes nos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430 e ASF 2507 fragilizados em 475°C por análises fractográficas em microscópio eletrônico;
- Aplicar, validar estatisticamente e analisar os modelos matemáticos conhecidos de sigmóides aos dados de dureza dos dois aços fragilizados em 475°C, obtendo uma curva de ajuste de dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento em 475°C após procedimento de regressão não-linear;
- Realizar o ajuste dos dados de dureza em função do tempo de envelhecimento dos aços via modelo JMAK de transformações de fase, comparando a curva resultante às curvas obtidas nos ajustes dos modelos matemáticos sigmóides também obtidos por regressão não-linear.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

3.1.1 Breve histórico

A descoberta dos aços inoxidáveis se iniciou em 1821, quando o francês Pierre Berthier observou que ao adicionar 1,0-1,5% Cr ao Fe a resistência à corrosão se elevava para teores cada vez maiores do elemento de liga. Em 1911, Philip Monnartz (20) mostrou evidências experimentais claras de que a partir de 12,0% Cr os aços adquiriam resistência a ataques de ácido nítrico e doutros meios corrosivos. Além disso, ele também observou que Mo beneficiava a propriedade de resistência à corrosão da liga. Monnartz justificou seus resultados com base na teoria de passivação, onde um “filme passivador” é aquele que se interpõe fisicamente entre o metal e o meio para reduzir a cinética de dissolução do primeiro pelo segundo (21). Desde esta descoberta vários pesquisadores desenvolveram a tecnologia dos aços inoxidáveis via alterações nas composições químicas, surtindo em uma variedade de propriedades e microestruturas que expandiram os tipos de aços existentes (12). Atualmente os principais tipos são os inoxidáveis austeníticos, martensíticos, ferríticos, dúplex e PH (*precipitation-hardening*) (12,22). A seleção do tipo de aço para certa aplicação se baseia principalmente em resistência à corrosão e propriedades mecânicas. No entanto, fatores como disponibilidade comercial, características de fabricação, custo e propriedades mecânicas numa faixa de temperaturas específica podem ter importância na escolha (22).

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos se deu em três gerações, sendo o avanço de tecnologias de controle microestrutural no decorrer dos anos o aspecto crucial que permitiu a elaboração de ligas com novas composições. Durante a primeira geração, no início do século XX, essas ligas ainda não possuíam microestruturas inteiramente ferríticas, pois na época os processos de refino metalúrgico de aços eram ineficientes, repercutindo em teores de C e de Cr relativamente elevados (12). A quantidade de C de 0,12 a 0,20% reduzia a ductilidade e a resistência à corrosão dos inoxidáveis ferríticos devido a transformações martensíticas após têmperas e à formação de carbeto após soldagens (23). Aços representativos da primeira geração são os das classes AISI 430 e AISI 446 (12). Ao elevar em 5,0% o teor de Cr na elaboração da liga, a microestrutura da mesma mudou de martensítica para ferrítica, e deste modo foi descoberta a liga AISI 430 (24). Na segunda geração os aços ferríticos possuíam teores cada vez menores de C e de N, uma vez que foram incluídos na composição elementos que os capturavam, como Ti e Nb (12), aprimorando a

soldabilidade (20). Ti, Nb e Al favoreciam a formação de ferrita (23), e dessa forma se obtiveram os primeiros inoxidáveis completamente ferríticos (12). A terceira geração surgiu na década de 70 em resposta a novas e mais avançadas técnicas de refino que garantiam níveis mínimos de C e N para maior ductilidade, e possuindo elementos estabilizadores de ferrita (alfagênicos) Ti e Nb, mas agora também o Mo, que inclusive aumentava a resistência à corrosão localizada por íons de cloreto (12,23). Por terem níveis de intersticiais (C e N) ainda mais baixos que os das gerações anteriores e alto Cr, os aços da terceira geração se chamam “superferríticos” (23), substitutos de ligas de Ti e superligas de Ni em certas aplicações (25).

3.1.2 Composições, microestruturas e tratamentos térmicos

Ligas ferrosas com pelo menos 10,5% Cr são aços inoxidáveis, pois o elemento de forma um filme passivador fino e aderente. Este óxido de Cr se forma e se regenera pelo oxigênio atmosférico, e poucos aços possuem teores que superem 30,0% Cr (22). O ideal é que o filme seja tenaz, impermeável, isolante elétrico, aderente, quimicamente estável ao meio e que apresente alta taxa de repassivação, para não se fraturar facilmente e também garantir baixa taxa de dissolução do metal no meio em que está imerso (21). Outros elementos de liga que aumentam a resistência à corrosão nos aços são: Ni, Mo, Cu, Al, Ti, Si, N, Nb, S e Se. Usualmente se tem 0,03-1,00% C, sendo teores altos típicos de aços martensíticos, para maior temperabilidade e dureza (22).

Aços inoxidáveis ferríticos são ligas ferrosas que contêm quantidade de Cr solubilizada suficiente para estabilizar a estrutura CCC (ferrita) em várias temperaturas, inclusive a ambiente (26,27), variando a composição em 10,5-30,0% Cr (12,22). Teores altos de Cr (em torno de 13,4%) e baixos de C (até 0,2%) contraem o campo primário de austenita, dificultando o endurecimento por têmpera (12). A maior parte do C da liga está normalmente presente na forma de carbeto dispersos de Cr, visto que este é o principal elemento de liga (27). Alguns aços ferríticos podem ter Ni, como quando fabricados para aplicações em elevadas temperaturas (800-1150°C) e/ou em atmosferas sulfurosas (28). Feitas essas considerações, as microestruturas não recozidas dos inoxidáveis ferríticos são essencialmente grãos de ferrita contendo carbeto de Cr (22,29), comumente os de estequiometria $M_{23}C_6$ (26).

Além do Cr, outros elementos de liga significativos na formulação dos aços ferríticos são: Mo, Si, Al, Ti e Nb (22,27); todos alfa-gênicos (12,30). Variando-se os teores de elementos de liga nas composições dos aços ferríticos obtêm-se várias classes (26). Aços da classe AISI 430 (UNS S43000) possuem a composição da Tabela 3.1, segundo a norma

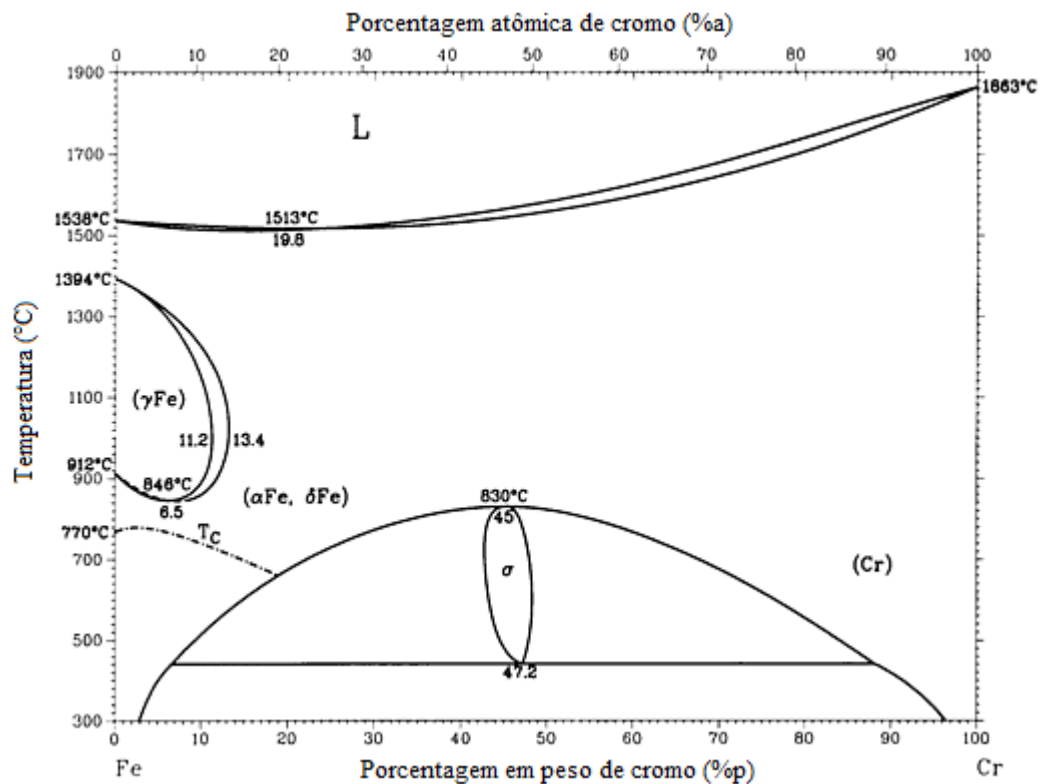
internacional SAE J405 de exigências composicionais para aços inoxidáveis (31). O diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr é mostrado na Figura 3.1 (32).

Tabela 3.1 – Composição nominal do aço inoxidável ferrítico da classe 430 (designação UNS S43000). Teores de elementos de liga dados em porcentagem em peso.

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	N
0,12	1,00	0,040	0,030	1,00	16,0-18,0	0,75	–

Fonte: (31) SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **Chemical Compositions of SAE Wrought Stainless Steels**. SAE J405 JUN98. Warrendale, Pensilvânia, 1998.

Figura 3.1 – Diagrama binário de equilíbrio de fases Fe-Cr.



Fonte: (32) OKAMOTO, H. Cr-Fe (Chromium – Iron). In: **ASM Metals Handbook – Alloy Phase Diagrams**. ASM International, 1992. p. 682. v. 3.

Tratamentos térmicos em inoxidáveis ferríticos são limitados pela possibilidade de formação de uma diversidade de fases intermetálicas e carbeto fragilizantes (4,33). O endurecimento destes aços é demasiadamente dependente do mecanismo por solução sólida (26), pois o trabalho a frio não causa endurecimentos significativos (22). Para os teores de Cr comuns nos ferríticos (10,5-30,0%) (12,22), segundo o diagrama da Figura 3.1, não há possibilidade de desenvolvimento de campo austenítico (32). Tendo em vista a ausência de austenita na microestrutura dos inoxidáveis ferríticos, conclui-se que os mesmos não são endurecíveis por têmpera, por serem incapazes de formar martensita em frações apreciáveis

(4,26,34). No entanto, considerando as limitações supracitadas, em alguns casos a única alternativa para promover aumento da resistência mecânica é trabalhar com maiores teores de C. Este aumento resulta numa microestrutura ferrita-martensita pós-têmpera que pode ser tratada termicamente para valores maiores de resistência mecânica (26). Os aços AISI 430 são normalmente fornecidos na condição recozida para uma microestrutura completamente ferrítica (24).

3.1.3 Propriedades e aplicações

Aços inoxidáveis ferríticos, comparativamente aos inoxidáveis austeníticos convencionais, têm maior resistência à fadiga térmica (menor coeficiente de expansão térmica), maior resistência à corrosão sob tensão (3,29,35), melhor usinabilidade, maior condutividade térmica, (29) porém normalmente menor tenacidade e soldabilidade (22); além disso, aços ferríticos são ferromagnéticos por causa da ferrita (22,28). Podem encruar apreciavelmente no forjamento, dependendo da temperatura de trabalho, normalmente sendo recomendável realizar recozimento após tal operação de conformação. Não obstante, evitam-se forjamentos em temperaturas altas por conta do crescimento de grãos que porventura reduziria a tenacidade do material. Pode haver crescimento de grão significativo na soldagem devido à ausência de transformações alotrópicas (Figura 3.1), sendo este outro aspecto a se considerar na fabricação de componentes mecânicos ferríticos, junto à justificativa de esse tipo de aço possuir soldabilidade menor que a dos austeníticos (22). De um modo geral, os ferríticos têm maiores resistências mecânicas que os austeníticos, abrangendo um intervalo de limite de escoamento de 300-400 MPa, embora após trabalho a frio os limites de resistência à tração dos ferríticos consigam se assemelhar aos dos austeníticos, chegando até 600 MPa (30). Essas propriedades estão aliadas a um preço relativamente baixo do material, conferindo ao aço inoxidável ferrítico custo-benefício para várias aplicações (5).

Adições de S ou Se na formulação do aço podem melhorar sua usinabilidade. Filmes passivadores em ligas ferrosas com cerca de 10,5% Cr (quantidade mínima para passivação) são ineficientes e protegem apenas contra corrosão atmosférica. Aumentando-se o teor do elemento, como os 26-29% Cr de alguns ferríticos, melhora-se a estabilidade da camada de óxido. Mas teores altos de Cr podem influir negativamente nas propriedades mecânicas em função da temperatura de aplicação pela formação de carbeto e α' , e podem reduzir a soldabilidade e processabilidade da liga (22). Por serem de estrutura cristalina CCC os aços ferríticos têm ductilidade comprometida em temperaturas muito baixas, pois exibem transição

dúctil-frágil. Solutos intersticiais e aumento do grau de deformação elevam esta temperatura de transição. Portanto, ferríticos de alta pureza (baixos teores de C e N) retêm ductilidades relativamente altas em baixas temperaturas (29).

Devido às suas propriedades e características, os aços inoxidáveis ferríticos têm uma gama de aplicações mais limitada do que a dos austeníticos. Motivos para tal são numerosos: baixa ductilidade, susceptibilidade à fragilização, alta sensibilidade ao entalhe e soldabilidade limitada. Inoxidáveis ferríticos são usados naquelas situações que demandam propriedades em que possuem vantagens sobre os austeníticos, como: alta usinabilidade, alta condutividade térmica, baixo coeficiente de expansão térmica e principalmente imunidade à corrosão sob tensão na presença de íons de cloreto (29). Suas aplicações são em refinarias de petróleo, indústrias químicas, eletrodomésticos, elementos de fixação em ambientes agressivos, construção civil e sistemas de exaustão de automóveis (35,36). Todavia, tais aplicações não devem exceder 300°C, visto que acima disto e para períodos extensos de uso a ferrita se decompõe na fase α' , sofrendo “fragilização de 475°C” (2). Assim sendo, os inoxidáveis ferríticos são aplicados em situações em que a corrosão dos austeníticos é excessiva, contanto que a temperatura não seja demasiada a ponto de fragilizar o material (27). Por possuírem conformação mecânica relativamente fácil, aliada à resistência à corrosão atmosférica, os inoxidáveis da classe 430 são empregados preferencialmente na carroceria de automóveis (37). Mais aplicações são em plantas de fabricação e de estoque de ácido nítrico e resistentes à ação da amônia, recipientes para recozimento de latão e para demais tratamentos térmicos de baixa temperatura, tanques de água quente, condensadores e trocadores de calor (37,38).

3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX

3.2.1 Breve histórico

A última classe de aços inoxidáveis a ser desenvolvida foi a dos aços dúplex, cuja microestrutura apresenta ferrita e austenita em quantidades significantes em temperatura ambiente, de modo que suas propriedades mecânicas típicas não são conseguidas pela utilização de um aço inoxidável ferrítico ou de um austenítico (39,40). Aços dúplex foram primeiramente desenvolvidos pela siderúrgica Avesta na Suécia, sendo o primeiro comercial o 453E, elaborado em 1929, com composição aproximada de 26% Cr e 4% Ni (40,41). O Cr é o elemento de liga alfa-gênico, que estabiliza a ferrita em temperatura ambiente, enquanto o Ni é gama-gênico, estabilizando a austenita (12,30). Em 1932 e 1933, a Avesta desenvolveu um

novo aço dúplex comercial, modificando a liga anterior ao adicionar 1,5% Mo, obtendo-se a classe 453S (40,41).

Em 1933, uma nova classe importante de aço dúplex foi produzida acidentalmente na França, pela siderúrgica J. Holtzer. Durante a fusão de um aço 18% Cr-9% Ni-2,5% Mo, complicações no processamento levaram à formação da liga 20% Cr-8% Ni-2,5% Mo (40). Este aço possuía grande fração volumétrica de ferrita e, após caracterizações posteriores, foi visto como alternativa para solucionar os problemas tecnológicos oriundos da utilização de aços inoxidáveis austeníticos, como susceptibilidade à corrosão intergranular (40,41). Esta susceptibilidade se devia ao fato de ser difícil, na época, produzir uma liga com baixos teores de C (41), formando-se então nos aços austeníticos (ricos em C) uma rede de carbeto de Cr, sensitizando o material (40). Tal baixa resistência à corrosão intergranular não foi observada na nova liga dúplex accidental, e mais tarde, em 1935, foi gerada uma patente (40). Uma nova patente foi concedida em 1937 à liga comercial denominada Uranus 50, com composição 20% Cr-8% Ni-2,5% Mo-1,5% Cu (40,41). O propósito da adição de Cu foi o aumento da resistência à corrosão da liga para aplicação em meios de alta agressividade química (40). Os primeiros inoxidáveis dúplex foram empregados em situações onde os austeníticos sofriam acentuada corrosão sob tensão por causa de cloreto. No entanto, somente ao final da década de 50, após várias pesquisas, é que foi comprovada e difundida a influência da microestrutura ferrita-austenita na obtenção de elevada resistência à corrosão sob tensão (41).

No final da década de 60 e começo da de 70, avanços marcaram o início da segunda geração dos aços dúplex, impulsionados por três fatores: a escassez de Ni responsável pelo aumento do preço de aços austeníticos, o aumento da atividade marítima da indústria petrolífera que demandava ligas para ambientes agressivos e o aprimoramento de técnicas de produção de aços pela introdução de descabornização oxidativa a vácuo e ao argônio. Com estas técnicas foi aprimorado o controle de composição na elaboração de ligas (principalmente melhor controle do teor de N), consequentemente melhor controle da razão ferrita/austenita da microestrutura, possibilitando a obtenção de uma diversidade de propriedades. Foi possível e desejável se produzir aços dúplex com baixos teores de C, S e O. O aço da classe UNS S31500, por exemplo, possuía um máximo de 0,03% de C para maior resistência à corrosão sob tensão, além de até 0,03% de S e quantidade desprezível de N. A adição de N aumentou a resistência à corrosão dos dúplex, porém mais importante foi o aumento da estabilidade da austenita em elevadas temperaturas, possibilitando agora produção ampla de chapas e demais artefatos por conformação a quente (40).

Ainda que possuíssem aprimorada resistência à corrosão sob tensão, ainda haviam problemas quanto à corrosão intergranular nos aços UNS S31500 da segunda geração. Isto ocorria devido à alta razão de cromo- e níquel-equivalente que acarretava em uma zona termicamente afetada quase que inteiramente ferrítica após soldagem. A baixa solubilidade de C e N na ferrita fazia com que estes elementos difundissem e se precipitassem em contornos de grão na forma de carbeto e nitreto de Cr, reduzindo a resistência local à corrosão. Este problema foi contornado na próxima geração pela adição de mais Ni e N (40), ambos gamagênicos (12,30). O início da terceira geração de inoxidáveis dúplex se deu na década de 70 com a produção de um aço 22-23% Cr, de designação UNS S32205. A composição destes aços incluem 4,5-6,5% Ni, 3,0-3,5% Mo, 0,14-0,20% N, até 0,03% C e até 0,02% S. Na terceira geração, os aços dúplex não mais apresentavam os problemas mencionados de corrosão intergranular em soldagens. Aços inoxidáveis dúplex altamente ligados começaram a serem fabricados, como os da classe UNS S32550 com 25% Cr e 2% Cu (40).

Mais tarde, em torno de 1980, aços dúplex com teores de elementos de liga ainda maiores eram fabricados, gerando a classe de inoxidáveis conhecida como “superdúplex”. Um exemplo de um aço superdúplex é o SAF 2507, com teores de N e Mo maiores do que os dos dúplex convencionais da terceira geração e cerca de 25% Cr. Por causa da alta quantidade de elementos de liga, os superdúplex possuem elevada resistência à corrosão, principalmente aquela que se dá pela formação de pites (24,40). Em contrapartida, a presença de uma quantidade relativamente grande de elementos de liga facilita a precipitação de intermetálicos indesejados na microestrutura de um aço. Este tipo de complicação pode ser evitado com um controle de temperaturas de processamento e de tratamentos térmicos (40).

3.2.2 Composições, microestruturas e tratamentos térmicos

A microestrutura dos aços inoxidáveis dúplex é mista entre uma fração de ferrita (CCC) e austenita (CFC), sendo a proporção entre as fases importante para a obtenção das propriedades desejadas (12,22). Os elementos de liga principais são Cr e Ni, estabilizadores das fases ferrita e austenita em temperatura ambiente, respectivamente (12,22,30). A quantidade de ferrita e austenita depende tanto da composição do aço, quanto da rota de tratamentos térmicos a que o mesmo foi submetido (22,30). Elementos de liga importantes e comuns, adicionados para controle da razão ferrita/austenita e da resistência à corrosão, são N, Mo, Si, Cu e W (22). O N é um elemento extremamente importante, pois estabiliza e endurece a austenita consideravelmente via solução sólida intersticial (39,42), retarda a

precipitação de intermetálicos na fase e aumenta a resistência à corrosão localizada – tudo isto aliado ao custo relativamente baixo do elemento (39). Composições típicas encontradas nos aços inoxidáveis dúplex variam na faixa de 18-29% Cr, 2,5-8,5% Ni, 1-4% Mo, até 2,5% Mn, até 2% Si, até 0,35% N (12), sendo uma maior quantidade de N e Cr encontrada nos aços dúplex de terceira geração, especialmente nos superdúplex, que são aços altamente ligados (40). Nestes aços são mantidos níveis de C muito baixos (para se evitar a sensitização) e altos teores de Cr, Mo e N (12,40). Exemplos de aços superdúplex: SAF 2507, Carpenter 7-Mo e 7-Mo-Plus (UNS S32950) (12). A composição do aço SAF 2507 (UNS S32750) é dada na Tabela 3.2 a seguir, segundo a norma ASTM A182/A182M-17 (43).

Tabela 3.2 – Composição química nominal do aço inoxidável superdúplex SAF 2507 (designação UNS S32750, DIN 1.4410 e ASTM F53). Teores de elementos de liga dados em porcentagem em peso.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu
0,03	0,8	1,2	0,035	0,02	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,24-0,32	0,5

Fonte: (43) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for Forged or Rolled Alloy and Stainless Steel Pipe Flanges, Forged Fittings, and Valves and Parts for High-Temperature Service.** ASTM A182/A182M-17. West Conshohocken, Pensilvânia, 2017.

Uma maneira de classificar os inoxidáveis dúplex é pelo seu teor de C. Ligas contendo baixo teor, de 0,01% a 0,08%, são mais fáceis de serem trabalhadas a frio e apresentam menos complicações em tratamentos térmicos. As ligas com alto teor de C, entre 0,3% e 0,5%, são normalmente empregadas na sua condição bruta de fusão, ou passam por um tratamento de recozimento para solubilização de fases indesejadas (12).

A fração volumétrica de ferrita na microestrutura dos aços inoxidáveis dúplex varia de aproximadamente 30% a 70% (12,40), sendo caracterizado por ilhas de austenita em uma matriz contínua de ferrita para os materiais contendo frações menores desta última fase, ou ilhas de ferrita em uma matriz contínua de austenita para frações maiores (39,40). A maioria dos aços dúplex é projetada para possuir uma quantidade aproximadamente igual de ferrita e austenita, quando na condição recozida (22). Aços com estas proporções 50% de ferrita e 50% de austenita começaram a ser viáveis somente em torno do ano de 1987 (4). Para tal, um tratamento térmico cuidadoso de solubilização seguido por têmpera deve ser conduzido, evitando-se a formação de fases indesejadas (24,40). Durante tratamentos térmicos deve-se estar atento à fragilização da ferrita principalmente por α' e σ (por conter maior teor de Cr), e à fragilização da austenita principalmente por carbeto (por conter maior teor de C) – embora σ também possa se formar na austenita (4,12). Ligas com maiores teores de Cr, Mo e Cu apresentam maior cinética de formação de α' (39). A partição de elementos entre a ferrita e a

austenita deve ser controlada minuciosamente por tratamentos térmicos adequados, contendo etapas suficientemente longas de modo a permitir a difusão desejada dos elementos de liga entre os alótropos do ferro (39). Uma medida de resistência à corrosão por pites é a da Equação 3.1. É importante frisar que esta equação só é válida para aços inoxidáveis dúplex (12,39-41).

$$PRE_N = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde: PRE_N = número equivalente de resistência a pites (do inglês *pitting resistance equivalent number*); %Cr, %Mo e %N = porcentagens em peso dos respectivos elementos químicos (12,39-41). Como pode ser visto na Equação 3.1, os principais responsáveis pela proteção contra a corrosão localizada são o Cr, Mo e N (39). Os teores de Mo e de N devem ser cuidadosamente controlados, visto que o primeiro estabiliza a ferrita e o segundo estabiliza a austenita (30,39). A austenitização da ferrita durante o aquecimento (em soldagem ou tratamento térmico) vai resultar na retenção de pouco N – proveniente da ferrita que originou o grão austenítico, a primeira fase solubilizando menos o elemento do que a segunda. Portanto, é necessário que haja tempo e energia térmica de modo a promover a difusão de N, atingindo-se sua concentração de equilíbrio na austenita. Caso isto não ocorra, a austenita formada será chamada secundária e possuirá baixo PRE_N (39). Deve-se ter em mente que a condição de resfriamento, depois de feitos os devidos tratamentos térmicos, deve ser de elevada taxa, para se evitar a formação das fases indesejadas já mencionadas, como carbeto de Cr, nitretos (Cr_2N na ferrita supersaturada de N), α' e σ (12,39,40). Outros intermetálicos indesejados menos comuns são χ , R, τ e π (4,39). Para as finalidades do presente trabalho, estes intermetálicos não serão formados, visto que se precipitam em temperaturas elevadas, de 550 a 1000°C (4), acima dos 475°C empregados nos envelhecimentos.

3.2.3 Propriedades e aplicações

A combinação austenita-ferrita nos dúplex permite que possuam propriedades típicas de ambas as fases, mantendo, na condição recozida, uma resistência mecânica relativamente alta associada a tenacidade e ductilidade altas (39). Comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, os dúplex tendem a ser mais resistentes mecanicamente, no que diz respeito ao limite de escoamento e de resistência à tração (22,30). Os aços dúplex podem apresentar limite de escoamento de duas a três vezes maiores do que a dos austeníticos, no entanto com

menor estampabilidade (12). A maior resistência mecânica se deve ao fato de a microestrutura possuir ferrita. Tratamentos termomecânicos em 900-1000°C podem resultar em configuração microdúplex no material, de grãos extremamente refinados, que apresenta superplasticidade (30). As propriedades mecânicas de um aço dúplex são determinadas principalmente pelas frações de ferrita e austenita existentes no material. Aços com maiores frações de ferrita apresentam maiores limites de resistência à tração, atingindo um máximo em cerca de 70% a 80% de ferrita, então diminuindo até 100% (12). A resistência à corrosão dos dúplex tende a ser similar à dos austeníticos com teores aproximadamente iguais de elementos de liga (22), porém apresentando resistência à corrosão sob tensão maior (12,22), pois propagações de eventuais trincas são dificultadas pela ferrita (39), e também maior resistência à corrosão intergranular, pelo menor teor de C (12,40,41). A usinabilidade dos aços dúplex é menor do que a dos austeníticos convencionais, porém pode ser maior do que a usinabilidade de ligas austeníticas com alto teor de N. Geralmente também possuem maior condutividade térmica e menor coeficiente de expansão térmica em relação aos austeníticos – portanto, os dúplex apresentam menor distorção durante soldagem (22).

Comparativamente aos aços inoxidáveis ferríticos, os dúplex possuem maior conformabilidade, soldabilidade e tenacidade (12). Durante uma solidificação, principalmente após soldagem, os dúplex são resistentes ao trincamento. A ferrita- δ formada neste processo pode ainda aumentar a resistência à corrosão transgranular do material, visto que esta fase é resistente a este tipo de corrosão (30). A tenacidade dos inoxidáveis dúplex situa-se entre a dos ferríticos e a dos austeníticos, sendo mais tenazes do que os primeiros e menos do que os últimos (22,39). Os aços dúplex são magnéticos por conta da ferrita (22,28). Quanto aos inoxidáveis superdúplex, estes possuem ainda maior resistência à corrosão em relação aos dúplex convencionais, principalmente na resistência à corrosão por pites. Como estes três elementos são alfacênicos, é importante compensar esta formulação química com a introdução de Ni, assim melhor estabilizando e controlando a fração volumétrica da austenita (30). Os aços superdúplex, por definição, apresentam $PRE_N > 40$ (12,24,40). Os dúplex com maior teor de C possuem menor tenacidade e ductilidade, mas melhor resistência à abrasão em relação aos de menor teor. Já estes possuem melhor conformabilidade e soldabilidade do que os aços inoxidáveis ferríticos (12).

Os mecanismos de endurecimento mais efetivos para os aços dúplex são por refino de grão e por solução sólida, especialmente por solução de N (39), pois, por ser um soluto intersticial, causa maior distorção na rede cristalina e gera um campo de tensão cisalhante que interage com as discordâncias em hélice (42). Além disto, soluções sólidas substitucionais de

Ni, Mo, Cr, Cu e Mn também contribuem consideravelmente para o endurecimento (39). A adição de Cu possibilita o endurecimento por precipitação de segunda fase, mecanismo desejável nas ligas fundidas (44).

Aços inoxidáveis dúplex não podem ser utilizados na faixa de 300-950°C (12), pois são fragilizados e perdem a resistência à corrosão pela formação de α' , nas temperaturas mais baixas deste intervalo (7-9,12), e pela formação de σ , nas mais elevadas (4,12). Entre as temperaturas de -100°C e 300°C os aços dúplex podem ser utilizados, com baixa tenacidade criogênica abaixo de -100°C (39), devido à transição dúctil-frágil sofrida pela fase ferrita (CCC), sendo esta fase a grande responsável pelas propriedades mecânicas das ligas dúplex (29,39). Em muitas aplicações pode ser desejável usar um aço inoxidável dúplex ao invés de um austenítico com mesma resistência à corrosão, visto que o menor teor de Ni do dúplex o torna uma alternativa menos onerosa. A redução de custo é ainda mais pronunciada quando se considera que uma menor quantidade de dúplex pode ser utilizada, devido à sua maior resistência mecânica. Mesmo possuindo maior resistência mecânica e menor ductilidade em comparação aos austeníticos, os dúplex podem ser trabalhados a frio devido à presença de austenita, sendo menos trabalháveis quanto maior for a fração de ferrita no material (39). Conformações a quente são geralmente realizadas no intervalo de 980-1260°C para se evitar a formação de intermetálicos e carbeto (22).

Aplicações típicas de aços inoxidáveis dúplex são em: indústrias petroquímicas, elétrica, de gás e de papel, trocadores de calor, equipamentos de destilação, tanques de armazenamento de produtos químicos, processos de dessalinização, pontes, reatores de água pressurizada, componentes críticos de usinas nucleares, dentre outros (33,41,45,46). São empregados frequentemente em situações envolvendo íons cloreto, substituindo aços austeníticos nestas aplicações, com a vantagem de grandes reduções em peso e em tempo de soldagem (45). Devido às transformações alotrópicas constantes na zona afetada termicamente, as soldagens devem ser controladas (22). Aços dúplex a serem soldados devem conter baixa quantidade de ferrita (4), pois pode se formar α' e σ (22) com maior facilidade nesta fase do que na austenita (4,12).

O aço inoxidável superdúplex SAF 2507 apresenta resistência à corrosão similar a dos superausteníticos com 6% Mo, enquanto possuem maior resistência mecânica do que estes (39). O SAF 2507 apresenta elevadas resistências à corrosão e erosão por fadiga, e elevadas resistências à corrosão por pites (por exemplo, em água marinha em elevadas temperaturas), por fresta e sob tensão (24,47). Seu limite de escoamento está em torno de 530 MPa, seu limite de resistência à tração no intervalo de 750-930 MPa, dureza de 260 HB, e

porcentagem de alongação em torno de 25% (47). Sua resistência mecânica é mais do que o dobro de um aço austenítico como o 316L e cerca de 10% maior do que um dúplex convencional 2205 (22Cr-5-Ni-3Mo-N) (24). O SAF 2507 possui de $80 < PRE_N < 95$, sendo estas propriedades medidas em uma solução salina de NaCl variando de 3-25% no composto (com menor PRE_N para a solução mais concentrada) (47). Aplicações do SAF 2507 são em componentes de indústrias petrolíferas e de gás, de papel, química, alimentícia, refinarias, plantas de dessalinização, poços geotérmicos, dentre outras (47). Empregado em situações onde as condições corrosivas são mais agressivas ou onde as temperaturas de operação são maiores, relativo à aplicação de dúplex convencionais (24). Conformações a quente são recomendadas em 1020-1230°C, e deve haver tratamento de solubilização e resfriamento por têmpera, após trabalho a quente ou a frio, em uma temperatura de no mínimo 1050°C (48). Possui aproximadamente 50% de ferrita e austenita na microestrutura (24).

3.3 METALURGIA E TRANSFORMAÇÕES DE FASE

3.3.1 Sensitização do aço inoxidável

Os carbeto do tipo $Cr_{23}C_6$ são comuns em todos os tipos de aços inoxidáveis e têm estrutura CFC, ocorrentes na faixa de 600-950°C (4). Em aços solubilizados e envelhecidos esses carbeto se precipitam nos contornos de grão, contornos incoerentes e coerentes de macla e em discordâncias, nesta ordem de preferência. Carbeto $Cr_{23}C_6$ causam o fenômeno de “sensitização do aço inoxidável” (49), tornando-o susceptível à corrosão intergranular em decorrência da remoção de Cr da solução da matriz circunvizinha a tais precipitados (12). Pelo fato de os carbeto se alojarem em regiões intergranulares, a sensitização também reduz a tenacidade da liga (49,50). Modos de retardar a precipitação de $Cr_{23}C_6$ se baseiam na alteração da composição da liga por meio de redução do teor de C (12), adição de N (4) ou adição de elementos com maior afinidade ao C do que o Cr (ex.: Nb, V, Ti, Zr, Ta e Hf) (4,12). O último método é o mais empregado, formando ao invés de $M_{23}C_6$ carbeto do tipo MC, os quais amenizam a sensitização, sendo sua precipitação fina mais desejável em termos de propriedades mecânicas (4). A cinética de formação de $Cr_{23}C_6$ é relativamente rápida por causa das elevadas temperaturas de formação da fase. Em certos inoxidáveis o tempo para início da sensitização chega a ser tão curto quanto 100 s, próximo a 750°C, no nariz da curva TTT. Inclusive os resfriamentos espontâneos ao ar após soldagens podem ser suficientes para produzir esses carbeto (30). A alta cinética de formação se deve à alta mobilidade difusional de C, átomo intersticial, nas matrizes de Fe (51). Comparando-se a ferrita e a austenita

inoxidáveis, como a solubilidade de C é em geral cerca de duas ordens de grandeza menor na ferrita, e as porcentagens de C tendem a ser menores e as de Cr maiores nos ferríticos, a corrosão intergranular é menos frequente nos aços ferríticos do que nos austeníticos, pois tais fatos reduzem a incidência da sensitização (12).

3.3.2 Decomposição espinodal: teoria

As condições para ocorrência da decomposição espinodal em determinada liga são termodinâmicas e cinéticas, respectivamente: deve haver um *gap* de miscibilidade no diagrama de fases do sistema onde pelo menos duas fases coexistem em equilíbrio, e os átomos do sistema devem possuir mobilidade suficiente na temperatura da transformação de fases (52). O “*gap* de miscibilidade” é uma região no diagrama binário de fases, delimitada pela “curva de coexistência”, em que há uma imiscibilidade de duas soluções sólidas ou líquidas de composições diferentes (fases diferentes) após o resfriamento de uma solução monofásica (53). Dependendo do grau de superresfriamento da solução no interior do *gap*, o processo de imiscibilidade desta em duas novas soluções pode ocorrer via mecanismo de nucleação homogênea ou de decomposição espinodal (52), o primeiro referente a um ponto composição-temperatura no interior de uma região “binodal” e o segundo a uma “espinodal” (33,54). Dentro da porção espinodal não há barreiras energéticas para a reação de imiscibilidade, sendo o processo de decomposição determinado pela facilidade de difusão atômica (4,33,54), responsável pela evolução de ondas composicionais periódicas segundo difusão do tipo *uphill diffusion* (53). A reação espinodal em sistemas binários é uma separação espontânea que se dá pela instabilidade de uma solução monofásica altamente superresfriada, acarretando no agrupamento difusional de átomos (formação de *clusters* via *uphill diffusion*) em pontos que posteriormente atingirão a concentração de soluto adequada para a separação da solução instável em duas fases imiscíveis (14,52,55). Na decomposição espinodal a separação de fases ocorre uniformemente no material, e não em núcleos discretos; não há etapas de nucleação e de crescimento de uma segunda fase nesse mecanismo (14,55). A separação espinodal resulta numa microestrutura cujas partículas das duas fases são de escalas excepcionalmente finas (geralmente 25-100 Å), coerentes, de mesmas estruturas cristalinas, porém composições distintas (uma enriquecida e outra empobrecida em soluto), e que normalmente se arranjam numa estrutura interconectada denominada “percolada” (14,52,53,55,56). Pode haver decomposição espinodal em sistemas não cristalinos, como no caso de soluções vítreas (56). As diferenças termodinâmicas e cinéticas entre as

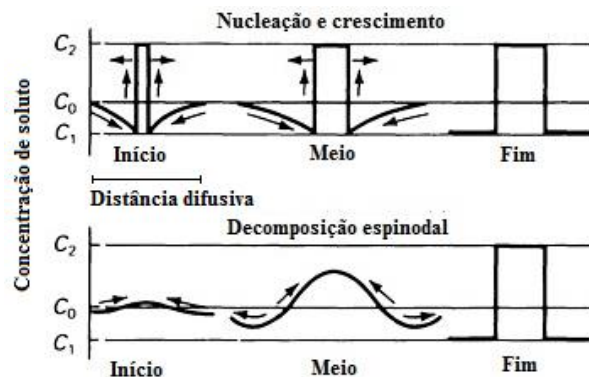
transformações de fase pelos dois mecanismos, de decomposição espinodal e de nucleação e crescimento, foram primeiro descritas por Gibbs (57), posteriormente aprimoradas por Cahn (58,59-62) e Hilliard (59,61). A discussão a seguir se foca em sistemas binários.

Uma fase submetida a baixo grau de superresfriamento (pouco supersaturada de soluto) apresentará transformação por nucleação e crescimento. Nestas condições a solução sólida inicial é metaestável, demandando grande flutuação composicional localizada (barreira energética) para a formação de embriões da segunda fase (52,57,59). A etapa inicial de formação de embriões com um raio crítico mínimo estável termodinamicamente é chamada de “tempo de incubação” (63). Depois que os embriões atingem determinado raio crítico formam-se os núcleos da nova fase. Os núcleos crescem em extensão gradativa e espontaneamente via difusão atômica, ajustando a composição do volume não nucleado remanescente da matriz, de modo ao sistema todo reduzir a energia livre e atingir equilíbrio termodinâmico no final do processo (52,57,59). A força motriz que gera o crescimento dos núcleos é a redução da área total de interface das fases, uma região termodinamicamente desfavorável (14,34,55). Esta nucleação e crescimento que acontece no interior do *gap* de miscibilidade é homogênea, pois não se dá a partir de substratos pré-existentes como impurezas ou demais superfícies, no entanto se inicia em pontos da própria mistura monofásica devido à metaestabilidade da mesma (64).

Por outro lado, uma solução sólida inicial que se encontra em elevado grau de superresfriamento é instável (altamente supersaturada de soluto) e passará por decomposição espinodal (52,57,59). Neste mecanismo, a separação em duas fases se dá pelo aumento contínuo de flutuações composicionais, inicialmente infinitesimais, via difusão atômica cuja espontaneidade é sustentada pela instabilidade de se manter uma única solução naquela temperatura, naquele sistema binário superresfriado. A energia livre decresce em função da separação gradativa da solução em duas novas imiscíveis via amplificação de flutuações químicas (13), processo esse que se dá por *uphill diffusion*, aumentando o gradiente de composição até o equilíbrio termodinâmico. Este equilíbrio é um gradiente alto o suficiente e necessário para as partículas das duas fases emergirem da solução com suas respectivas composições. A taxa da transformação espinodal e, conseqüentemente, os tamanhos das partículas das fases, dependem das difusividades dos átomos envolvidos e das suas distâncias difusivas, as quais por sua vez dependem do grau de superresfriamento da solução inicial (14,52,55,57-59). Já que a nucleação e crescimento envolve a superação de uma barreira termodinâmica, é um “processo ativado”, enquanto que a decomposição espinodal é um

“processo espontâneo”, pois não envolve restrição termodinâmica (64). As flutuações locais de composição características dos dois mecanismos são descritos na Figura 3.2 (52).

Figura 3.2 – Evolução das flutuações locais de composição durante as separações de fase por nucleação e crescimento e por decomposição espinodal. Setas indicam o sentido de difusão de soluto. C_0 = composição global da liga; C_1 = composição da fase α_1 ; C_2 = composição da fase α_2 (composições dadas em teor de soluto).



Fonte: (52) COHEN, A. Heat Treatment of Copper Alloys. In: **ASM Metals Handbook – Heat Treating**. ASM International, 1991. p. 2003. v. 4.

Na Figura 3.2 pode-se interpretar C_1 como a composição da ferrita e C_2 a de α' , no caso de um aço inoxidável ferrítico inicialmente monofásico superresfriado em processo de “fragilização de 475°C”. O agrupamento atômico (formação de *clusters*) na decomposição espinodal é um processo inverso ao da homogeneização composicional da nucleação e crescimento (52). O “início” da nucleação e crescimento na Figura 3.2 representa um núcleo estável da nova fase, pois possui flutuação maior do que a mínima correspondente ao raio crítico exigido pela termodinâmica (14,52,55,60). Embora os mecanismos de decomposição espinodal e de nucleação e crescimento sejam difusivos, no primeiro não se formam embriões da nova fase (não existe tempo de incubação) que eventualmente virariam núcleos estáveis, porém há redistribuição espontânea de soluto de modo a se desenvolverem aglomerados atômicos que originarão as partículas estáveis das duas fases (nanométricas, uniformemente distribuídas). O regime *uphill diffusion* da decomposição espinodal é uma difusão direcionada, superposta a uma aleatória, que se dá contra o sentido clássico decrescente de gradiente de composição das leis de Fick (34) (isto é, contra o regime *downhill diffusion* (14) de nucleação e crescimento). A difusão *uphill*, a partir de um ponto de menor concentração ao de maior concentração de soluto – o que significa que o coeficiente de difusão da espécie química é negativo (65) –, só é possível porque o fluxo de massa ocasiona redução no gradiente de potenciais químicos (13,14,53,63,65).

Em baixos graus de superresfriamento, condição esta para ativar a separação de fases por nucleação e crescimento, a solução inicial é metaestável, o que implica que para o material atingir um estado de menor energia livre deve antes superar uma barreira energética termodinâmica. A superação da barreira é conseguida pelo estabelecimento de uma flutuação de composição local de grande amplitude desde o início do processo (Figura 3.2); um gradiente químico tão elevado quanto este estabelece interfaces embrião-matriz bem definidas. Os embriões recém-formados da segunda fase não serão redissolvidos espontaneamente na solução metaestável caso excedam um raio crítico, condição de tamanho esta em que as razões superfície/volume dos mesmos são termodinamicamente favoráveis. Embriões que observam esta condição são “núcleos estáveis”, “núcleos supercríticos” ou somente “núcleos”, e os redissolvidos são os “núcleos subcríticos” ou somente “embriões” (14,34,52,55,60). Os núcleos crescerão em extensão por *downhill diffusion*, o que acarreta na migração das interfaces núcleo-matriz em sentido a transformar o resto da microestrutura metaestável, estabilizando o sistema ao final do processo (14,34). Assim, em soluções metaestáveis interfaces bem definidas estão presentes desde o início do processo, as definições mantidas durante a transformação. As interfaces são devidas a flutuações químicas correspondentes a gradientes químicos intensos e curtos chamados “flutuações de heterofase”, as quais demandam uma energia de ativação para formação da nova fase (nucleação) (66).

Para soluções submetidas a altos graus de superresfriamento, a mesma estará instável, portanto não haverá barreira energética para separação de fases – inexistem barreiras termodinâmicas de nucleação/formação de núcleo estável –, pois a criação de interfaces acarreta numa energia livre menor do que a do estado altamente supersaturado. Na decomposição espinodal as interfaces são inicialmente difusas, indefinidas (Figura 3.2), desenvolvendo-se e tornando-se cada vez mais evidentes em função do aumento contínuo do gradiente de composição local (amplificação das ondas de flutuação química) causado por *uphill diffusion*. As interfaces difusas que apartam zonas de maior das de menor concentração de soluto são denominadas “interfaces incipientes” e permanecem fixas num local, sem migração posterior enquanto a transformação durar, em contraste ao modo de crescimento de núcleos (14,55). As flutuações que se desenvolvem durante a decomposição espinodal mantêm a coerência da solução sendo transformada e, visto que ainda são regiões de concentração de soluto e não apresentam uma interface que separe nitidamente uma fase de outra antes do fim da reação, são chamadas de “flutuações de homofase” (66). Na nucleação e crescimento a transformação se dá pelo aumento da extensão da flutuação de heterofase (núcleo estável da segunda fase), enquanto que na decomposição espinodal teoricamente não

ocorre aumento de extensão das flutuações de homofase, porém aumento em amplitude, isto é, variação gradativa em concentração de soluto sem o aumento do comprimento em que o gradiente de concentração se dá (67).

Em qualquer um desses modos de separação de fases deve haver difusão atômica, e como as temperaturas são menores na decomposição espinodal em relação à nucleação e crescimento (para uma mesma composição), a cinética da primeira é a mais lenta. Apesar de não existir barreira termodinâmica, na decomposição espinodal a restrição é imposta e governada pela cinética dos micromecanismos termicamente ativados. De acordo com a Figura 3.2 as flutuações composicionais na decomposição espinodal se dão de forma senoidal, cujas amplitudes são proporcionais ao gradiente de concentração de soluto e de modo que os comprimentos de onda são proporcionais às distâncias difusivas da espécie química. O ideal é que se possua a menor distância difusiva possível, dadas as condições cinéticas do processo (14,52,55,58). Porém, segundo o demonstrado matematicamente por Cahn e Hilliard (61), há uma energia associada à interface incipiente que separa regiões de diferentes concentrações de soluto, chamada “energia do gradiente” (termo original *gradient energy*). É análoga à tensão superficial das fases nucleadas e crescidas e se adiciona à energia livre da solução uniforme original (sem flutuações químicas) para resultar na energia livre de Helmholtz da solução sólida não uniforme (com flutuações infinitesimais) em um dado instante da transformação (61). Outro tipo adicional de energia introduzido ao sistema ao se formar uma solução sólida não uniforme é a “energia elástica”. Resulta da deformação elástica causada por “tensões de coerência” que o soluto provoca no reticulado do solvente, em consequência da distinção de tamanhos entre átomos de soluto e de solvente, isto é, pela “incompatibilidade de tamanhos atômicos” (*atomic mismatch*). A contribuição energética de coerência à energia livre da solução não uniforme existe em sistemas onde o volume molar (m^3/mol) da solução não é constante em função da composição (58).

Segundo Gibbs (57), uma solução superresfriada é passível a sofrer duas mudanças a fim de se tornar estável: gerar flutuações de composição de amplitude infinitesimal e longo alcance, ou gerar flutuações de amplitude grande e curto alcance. No último caso a solução inicial é metaestável e se estabiliza ao se dissociar em duas novas fases imiscíveis via nucleação e crescimento, depois de superada a barreira termodinâmica da nucleação da nova fase, de morfologia preferencialmente globular – caso nenhuma restrição cinética impeça a obtenção de tal geometria. Alternativamente, no primeiro caso conjecturado por Gibbs o sistema é inicialmente instável, e quando várias flutuações infinitesimais distribuídas em um grande volume da solução crescem continuamente a energia livre do sistema decresce, sendo

este o processo espontâneo de separação da solução via decomposição espinodal que estabiliza o sistema com a formação da segunda fase sem etapa de nucleação (57,58,60). Segundo Cahn (58), a Equação 3.2 fornece a energia livre de Helmholtz de uma solução não uniforme binária livre de imperfeições cristalinas e com flutuações infinitesimais senoidais (início da decomposição espinodal), por sua vez descritas pela Equação 3.3.

$$F = \int_V \left[f'(C) + \frac{\eta^2 E}{1-\nu} (C - C_0) + \kappa (\nabla C)^2 \right] dV \quad (\text{Equação 3.2})$$

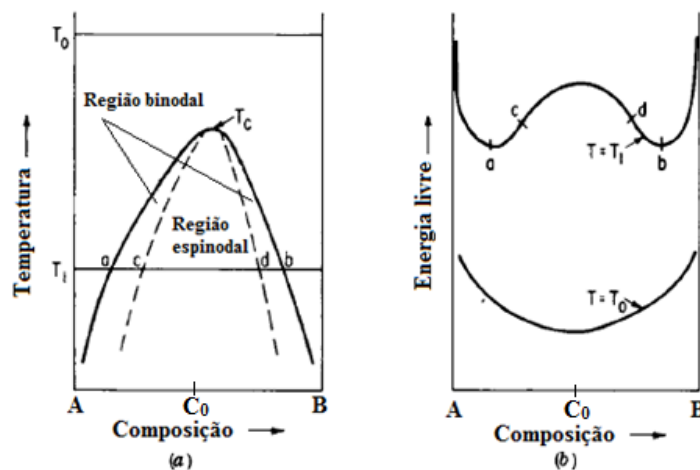
$$C - C_0 = A(t) \cos(\beta x) \quad (\text{Equação 3.3})$$

Onde: F = energia livre de Helmholtz; V = volume da solução; $f'(C)$ = energia livre de Helmholtz de uma unidade de volume da solução monofásica sem flutuações químicas (uniforme) e com composição C ; $\kappa(\nabla C)^2$ = “energia do gradiente” das interfaces incipientes que separam gradientes de composição ∇C ; κ = coeficiente de proporcionalidade da “energia do gradiente” ($\kappa > 0$); $[(\eta^2 E)/(1-\nu)](C-C_0)$ = energia elástica devido às tensões de coerência; $\eta = (da_0/dC)/a_0$ = expansão linear do parâmetro de rede a_0 da solução por unidade de variação de composição = parâmetro da incompatibilidade de tamanhos soluto-solvente; E = módulo de elasticidade da solução; ν = coeficiente de Poisson da solução; C = composição de soluto de um ponto da solução monofásica não uniforme; C_0 = composição de soluto em qualquer ponto da solução inicial monofásica e com uniformidade química; $A(t)$ = amplitude da flutuação química senoidal dada em função do tempo t ; x = posição de um ponto da solução; $\beta = 2\pi/\lambda$ = número de onda da flutuação correspondente a um comprimento de onda λ . Na Equação 3.3, C_0 é tanto a composição em qualquer ponto de uma solução monofásica uniforme inicial, quanto a média em torno da qual uma flutuação senoidal instantânea se desenvolve (58). O significado da Equação 3.2 é que a energia livre de uma solução quimicamente não uniforme é igual ao somatório da energia livre de todos os pontos da solução monofásica original e as energias livres referentes aos gradientes de composição (58,61) e às tensões de coerência desenvolvidas em decorrência da redistribuição de soluto (58). Reescrevendo a Equação 3.2 em termos da variação da energia livre de Helmholtz por volume entre uma solução inicial uniforme e a mesma não uniforme após o desenvolvimento de flutuações químicas (senoide da Equação 3.3), obtém-se a Equação 3.4 (58).

$$\frac{\Delta F}{V} = \frac{A^2}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 f'(C)}{\partial C^2} \right) + \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} + 2\kappa\beta^2 \right] \quad (\text{Equação 3.4})$$

Onde: $2\kappa\beta^2 = \text{“energia do gradiente”}$; $(\eta^2 E)/(1-v) = \text{energia elástica}$. Quando $\Delta F/V > 0$, a solução quimicamente uniforme possui menor energia livre F do que no caso em que a mesma apresenta flutuações, portanto é mais estável na primeira situação. Quando $\Delta F/V < 0$, é termodinamicamente favorável decompor de modo espinodal a solução monofásica, naquela temperatura e composição global C_0 , caracterizando a difusão (*uphill diffusion*) para formação de flutuações/*clusters* como um processo espontâneo (58). Porém, para haver a decomposição o comprimento de onda da distribuição senoidal (Equação 3.3) de composição deve ser intermediário: não tão grande, nem tão pequeno (58,60). A energia elástica observada e calculada por Cahn na Equação 3.4 (58) – assim como a “energia do gradiente” – aumenta a energia livre global da solução quando com uma distribuição de soluto de pequeno comprimento de onda, e, portanto, age no sentido de suprimir a decomposição espinodal (58,60). Baseado nisto Cahn corrigiu a linha do espinodal de Gibbs, deslocando-a a temperaturas menores e a faixas de composição mais estreitas. A linha corrigida foi cunhada mais tarde de “espinodal coerente”, sendo a linha proposta originalmente por Gibbs hoje o “espinodal químico”. O espinodal químico negligencia a influência das tensões de coerência no aumento da energia livre do sistema ao se produzir uma flutuação química, logo só é válida para soluções de volume molar invariável em função da composição, o que é verificado em soluções líquidas e vítreas (33,60,62,68). Na Figura 3.3a tem-se um *gap* de miscibilidade do diagrama de um sistema hipotético com os componentes A e B, e na Figura 3.3b suas curvas de energia livre são dadas em função da composição em duas temperaturas do sistema (60).

Figura 3.3 – (a) Diagrama binário de equilíbrio de fases para um sistema A-B mostrando o *gap* de miscibilidade com temperatura máxima $T = T_C$ (temperatura crítica de coerência). (b) Curvas de energia livre em função da composição de A e B de uma solução nas temperaturas $T = T_0$ e $T = T_1 < T_0$. C_0 = composição global da solução.



Fonte: Adaptado de (60) CAHN, J. W. The 1967 Institute of Metals lecture: Spinodal decomposition. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**. v. 242, p. 166-180, 1968.

Nota-se na Figura 3.3b que em uma temperatura $T_0 > T_C$ o sistema apresenta-se monofásico, tendo apenas uma solução uniforme estável dos componentes A e B, visto que a curva de energia livre em $T = T_0$ possui somente um valor de mínimo. Contudo, ao superresfriar esta solução estável até $T_1 < T_C$, um ponto da composição global C_0 no intervalo de “a” até “b” da Figura 3.3a estará no interior do *gap* de miscibilidade, portanto o sistema tende a se separar em duas novas soluções (fases) imiscíveis, cujas energias mínimas são dadas pelos pontos “a” e “b” da Figura 3.3b. Caso C_0 esteja entre “c” e “d”, a solução tenderá a se decompor espontaneamente de modo espinodal, pois estará instável. Essa instabilidade se dá pela concavidade negativa da curva $T = T_1$ entre “c” e “d” na Figura 3.3b, e a metaestabilidade pela concavidade positiva entre “a” e “c” e entre “d” e “b”.

Os gradientes de composição surgidos em uma solução monofásica instável durante decomposição espinodal assumem comprimentos de onda específicos. Quanto menor for o comprimento, maiores serão as “energias de gradiente” das interfaces incipientes e também a “energia elástica”, aumentando a tendência à supressão da amplificação da onda (energia livre aumenta na Equação 3.4); ou seja, a difusão se torna desfavorável pela termodinâmica e a decomposição não sucede. Em contrapartida, comprimentos de onda muito grandes são desfavoráveis por introduzirem longas distâncias difusivas, tornando o agrupamento atômico desfavorável cineticamente, o processo cada vez mais lento para ondas senoidais mais compridas. Logo, há uma distância difusiva crítica, análoga ao raio crítico de núcleos, na qual a decomposição espinodal é termodinâmica e cineticamente favorável, e só assim as flutuações químicas aumentam em amplitude (14,52,58,60). No comprimento crítico as variações positivas de energia livre introduzidas pelos termos de “energia elástica” e de “energia do gradiente” (Equação 3.4) se anulam com a derivada segunda dos colchetes. A cinética de crescimento ou decréscimo das amplitudes das flutuações, nos estágios iniciais de decomposição espinodal, segue a expressão fenomenológica de Cahn (60) na Equação 3.5.

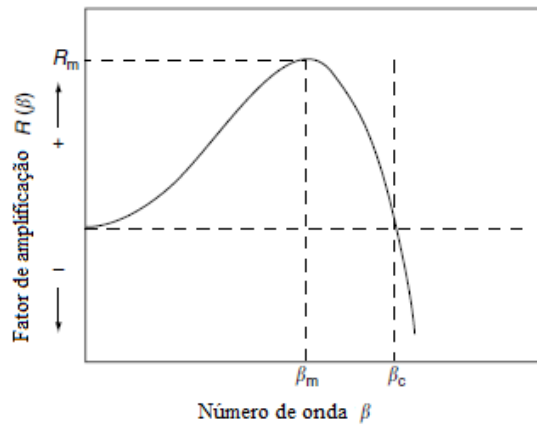
$$C - C_0 = e^{R(\beta)t} \cos(\beta\kappa) \quad (\text{Equação 3.5})$$

Onde o termo exponencial $e^{R(\beta)t} = A(t)$. Na Equação 3.5 nota-se a constante $R(\beta)$, no argumento da exponencial dependente do tempo t , denominada “fator de amplificação”, cujo valor depende do comprimento/número de onda da flutuação química inicial da solução instável e de outras grandezas, de acordo com a Equação 3.6 (58).

$$R = -M\beta^2 \left[\left(\frac{\partial^2 f'(C)}{\partial C^2} \right) + \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} + 2\kappa\beta^2 \right] \quad (\text{Equação 3.6})$$

Onde: M = mobilidade difusional de soluto (53). Vale frisar que, da Equação 3.3, o número de onda $\beta = 2\pi/\lambda$ (58). A Figura 3.4 esquematiza o valor do fator de amplificação em função do número de onda segundo a função $R(\beta)$ da Equação 3.6 (55).

Figura 3.4 – Fator de amplificação $R(\beta)$ em função do número de onda β de uma flutuação química inicial desenvolvida em uma solução monofásica instável. β_c = número de onda crítico; β_m = número de onda máximo; R_m = fator de amplificação máximo.



Fonte: (55) RISBUD, S. H. Spinodal Decomposition. In: **Materials Processing Handbook**. CRC Press, 2007. p. 4-1 – 4-8.

Como se verifica na Equação 3.5, o fator de amplificação R indicará a intensidade do crescimento ou decrescimento das amplitudes de flutuações composicionais. No comprimento de onda crítico o R é nulo, e é este o valor que separa os comprimentos das flutuações que desaparecerão via homogeneização da solução ($R < 0$) dos que se amplificarão e separarão a solução instável em duas novas imiscíveis ($R > 0$) por decomposição espinodal. Flutuações iniciais com comprimento de onda crítico (número de onda crítico β_c) não são passíveis a se amplificarem com o tempo, visto que o termo temporal da Equação 3.5 terá desaparecido. Flutuações iniciais de comprimentos menores do que o crítico ou subcríticos (R negativo, elevado β) tendem a desaparecer por causa de restrições termodinâmicas decorrentes da grande energia das interfaces incipientes na Equação 3.6 (termo $2\kappa\beta^2$), então ocorrendo homogeneização gradativa da solução em forma do amortecimento das oscilações senoidais da Equação 3.5 (58,60). Apesar de a decomposição espinodal ser um processo por definição espontâneo, flutuações com comprimentos demasiadamente pequenos serão restringidas pela termodinâmica e a transformação não terá prosseguimento (62). Soluções com flutuações de comprimentos iniciais maiores do que o crítico ou supercríticos são amplificadas por

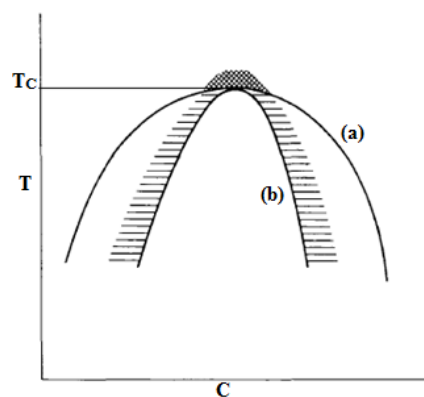
decomposição espinodal de maneira cada vez mais rápida (R positivo grande) quanto maior for o comprimento, atingindo velocidade máxima de amplificação (no número de onda β_M) (58,60), para uma onda dominante tal que $\beta_C/\beta_M = \sqrt{2}$ (58). Nestes casos a solução fica cada vez menos uniforme via *uphill diffusion* de modo a haver imiscibilidade por decomposição espinodal. Todavia, se o comprimento de onda for muito maior do que o crítico (R positivo pequeno) as flutuações não crescerão em uma taxa satisfatória por restrição cinética (grandes distâncias difusivas). De um modo geral, nos estágios iniciais de decomposição espinodal previstos pela teoria de Cahn-Hilliard, todos os comprimentos de onda podem se amplificar de maneira independente sem interferir nas cinéticas das outras flutuações. Haverá, no entanto, uma amplificação seletiva daquelas perturbações químicas cujos comprimentos de onda possuem os $R(\beta)$ mais próximos ao $R(\beta_C)$, as quais serão os tamanhos dominantes que crescerão mais rápido nessas etapas iniciais da decomposição espinodal (58).

Como existem vários comprimentos de onda com R positivo na Figura 3.4, a microestrutura do material transformado apresentará uma distribuição de tamanhos de partículas espinodais. Contudo, há tendência à regularidade de tamanhos, pois há dominação estatística e amplificação seletiva das flutuações com aqueles números de onda mais próximos ao máximo β_M , denominado “número de onda espinodal”. O comprimento de onda observado na solução depende da sua temperatura e composição no interior do domo espinodal do seu respectivo diagrama de fases (60). De um modo geral, o comprimento aumenta quando se aproxima da composição limite de metaestabilidade – que é a própria linha do espinodal químico ou coerente –, vindo de um ponto do interior do domo espinodal (58,60). Neste caso a cinética de decomposição espinodal torna-se demasiadamente lenta, consequentemente há competição com a separação via nucleação e crescimento, pois a transformação do sistema por um caminho que necessite a superação de uma barreira termodinâmica para nucleação pode ser mais rápida (preferível cineticamente) do que a difusão em longas distâncias da decomposição espinodal (58,60,62). Ao se aumentar a temperatura da solução tem-se aumento do comprimento das flutuações senoidais (diminuição do β e do R) (60,62), em consequência da diminuição da força motriz $\partial^2 f^*/\partial C^2$ (valor negativo, porém diminui em módulo) da Equação 3.4. Quando a temperatura é muito elevada, nas proximidades da temperatura crítica de coerência T_C da Figura 3.3a, a decomposição espinodal não ocorre (58,62), pois é inibida pela “energia elástica”, a qual se mostra muito maior em módulo que os outros dois termos contribuintes à energia livre da Equação 3.4 ($\partial^2 f^*/\partial C^2$ e $2\kappa\beta^2$). Ou seja, apesar de as flutuações serem extensas o suficiente nestas condições, não se verifica decomposição espinodal; e a solução metaestável também não se separa via nucleação e

crescimento, visto que a barreira termodinâmica para criação de um núcleo estável é demasiadamente grande. Nessa situação as flutuações químicas extensas passam a fazer parte da estrutura de equilíbrio da solução do campo monofásico (62). No outro extremo, um resfriamento excessivo torna a decomposição lenta pela redução da mobilidade M (Equação 3.6) das espécies químicas envolvidas (60).

Um *gap* de miscibilidade genérico é ilustrado na Figura 3.5, exibindo regiões hachuradas próximas das quais a decomposição espinodal não é favorável, mesmo se dentro do domo espinodal. Nessa imagem, a decomposição espinodal é desfavorável cinética e termodinamicamente, respectivamente, nas proximidades das regiões hachuradas laterais (com linhas horizontais) e nas proximidades da região hachurada superior (com cruces). Acima do ponto crítico do *gap*, na região hachurada com cruces do campo monofásico, ocorre o fenômeno de “opalescência crítica”, onde soluções líquidas e vítreas transparentes ou translúcidas tornam-se opacas à luz visível pelo fato de no estado de equilíbrio haverem flutuações químicas infinitesimais e longas. O fenômeno é mais comum em soluções líquidas e vítreas, onde as tensões elásticas do rearranjo de soluto são desprezíveis, no entanto opalescência crítica a raios-X é prevista de ocorrer em sólidos cristalinos (62).

Figura 3.5 – *Gap* de miscibilidade de um sistema binário genérico. (a) Linha do *gap* e (b) linha espinodal. Região hachurada superior (cruzes), perto da temperatura crítica de coerência T_C do *gap*, é a área do campo monofásico em que ocorre a “opalescência crítica”. Regiões hachuradas laterais (linhas horizontais), ao redor do domo espinodal, são a área do binodal onde flutuações extensas levam a nucleações coerentes da nova fase.



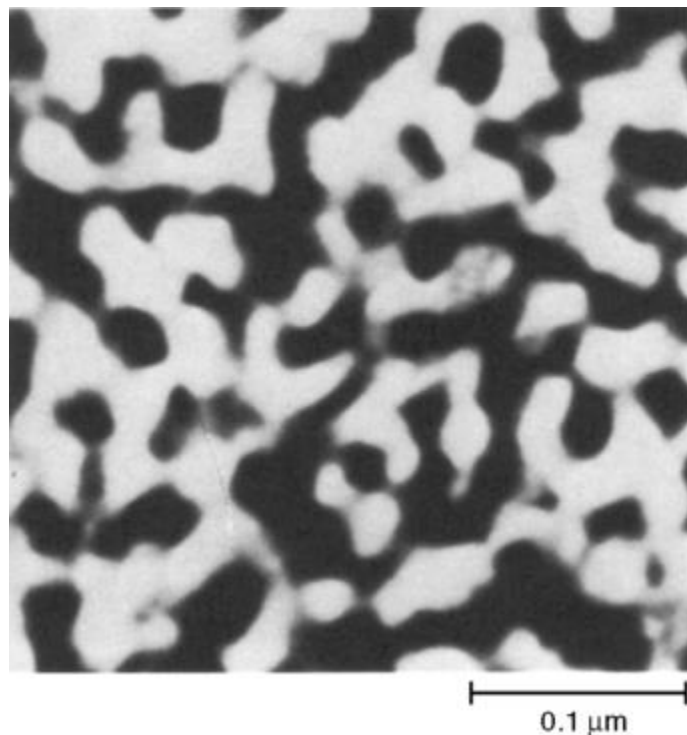
Fonte: Adaptado de (62) CAHN, J. W. Coherent fluctuations and nucleation in isotropic solids. *Acta Metallurgica*. v. 10, p. 907-913, 1962

Partindo agora de um ponto de composição dentro do binodal e se aproximando ao limite de metaestabilidade delimitado pela linha espinodal coerente, o núcleo da nova fase demanda cada vez menos trabalho para ser formado, chegando a zero no interior do domo espinodal (58,62), e é por isso que a decomposição espinodal ocorre sem barreiras

termodinâmicas que ajam contra o surgimento da nova fase. Mas o raio crítico do núcleo diverge ao infinito, representando uma grande falha do modelo de Cahn-Hilliard (64,69). Segundo as pesquisas de Binder (70-72) que sucederam as de Cahn-Hilliard, nas proximidades do limite de metaestabilidade na região binodal pode haver tanto a transição gradual de nucleação e crescimento à decomposição espinodal, ou até ativação de um terceiro mecanismo, de “nucleação espinodal”, dependendo da temperatura da mistura metaestável.

Ao final da nucleação e crescimento no estado sólido normalmente há precipitados esféricos distribuídos aleatoriamente pela matriz da outra fase. Já a microestrutura espinodal é uniforme e isotrópica e caracterizada por partículas interconectadas em arranjo de esqueleto, denominada “estrutura percolada” (14,55). Uma estrutura destas está na Figura 3.6 para uma liga ferrosa com 28,5% Cr e 10,6% Co envelhecida em 600°C, 4 h (14). Segundo Cahn e Charles (73), apenas a morfologia da microestrutura final após uma transformação de fases não é suficiente para afirmar se o que ocorreu foi ou não decomposição espinodal. Os autores sintetizaram os aspectos principais, tanto durante quanto após a transformação de fase, mostrados na Tabela 3.3, que diferenciam os dois mecanismos abordados (74).

Figura 3.6 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Fe-28,5Cr-10,6Co (%p) envelhecida em 600°C, 4 h. O material apresenta uma típica microestrutura percolada espinodal.



Fonte: (14) PARA, S. Spinodal Transformation Structures. In: **ASM Metals Handbook – Metallography and Microstructures**. ASM International, 2004. p. 354. v. 9.

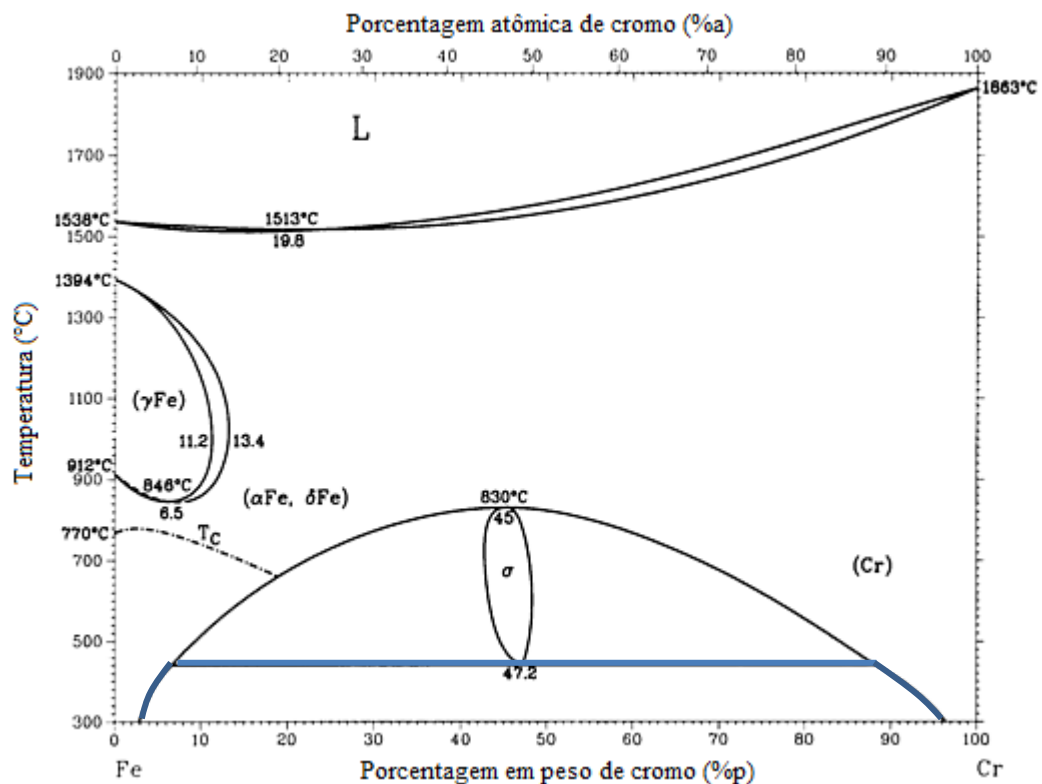
Tabela 3.3 – Principais aspectos dos mecanismos de nucleação e crescimento e de decomposição espinodal.

	Nucleação e crescimento	Decomposição espinodal
Evolução da composição	Composição de equilíbrio da segunda fase inalterada durante a transformação	Mudança contínua na composição local até valor de equilíbrio, ponto em que a segunda fase se forma
Interface	Interface sempre bem definida, desde a formação do núcleo estável	Interface inicialmente difusa, definindo-se gradualmente
Distribuição das fases	Tendência de distribuição aleatória de partículas de segunda fase na matriz	Partículas das duas fases com tamanhos e distribuição uniformes
Morfologia das fases	Fase em maior quantidade é a matriz e partículas de segunda fase tendem a ser esféricas; pouca conectividade de partículas	Partículas das fases tendem a ser não esféricas; estrutura percolada com alta conectividade de partículas

Fonte: Adaptado de (74) CAHN, J. W.; CHARLES, R. J. Initial stages of phase separation in glasses. **Physical and Chemistry of Glasses**.

3.3.3 Decomposição espinodal: sistema Fe-Cr

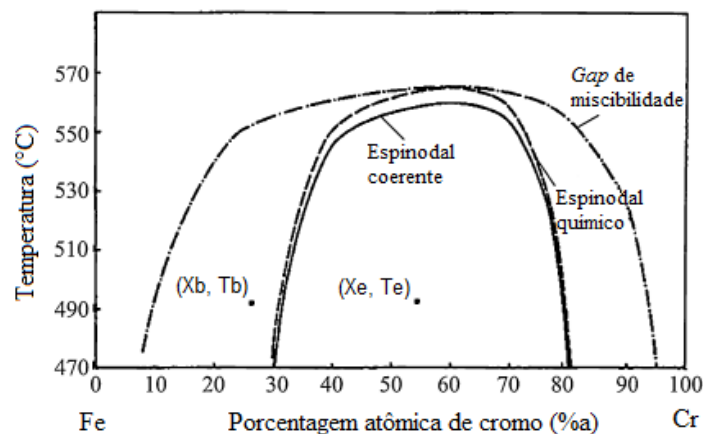
A Figura 3.7 mostra o diagrama de fases do sistema binário Fe-Cr, onde o *gap* de miscibilidade está compreendido pelo intervalo de aproximadamente 5-95% Fe e com temperatura máxima próxima a 475°C, quando em equilíbrio termodinâmico (32).

Figura 3.7 – *Gap* de miscibilidade (delimitado por linhas azuis) do diagrama de fases Fe-Cr.

Fonte: Adaptado de (32) OKAMOTO, H. Cr-Fe (Chromium – Iron). In: **ASM Metals Handbook – Alloy Phase Diagrams**. ASM International, 1992. p. 682. v. 3.

O *gap* de miscibilidade do diagrama Fe-Cr foi proposto por Williams e Paxton (75) em 1957 para justificar a presença da fase α' , não prevista pelos primeiros diagramas. Inicialmente o *gap* de Williams e Paxton atingia 516°C (5,33), mas, em 1958, Williams (76) o modificou por meio de um estudo com difração de nêutrons, abrangendo agora temperaturas superiores a 516°C, conforme a Figura 3.8. A decomposição espinodal no sistema Fe-Cr se dá a partir da solução sólida precursora monofásica (Fe, Cr) de estrutura CCC, a qual quando superresfriada ao interior do *gap* se dissocia em ferrita e α' , coerentes entre si (4,32). A transformação da solução de ferrita rica em Cr em duas soluções sólidas imiscíveis de ferrita pobre em Cr e α' rica em Cr é uma reação monotetoide (60).

Figura 3.8 – *Gap* de miscibilidade do sistema Fe-Cr proposto por Williams e Paxton em 1957, modificado por Williams em 1958 (inclusão do “espinodal químico”), com a linha do “espinodal coerente” calculada por Chandra e Schwartz em 1971. Figura adaptada para dois pontos: espinodal (Xe, Te) e binodal (Xb, Tb).



Fonte: Adaptado de (77) CHANDRA, D.; SCHWARTZ. Mössbauer effect study of the 475°C decomposition of Fe-Cr. **Metallurgical Transactions**. v. 2, p. 511-519, 1971.

A curva espinodal é interior e central ao *gap* e, assim como este, também tem forma de sino; e a região binodal é delimitada pela curva externa do *gap* (chamada “curva de coexistência”) e pela curva espinodal (53,58). No interior do binodal a solução precursora é metaestável, enquanto na espinodal a mesma é instável (58). Adotando a Figura 3.8 como exemplo, a região espinodal é compreendida pela concavidade da curva “espinodal coerente”, e a binodal é toda a área entre a parte convexa da “espinodal coerente” e a côncava da “curva de coexistência”. Nesta figura, além do *gap* de miscibilidade modificado por Williams, têm-se as linhas limites de decomposição espinodal calculadas por Chandra e Schwartz (77) em 1971: a linha tracejada do “espinodal químico” e a cheia do “espinodal coerente”. A cheia é proveniente do cálculo corrigido da tracejada após consideração das energias de deformação

elástica na rede cristalina devido à disparidade de 0,6% de tamanhos atômicos entre Fe e Cr (33). Quando a separação de fases não gera tensões internas, tem-se um espinodal químico, comportamento comum em líquidos e vidros. Mas na maioria dos casos de soluções sólidas a distribuição de soluto na decomposição espinodal gera tensões estruturais elásticas em resposta à mudança contínua de parâmetros de rede durante a formação da nova fase (volume molar variável). Essas tensões de coerência, como elucidado por Cahn (58,60,68), agem no sentido de suprimir a decomposição, e por este motivo a linha do espinodal coerente é deslocada a temperaturas abaixo das do químico (68). Segundo Williams, o diagrama Fe-Cr com o *gap* modificado (Figura 3.8) é mais simétrico do que o previamente proposto e possui linha superior limitante mais reta (76). Segundo Gibbs (57), a linha espinodal representa o limite de metaestabilidade de uma solução. Com o advento do trabalho de Cahn (58,60) a linha do espinodal coerente é a que passou a ser o limite de metaestabilidade, ao invés do espinodal não corrigido de Gibbs.

Uma solução sólida monofásica inicialmente estável em algum ponto do diagrama de fases exterior ao *gap* de miscibilidade torna-se instável ou metaestável ao atingir temperaturas mais baixas e interiores ao *gap*, a partir daí havendo separação de fases, resultando na coexistência de pelo menos duas fases distintas em mistura binária heterogênea (52,53,55). A metaestabilidade ou instabilidade da solução monofásica precursora no *gap* dependerá se seu ponto composição-temperatura se localiza na região binodal ou na espinodal (58). A manutenção do sistema binário num ponto binodal hipotético (X_b , T_b) da Figura 3.8 ativa o modo de separação por nucleação e crescimento, e a manutenção no ponto espinodal hipotético (X_e , T_e) ativa a separação espinodal (33,49,55,60). Contudo, para o material atingir a região espinodal após um tratamento de solubilização em elevadas temperaturas, uma transição pela região binodal é inevitável. Assim sendo, há tendência à ativação de nucleação e crescimento durante o resfriamento, e uma vez iniciando-se nucleação e crescimento não há decomposição espinodal posterior. Para que ocorra transformação espinodal o material normalmente deve sofrer têmpera, acarretando num alto superresfriamento com transição praticamente direta do estado estável ao instável (52,55). No fenômeno de “fragilização de 475°C” as condições para formar α' espinodal são: segundo Grobner (11) o $X_e = 17\% \text{ Cr}$ é a composição mínima observada empiricamente, e segundo Miller e coautores (78) o observado foi um intervalo aproximado de temperaturas tal que $400^\circ\text{C} < T_e < 500^\circ\text{C}$.

Em ligas com *gap* de miscibilidade tratamentos térmicos de solubilização e homogeneização em elevadas temperaturas, acima da limitante do *gap*, seguidos por têmpera (52), geram uma microestrutura dúctil e de baixa dureza. Em seguida, realizando-se

envelhecimento em menores temperaturas, com o tempo gera-se uma microestrutura mais dura devido à decomposição espinodal ou à nucleação e crescimento. Isto é o que ocorre na “fragilização de 475°C” dos aços ferríticos, onde há endurecimento e fragilização da liga após solubilização e envelhecimento. Nesses materiais não são observadas mudanças cristalográficas significativas após a separação da solução sólida monofásica inicial, visto que ambas as fases formadas ferrita e α' possuem estrutura CCC com parâmetros de rede próximos e as partículas de α' são nanométricas (79).

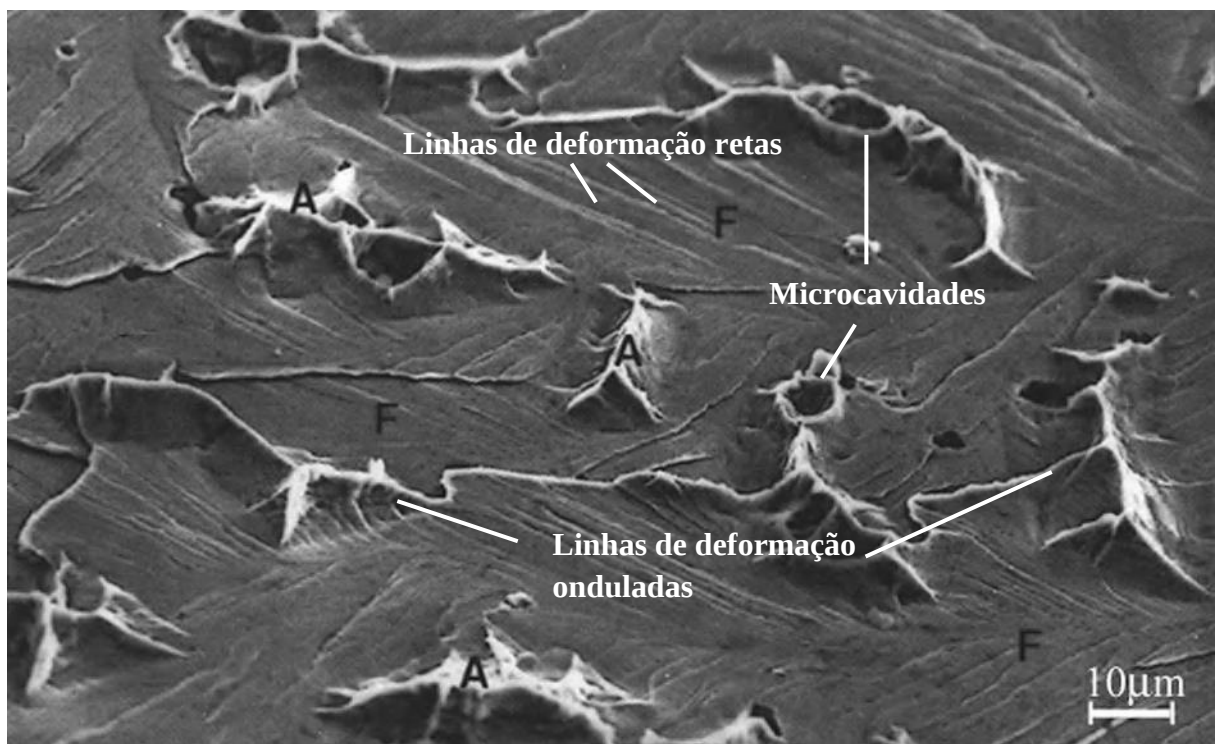
3.3.4 Alfa-linha e a “fragilização de 475°C”

A fase α' é a principal responsável pela fragilização do aço, protagonizando um fenômeno denominado “fragilização de 475°C” quando se submete a liga a envelhecimentos prolongados na faixa de 300-550°C (2,4,25). O fenômeno ocorre em ferritas inoxidáveis α ou δ (2-6) de aços ferríticos e dúplex, e até em aços inoxidáveis martensíticos (7-9), e suas consequências podem ser sentidas na aplicação estrutural do material em baixas temperaturas, como a ambiente (4,5,25). O envelhecimento que leva à fragilização pode acontecer durante o processamento do aço, o que dificulta a produção de peças (5), ou durante sua aplicação, o que limita sua temperatura de uso até aproximadamente 300°C (28). Embora a “fragilização de 475°C” seja conhecida há mais de 60 anos, não se têm amplo conhecimento acerca da sua formação e dos efeitos na deformação e nos modos de fratura atuantes. Isto posto, é importante compreender o fenômeno para otimizar o processamento e aplicações do material metálico sem o comprometimento de sua integridade (2).

A “fragilização de 475°C” é caracterizada por aumento da dureza, do limite de escoamento e da resistência à tração, porém redução da ductilidade e das resistências à fadiga e à corrosão, e drástica queda da tenacidade do aço (2,12,25,26,33). Embora a dureza aumente, a redução na tenacidade ao impacto é o efeito mais acentuado, que provoca mudança na temperatura de transição dúctil-frágil a valores substancialmente mais altos (2,10). A transição modifica o mecanismo de deformação plástica e, consequentemente, o aspecto da superfície da fratura do aço. A ferrita, na ausência de partículas α' , fratura de modo dúctil, caracterizada por formação de microcavidades (*dimples*) e linhas de deformação onduladas, por conta da facilidade de as discordâncias em hélice realizarem deslizamento cruzado (*cross slip*), pois fases CCC possuem energia de falha de empilhamento relativamente elevadas e grande quantidade de sistemas de deslizamento (5,12,41,51). Acredita-se que as partículas α' na matriz ferrítica travam severamente o deslizamento de discordâncias pela

interação com os campos de tensões elásticas das partículas (80), restringindo os movimentos conservativos a poucos planos cristalográficos. O resultado é a modificação do aspecto da fratura de dúctil para predominantemente frágil (clivagem) (11,81) com infrequente deslizamento cruzado de discordâncias em hélice (80). Este tipo de fratura apresenta linhas de deformação plástica retas (2,10,12,41) típicas de ligas CFC e de ligas com baixas energias de falha de empilhamento (12,41). É usando esse fato que alguns autores sustentam o argumento de que as partículas de α' comprometem o deslizamento de discordâncias (2,12), ativando o mecanismo alternativo de maclação mecânica (2,82) que é responsável pelas linhas retas na superfície de fratura e que, em geral, possui menor capacidade de acomodação plástica do que o deslizamento de discordâncias (83,84). A ferrita então se torna inábil a se deformar de maneira satisfatória no regime plástico, fraturando por clivagem (2,10,12). Uma superfície de fratura de um aço inoxidável dúplex fragilizado por α' está na Figura 3.9, mostrando linhas de deformação plástica retas nos grãos de ferrita (F) devido à maclação mecânica, e linhas de deformação onduladas e microcavidades nos grãos de austenita (A), fase não fragilizada (85). Nesta imagem é observável a disparidade de comportamentos mecânicos entre os alótropos do ferro após envelhecimento duradouro em torno de 475°C.

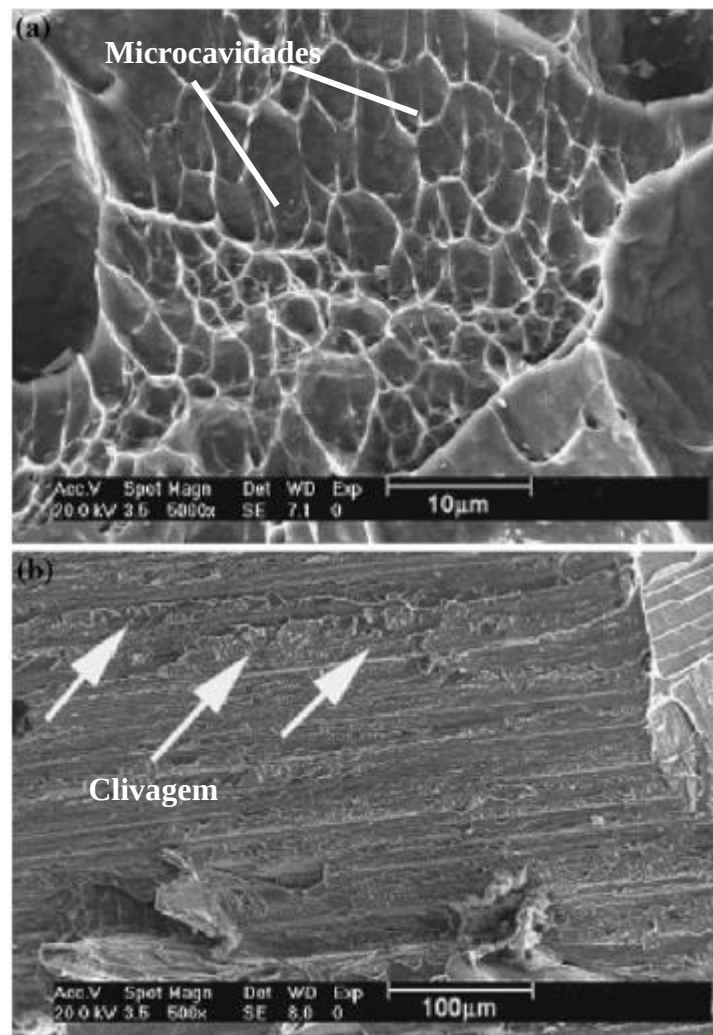
Figura 3.9 – Superfície de fratura de aço inoxidável dúplex fragilizado por α' nos grãos ferríticos. Há linhas de deformação retas de maclação mecânica na ferrita (F) e onduladas com microcavidades na austenita (A).



Fonte: (85) REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Three types of embrittlement in ferritic-austenitic duplex stainless steels. **Metalurgia International (Brazil)**. v. 3, n. 8, p. 46-50, 1990.

Uma amostra de uma liga de Ni-Fe-Cr Incoloy® MA 956 recozida em 1200°C/1 h e envelhecida em 475°C/10 h foi fraturada por ensaio de impacto por Terada e coautores (2). Fractografias em MEV da mesma são mostradas na Figura 3.10. A transição de fratura dúctil à frágil pode ser notada onde em (a), no estado recozido, existem diversas microcavidades típicas de material dúctil, enquanto em (b), após tratamento térmico, parte da liga apresentou linhas retas de clivagem típicas de uma liga fragilizada em 475°C cujos sistemas de deslizamento estão comprometidos (2,10,12).

Figura 3.10 – Micrografias eletrônicas de varredura de uma liga Ni-Cr-Fe MA 956 recozida e envelhecida em 475°C, 1 h. (a) Superfície de fratura predominantemente dúctil com microcavidades da amostra recozida; (b) superfície de fratura predominantemente frágil com linhas de deformação de clivagem da amostra envelhecida.



Fonte: (2) TERADA, M; HUPALO, M. F., COSTA, I; PADILHA, A. F. Effect of alpha prime due to 475°C aging on fracture behavior and corrosion resistance of DIN 1.4575 and MA 956 high performance ferritic stainless steels. **Materials Science and Technology**. v. 43, p. 425-433, 2008.

A redução na resistência à corrosão do aço inoxidável (principalmente à corrosão por pites) pela “fragilização de 475°C” está localizada nas regiões adjacentes às partículas de α' , que ficam pobres em Cr (2,6). Cr e Mo, dois elementos que contribuem positivamente para a resistência à corrosão, também podem influir negativamente nas propriedades mecânicas do aço pela formação de fases intermetálicas e não metálicas indesejadas. Tratamentos térmicos demandados na fabricação de componentes que utilizem inoxidáveis ferríticos devem ser adequadamente pensados de modo a evitar a formação de tais fases (25). Não obstante, ligas severamente fragilizadas por α' podem ter as microestruturas facilmente restauradas ao estado original após tratamento térmico em 675°C ou acima, com duração de poucos minutos (79).

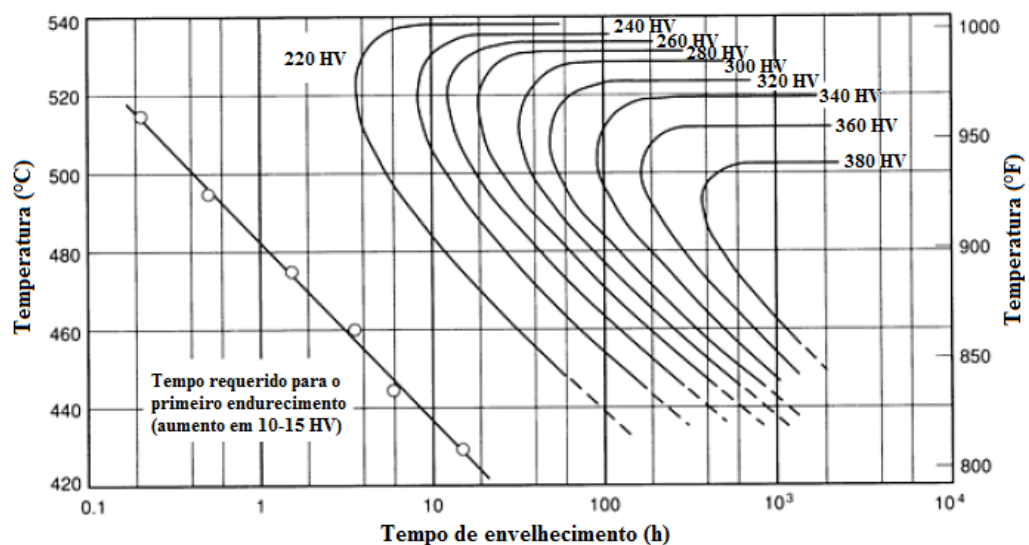
Segundo Grobner (11), a fase α' tende a se formar por decomposição espinodal nas ligas com mais que 17% Cr submetidas a envelhecimento em temperaturas mais baixas, enquanto a maior tendência ao mecanismo de nucleação e crescimento ocorre nas ligas com menos que 17% Cr e em temperaturas mais elevadas (11). Pode ocorrer também ativação simultânea dos dois mecanismos para teores acima de 17% Cr (2-6,86). Miller e coautores (78) sugeriram que as disposições das fases ferrita e α' formadas por decomposição espinodal são dependentes da temperatura da separação da solução sólida precursora de Fe e Cr. Após envelhecimentos entre 400°C e 500°C é gerada uma estrutura interconectada complexa de partículas das duas fases, cada uma com poucos nanômetros (4), um arranjo percolado ordenado de partículas coerentes (53), configuração espinodal típica (55). Transformações entre 500°C e 550°C resultam numa matriz ferrítica com partículas nanometricamente dispersas de α' (4) de morfologia esférica, disposição característica de separação de fases via nucleação e crescimento (55). A α' espinodal tem efeito fragilizante mais acentuado do que aquela precipitada por nucleação e crescimento, posto que a primeira forma partículas mais finas (83). Segundo Grobner (11), α' pode também se formar preferencialmente ao longo de discordâncias nas etapas iniciais da fragilização, com a formação de partículas em demais regiões, inclusive nos contornos de grão, para tempos mais prolongados do processo.

Nichol (5) comprovou que a cinética da “fragilização de 475°C” depende diretamente do teor de Cr da liga, sendo mais rápida para maiores teores do elemento. Grobner (11) e Courtnall e Pickering (87) concluíram que a cinética também é acelerada pela presença de solutos intersticiais. De acordo com Grobner (11), este aumento na taxa de fragilização promovida por intersticiais provavelmente não é devido à formação de α' , porém a outros processos fragilizantes concomitantes. A tendência à formação de α' é maior quanto maior a quantidade de Si na liga (3). Há estudos que sugerem que os elementos estabilizadores Ti, Mo e Nb aceleram a cinética de α' pelo deslocamento da curva TTT a

tempos menores (5,11,87), outros indicam que V aparenta aumentar o grau de fragilização (79). O elemento de liga Cu em aços dúplex aumenta a cinética de formação de α' (39). Estes últimos quatro elementos de liga têm efeito mais significativo para maiores teores de Cr (79), sendo a influência do Mo considerável só de 18% Cr pra cima (5). Grobner (11) também concluiu que nem Mo, nem intersticiais, aparentam aumentar o grau de fragilização da liga, mesmo que afetem a cinética do processo. Estudos mostram que o aumento do teor de Ni promove aceleração na formação de α' (88,89). O aumento do teor de C reduz a tendência de fragilização por α' pela alternativa de precipitação de carbeto de Cr (90), embora tal medida possa sensibilizar o aço (49). Contudo, se houver Ti e/ou Nb na formulação carbeto mais estáveis serão formados, novamente aumentando a tendência de surgimento de α' (90).

A formação de α' costuma ser demasiadamente lenta (79), e segundo Williams e Paxton (75) e Plumtree e Gullberg (91), não há indícios de superenvelhecimento, a dureza crescendo continuamente em função do tempo de tratamento térmico. Maiores tempos de envelhecimento em uma determinada temperatura agravam mais a tenacidade e ductilidade do metal (2,35). Williams e Paxton (75) levantaram curvas TTT de amostras laminadas em 900°C de aço ferrítico 30% Cr submetidas a envelhecimentos de 430 a 540°C, com durezas iniciais entre 195-205 HV. Os resultados estão na Figura 3.11 (75).

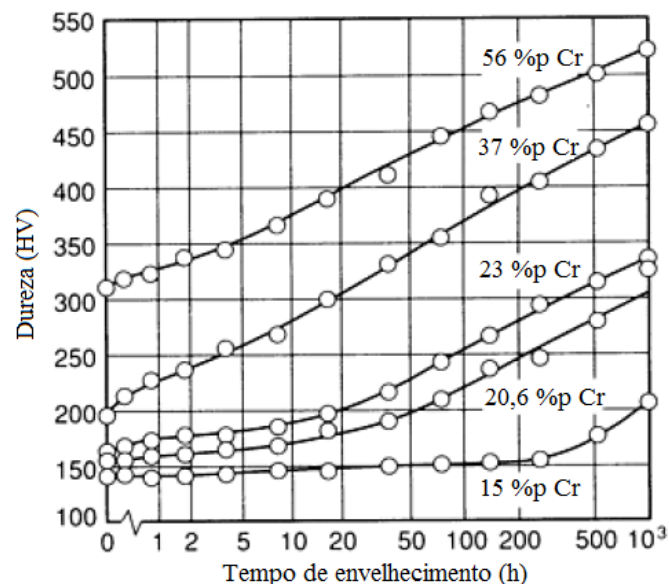
Figura 3.11 – Curvas TTT (direita) do envelhecimento entre 430-540°C de amostras de um aço ferrítico 30% Cr, antes laminado em 900°C. Reta à esquerda representa o tempo necessário para haver um acréscimo inicial de 10-15 HV nas amostras envelhecidas, variando-se a temperatura de tratamento térmico.



Fonte: (75) WILLIAMS, R. O.; PAXTON, H. W. The nature of ageing of binary iron-chromium alloys around 500°C. **Journal of the Iron and Steel Institute**. v. 185, p. 358-374, 1957.

Na Figura 3.11, pela reta à esquerda, o tempo necessário para o início da fragilização, tido como aquele que provoca endurecimento em 10 a 15 HV, aumenta na medida em que se decrece a temperatura de envelhecimento, em acordo com o esperado de um processo termicamente ativado (75). Williams e Paxton (75) também confeccionaram curvas de dureza para envelhecimentos em 475°C de diversos inoxidáveis ferríticos. Os dados estão na Figura 3.12 e mostram que o aumento do teor de Cr provoca aumento da dureza após envelhecimento. A cinética de formação de α' pode ser demasiadamente lenta, como nas ferritas contendo 12% Cr em que a reação leva até 10^5 h para ocasionar alguma fragilização (90); ou pode ser extremamente rápida, como em aços nos quais o tempo para formação significativa das primeiras partículas de α' (patamar inferior da sigmoide cinética) é mais curto que 1 h para 23% Cr, como nota-se na Figura 3.12; ou ainda mais rápido para a curva de 37% Cr, que começa a endurecer em minutos (75). Pesquisas de Trautwein e Gysel (92) sobre aços inoxidáveis dúplex sugerem que a cinética de “fragilização de 475°C” é independente da quantidade de ferrita delta (Fe- δ). Entretanto, verificou-se maior queda na tenacidade ao impacto pós-fragilização para maiores quantidades de Fe- δ .

Figura 3.12 – Curvas de dureza de aços inoxidáveis ferríticos envelhecidos em 475°C até 1000 h.



Fonte: (75) WILLIAMS, R. O.; PAXTON, H. W. The nature of ageing of binary iron-chromium alloys around 500°C. **Journal of the Iron and Steel Institute**. v. 185, p. 358-374, 1957.

Um estudo recente (2016) em aços inoxidáveis ferríticos endurecidos por dispersão de óxidos e envelhecidos em 475°C, realizado por Han e coautores (93), mostra que o Al tem comportamento variado na cinética de formação de α' , dependendo do teor de Cr no aço. Com

quantidades de Al de 0-5%p o aumento de Cr acarreta em maior grau de fragilização. Por outro lado, ligas com 9%p Al apresentaram efeito contrário em resposta à adição de Cr, isto é, houve tendência de supressão da formação de α' para maiores teores de Cr. A adição de 0,4%p Zr eleva o grau de fragilização. Outro resultado é que os aços ferríticos endurecidos por dispersão de óxidos são menos susceptíveis à “fragilização de 475°C” do que outros inoxidáveis ferríticos com mesmo teor de Cr e sem óxidos dispersos (93). Outro estudo recente de 2016, de Tian e coautores (9), evidenciou que aços *maraging* (de matriz martensítica) podem apresentar decomposição espinodal de α' , estimulada pelo Co em solução sólida. Os autores também sugerem que a adição de Co facilita a decomposição espinodal em matrizes CCC, ou seja, ferritas.

Para uma deformação plástica de até 30% anteriores a envelhecimentos os experimentos de Grobner e Steigerwald (94) não obtiveram resultados conclusivos correlacionando a taxa de “fragilização de 475°C” e o trabalho a frio anterior ao envelhecimento. Contudo, de acordo com a interpretação de Hättestrand e coautores (95) acerca de seus resultados experimentais de 2009, talvez haja mudança de mecanismo de nucleação e crescimento para decomposição espinodal, para uma mesma temperatura de envelhecimento entre duas amostras de um mesmo aço dúplex (25% Cr, 7% Ni) submetidas a graus distintos deformação plástica prévia. Nesta pesquisa um tratamento em 500°C numa amostra não deformada com 25% Cr apresentou características de transformação por nucleação e crescimento no MET, enquanto outra amostra da mesma liga e envelhecida na mesma temperatura, porém com pré-deformação, apresentou ferrita tipicamente espinodal. Isso pode ser devido à interação dos campos de tensão das discordâncias introduzidas por trabalho a frio com as tensões de coerência das flutuações químicas da decomposição espinodal. A interação aliviará em certa magnitude as tensões de coerência e, visto que estas agem a suprimir a decomposição espinodal e deslocá-la a temperaturas menores, a presença de discordâncias faz o efeito contrário e eleva a temperatura da linha espinodal (83). Estudos mais profundos devem ser realizados correlacionando a “fragilização de 475°C” ao grau de deformação plástica inicial do material para obter conclusões mais substanciais acerca dos micromecanismos envolvidos.

Devido às dimensões nanométricas das partículas de α' , é impossível analisar a microestrutura espinodal em microscópios ópticos (14); até técnicas de microscopia das mais potentes, como MET, apresentam dificuldade na visualização da fase (12). Os contrastes de número atômico das microestruturas percoladas na presença de partículas de α' são mais bem observados por MET ao longo de [100], a direção cristalográfica de menor dureza na estrutura

CCC, portanto mais sensível às tensões de coerência desenvolvidas durante a decomposição espinodal (96). O contraste gerado na imagem é tal que as partículas de α' apresentam-se negras e a matriz cinza, conferindo à microestrutura um aspecto manchado, pintalgado (35,80,97). Técnicas de análise cristalográfica comuns, como a difração de raios-X, não fornecem evidências suficientes das causas da fragilização, visto que ferrita e α' possuem estrutura CCC com parâmetros de rede próximos, praticamente sem discrepâncias detectáveis para diferenciação das fases (5). Técnicas cristalográficas mais avançadas, como o espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) (14,98,99) ou o espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS) (100), devem ser empregadas para estudar a fase. A espectroscopia Mössbauer também permite a avaliação química e estudo de partículas nanométricas (101), embora com esse equipamento possa haver complicações experimentais devido ao fato de ambas a austenita e a α' serem paramagnéticas (33). Modernamente, é possível caracterizar os estágios iniciais e intermediários microestruturais da decomposição espinodal, pela identificação das flutuações químicas que se desenvolvem durante o processo de separação de fases, com o emprego de técnicas como: tomografia de sonda atômica (TSA) (101), e microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT) (80,96) por imagens de campo escuro anular de alto ângulo (acrônimo inglês HAADF) confeccionadas via espectroscopia por perda de energia de elétrons (do inglês EELS) (96). Utilizando-se estes equipamentos os domínios de aglomeração de átomos de Cr antes da formação de partículas α' podem ser observados, discernidos dos domínios ricos em Fe (96).

Tendo conhecimento das considerações anteriores, o estudo da cinética de α' e da “fragilização de 475°C” é feito comumente de maneira indireta pela observação de mudanças nas propriedades do material, por meio de técnicas acústicas, eletroquímicas, elétricas e mecânicas (4). A avaliação por ensaios mecânicos pode ser via ensaios destrutivos (ensaios de impacto e de tração) e não destrutivos (ensaios de dureza), monitorando a deterioração gradativa das propriedades mecânicas e associando os dados à formação de α' (4,33).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS PARA A PESQUISA

As pesquisas foram conduzidas em aços inoxidáveis ferrítico da classe AISI 430 e superdúplex SAF 2507, cujas composições estão apresentadas nas Tabelas 3.1 e 3.2. Tais ligas foram escolhidas pelo fato de apresentarem grande diferença em teores de Cr, deste modo evidenciando comportamentos diferenciados de “fragilização de 475°C”, posto que a formação da fase α' depende da quantidade do elemento de liga solubilizado na fase ferrítica.

4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento

Amostras e corpos de prova do aço AISI 430 destinados a ensaios de dureza, de impacto e de tração foram submetidos a tratamentos térmicos de solubilização em 1050°C por 30 min em forno tubular, seguidos por têmpera em água em temperatura ambiente. A temperatura e o tempo dos tratamentos de solubilização foram adequadas, estabelecidas por estudos anteriores para. Solubilizaram-se também as amostras para ensaios de dureza do aço SAF 2507, todavia em 1150°C, durante 30 min. As amostras e corpos de prova foram colocados no interior do forno para tratamento térmico somente após o mesmo estabilizar na temperatura pré-estabelecida, e não durante seu aquecimento.

Das amostras e corpos de prova dos aços, alguns exemplares não foram solubilizados, caracterizados assim no estado “como recebido”. Submeteram-se os demais exemplares disponíveis à solubilização e a envelhecimentos posteriores 475°C; sendo, então, os exemplares solubilizados, porém não envelhecidos, caracterizados no estado “solubilizado”. Realizaram-se tratamentos térmicos de envelhecimento nas amostras solubilizadas, em um forno com banho de sal fundido mantido em 475°C, as quais foram analisadas no estado “envelhecido”. Os envelhecimentos foram realizados em vários tempos distintos, variando no intervalo de 1-1500 h para o aço 430 e de 1-911 h para o 2507, todos os tratamentos terminados com resfriamento via têmpera em água em temperatura ambiente.

Aplicaram-se os procedimentos acima descritos aos conjuntos de amostras de ensaios de dureza Vickers, de corpos de prova de ensaios de impacto instrumentado Charpy e de corpos de prova de ensaios de tração, para o aço inoxidável AISI 430, e apenas para amostras de ensaios Vickers no caso do aço SAF 2507. Os corpos de prova de impacto e de tração foram usinados por jato d'água a fim de minimizar a introdução de tensões residuais no

material, com a execução dos devidos acabamentos superficiais posteriores para eliminação de eventuais rugosidades, a fim de não haver demasiadas influências de encruamentos e de concentradores de tensão nos dados gerados pelos ensaios mecânicos.

Os objetivos dos tratamentos térmicos de solubilização em ambos os materiais foi a dissolução de possíveis partículas de segunda fase, redistribuição e enriquecimento de Cr na ferrita disponível para formação de α' , e alívio de possíveis encruamentos residuais dos processamentos das chapas. Por este motivo, foram escolhidas as temperaturas elevadas de 1050°C e 1150°C. O tempo de tratamento de solubilização foi relativamente baixo, de 30 min, com o intuito de assim evitar a exposição prolongada das ligas em temperaturas que promovessem crescimento demasiado de grãos. Isto é, almejou-se reduzir as influências de mecanismos de endurecimento não oriundos da formação de partículas de α' , para que houvesse interferência mínima dos mesmos no estudo das propriedades mecânicas.

4.2.2 Caracterização química por FEG/EDS

Caracterizaram-se quimicamente os aços AISI 430 e SAF 2507 via espectroscopia por dispersão de energia (EDS) em microscópio eletrônico de varredura com filamento de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG), a partir de amostras preparadas metalograficamente. Tais caracterizações foram realizadas no estado não solubilizado e solubilizado dos aços AISI 430 e SAF 2507. As composições químicas nominais destas duas ligas, dadas por normas internacionais, estão nas Tabelas 3.1 e 3.2.

4.2.3 Microscopia óptica

Prepararam-se metalograficamente e caracterizaram-se as microestruturas de cada aço, AISI 430 e SAF 2507. Os objetivos das análises em microscopia óptica foram o estudo da microestrutura antes e após solubilização, identificação de fases presentes, verificação visual da eficácia e dos efeitos da solubilização na microestrutura, e demais observações microestruturais pertinentes. As amostras do aço AISI 430 foram atacadas quimicamente pelo reagente Vilella, preparado com 1 g de ácido pícrico, 5 ml de ácido clorídrico e 100 ml de etanol. As microestruturas das amostras do aço SAF 2507 foram reveladas pelo reagente Beraha B1 modificado (102), preparado com 80 ml de água destilada, 40 ml de ácido clorídrico, 4,8 g de bifluoreto de amônio e 1 g de metabissulfito de potássio.

4.2.4 Caracterização cristalográfica por FEG/EBSD

Uma amostra antes do tratamento de solubilização do aço inoxidável SAF 2507 foi preparada metalograficamente por polimento eletrolítico com solução de 68 ml de ácido perclórico, 700 ml de etanol, 120 ml de água destilada e 100 ml de butil glicol. Subsequentemente, a amostra não solubilizada do aço foi submetida a uma análise em difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em MEV-FEG para identificação das duas fases da microestrutura e quantificação das frações volumétricas de ferrita e de austenita.

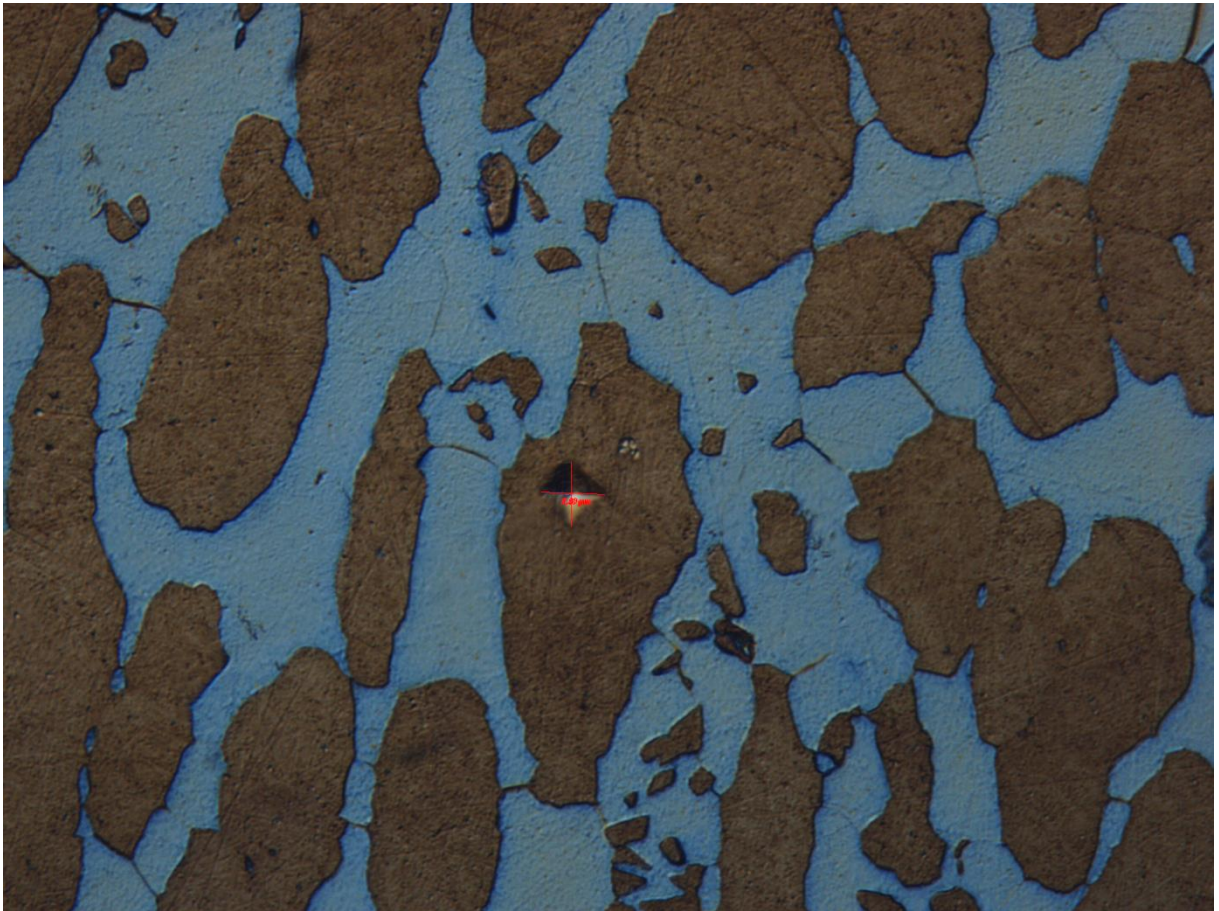
4.2.5 Ensaios de dureza Vickers

Todas as amostras não solubilizadas, solubilizadas, e solubilizadas e envelhecidas, tiveram suas durezas medidas utilizando durômetro Vickers. Nos ensaios de dureza empregaram-se cargas de penetração de 500 gf, realizando-se 05 medições por amostra, em pontos aleatórios das amostras de aço AISI 430. No caso das amostras do aço SAF 2507, aplicou-se a carga de 10 gf nos grãos de ferrita e de austenita. Mediram-se as diagonais das áreas projetadas das impressões no aço SAF 2507 posteriormente em microscópio óptico, calculando-se as suas durezas HV segundo a Equação 4.1 a seguir, segundo a norma ASTM E92-17 (103).

$$HV = 1854,4 \frac{P}{\left[\frac{(d_1 + d_2)}{2} \right]^2} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde: HV = dureza Vickers (HV); P = carga aplicada pelo penetrador na superfície do material em ensaio (gf); d_1 , d_2 = comprimentos das duas diagonais distintas da impressão projetada deixada pelo penetrador Vickers na superfície da amostra (μm). Um exemplo de uma marca realizada pelo penetrador Vickers na ferrita do aço dúplex, bem como as medições feitas por microscópio óptico, está mostrado na Figura 4.1. Amostras de 478 h, 646 h, 743 h e 911 h de envelhecimento tiveram suas durezas medidas no durômetro Vickers pela aplicação de uma carga de 200 gf. Foram utilizadas de 05 a 10 medições de dureza no aço dúplex, utilizando-se mais medidas quanto maior a dificuldade em ler as dimensões da marca devido ao filme depositado pelo reagente Beraha B1.

Figura 4.1 – Medição das diagonais da marca do penetrador Vickers impressa em um grão ferrítico da superfície do aço inoxidável dúplex SAF 2507 (amostra DNS).



Fonte: O autor.

Calcularam-se o desvio-padrão amostral e a média aritmética dos valores de dureza medidos, tais dados então utilizados para a confecção de gráficos de “fragilização de 475°C”. Tais gráficos passaram por regressão não-linear para obter ajustes sigmoidais dos dados experimentais de dureza, a fim de assim estudar as cinéticas e os graus de fragilização dos aços AISI 430 e SAF 2507 envelhecidos em 475°C. Utilizando-se o *software* Microsoft Excel®, baseou-se no procedimento descrito no artigo de Brown (104) para a confecção das curvas de ajuste sigmoidal a partir dos dados de dureza Vickers experimentais, realizando-se técnica de regressão não-linear simples. Ao todo foram modeladas duas curvas de dureza distintas, por modelo matemático, para cada material, sendo uma intitulada de “dureza Vickers”, pois sua unidade de medida se dá em HV, e a outra a “dureza normalizada”, pois se trata de um tratamento dos dados em HV para se obter valores adimensionais; tratamento matemático este dado pela Equação 4.2 a seguir.

$$HV_{FN} = \frac{HV_F - 253,0}{349,5 - 253,0} \quad (\text{Equação 4.2})$$

Onde: HV_{FN} = dureza normalizada do aço AISI 430 envelhecido em 475°C para diversos tempos; HV_F = dado de dureza Vickers experimentais do aço AISI 430 (HV); 253,0 = valor mínimo de dureza obtida dentre as amostras do aço AISI 430 (HV); 349,5 = valor máximo de dureza obtida dentre as amostras do aço AISI 430 (HV). Esta equação foi baseada na formulação matemática dada no livro de Rios e Padilha (105), na página 108, para a fração transformada de uma transformação de fases qualquer. Para as regressões não-lineares dos dados de dureza, assumiram-se vários modelos sigmoidais. Das Equações 4.3 à 4.9, respectivamente, os modelos: logístico, de Gompertz, de von Bertalanffy, de Weibull, de Boltzmann, de Morgan-Mercer-Flodin (MMF) e de Richards (106-108).

$$\hat{y} = \frac{\alpha}{1 + \beta e^{-\gamma x}} \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$\hat{y} = \alpha e^{-\beta e^{-\gamma x}} \quad (\text{Equação 4.4})$$

$$\hat{y} = \alpha \left\{ 1 - \left[1 - \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^{1/3} \right] e^{-\gamma x} \right\}^3 \quad (\text{Equação 4.5})$$

$$\hat{y} = \alpha - (\alpha - \beta) e^{-\gamma x^\delta} \quad (\text{Equação 4.6})$$

$$\hat{y} = \alpha + \frac{\delta}{1 + e^{\frac{x - \beta}{\gamma}}} \quad (\text{Equação 4.7})$$

$$\hat{y} = \alpha - \frac{\alpha - \beta}{1 + (\gamma x)^\delta} \quad (\text{Equação 4.8})$$

$$\hat{y} = \frac{\alpha}{(1 + \beta e^{-\gamma x})^{1/\delta}} \quad (\text{Equação 4.9})$$

Onde: $\hat{y}$ = valor predito/calculado da variável dependente; x = variável independente = dado experimental; α , β , γ , δ = parâmetros dos modelos sigmoidais (106,107). No caso deste trabalho, a variável dependente é a dureza Vickers e normalizada, e a independente é o tempo de envelhecimento em 475°C. Mais informações sobre os modelos sigmoidais estão no Apêndice A. Segundo Rios e Padilha (105), é possível aplicar funções arbitrárias para ajuste, embora, do ponto de vista teórico, seja mais satisfatória a aplicação de uma equação específica para dada fenomenologia, como a equação de JMAK para transformações de fase. Esta comparação será o foco do trabalho.

Para o procedimento de regressão não-linear, primeiramente foi confeccionada a curva de dureza normalizada, substituindo-se todos os dados de dureza Vickers obtidos experimentalmente na Equação 4.2 anterior para se obter a variável “dureza normalizada”, a qual se relaciona indiretamente à fração transformada de α' devido ao envelhecimento em 475°C. Em seguida confeccionou-se a curva de dureza normalizada do aço AISI 430 em função de tempo de envelhecimento, utilizando-se palpites iniciais adequados com base nos dados experimentais e restrições apropriadas aos parâmetros do modelo. Os intervalos de confiança de 95% foram obtidos pela Equação 4.10, para todos os modelamentos (104).

$$IC = \hat{y} \pm t_c(\alpha, v) \sqrt{\frac{\sum_i^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{v}} \quad (\text{Equação 4.10})$$

Onde: IC = intervalo de confiança; $t_c(\alpha, v)$ = valor t crítico bicaudal, da distribuição t de Student Figura AN.A5 do Anexo A, para o nível de significância de $\alpha = 0,05$ (ou de 5%) e grau de liberdade v ; $v = n - p$ = número n de dados subtraído do número de parâmetros do modelo sigmoidal utilizado. A quantia que contém a raiz quadrada, inclusive a raiz, é denominada “erro quadrático médio” ou “desvio-padrão dos resíduos” (104,109). Para as Equações 4.3 à 4.5, $p = 3$, e para as Equações 4.6 à 4.9, $p = 4$. Ao se somar a quantia à direita da igualdade a $\hat{y}_i$, obtém-se o valor superior do intervalo de confiança, e ao se subtrair obtém-se o valor inferior. Usando a Equação 4.10 para todos os dados de dureza, obtêm-se as curvas delimitadoras do intervalo de confiança chamadas “limite superior” e “limite inferior” (104).

O refinamento dos parâmetros do modelo, para obtenção da curva de ajuste sigmoidal e de suas respectivas curvas do intervalo de confiança, foi realizado pela função “Solver” do Excel, que utiliza o algoritmo de convergência GRG (gradiente reduzido generalizado), variando-se os parâmetros dos modelos sigmoidais das Equações 4.3 à 4.9 de modo a se atingir o objetivo estabelecido da minimização da soma dos quadrados dos resíduos (SQR), definido pela Equação 4.11 a seguir de R^2 (104,110). Alguns modelos, como o de Weibull e o MMF, necessitaram alternância entre objetivos de minimização da SQR e maximização de R^2 para uma lenta convergência oscilatória dos parâmetros, até os valores finais apresentados neste trabalho.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{SQR}{SQT} \quad (\text{Equação 4.11})$$

Onde: R^2 = coeficiente de correlação ($0 \leq R^2 \leq 1$); y_i e $\hat{y}_i$ = i-ésimo dado experimental de dureza e o seu correspondente valor predito pelas regressões (HV); $\bar{y}$ = média das durezas experimentais (HV). O numerador da Equação 4.11 é a “soma dos quadrados dos resíduos” ou SQR e o denominador “soma dos quadrados totais” ou SQT (104,110). As variações nos parâmetros computadas pela operação Solver do Excel obedeceram às restrições listadas na Tabela AP.A2, limitações teóricas inerentes aos modelos (106). Além desta tabela, quando possível, estabeleceram-se restrições adicionais aos processos iterativos, estas definidas arbitrariamente de acordo com os dados experimentais de dureza Vickers e os significados de cada parâmetro, e segundo várias tentativas para se obter o melhor ajuste possível com cada modelo. Tais restrições estão listadas na Tabela 4.1 para o aço AISI 430 e na Tabela 4.2 para o SAF 2507. Para o AISI 430, verificou-se as coordenadas do ponto de inflexão na Tabela AP.A1 para cada modelo e estabeleceram-se os melhores limites para os parâmetros envolvidos, com base nessas coordenadas e na amostra envelhecida em 382 h, que obteve dureza 303,4 HV e $HV_{FN} = 0,522$, próximo a $y = 0,5$. Para o aço SAF 2507, foi utilizado o ponto de 25 h e 471,5 HV da amostra D4.

Outros tipos de restrições, como a $\beta \geq 1,001$, são decorrentes das limitações do *software* Excel em face às restrições teóricas da Tabela AP.A2, no qual, ao se configurar a função Solver, não existe a opção “maior que”, mas apenas “maior ou igual que”. Estas restrições não relacionadas aos dados experimentais foram escolhidas arbitrariamente de modo a se obter uma precisão apreciável de predição do modelo, ao mesmo tempo em que se manteve relativamente distante dos valores dados na Tabela 4.1. As restrições do modelo MMF, de ambas as curvas de durezas Vickers e normalizada, mostradas na Tabela 4.1 foram empíricas, com base em tentativa e erro variando-se manualmente os parâmetros na planilha do Excel, obedecendo-se às restrições teóricas e aos significados de cada parâmetro. Isto foi feito pelo fato de haver uma convergência demasiadamente lenta neste modelo, bem como a convergência em diversos conjuntos de valores distintos dos parâmetros, variando grandemente o ajuste em função a palpites iniciais distintos dos parâmetros de modo a se obter a melhor combinação de R^2 e da SQR.

Tabela 4.1 – Restrições impostas pelo autor aos parâmetros dos modelos sigmoidais, segundo as informações fornecidas pelos dados experimentais de dureza do aço AISI 430.

Modelo	Curva	α	β	γ	δ
Logístico	Vickers	$\alpha \geq 0,01$	$\beta \geq e^{382\gamma}$	$\gamma \geq 0,0001$	–
	Normalizada	$\alpha \geq 0,001$			
Gompertz	Vickers	$\alpha \geq 0,01$	$\beta \geq e^{382\gamma}$	$\gamma \geq 0,0001$	–
	Normalizada	$\alpha \geq 0,001$			
von Bertalanffy	Vickers	$\alpha \geq \beta + 1$	$\beta \geq 253,0$	$\gamma \geq 0,0001$	–
	Normalizada	$\alpha \geq \beta + 0,1$	$\beta \geq 0,001$		
Weibull	Vickers	$\alpha \geq \beta + 1$	$\beta \geq 253,0$	$\gamma \leq \frac{\delta - 1}{382^{\delta}\delta}$	$\delta \geq 1,001$
	Normalizada	$\alpha \geq \beta + 0,1$	$\beta \geq 0,001$		
MMF	Vickers	$\alpha \geq 347,3$	$\beta \geq 253,0$	$\gamma \geq 0,001$	$\delta \geq 1,1$
	Normalizada	$\alpha \geq 0,9$	$\beta \geq 0,1$		
Richards	Vickers	$\alpha \geq 303,4(1 + \delta)^{1/\delta}$	$\beta \geq \alpha + 1$	$\gamma \geq 0,0001$	$0,01 \leq \delta \leq \frac{\beta}{e^{382\gamma}}$
	Normalizada	$\alpha \geq 0,522(1 + \delta)^{1/\delta}$	$\beta \geq \alpha + 0,01$		
Boltzmann	Vickers	$\alpha \geq \frac{-\delta}{1+e^{-\frac{\beta}{\gamma}}} + 0,01$	$\beta \geq 382$	$\gamma \geq 0,0001$	$\delta \leq -0,01$
	Normalizada				

Fonte: O autor.

Tabela 4.2 – Restrições impostas pelo autor aos parâmetros dos modelos sigmoidais, segundo dados experimentais de dureza do aço SAF 2507.

Modelo	Curva	α	β	γ	δ
Logístico	Vickers	$\alpha \geq 0,01$	$\beta \geq e^{25\gamma}$	$\gamma \geq 0,0001$	–
	Normalizada	$\alpha \geq 0,001$			
Gompertz	Vickers	$\alpha \geq 0,01$	$\beta \geq e^{25\gamma}$	$\gamma \geq 0,0001$	–
	Normalizada	$\alpha \geq 0,001$			
von Bertalanffy	Vickers	$\alpha \geq \beta + 1$	$\beta \geq 425,6$	$\gamma \geq 0,0001$	–
	Normalizada	$\alpha \geq \beta + 0,1$	$\beta \geq 0,001$		
Weibull	Vickers	$\alpha \geq \beta + 1$	$\beta \geq 425,6$	$\gamma \leq \frac{\delta - 1}{25^{\delta}\delta}$	$\delta \geq 1,001$
	Normalizada	$\alpha \geq \beta + 0,1$	$\beta \geq 0,001$		
MMF	Vickers	$\alpha \geq \beta + 1$	$\beta \geq 425,6$	$\gamma \geq 0,0001$	$\delta \geq 1,01$
	Normalizada	$\alpha \geq \beta + 0,1$	$\beta \geq 0,001$		
Richards	Vickers	$\alpha \geq 471,5(1 + \delta)^{1/\delta}$	$\beta \geq \alpha + 1$	$\gamma \geq 0,0001$	$0,01 \leq \delta \leq \frac{\beta}{e^{25\gamma}}$
	Normalizada	$\alpha \geq 0,231(1 + \delta)^{1/\delta}$	$\beta \geq \alpha + 0,01$		
Boltzmann	Vickers	$\alpha \geq \frac{-\delta}{1+e^{-\frac{\beta}{\gamma}}} + 0,01$	$\beta \geq 25,0$	$\gamma \geq 0,0001$	$\delta \leq -0,01$
	Normalizada				

Fonte: O autor.

Feito o refinamento da curva de dureza normalizada, repetiu-se o procedimento para os dados de dureza inalterados pela Equação 4.2 com o intuito de se obter o ajuste para a curva de dureza Vickers do aço AISI 430, utilizando-se os palpites iniciais de parâmetros iguais aos obtidos na equação final, refinada, do modelo de dureza normalizada anterior, quando possível. Este procedimento descrito acima se repetiu ao aço SAF 2507, com seus respectivos dados de dureza Vickers, primeiramente obtendo-se o ajuste sigmoidal da curva de dureza normalizada com os palpites adequados, segundo as restrições da Tabela 4.2. Para o cálculo das durezas normalizadas do SAF 2507, utilizou-se a Equação 4.12 a seguir.

$$HV_{DN} = \frac{HV_D - 425,6}{624,7 - 425,6} \quad (\text{Equação 4.12})$$

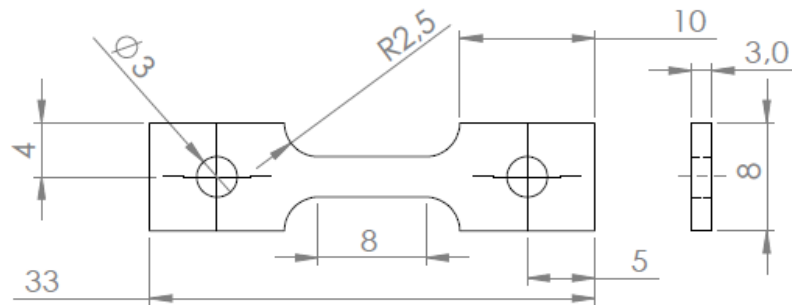
Onde: HV_{DN} = dureza normalizada da ferrita do aço SAF 2507 envelhecido em 475°C; HV_D = dado de dureza Vickers medida experimentalmente na ferrita do aço SAF 2507 (HV); 425,6 = valor mínimo de dureza obtida da fase ferrítica, dentre as amostras do aço SAF 2507 (HV); 624,7 = valor máximo de dureza obtida da fase ferrítica, dentre as amostras do aço SAF 2507 (HV). Em seguida, realizou-se o ajuste para a curva de dureza Vickers com os palpites iniciais dados pelos valores dos parâmetros obtidos na equação da dureza normalizada, quando possível, após os processos iterativos do Solver, assim como no caso do aço AISI 430. Os modelos padrão sobre os quais se basearam as regressões não-lineares do aço SAF 2507 também foram os das Equações 4.3 à 4.9.

A validação das curvas de ajuste sigmoidal foi feita pelo coeficiente de correlação R^2 e a soma dos quadrados dos resíduos (104), e pelos testes F para homocedasticidade, t para viés e de “runs” para autocorrelação (111,112). Antes disto, os dados de resíduos tiveram suas normalidades testadas pelo teste de Shapiro-Wilk (113). Após as devidas validações dos modelos, aqueles julgados estatisticamente confiáveis para predições foram empregados para análises mais aprofundadas do fenômeno de “fragilização de 475°C”. Utilizou-se a equação da cinética de JMAK (105) para um melhor estudo dos processos de formação de α' dos aços inoxidáveis utilizados, feito de maneira indireta por meio dos dados de dureza. O expoente n e a constante K da equação de JMAK foram obtidos por meio de uma linha de tendência realizada em dados experimentais selecionados no *software* Microsoft Excel®, sendo n o coeficiente angular da reta resultante e K a exponencial do coeficiente linear.

4.2.6 Ensaios de tração

Amostras do aço AISI 430 em estado “como recebido”, solubilizado e em diversas condições de envelhecimento em 475°C foram solicitadas e ensaiadas em tração até a ruptura. As dimensões dos corpos de prova utilizados foram adaptadas à espessura de 3 mm da chapa do aço inoxidável, possuindo a geometria e as dimensões dadas na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Geometria e especificações das dimensões dos corpos de prova de tração adaptados à chapa de 3,0 mm de aço inoxidável ferrítico AISI 430. Medidas em milímetros.



Fonte: O autor.

Para cada tempo de envelhecimento foram utilizados dois corpos de prova, ensaiados até a fratura numa máquina servo-hidráulica aplicando-se taxa de deformação de 1 mm/min, medindo-se o alongamento pelo deslocamento das garras de fixação. O intuito destes ensaios é o levantamento de dados de propriedades mecânicas antes e após a formação de α' , para o estudo da influência da “fragilização e 475°C” nas propriedades mecânicas dos aços. A determinação dos limites de escoamento superior e inferior de cada curva de tensão-deformação foi feita pela adaptação da definição de derivada primeira (114), de acordo com a dada na Equação 4.13.

$$\frac{d\sigma_i}{d\varepsilon} = \frac{\sigma_{i+2} - \sigma_i}{\varepsilon_{i+2} - \varepsilon_{i+1}} \quad (\text{Equação 4.13})$$

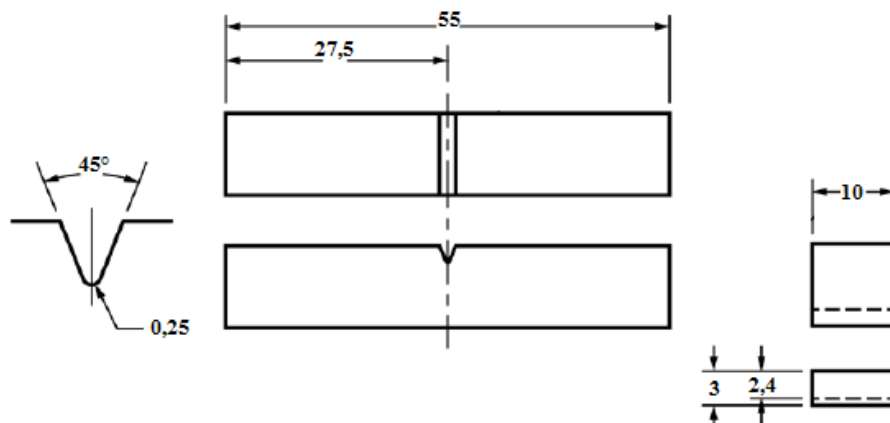
Onde: $d\sigma_i/d\varepsilon$ = derivada primeira do i-ésimo dado de tensão (MPa); σ = tensão (MPa); ε = deformação. O subíndice “i” se refere ao i-ésimo par de dados tensão-deformação fornecido pelos dados de ensaio de tração de um determinado corpo de prova, e “i+2” é um par de dados duas vezes após o “i”, na sequência, no prosseguimento do ensaio de tração. Aplicando-se a Equação 4.13 a todos os conjuntos possíveis de pontos consecutivos dados pela máquina de tração, confeccionou-se um gráfico de $d\sigma/d\varepsilon$ em função de ε . As tensões que

representam os limites de escoamento superior e inferior são, respectivamente, o primeiro e o segundo intercepto do eixo das abscissas (raízes) do gráfico da derivada primeira (não mostrados neste trabalho).

4.2.7 Ensaios de impacto instrumentado Charpy

Nos ensaios de impacto instrumentado Charpy empregou-se a norma ASTM E23-16b (73) para as dimensões e geometria dos corpos de prova do aço AISI 430 e suas alocações adequadas no equipamento. Os corpos de impacto de geometria paralelepipedal *subsize* apresentaram dimensões de 55x10x3 mm, com entalhe em V de 0,600 mm e 45° de abertura e raio de concordância de 0,25 mm, de acordo com o ilustrado na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Geometria e especificações das dimensões dos corpos de prova *subsize* para ensaios de impacto Charpy instrumentados do aço inoxidável ferrítico AISI 430. Medidas em milímetros. 55 mm = comprimento; 10 mm = largura; 3 mm = espessura; 0,25 mm = raio de curvatura do entalhe.



Fonte: Adaptado de (73) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials**. ASTM E23-16b. West Conshohocken, Pensilvânia, 2016.

4.2.8 Fractografias em MEV-FEG

Analisaram-se as superfícies de fratura dos corpos de prova do aço AISI 430 ensaiados em tração e em impacto via MEV-FEG, para a avaliação do efeito fragilizante dos tratamentos térmicos de envelhecimento em 475°C durante diversos tempos.

Visto que os ensaios mecânicos de tração e de impacto possuem taxas de carregamento distintas, a comparação entre as superfícies de fratura dos corpos de prova de cada tipo de ensaio forneceram informações acerca da resposta da fragilização à taxa de

deformação. Deste modo, as mudanças de mecanismos de deformação atuantes no material fragilizado, devido à mudança do ensaio mecânico,

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectroscopia por dispersão de energia e difração de elétrons retroespalhados

Os resultados semiquantitativos de composição global dos aços inoxidáveis ferrítico AISI 430 e superdúplex SAF 2507, obtidas nas varreduras via espectroscopia por dispersão de energia (EDS), estão na Tabela 5.1 a seguir. Nestas varreduras foram utilizados campos de visão aleatórios sob aumento de 2000X, equivalendo a uma área de 70x70 μm , incluindo tanto grãos ferríticos quanto austeníticos na análise da liga dúplex.

Tabela 5.1 – Composições químicas globais dos aços AISI 430 e SAF 2507 obtidas por análises semiquantitativas via EDS. Ambas realizadas em amostras não solubilizadas das ligas. *No aço ferrítico o teor obtido de Ni é em torno de 0,01%p e o de Mo em torno de 0,03%p, sendo desconsiderados aqui.

Aço	Fe (%p)	Cr (%p)	*Ni (%p)	*Mo (%p)	Si (%p)	Mn (%p)
AISI 430	81,4	16,6	–	–	0,4	0,6
SAF 2507	60,3	25,4	7,5	5,7	0,4	0,7

Fonte: O autor.

Em face às composições nominais das Tabelas 3.1 e 3.2, verifica-se que as experimentais na Tabela 5.1 estão de acordo com o esperado, compreendidas pelos intervalos definidos pelas respectivas normas internacionais ou, para os casos dos elementos Si e Mn, e do Ni no aço AISI 430, com composições menores das citadas. Quanto a Si e Mn, percebe-se que as quantidades presentes em cada aço são bastante similares. Apenas o Mo apresentou-se ligeiramente maior do que os 5,0% máximos permitidos no aço dúplex, embora tal discrepância ainda possa ser associada à incerteza do método experimental. No aço ferrítico os teores de Ni e Mo encontrados foram em quantidades extremamente pequenas em relação aos demais elementos de liga, apresentando cerca de 0,01%p e 0,03%p, respectivamente. O teor de Cr é, realmente, maior no aço dúplex do que no ferrítico, o que será uma observação importante para as discussões posteriores. A quantidade de elementos de liga é significativamente maior no aço SAF 2507, pois apresenta cerca de 20 pontos percentuais menos Fe em comparação ao AISI 430. A Tabela 5.2 contém as composições experimentais obtidas em análises pontuais dos grãos ferrítico e austenítico dos dois aços inoxidáveis, para as amostras antes do tratamento térmico de solubilização, bem como após.

Tabela 5.2 – Composições químicas locais dos aços AISI 430 e SAF 2507 obtidas por análises semiquantitativas via EDS de grãos individuais. NS = condição não solubilizada ou “como recebida”; S = condição solubilizada.

Aço	Condição	Fase	Fe (%p)	Cr (%p)	Ni (%p)	Mo (%p)	Si (%p)	Mn (%p)
AISI 430	NS	Ferrita	82,0	16,5	0,4	–	0,5	0,6
	S	Ferrita	82,3	16,2	0,4	–	0,6	0,5
SAF 2507	NS	Ferrita	59,1	26,7	5,4	8,1	0,4	0,3
	NS	Austenita	61,8	24,6	8,1	4,4	0,3	0,8
	S	Ferrita	61,4	27,2	5,4	5,0	0,5	0,5
	S	Austenita	62,4	24,7	8,4	3,3	0,4	0,8

Fonte: O autor.

De acordo com as composições da Tabela 5.2, e comparando-as com a Tabela 5.1, é notado que, embora na varredura global de um campo de visão qualquer o aço AISI 430 tenha apresentado uma quantidade desprezível de Ni, ainda assim há grãos ferríticos em regiões distintas que apresentam resquícios do elemento de liga, como é evidenciado pelo 0,4%p da ferrita não solubilizada (Tabela 5.2). Após a solubilização da liga, não houve mudança significativa na composição do grão ferrítico. A composição do mesmo foi tomada para uma região suficientemente distante da partícula de segunda fase, para a amostra não solubilizada.

Ainda segundo a Tabela 5.2, nota-se que a ferrita do aço 2507, tanto após quanto antes a solubilização, apresentou maior teor de elementos alfa-gênicos Mo e Cr, e a austenita apresentou maior teor de gama-gênicos Ni e Mn (12,30). No entanto, ambas as fases apresentaram composições de Si equivalentes. Após tratamento de solubilização, houve aumento de Cr em solução sólida na ferrita, sendo este um evento desejável ao estudo presente, pronunciando assim a “fragilização de 475°C” e justificando o emprego da solubilização no aço SAF 2507. Em contrapartida, os teores de Cr e de Mn apresentam-se praticamente inalterados na austenita após solubilização, e na ferrita o teor de Ni e Si também ficaram praticamente iguais em relação ao estado “como recebido”. A austenita apresenta uma quantidade ligeiramente menor de elementos de liga do que a ferrita em ambas as condições dadas na Tabela 5.2, devido ao seu maior teor de Fe indicado.

Um fato curioso ocorreu na ferrita de haver redução da quantidade de Mo (alfa-gênicos) e aumento em Mn (gama-gênico) após solubilização, e na austenita de haver um ligeiro aumento de Cr. Estas variações podem ser explicadas pela resolução limitada da técnica, incertezas na medição, aspecto semiquantitativo da aferição e flutuações de composição entre grãos distintos de mesma fase, provenientes de amostras distintas das chapas utilizadas. A tendência é que haja aumento de elementos alfa-gênicos e redução de gama-gênicos na ferrita após tratamentos térmicos, e redução de alfa-gênicos e aumento de gama-gênicos na austenita. Em alguns elementos na Tabela 5.2 este comportamento se

verificou. Normalmente elementos de liga com tendências opostas (gamagênicos versus alfavênicos) tendem a cancelar mutuamente suas ações, proporcionalmente aos seus teores relativos, quando em solução sólida. Todavia, é possível ocorrerem anomalias, como a ação estabilizadora de austenita do Cr verificada em um aço inoxidável austenítico de composição aproximada de 18Cr-8Ni (30). Deste modo, alguns comportamentos inesperados após solubilização na Tabela 5.2 podem, além dos motivos já citados, serem oriundas de tais anomalias de estabilização das fases. Outro resultado peculiar foi a diminuição concomitante de Mo em ambas as fases, ferrita e austenita, enquanto que deveria haver uma compensação pelo aumento de Mo em uma fase e diminuição na segunda, de modo a se conservar a composição química global da liga. Possivelmente este evento esteja relacionado à não uniformidade de composição química da chapa de aço inoxidável dúplex, variando-se de grão a grão significativamente. As composições dos grãos ferríticos foram convertidas das unidades de porcentagem em peso dadas na Tabela 5.2 para porcentagem atômica, por meio da aplicação de médias ponderadas incluindo as respectivas massas atômicas de cada elemento químico. Os resultados das conversões são mostrados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Conversão dos dados de porcentagem em peso (%p) da fase ferrítica da Tabela 5.2 para porcentagem atômica (%a), por médias ponderadas incluindo as massas atômicas de cada elemento químico.

Aço	Condição	Fe (%a)	Cr (%a)	Ni (%a)	Mo (%a)	Si (%a)	Mn (%a)
AISI 430	NS	80,6	17,4	0,4	–	1,0	0,6
	S	80,9	17,1	0,4	–	1,1	0,5
SAF 2507	NS	59,9	29,0	5,2	4,8	0,8	0,3
	S	61,4	29,2	5,1	3,0	0,8	0,5

Fonte: O autor.

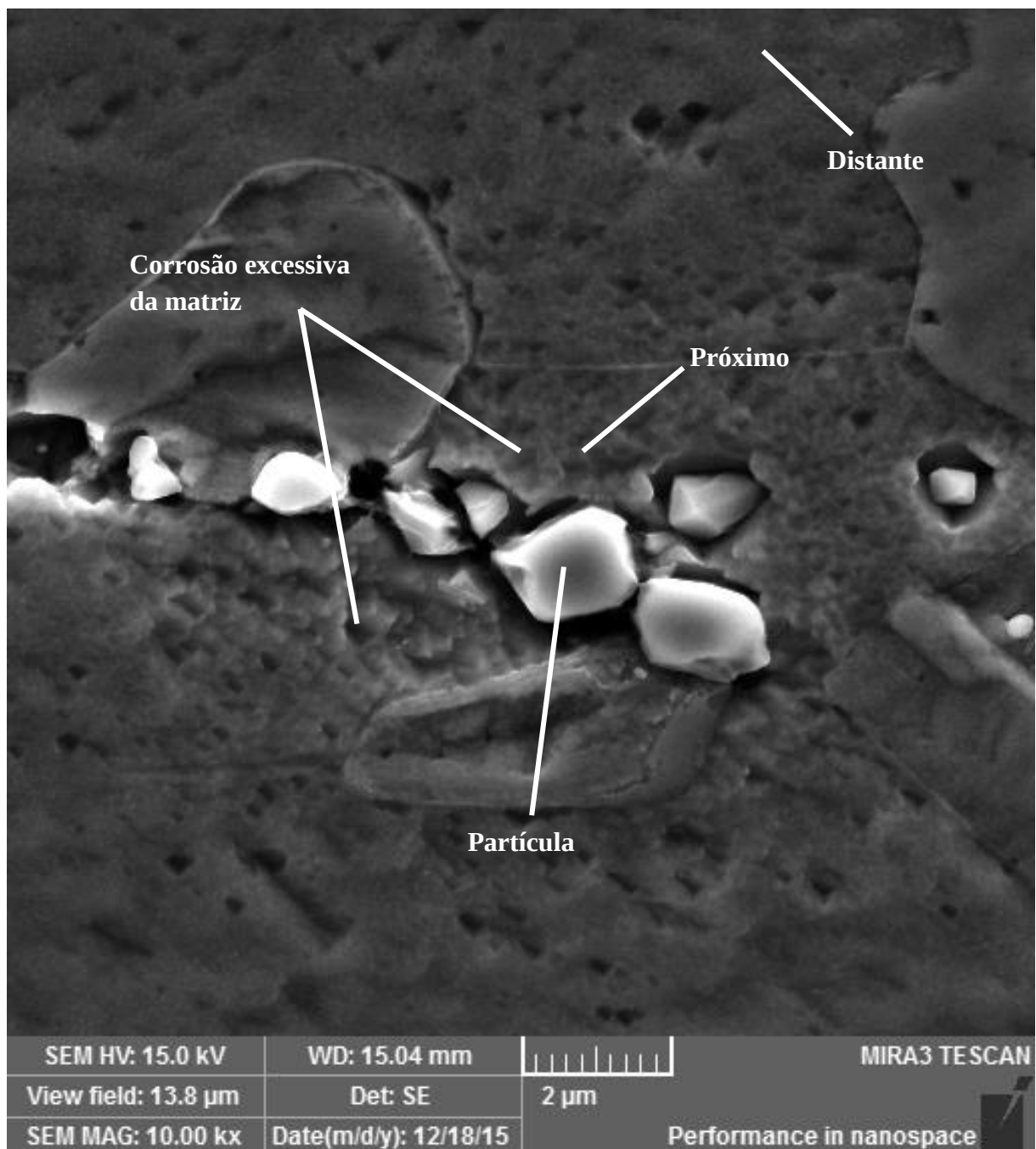
Foram aferidas composições locais em regiões distintas do aço AISI 430 na condição não solubilizada, que estão mostradas na Tabela 5.4, associadas aos pontos mostrados na Figura 5.1 logo em seguida. Ao todo foram medidas três composições: na vizinhança da partícula de segunda fase, sobre a partícula propriamente dita e distante da mesma. As medidas de EDS da Tabela 5.4 foram todas realizadas em uma amostra atacada quimicamente por água-régia modificada, preparada com 15 ml de ácido nítrico, 15 ml de ácido clorídrico e 30 ml de ácido acético.

Tabela 5.4 – Composições locais da amostra não solubilizada do aço AISI 430 nas regiões da Figura 5.1. Partícula = composição da partícula de segunda fase; Próximo = composição da ferrita circunvizinha à partícula; Distante = composição da ferrita numa porção distante da partícula.

Posição	Fe (%a)	Cr (%a)	Ni (%a)	Si (%a)	Mn (%a)
Partícula	77,5	21,2	0,3	0,4	0,6
Próximo	76,0	23,0	0,2	0,4	0,4
Distante	81,4	17,6	0,1	0,5	0,4

Fonte: O autor.

Figura 5.1 – Micrografia eletrônica da amostra não-solubilizada do aço AISI 430. Análises químicas locais por EDS das posições “partícula”, “próximo” e “distante” da Tabela 5.4 foram realizadas onde está apontado.

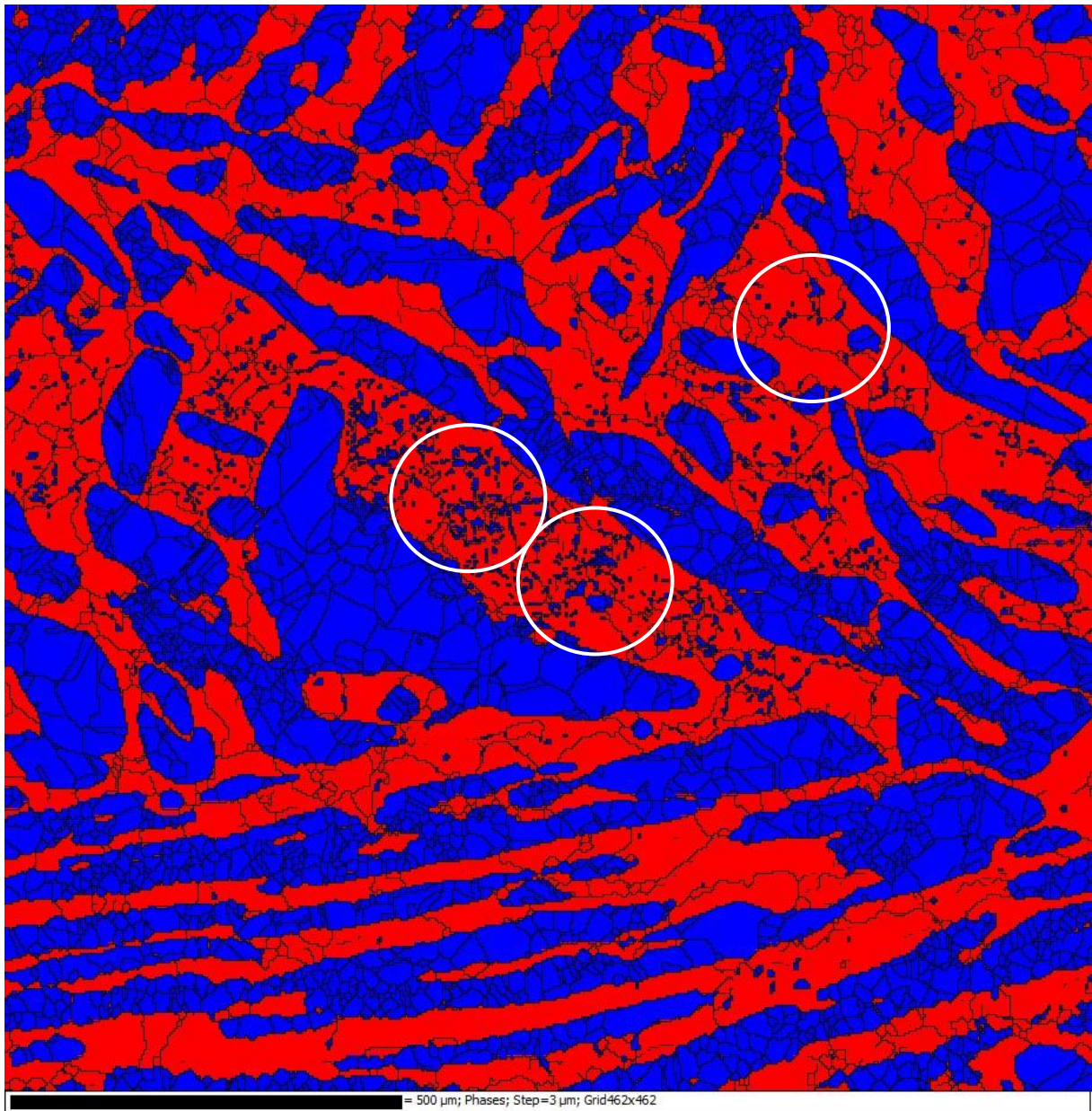


Fonte: O autor.

Na Tabela 5.4, o teor de Cr da porção mais distante da ferrita se aproxima mais à composição global da Tabela 5.1 do aço AISI 430 do que a composição mais próxima, com 23,0%p Cr. A partícula apresentou um teor de Cr elevado em relação à composição nominal de 16,0-18,0%p dada na Tabela 3.1. Tais precipitados, provavelmente, são carbeto ricos em Cr, como os do tipo Cr_{23}C_6 , fase esta comum de se formar em inoxidáveis ferríticos, principalmente em contornos de grão, que é o caso observado na Figura 5.1 (4,22,26,27,29). A presença de uma corrosão mais acentuada nas proximidades das partículas, de acordo com a Figura 5.1, também corrobora com esta hipótese, pois carbeto ricos em Cr empobrecem a matriz dos arredores neste elemento de liga e facilita a corrosão localizada, sensitizando o aço (12,49). O teor de Cr da ferrita da posição “próxima” na Tabela 5.4, então, deveria ser menor do que a nominal de 16,0-18,0%p, por conta da menor resistência à corrosão local observada nesta micrografia eletrônica, ao invés de 23,0%p dados na tabela anterior. O que ocorreu, porém, é que houve influência de partículas vizinhas e localizadas abaixo do plano de visão da figura, elevando assim a composição para acima do esperado para um aço sensitizado.

Uma imagem obtida por uma varredura de 11 h de duração por difração de elétrons retroespalhados (EBSD) por MEV-FEG da amostra está na Figura 5.2 para uma amostra não solubilizada do aço superdúplex SAF 2507. Na Figura 5.2 é possível identificar as duas fases, ferrita e austenita, que compõem a microestrutura dúplex. No caso, os grãos coloridos em azul são austeníticos, enquanto que os em vermelho são ferríticos. Percebe-se a presença de ilhas de austenita em meio aos grãos de ferrita, identificadas pelas circunferências colocadas na imagem. Tais ilhas serão discutidas mais adiante. Nota-se o aspecto alongado dos grãos, de um modo geral, que é devido ao trabalho mecânico de laminação do material, o qual provoca um fluxo de escoamento plástico em direção ao esforço dos cilindros de laminação (50,115,116). Quanto à proporção volumétrica de fases calculada pelo EBSD, tem-se que há aproximadamente 45,54% de ferrita e 54,46% de austenita, sendo estas frações aproximadamente iguais entre si, de acordo com especificações desejadas de várias ligas dúplex (22).

Figura 5.2 – Imagem de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) em uma amostra não solubilizada do aço SAF 2507. Fase em vermelho é a ferrita e em azul a austenita. Circunferências denotam ilhas de austenita.

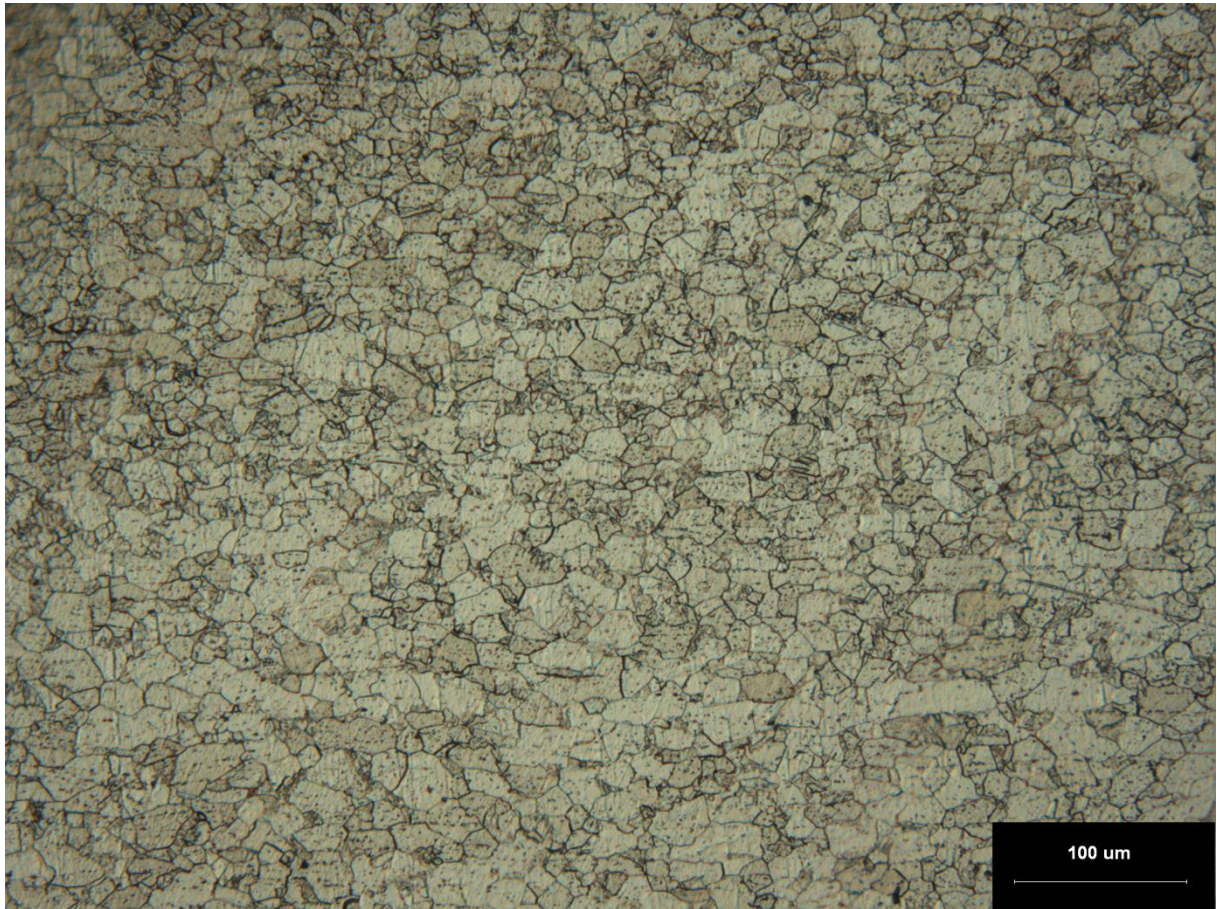


Fonte: O autor.

5.2 Microscopia óptica

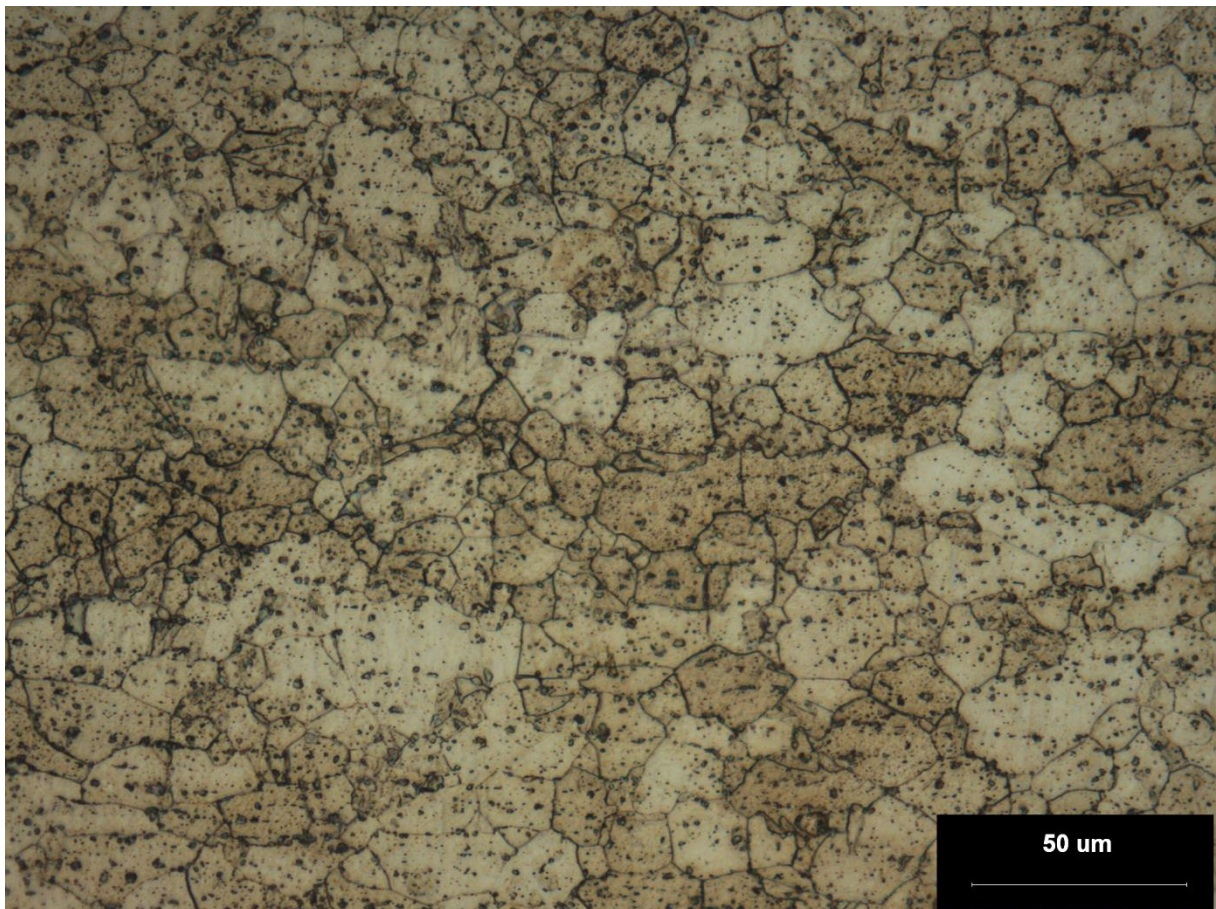
As Figuras 5.3 e 5.4 a seguir mostram a microestrutura do aço inoxidável ferrítico AISI 430 no estado como recebido, antes da realização de quaisquer tratamentos térmicos, em aumentos ópticos distintos.

Figura 5.3 – Microestrutura do aço inoxidável ferrítico AISI 430 no estado como recebido, não solubilizado.



Fonte: O autor.

Figura 5.4 – Aço AISI 430 no estado não solubilizado.

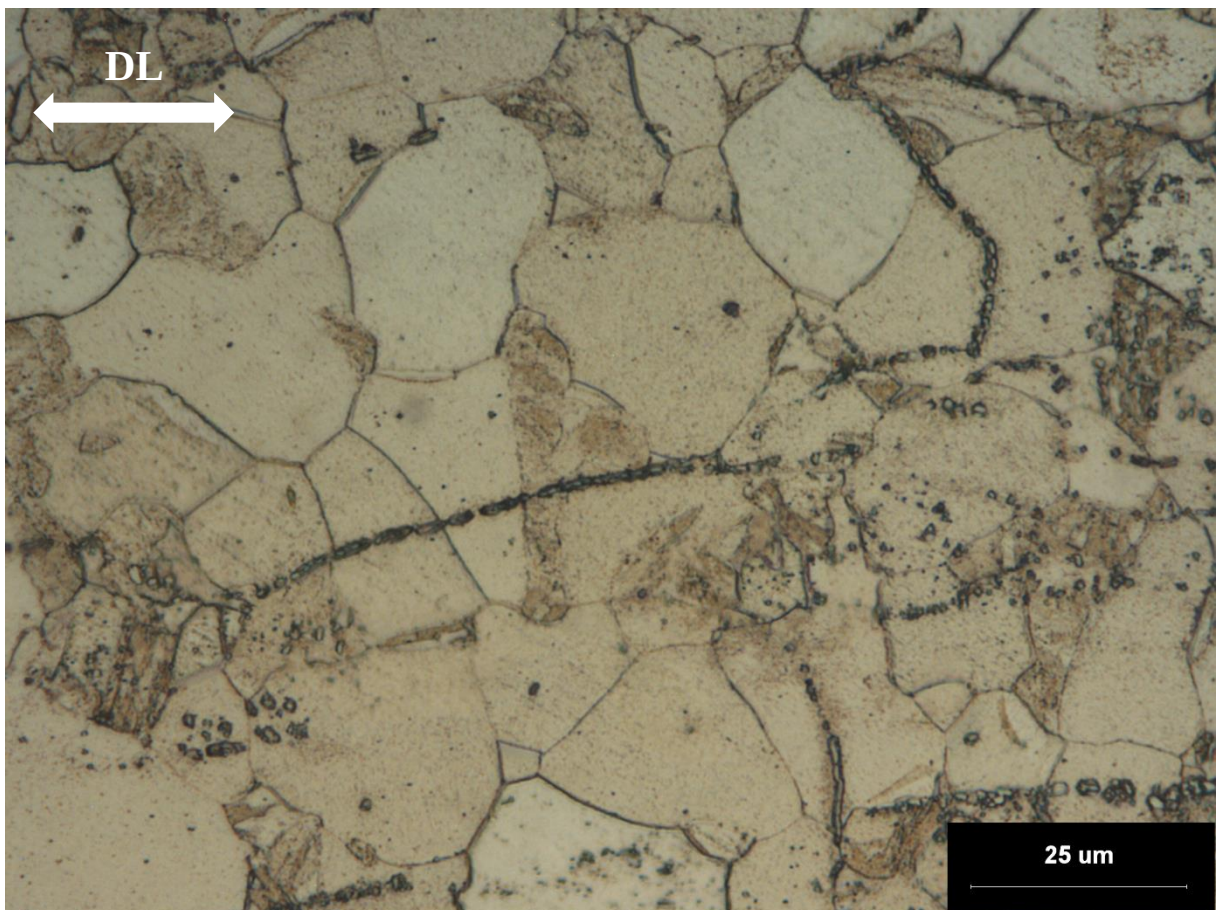


Fonte: O autor

Pela Figura 5.3, nota-se que a microestrutura inicial do aço ferrítico apresenta uma matriz composta por grãos de ferrita com precipitados dispersos. Na Figura 5.4 é mais nítida a distribuição das partículas, a qual se dá de maneira aproximadamente uniforme pela matriz de ferrita. Como já discutido, tais precipitados são, possivelmente, carbeto do tipo Cr_{23}C_6 . Na Figura 5.5, observa-se que houve precipitação destas partículas tanto ao longo de contornos de grãos quanto atravessando os mesmos, alinhados em uma direção específica. O alinhamento de partículas visualizado na Figura 5.5 é um fenômeno comum que se manifesta em aços laminados denominado “fibramento mecânico”, normalmente associado ao trabalho a quente do material. O fibramento mecânico consiste em uma anisotropia não cristalográfica, desenvolvida após deformação plástica considerável do material, provocando alinhamento e alongamento de elementos microestruturais como partículas de segunda fase e contornos de grão, em resposta ao escoamento da matriz metálica (50,115,116). Inclusive, as partículas podem fraturar no processo de modo que se alinhem em partículas menores. Em chapas de aços laminados o fibramento mecânico pode repercutir em redução na ductilidade na direção

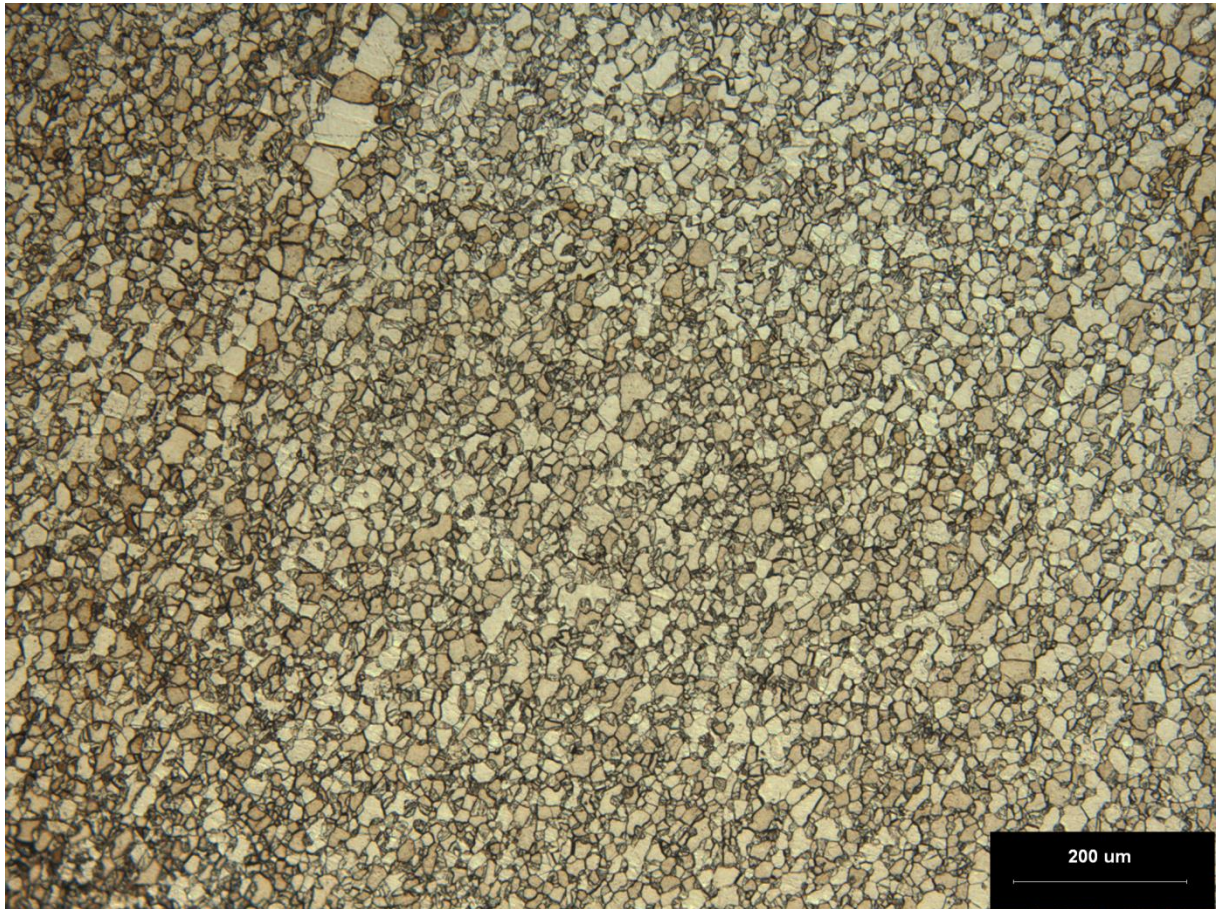
transversal, gerando assim complicações nas conformações mecânicas posteriores (116). Na Figura 5.5 não é visível o alongamento dos grãos ferríticos na direção de laminação, pois houve recristalização dinâmica, porém tal comportamento é observado em laminações a frio devido ao fibramento mecânico (50,115). A precipitação das partículas em contornos de grão é típica de carbetos Cr_{23}C_6 , sensitizando a liga (12,49). Nenhuma análise adicional foi feita para a caracterização das partículas de segunda fase, visto que as mesmas não foram relevantes à “fragilização de 475°C”, por conta da dissolução das mesmas após tratamento térmico de solubilização em 1050°C, como mostram as Figuras 5.6 e 5.7.

Figura 5.5 – Partículas de segunda fase precipitadas em regiões de contorno de grão ferríticos e alinhadas na direção de laminação, no aço AISI 430 não solubilizado. DL = direção de laminação.



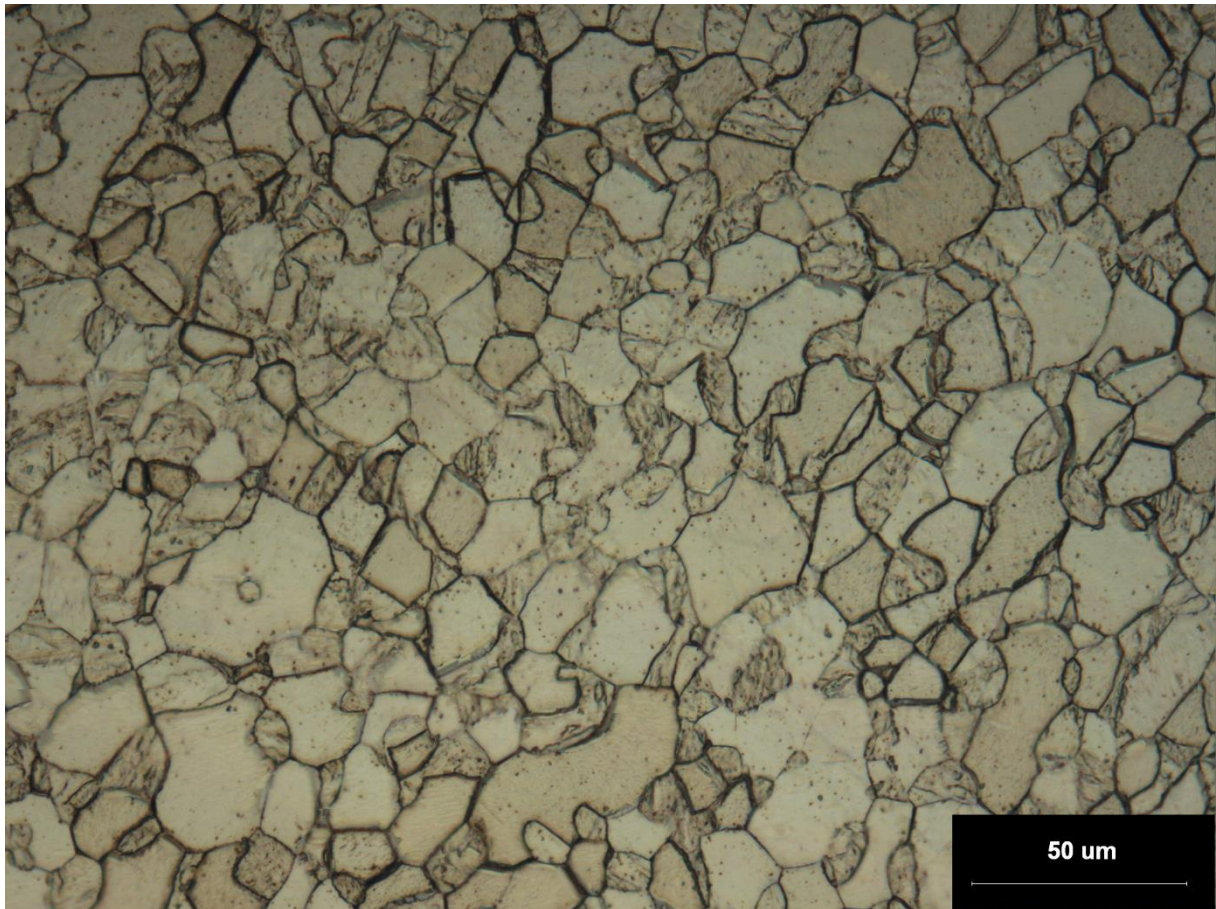
Fonte: O autor.

Figura 5.6 – Micrografia óptica do aço inoxidável ferrítico AISI 430 após tratamento térmico solubilização em 1050°C e 30 min.



Fonte: O autor.

Figura 5.7 – Micrografia do aço AISI 430 após solubilização em 1050°C e 30 min.



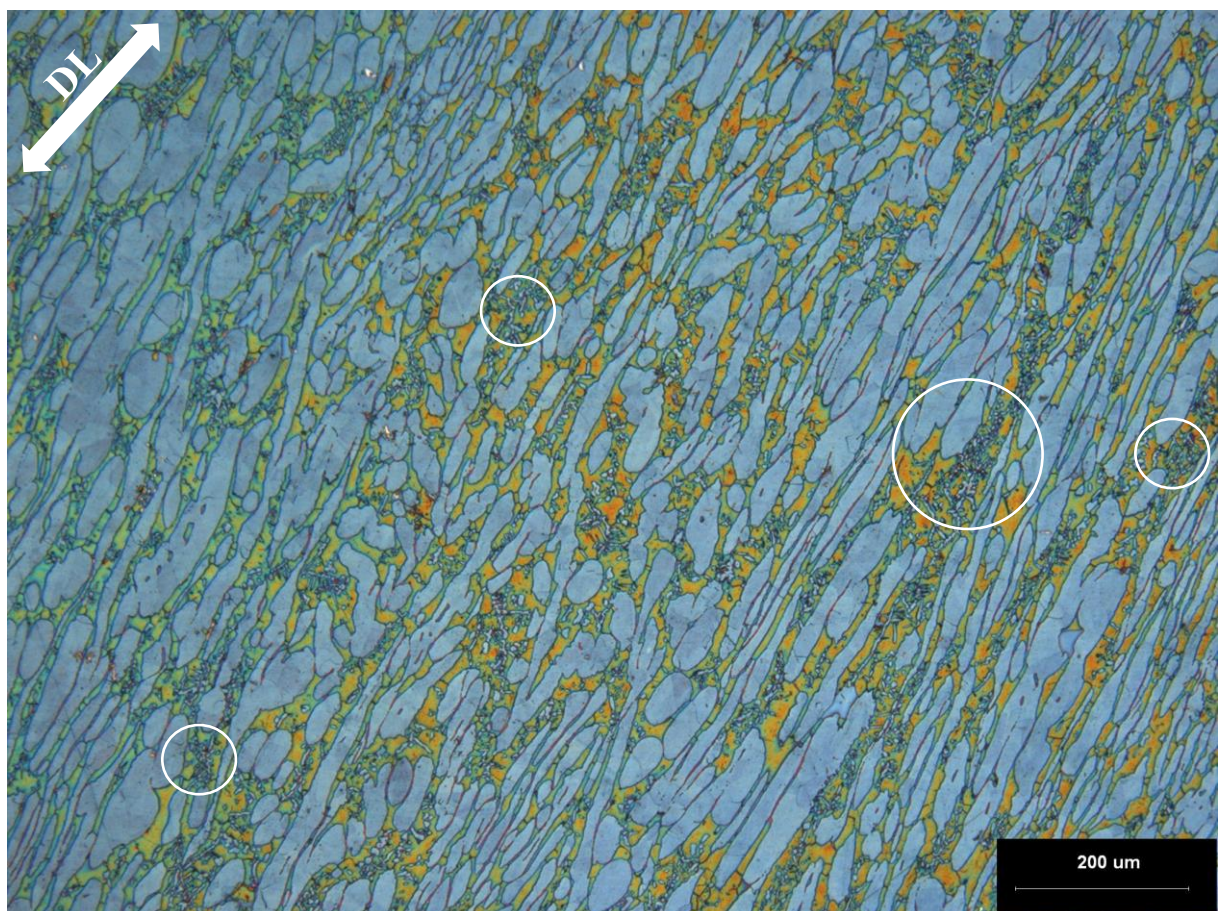
Fonte: O autor.

Conclui-se, ao comparar as Figuras 5.6 e 5.7 com as Figuras 5.3 à 5.5 da amostra sem tratamentos térmicos, que o tratamento de solubilização realizado no aço AISI 430 foi eficiente, cumprindo seu objetivo de dissolução de partículas indesejáveis de segunda fase. O que as micrografias das Figuras 5.6 e 5.7 mostram são uma matriz monofásica composta por grãos ferríticos, sem demais fases a serem encontradas na microestrutura.

O ataque químico utilizando o reagente Beraha B1 possibilita a deposição seletiva de um filme sobre determinada fase da microestrutura, sendo este filme estável e não redissolvido na solução do reagente empregado. A esta técnica se denomina “metalografia colorida”, visto que o filme possui coloração específica dependendo da sua espessura, variando, ao se observar a superfície atacada sob campo claro de luz branca, na sequência de amarelo para filmes mais finos, passando por vermelho, violeta, azul e terminando em verde para os filmes mais espessos. O maior tempo de imersão da amostra na solução contribui para espessamento do filme depositado, sendo, então, a obtenção de filmes de espessuras equivalentes e consequentemente de mesma coloração obtidos para um mesmo tempo de

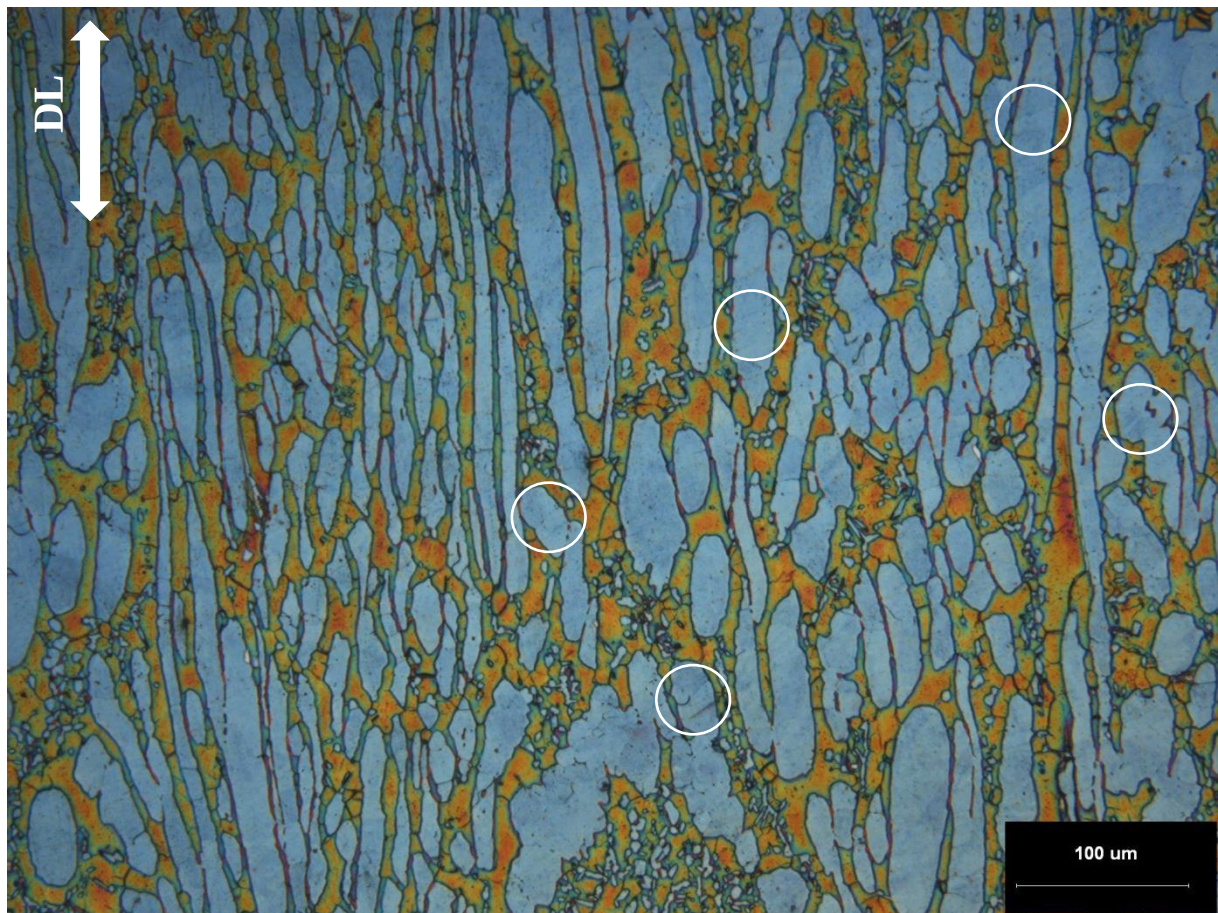
exposição, em amostras diferentes (117,118). Ao se empregar o reagente Beraha B1 para revelar a microestrutura do aço SAF 2507, é possível distinguir as fases ferrita e austenita, pois tal reagente ataca e deposita filme sobre a fase ferrítica, colorindo-a e assim a contrastando com a austenita (102). As Figuras 5.8 e 5.9 a seguir mostram a microestrutura de uma amostra do aço superdúplex SAF 2507, não solubilizada, atacada quimicamente pelo reagente Beraha B1.

Figura 5.8 – Microestrutura do aço inoxidável superdúplex SAF 2507, não solubilizado, atacado pelo reagente Beraha B1. Fase colorida em amarelo é a ferrita. Circunferências demonstram agrupamentos de grãos austeníticos em forma de ilhas. DL = direção de laminação.



Fonte: O autor.

Figura 5.9 – Aço SAF 2507 não solubilizado atacado por Beraha B1. Fase colorida em amarelo é a ferrita. Circunferências compreendem possíveis contornos de macla. DL = direção de laminação.

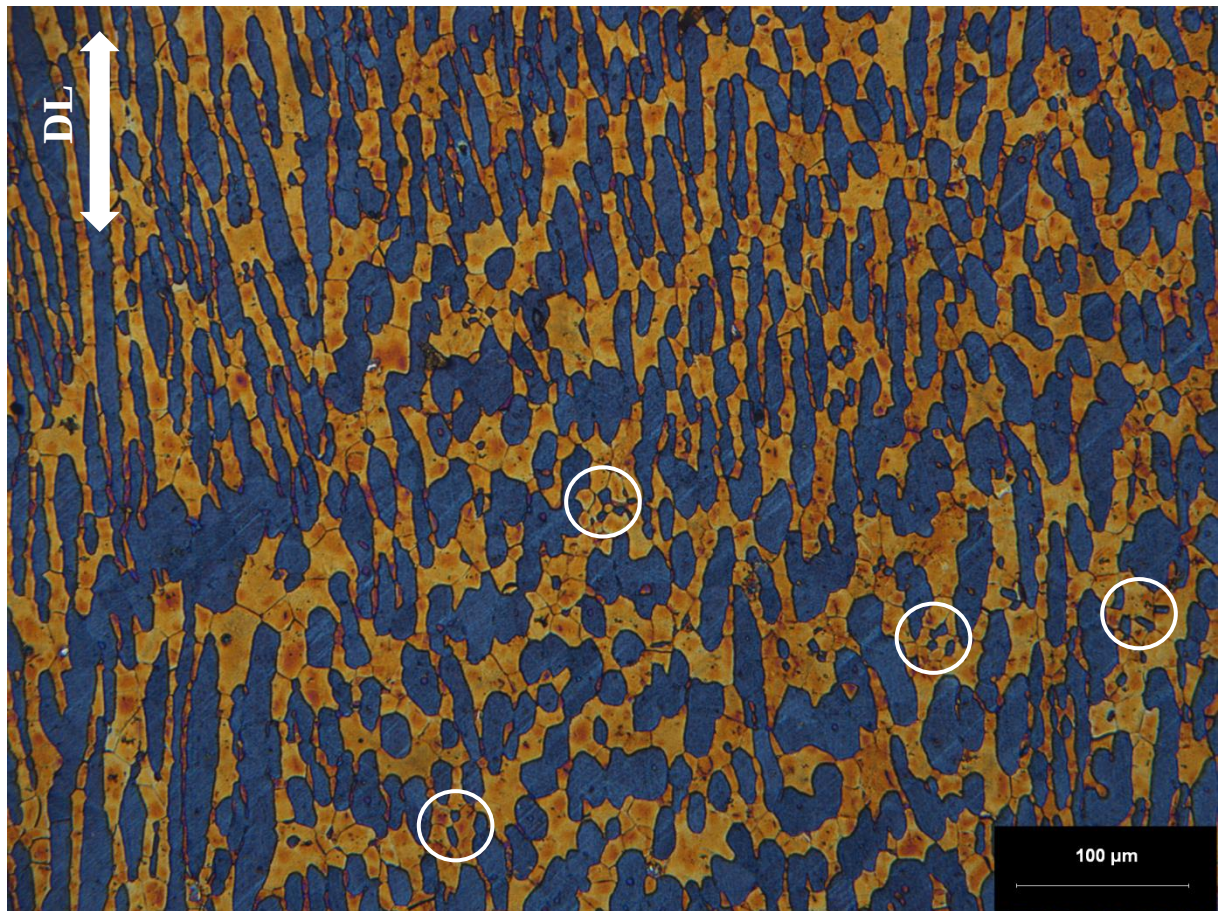


Fonte: O autor.

A fase em amarelo nas micrografias das Figuras 5.8 e 5.9 é a ferrita, enquanto que a fase mais clara, em tom claro, é a austenita. O filme depositado sobre a ferrita é relativamente fino, por conta da sua coloração (117,118). Deste modo, a perda de informação microestrutural devido à deposição do filme do reagente foi mínima, deixando evidentes os pequenos grãos de austenita agrupados em ilhas demonstrados na Figura 5.8. Ainda nesta mesma amostra, passando a um aumento maior (Figura 5.9) é possível verificar traços relativamente fracos em grãos claros sugerindo contornos de macla, o que é comum de se observar na fase austenítica, especificamente mais comuns são as maclas de recozimento (34). Esta característica microestrutural reforça a afirmação de que os grãos coloridos são de ferrita, deste modo mostrando que as ilhas apontadas na Figura 5.8 são, muito provavelmente, de austenita. O alongamento de grãos em decorrência do processo de laminação é mais pronunciado no aço SAF 2507 do que no AISI 430 (Figuras 5.3 à 5.7). O alongamento tanto da ferrita quanto da austenita pode ser melhor visualizado na Figura 5.2 anteriormente

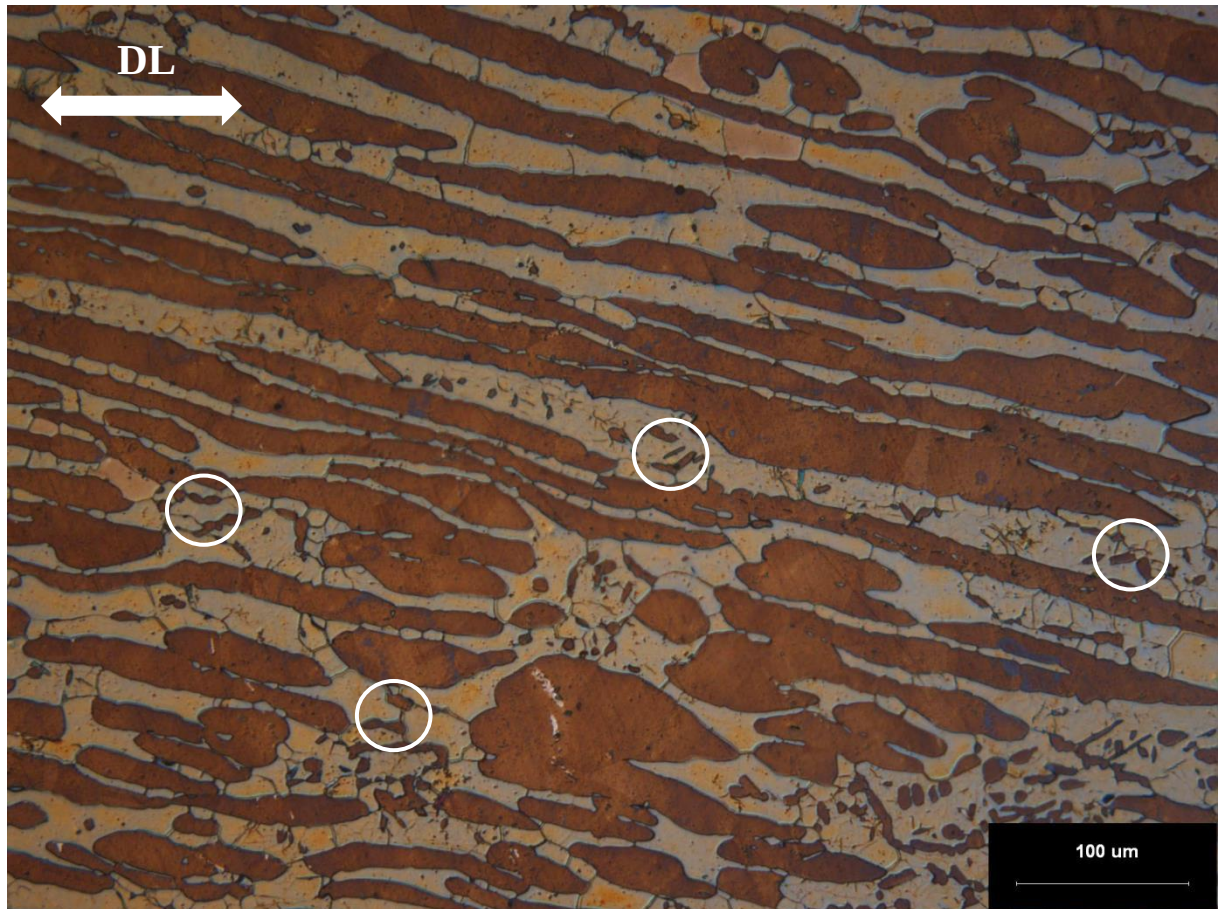
mostrada, de EBSD. Após a solubilização do aço SAF 2507, micrografias foram feitas, as quais estão mostradas nas Figuras 5.10 e 5.11.

Figura 5.10 – Microestrutura de uma amostra de aço SAF 2507 solubilizada em 1150°C por 30 minutos, atacada pelo reagente Beraha B1. Fase em amarelo é a ferrita. Circunferências denotam ilhas de austenita. DL = direção de laminação.



Fonte: O autor.

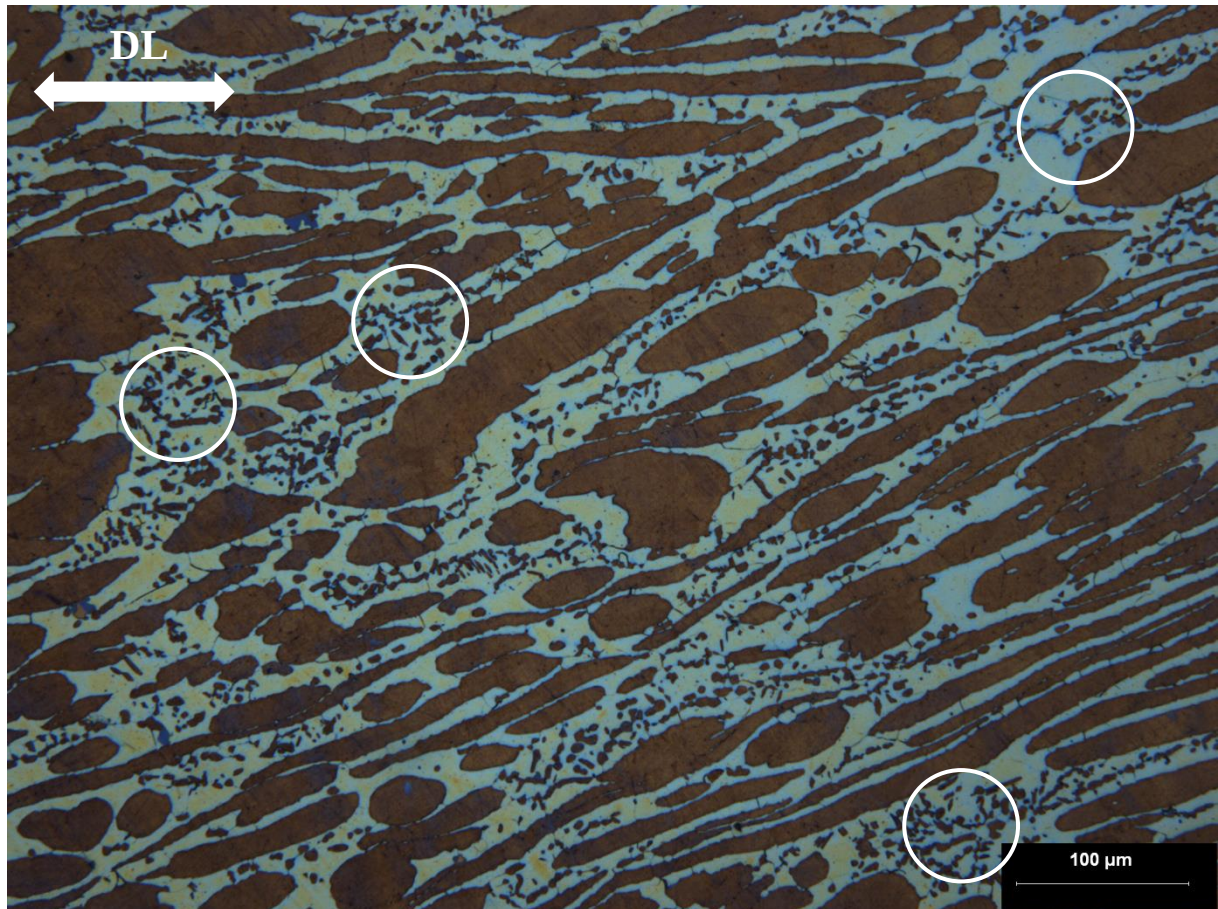
Figura 5.11 – Microestrutura do aço SAF 2507 solubilizado e atacado pelo reagente Beraha B1. Fase em marrom é a ferrita, e circunferências denotam ilhas desta fase. DL = direção de laminação.



Fonte: O autor.

Por meio dos resultados dos ensaios de dureza Vickers nas amostras das Figuras 5.10 e 5.11, comprovou-se que os grãos coloridos em amarelo e marrom, respectivamente, se tratam da fase ferrítica – pois as durezas típicas entre ambas as fases, como será visto adiante na Tabela 5.22, são demasiadamente discrepantes após a solubilização, conferindo credibilidade às observações aqui feitas acerca da identificação de fases das micrografias coloridas do aço dúplex. Na Figura 5.10, verificam-se pequenos grãos (ilhas) de austenita que nuclearam e cresceram a partir de contornos de grão ferríticos, e na Figura 5.11 o comportamento inverso é observado, evidenciando ilhas de ferrita que se formaram em regiões de contornos austeníticos. A Figura 5.12 mostra também ilhas de ferrita, porém na amostra não solubilizada do aço inoxidável SAF 2507. Novamente, a identificação das fases foi corroborada pelos dados de dureza típicos obtidos experimentalmente.

Figura 5.12 – Aço SAF 2507 não solubilizado e atacado quimicamente por Beraha B1. Fase em marrom é a ferrita. Circunferências denotam ilhas de ferrita. DL = direção de laminação.



Fonte: O autor.

Assim sendo, ao analisar as Figuras 5.8 e 5.10 à 5.12, conclui-se que há tendência de formação de uma fase, seja esta ferrita ou austenita, a partir do contorno de grão da outra fase, no aço dúplex SAF 2507 desta pesquisa. Tanto ilhas de ferrita quanto de austenita foram encontradas no aço não solubilizado, e as mesmas persistiram mesmo após tratamento térmico de solubilização. As nucleações de ferrita ou austenita ocorreram preferencialmente em contornos de grão, pois aí os processos difusivos para transformação de fases são mais rápidos do que no interior do grão (119). Se haverá formação de ferrita ou de austenita em determinado local da microestrutura dependerá da faixa de temperaturas ao qual o material foi submetido, bem como da composição local do mesmo, segundo o diagrama de equilíbrio de fases Fe-Cr da Figura 3.7. Não é possível afirmar em que momento as ilhas de cada uma das fases se formaram, pois isto não apenas depende do tratamento térmico de solubilização empregado neste trabalho, como também do histórico de processamento da chapa laminada do aço. Como, também, a temperatura de formação de ferrita ou de austenita variam segundo o

teor local de Cr da liga, seriam necessárias mais informações e análises experimentais para elaborar melhor esta discussão.

5.3 Dureza Vickers no aço AISI 430

Os resultados dos ensaios de dureza Vickers das amostras de aço AISI 430 estão na Tabela 5.5, para as condições solubilizada e não solubilizada.

Tabela 5.5 – Dados experimentais de dureza Vickers média e desvio-padrão amostral do aço inoxidável ferrítico AISI 430 nas condições solubilizada e não solubilizada. Nenhuma das amostras foi envelhecida.

Amostra	Condição	Dureza (HV)	Desvio-padrão (HV)
FNS	Não solubilizada	267,3	± 14,3
FS1	Solubilizada	253,0	± 16,4
FS2	Solubilizada	257,2	± 12,2

Fonte: O autor.

As amostras FS1 e FS2 foram empregadas nos modelamentos sigmoidais, utilizadas como base para estabelecimento de restrições em alguns parâmetros (Tabela 4.1), de modo a se atingir o melhor ajuste possível guiando-se visualmente e pelos valores do coeficiente de correlação (R^2) e da SQR. De acordo com a Tabela 5.5, após solubilização em 1050°C e 30 min, houve redução na dureza média do aço. Com base na média da dureza das amostras FS1 e FS2, observa-se que houve uma redução de dureza de cerca de 4,5% em relação à dureza de 267,3 HV inicial da chapa laminada (amostra FNS). Tal redução pode ser devido a diversos fatores referentes a reversões de mecanismos de endurecimento, como ligeiros crescimentos de grão, alívio de encruamentos e dissolução de segunda fase (34). De fato, houve dissolução das partículas de segunda fase, como foi evidenciado anteriormente na análise da microestrutura por meio das micrografias ópticas das Figuras 5.3 à 5.7.

Segundo as análises químicas do EDS, as partículas dispersas na matriz ferrítica do aço AISI 430 no seu estado como recebido (não solubilizado) são ricas em Cr, e identificadas como provavelmente carbeto $Cr_{23}C_6$. Em consequência da dissolução destas fases ocorreu aumento de dureza pelo aumento da concentração do elemento de liga em solução sólida, simultâneo à redução de dureza pela dissolução propriamente dita das partículas. Solução sólida, sendo um dos mecanismos de endurecimento (34), foi formada pelo Cr e C que se encontravam nas partículas de segunda fase identificadas por EDS (Figura 5.1). Os demais dados de dureza Vickers obtidos nos ensaios das amostras envelhecidas do aço ferrítico são mostradas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Dados experimentais de dureza Vickers média e desvio-padrão das amostras do aço AISI 430 envelhecidas em 475°C em diversos tempos.

Amostra	Tempo de envelhecimento	Dureza (HV)	Desvio-padrão (HV)	Dureza normalizada
FS1	0 h	253,0	± 16,4	0,0435
FS2	0 h	257,2	± 12,2	0,0000
F1	1 h	268,0	± 7,2	0,1554
F2	5 h	270,2	± 18,1	0,1782
F3	9 h	253,8	± 5,1	0,0083
F4	25 h	280,0	± 9,5	0,2798
F5	49 h	271,6	± 4,8	0,1927
F6	100 h	275,8	± 8,1	0,2363
F7	141 h	273,2	± 6,3	0,2093
F8	200 h	282,2	± 7,1	0,3026
F9	296 h	289,0	± 6,3	0,3731
F10	309 h	291,0	± 19,0	0,3938
F11	382 h	303,4	± 18,4	0,5223
F12	452 h	316,8	± 17,8	0,6611
F13	460 h	301,4	± 13,2	0,5016
F14	551 h	313,9	± 8,8	0,6311
F15	646 h	312,0	± 3,9	0,6114
F16	815 h	321,6	± 13,0	0,7109
F17	840 h	314,0	± 12,1	0,6321
F18	983 h	318,2	± 14,7	0,6756
F19	998 h	337,5	± 9,4	0,8756
F20	1334 h	349,5	± 7,2	1,0000
F21	1500 h	347,3	± 6,4	0,9772

Fonte: O autor.

As oscilações nas durezas medidas em tempos de envelhecimento consecutivos, de tal modo que há um desvio da tendência documentada de regime de endurecimento constante durante a formação de α' , sem superenvelhecimentos (79), são decorrentes das incertezas experimentais inevitáveis (120), como ficará visível posteriormente ao se comparar os pontos dos dados experimentais à linha teórica dos ajustes sigmoidais. Empregando a Equação 4.1 nos dados experimentais de dureza Vickers listados na Tabela 5.6, obteve-se os dados da coluna denominada “dureza normalizada”.

Os valores de dureza normalizada calculados são interpretados como “fração de endurecimento” se for estabelecido que as amostras F20 e F21 são referentes ao patamar

superior da sigmoide. Esta premissa é razoável, pois os valores de dureza de 349,5 HV e de 347,3 HV destas amostras, respectivamente, são relativamente próximos entre si, com apenas 2,2 HV de diferença oriundos provavelmente de erros aleatórios de natureza experimental. Ao se considerar que as duas amostras possuem tempos de envelhecimento distantes por $1500 - 1334 = 166$ h, um intervalo relativamente longo de tempo, a grande similaridade entre as durezas obtidas das amostras F20 e F21 pode ser um indicativo de que as mesmas já se situam no patamar superior da curva de dureza sigmoidal. O patamar superior é caracterizado por uma dureza aproximadamente constante ao longo de tempos incrementais de envelhecimento, por conta da sua inclinação praticamente horizontal. Verifica-se, por exemplo, que um intervalo de tempo semelhante de 169 h entre as amostras F15 e F16 foi responsável por um aumento significativo de dureza de $321,6 - 312,0 = 9,6$ HV; outro exemplo parecido é o intervalo de 158 h de envelhecimento entre F17 e F19, que mostraram diferença de 23,5 HV.

Visto que α' é a principal responsável pelo endurecimento no envelhecimento em 475°C e que transformações de fase normalmente seguem uma cinética sigmoidal (15-19,105), e sabendo que a curva de dureza segue cinética sigmoidal, a fim de estudar melhor as características cinéticas do fenômeno de “fragilização de 475°C ”, os valores de dureza normalizada podem ser associados indiretamente à fração transformada de α' na ferrita inoxidável envelhecida (33). Neste caso, a dureza normalizada 1,0 é referente a 100% de fração transformada da fase – isto é, ao esgotamento, para a liga AISI 430, de todo o Cr disponível na solução supersaturada inicial monofásica de ferrita destinado à formação de α' – e 0,0 a nenhuma fração formada da fase. Entretanto, esta quantificação da transformação de α' é apenas uma medida indireta empregada para acompanhamento do fenômeno de fragilização, pois há diversos outros aspectos microestruturais que influenciam na dureza de uma liga (34) que podem ter influenciado na interpretação de fração transformada de α' .

Sendo assim, de acordo com a Tabela 5.6, os dados que mais se aproximaram a $HV_{FN} = 0,5$ foram as amostras F11 e F13, com valores de 0,5223 e 0,5016 de dureza normalizada, nesta ordem. Transformações de fase normalmente seguem uma cinética de tal modo que a fração transformada da nova fase em função do tempo é uma curva sigmoidal (105), ao se estabelecer a escala do tempo como logarítmica. O formato sigmoidal é o mesmo formato que as curvas de dureza obtidas neste trabalho (mostradas mais adiante) para tempos de envelhecimento crescentes em 475°C , e o mesmo que as curvas obtidas em outras pesquisas de “fragilização de 475°C ” tanto para curvas de dureza (3,6,10,35,75,81,95,121), quanto para curvas de tenacidade ao impacto (6,10,121,122) e tensão de escoamento (5). É prática comum nas pesquisas em transformações de fase quantificar a evolução do processo,

isto é, a fração volumétrica transformada da nova fase, em termos de medidas indiretas da variação das propriedades do material com o tempo, a exemplo dos ensaios de dureza (105).

É convenção adotar, para transformações de fase que seguem cinética sigmoideal, a taxa de transformação de referência $\bar{t}_{0,5}$ do fenômeno como o inverso do tempo necessário para obter 50% de fração transformada de tal fase (16,17,34) – para o qual $HV_{FN} = 0,5$. Assim sendo, tomando-se os tempos de 382 h para F11 e de 460 h para F13, têm-se valores de taxa de formação de $0,00262 \text{ h}^{-1}$ e de $0,00217 \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Qual das amostras, entre F11 e F13, está mais próxima do tempo para ocorrer formação de metade de toda a quantidade possível de α' (50%) e da cinética máxima de formação não pode ser decidido baseando-se unicamente nos dados do durômetro, devido ao fato já mencionado de haverem oscilações na medida decorrentes de incertezas experimentais. Mais adiante este assunto será retomado e novas estimativas para a taxa máxima de formação de α' e de seu correspondente tempo de envelhecimento serão dadas com base em modelos de regressão não-linear.

A respeito das restrições da Tabela 4.1, limitações a um parâmetro com base nos dados experimentais faz com que o modelo se ajuste melhor a estes; todavia, ao mesmo tempo perde-se em capacidade preditiva, visto que ao limitar-se demasiadamente um parâmetro, pode não haver possibilidade de avaliar as incertezas nas medições de dureza para valores importantes do fenômeno, como a magnitude desta grandeza relativa ao tempo de metade de conclusão da transformação, ou dos patamares superior e inferior da sigmoide. Com isto em mente, as restrições da Tabela 4.1 foram pensadas de modo que as observações experimentais possam servir de fundamento para um ajuste apreciável, sem neste processo sacrificar severamente a obtenção de predições úteis à discussão dos dados experimentais em face aos teóricos fornecidos pela regressão. Para este intuito, durante o processo iterativo de obtenção da equação do fenômeno evitou-se nas restrições estabelecer igualdades entre parâmetros e dados experimentais, tendo preferência a restrições envolvendo desigualdades. A fim de que não houvesse demasiada divergência nos valores de tempo e de dureza entre dados experimentais e teóricos (dos modelos), introduziram-se algumas informações referentes aos dados experimentais no desenvolvimento das desigualdades restritivas. É tão mais importante se desvencilhar da imposição rigorosa dos dados experimentais nas restrições aos parâmetros quanto menor for a amostragem empregada na regressão da curva de ajuste, pois neste caso os erros aleatórios dos ensaios de dureza têm mais influência e importância na análise. Feitas as regressões com os sete modelos das Equações 4.3 à 4.9, obtiveram-se os parâmetros da Tabela 5.7, bem como as somas dos erros quadrados e coeficientes de correlação.

Tabela 5.7 – Resultados dos refinamentos de parâmetros via função Solver do *software* Microsoft Excel®, das curvas de dureza Vickers e normalizada obtidas para o aço AISI 430. SQR = soma dos quadrados dos resíduos.

Modelo	Curva	α	β	γ	δ	SQR	R ²
Logístico	Vickers	584,528	1,17463	0,000421	–	1827,378	0,9999
	Normalizada	0,90346	4,97897	0,004088		0,178018	0,9902
Gompertz	Vickers	794,380	1,08328	0,000209	–	1843,207	0,9025
	Normalizada	1,13893	2,04473	0,001871		0,164089	0,9192
von Bertalanffy	Vickers	364,763	263,531	0,001188	–	1184,754	0,9999
	Normalizada	1,01338	0,12489	0,002016		0,140139	0,9992
Weibull	Vickers	357,637	264,805	0,000442	1,15571	1262,949	1,0000
	Normalizada	1,07596	0,12143	0,000443	1,15810	0,135643	0,9332
MMF	Vickers	398,299	263,492	0,001009	1,10000	1178,942	1,0000
	Normalizada	1,50577	0,10873	0,001009	1,10000	0,126601	0,9377
Richards	Vickers	349,531	388,041	0,005496	22,2201	1578,431	0,9982
	Normalizada	1,07060	3,91512	0,002865	0,87803	0,194892	0,9493
Boltzmann	Vickers	353,874	382,000	387,5216	-119,673	1489,037	0,9992
	Normalizada	0,98044	468,316	306,1140	-0,98044	0,186460	0,9082

Fonte: O autor.

Todas as curvas de regressão de dureza Vickers estão mostradas no Gráfico 5.1, e todas as de dureza normalizada no Gráfico 5.2, sem os intervalos de confiança ainda e contendo os dados experimentais para base visual de comparação da qualidade do ajuste. A variável “tempo de envelhecimento” sobre o eixo das abscissas está disposta em escala logarítmica na base 10 para evidenciar o caráter sigmoidal do fenômeno. Devido ao fato de não existir logaritmo de 0, os dados referentes à amostra de partida, apenas solubilizada, foram estabelecidas em 0,1 h de envelhecimento – um tempo razoavelmente baixo para o fenômeno metalúrgico em estudo e, para fins práticos, equivalente a zero.

O parâmetro δ das curvas do modelo MMF na Tabela 5.7 são exatamente 1,1 por conta das restrições colocadas para a realização dos processos iterativos (Tabela 4.1). Pelo mesmo motivo, tem-se $\beta = 382,0$ exatos para a curva Vickers do modelo de Boltzmann, igual ao tempo de envelhecimento da amostra F11.

Gráfico 5.1 – Curvas de dureza Vickers do aço AISI 430 de sete modelos sigmoidais distintos, obtidas por regressão não-linear, cujos parâmetros são referentes à Tabela 5.7. Dados experimentais foram retirados da Tabela 5.6 e representados pelos quadrados dispersos.

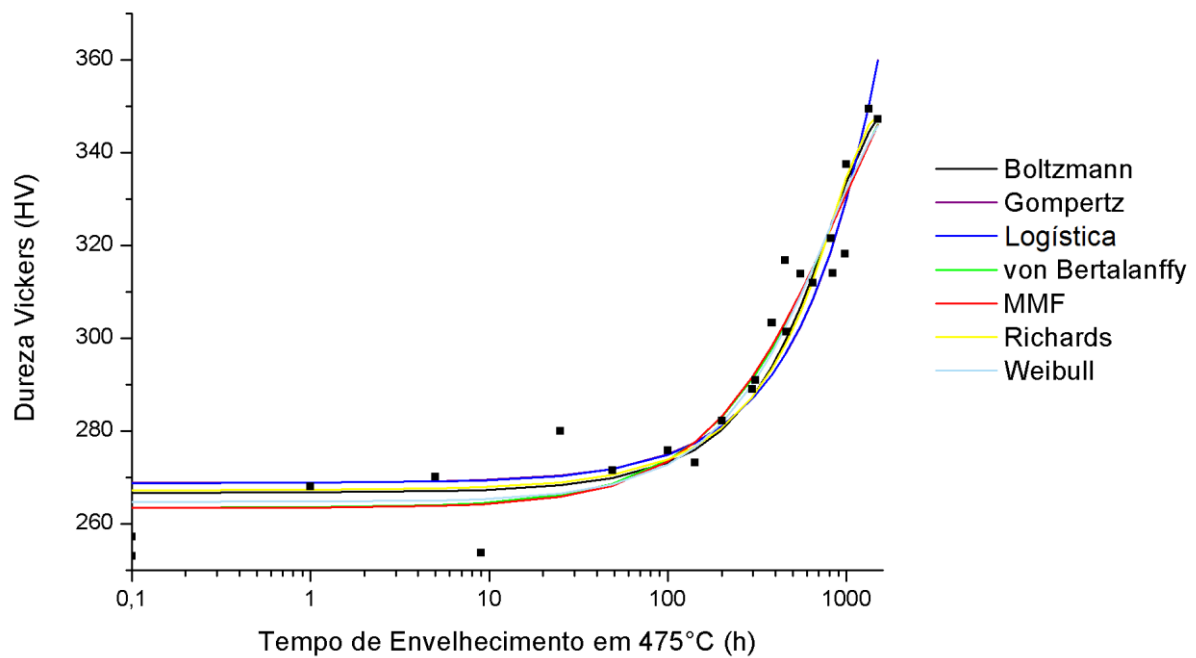
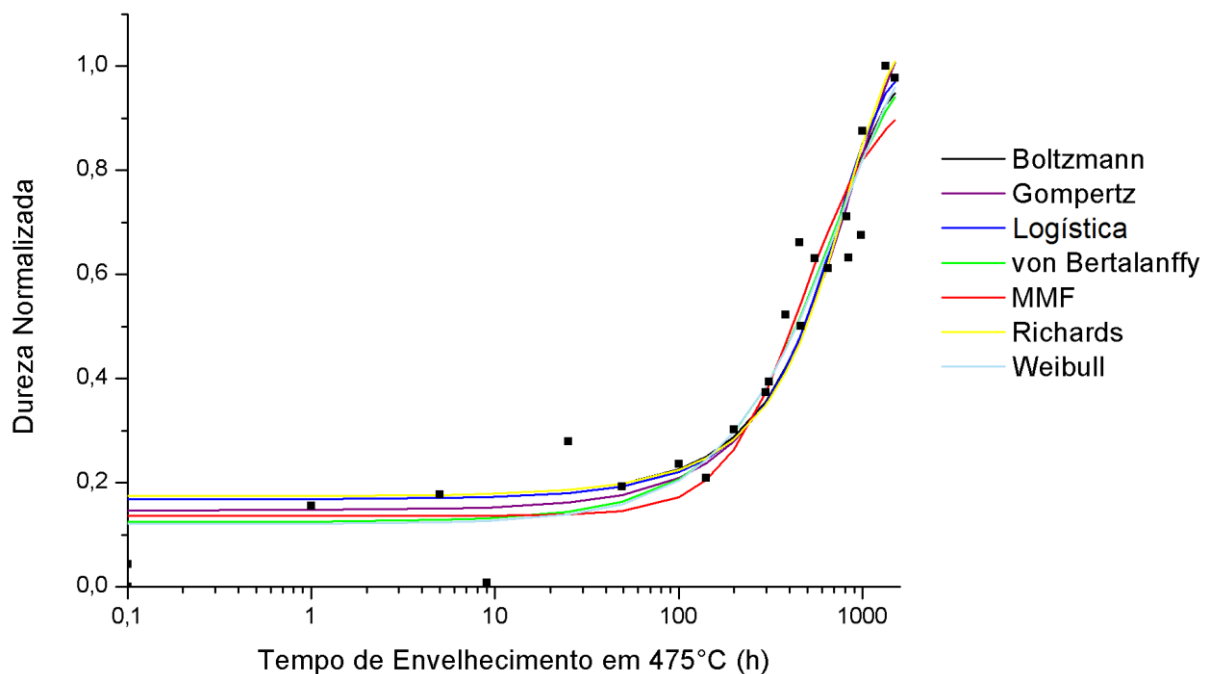


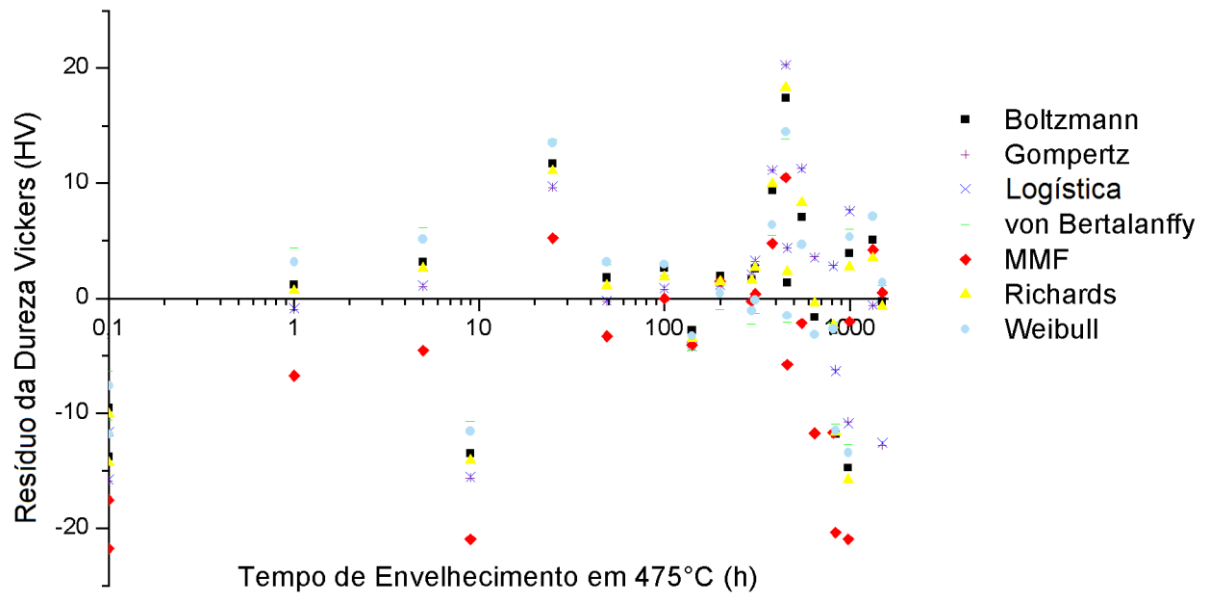
Gráfico 5.2 – Curvas de dureza normalizada e dados experimentais do aço AISI 430 dos sete modelos sigmoidais. Dados experimentais obtidos da Tabela 5.6, em forma de quadrados dispersos.



Os resíduos resultantes de cada um dos modelos estão mostrados nos Gráficos 5.3 e 5.4, para as curvas de dureza Vickers e normalizada, nesta ordem. O cálculo dos resíduos

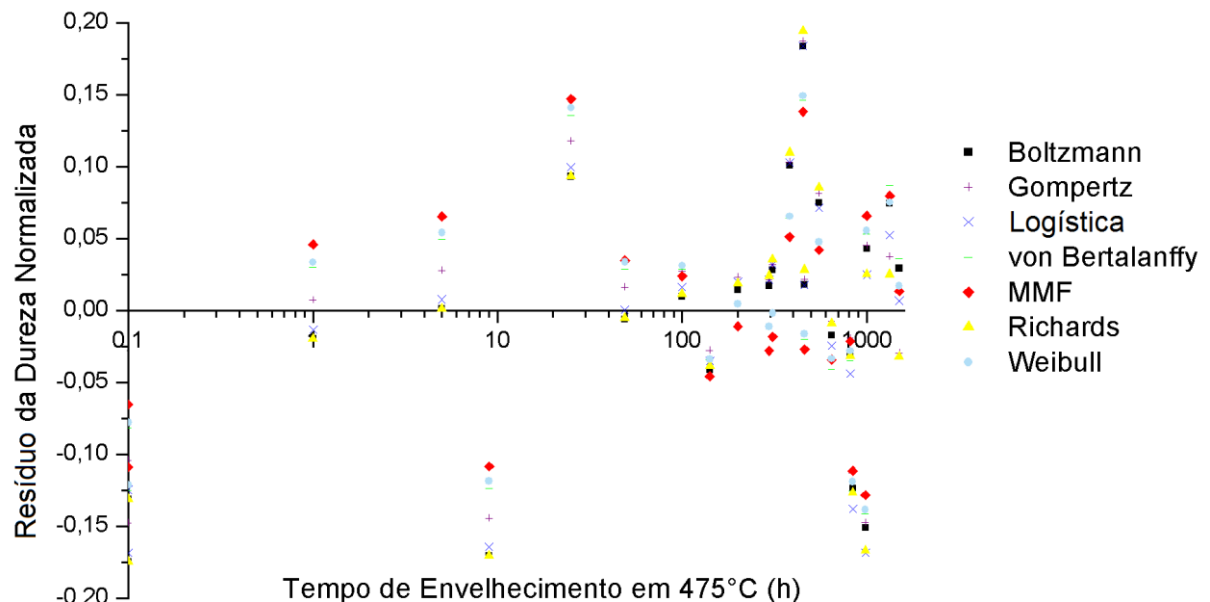
gerados entre os dados experimentais e os teóricos de uma curva de ajuste foram feitos com base na Equação AP.B1 do Apêndice B.

Gráfico 5.3 – Resíduos das sete curvas de ajuste de dureza Vickers apresentadas no Gráfico 5.1.



Fonte: O autor.

Gráfico 5.4 – Resíduos das sete curvas de ajuste de dureza normalizada apresentadas no Gráfico 5.2.



Fonte: O autor.

Percebe-se, nos Gráficos 5.1 e 5.2, que as posições dos patamares inferior e superior diferem entre os modelos. A maioria das curvas apresentou um início de estabilização visível de dureza, no entanto, como visto no Gráfico 5.1, as curvas logística e de Gompertz

(superpostas) de dureza Vickers possuem tendência a possuir dados de dureza ainda maiores com o aumento do tempo de envelhecimento, contradizendo as demais curvas em que a dureza permanece aproximadamente constante após as amostras F20 e F21 (1334 h e 1500 h). Melhores definições dos patamares superiores das demais curvas poderiam ser conseguidas com amostras de aço AISI 430 tratadas acima de 1500 h de envelhecimento, bem como uma maior amostragem entre, aproximadamente, 1000 e 1500 h.

Analisando o Gráfico 5.1, percebe-se que as curvas de dureza Vickers dos modelos logístico e de Gompertz são semelhantes, havendo superposição visual das linhas, embora, na realidade, suas durezas tenham pequenas diferenças para o mesmo tempo de envelhecimento. A diferença é um pouco maior ao se analisar suas respectivas curvas de dureza normalizada, mas, mesmo assim, são predições próximas. Uma avaliação mais precisa e fundamentada de se o ajuste de Richards é realmente melhor do que os dos modelos logístico e de Gompertz, de como aponta a literatura (107), pode ser realizada por meio dos testes estatísticos – em especial, ao teste F de comparação das variâncias dos resíduos de dois modelos.

A utilização da SQR e do R^2 listados na Tabela 5.7 como medidas de ajuste é um método impreciso de comparação (109). De fato, há alguns casos em que se obteve $R^2 = 0,9999$ para as curvas logística e de von Bertalanffy de dureza Vickers, inferindo uma sobreposição quase perfeita dos dados experimentais com os da equação, afirmação esta imediatamente desmentida por uma inspeção visual no Gráfico 5.1, ou até pela observação do $SQR = 1827,378$ e $1184,754$ destas curvas. A avaliação pelo coeficiente de correlação fica ainda mais dúbia quando se observam os coeficientes $R^2 = 1,0000$ encontrados nos modelos de Weibull e MMF, pois existem SQR não nulos correspondentes. Isso ocorreu porque o valor do somatório no denominador na Equação 4.11 foi muito maior do que o da SQR, reduzindo a razão a um número muito menor do que a unidade. Mesmo que o R^2 seja praticamente igual ao valor máximo possível, na curva normalizada destes três modelos obtiveram-se R^2 de 0,9192 para Gompertz, 0,9332 para Weibull e 0,9377 para MMF, mostrando que não existe uma tendência geral entre curvas de tipos diferentes de dureza num mesmo modelo sigmoidal.

Quanto à limitação da soma dos quadrados dos resíduos, verifica-se que esta é uma medida vaga, a qual assume uma diversidade de valores, de acordo com a Tabela 5.7, e que inclusive varia grandemente ao se comparar a curva normalizada com a Vickers de um mesmo modelo. A SQR da dureza Vickers geralmente será maior do que a da normalizada, pelo fato de haver uma considerável diferença na ordem de grandeza entre dados entre os tipos de curva, pois enquanto a dispersão de valores se dá entre 0 e 1 na dureza normalizada, na dureza Vickers varia-se entre aproximadamente 263,54 e 360,06, que são os valores

mínimo e máximo obtidos no conjunto dos sete modelos utilizados. Há maior sensibilidade de refino de parâmetros pelo Solver ao se utilizar informações de dureza normalizada do que com as da Vickers; esta conclusão é oriunda do fato de que, durante o processo iterativo para obtenção dos parâmetros da Tabela 5.7, a convergência das curvas de dureza normalizada em geral se mostrou mais lenta e a obtenção de parâmetros relevantes mais difícil do que na experiência de ajustes de dureza Vickers. Esta constatação é refletida nos valores de R^2 mais baixos das curvas normalizadas do que nas Vickers de um mesmo modelo.

Antes de poder aplicar os testes de hipóteses descritos no Apêndice B para a verificação da qualidade dos ajustes, deve ser analisado se os dados de resíduos de cada tipo de curva, em cada modelo, estão distribuídos normalmente. Com este intuito, realiza-se o teste de Shapiro-Wilk, cujos resultados estão mostrados na Tabela 5.8. Segundo a mesma, todas as catorze curvas apresentaram distribuição de resíduos do tipo normal, portanto poderão ser analisadas pelos testes estatísticos subsequentes.

Tabela 5.8 – Resultados do teste de Shapiro-Wilk realizado em cada modelo do aço AISI 430, mostrando o valor do W calculado pela Equação AP.B2 e os valores de W_C do Anexo AN.A2. A = curva aprovada pelo teste.

Modelo	Curva	W	W_C	Resultado
Logístico	Vickers	0,960	0,914	A
	Normalizada	0,929		A
Gompertz	Vickers	0,962	0,914	A
	Normalizada	0,934		A
von Bertalanffy	Vickers	0,963	0,914	A
	Normalizada	0,956		A
Weibull	Vickers	0,956	0,914	A
	Normalizada	0,957		A
MMF	Vickers	0,966	0,914	A
	Normalizada	0,966		A
Richards	Vickers	0,931	0,914	A
	Normalizada	0,936		A
Boltzmann	Vickers	0,938	0,914	A
	Normalizada	0,942		A

Fonte: O autor.

O primeiro teste estatístico a ser aplicado para validação dos modelos é o teste F de homocedasticidade. Para este intuito serão agora separados os resíduos dos modelos segundo a mediana dos dados experimentais. A fim de padronização, considerando que há duas

medidas de dureza (Vickers e normalizada), a mediana será tomada com base nos tempos de envelhecimento das amostras da Tabela 5.6. Deste modo, calcula-se que a mediana é de 309 h, o qual é o tempo de envelhecimento da amostra F10. Os dois grupos de dados são então: o grupo G1 contendo FS1, FS2 e F1 à F10 (12 termos); e o grupo G2 com as amostras F11 até F21 (11 termos). Definidos os grupos, estão listadas na Tabela 5.9 as variâncias dos resíduos de G1 e G2, o F calculado da razão destas variâncias (Equação AP.B3), e os valores F críticos $F_{C1} = F_C(\alpha/2, v_1, v_2)$ e $F_{C2} = F_C(1-\alpha/2, v_1, v_2)$ (Figura AN.A3 e Equação AP.B4). Os graus de liberdade a serem computados na Figura AN.A3 são dados por $n_i - p_2$ daquele grupo de dados. Por exemplo: O grau de liberdade do grupo G1 ($i = 1$; $n_1 = 12$) do modelo logístico ($p_1 = 3$) será $12 - 3 = 9$, e do G2 será 8.

Tabela 5.9 – Primeiro teste F de homocedasticidade de cada modelo referente ao aço AISI 430, separando os grupos G1 e G2 de dados experimentais segundo a mediana $x = 309$ h. A = curva aprovada pelo teste.

Modelo	Curva	Variância de G1	Variância de G2	F	F_{C1}	F_{C2}	Resultado
Logístico	Vickers	84,008	133,913	0,56	4,36	0,24	A
	Normalizada	0,0094	0,0224	0,36			A
Gompertz	Vickers	84,718	135,094	0,56	4,36	0,24	A
	Normalizada	0,0080	0,0115	0,62			A
von Bertalanffy	Vickers	61,559	78,840	0,69	4,36	0,24	A
	Normalizada	0,0069	0,0097	0,63			A
Weibull	Vickers	72,523	97,538	0,65	4,90	0,22	A
	Normalizada	0,0078	0,0105	0,65			A
MMF	Vickers	70,955	87,329	0,71	4,90	0,22	A
	Normalizada	0,0076	0,0094	0,71			A
Richards	Vickers	82,624	131,063	0,55	4,90	0,22	A
	Normalizada	0,0112	0,0150	0,65			A
Boltzmann	Vickers	80,113	121,162	0,58	4,90	0,22	A
	Normalizada	0,0111	0,0139	0,70			A

Fonte: O autor.

De acordo com os resultados na Tabela 5.9, todas as curvas foram aprovadas pelo teste F, ao se dividir os dados pela mediana. Portanto, podemos afirmar – com 95% de confiança nesta constatação – que todos os 23 dados de resíduo são próximos entre si, indiferentemente do modelo e do tipo de curva. Ou seja, mesmo que haja um resíduo muito maior do que outro, em uma dada curva de regressão, este não é grande o suficiente em módulo a ponto de afetar negativamente o ajuste e invalidá-lo. Em outras palavras, embora

algumas amostras dentre as listadas na Tabela 5.6 possam ter sido influenciadas por fenômenos como encruamento localizado, diferença de tamanho médio de grão local na chapa laminada, ou texturas cristalográficas na medição de suas durezas, tais influências não prejudicam grandemente a associação do endurecimento da curva Vickers à formação de α' , e a associação da fração de endurecimento da curva normalizada à fração transformada de α' .

Agora se realiza novamente o teste F sobre as curvas obtidas por regressão, contudo dividindo-se os conjuntos de amostras segundo os pontos de inflexão das curvas. Para isto, novamente será utilizado a variável x , ou tempo de envelhecimento; e para se obter o valor da coordenada x do ponto de inflexão de cada modelo, substituem-se os parâmetros da Tabela 5.7 nas devidas fórmulas presentes na Tabela AP.A1 (Apêndice A). Feito isto, tem-se tais coordenadas calculadas na Tabela 5.10 a seguir, bem como a definição dos grupos G1 e G2 em cada caso com base na separação dos dados experimentais pelo ponto de inflexão.

Tabela 5.10 – Coordenadas de x (horas de envelhecimento) dos pontos de inflexão de cada curva modelada do aço AISI 430, e a definição dos grupos de dados G1 e G2 com base na segregação pela inflexão.

Modelo	Curva	Ponto de inflexão (x)	G1	G2
Logístico	Vickers	382,00	FS1, FS2, F1-F11	F12-F21
	Normalizada	480,98	FS1, FS2, F1-F13	F14-F21
Gompertz	Vickers	382,00	FS1, FS2, F1-F11	F12-F21
	Normalizada	382,00	FS1, FS2, F1-F11	F12-F21
von Bertalanffy	Vickers	-991,02	Nenhum dado	FS1, FS2, F1-F21
	Normalizada	203,43	FS1, FS2, F1-F8	F9-F21
Weibull	Vickers	141,00	FS1, FS2, F1-F7	F8-F21
	Normalizada	141,02	FS1, FS2, F1-F7	F8-F21
MMF	Vickers	0,063	Nenhum dado	FS1, FS2, F1-F21
	Normalizada	0,063	Nenhum dado	FS1, FS2, F1-F21
Richards	Vickers	520,35	FS1, FS2, F1-F13	F14-F21
	Normalizada	521,83	FS1, FS2, F1-F13	F14-F21
Boltzmann	Vickers	382,00	FS1, FS2, F1-F11	F12-F21
	Normalizada	468,32	FS1, FS2, F1-F13	F14-F21

Fonte: O autor.

Aparentemente, segundo os pontos de inflexão da Tabela 5.10 e os valores F calculados da Tabela 5.9, com base na divisão pela mediana, os modelos MMF e de Weibull não são sensíveis à transformação de dados feita pela Equação 4.2, visto que os valores F e as coordenadas x do ponto de inflexão são idênticos entre as duas curvas num mesmo modelo.

Esta peculiaridade não é encontrada em nenhum outro modelo empregado, havendo variações consideráveis nos demais modelos sigmoidais.

A posição de exatos 382,00 h do ponto de inflexão da curva logística de dureza Vickers vem da restrição imposta ao parâmetro β na Tabela 4.1, de modo que se a mesma fosse removida e mais uma iteração pelo Solver computada, a coordenada x do ponto seria inferior a este valor. No caso da curva normalizada deste mesmo modelo, ocorreu um valor superior, de 480,98 h, podendo isto ser fruto da transformação da variável pela Equação 4.2. Uma maior quantidade de dados possivelmente resolveria esta discrepância; e caso não resolvesse, uma alteração nas restrições sobre β seria a alternativa. O mesmo ocorre nos modelos de Gompertz e de Boltzmann, onde $x = 382$ h no ponto de inflexão, e a mesma justificativa da restrição empregada ao modelo logístico é válida.

Analisando as coordenadas de ambas as curvas do modelo de von Bertalanffy, na Tabela 5.10, verifica-se que o valor de 203,43 h para a inflexão da curva normalizada é quase metade do tempo de envelhecimento da amostra F11. Não necessariamente este valor indica a formação de 50% de α' no fenômeno, visto que o modelo de von Bertalanffy é assimétrico em relação ao seu ponto de inflexão (123). Contudo, percebe-se que ocorreu um valor negativo de tempo para a curva de dureza Vickers deste mesmo modelo, não possuindo nenhum significado físico em relação ao tratamento de envelhecimento. Por formalidade, por ora não se descarta a curva Vickers de von Bertalanffy. As duas curvas de dureza do modelo MMF apresentaram pontos de inflexão extremamente pequenos, menores do que 1 h. Analisando os dados experimentais da Tabela 5.6 e a dispersão destes dados nos Gráficos 5.1 e 5.2, percebe-se que após 1 h de envelhecimento a dureza ainda permanece sobre o patamar inferior da sigmoide. De fato, em todos os modelos inicia-se a etapa intermediária da curva, de transição do patamar inferior ao superior, em torno de 100 h de envelhecimento; ou seja, isto indica que o ponto de inflexão deve ser, no mínimo, maior do que 100 h. Por ora, os modelos com pontos de inflexão teóricos antes das 100 h também não serão descartados.

Definidos os novos grupos G1 e G2 na Tabela 5.10, segregados com base no ponto de inflexão dos respectivos modelos sigmoidais, realiza-se um novo teste F em cada curva. Os resultados deste teste estão contidos na Tabela 5.11 a seguir. Não foi possível realizar os testes F no modelo de von Bertalanffy para a curva de dureza Vickers e nas duas curvas do modelo MMF, visto que obtiveram-se graus de liberdade negativos de -4, valores sem significado matemático. Deste modo, o teste F não pôde ser aplicado a estas três curvas, obtendo-se nenhuma conclusão estatística com base no mesmo, fato este que deverá ser considerado em discussões posteriores.

Percebe-se que nos modelos simétricos (logístico e de Boltzmann) o ajuste de dados na porção anterior ao ponto de inflexão (G1) foram melhores do que os dados após este ponto (G2). Isto é verificado com base no F calculado da Tabela 5.11, menor do que a unidade, mostrando que as variâncias do grupo G1 são menores do que no grupo G2. Deste modo, tem-se que, de um modo geral, o patamar inferior está mais bem representado nestes modelos do que o superior, necessitando de uma maior quantidade de dados de resíduo baixo para a definição mais precisa do patamar superior e da segunda metade da sigmoide. A diferença é que o modelo de Boltzmann possui 4 parâmetros, enquanto o logístico possui 3; deste modo, o rigor com que o teste foi realizado foi maior no modelo de Boltzmann devido aos menores graus de liberdade dos seus grupos G1 e G2 em relação às curvas logísticas.

Tabela 5.11 – Segundo teste F nos modelos do aço AISI 430, separando os grupos G1 e G2 de dados experimentais segundo os pontos de inflexão da Tabela 5.10. F = valor F calculado pela Equação AP.B3; F_{C1} = valor F crítico da cauda direita obtido pela Figura AN.A3; F_{C2} = valor F crítico da cauda esquerda calculado pela Equação AP.B4; A = curva aprovada pelo teste; R = curva reprovada.

Modelo	Curva	Variância de G1	Variância de G2	F	F_{C1}	F_{C2}	Resultado
Logístico	Vickers	88,008	135,328	0,46	3,64	0,32	A
	Normalizada	0,0108	0,0117	0,38			A
Gompertz	Vickers	88,709	136,588	0,45	3,64	0,32	A
	Normalizada	0,0083	0,0116	0,50			A
von Bertalanffy	Vickers	–	–	–	–	–	–
	Normalizada	78,156	63,766	1,75	3,14	0,27	A
Weibull	Vickers	153,455	73,297	3,38	3,33	0,21	R
	Normalizada	0,0124	0,0074	3,37			R
MMF	Vickers	–	–	–	–	–	–
	Normalizada	–	–	–	–	–	–
Richards	Vickers	99,956	119,728	0,304	5,94	0,298	A
	Normalizada	0,0128	0,0136	0,34			A
Boltzmann	Vickers	80,951	126,747	0,43	4,10	0,30	A
	Normalizada	0,0121	0,0133	0,33	5,94	0,30	A

Fonte: O autor.

Comparando os modelos logístico e de Gompertz, semelhantes em bastantes aspectos, diferindo apenas no fato de que o primeiro é simétrico e o segundo assimétrico, houve uma concordância entre seus F calculados de dureza Vickers, como era de se esperar por conta de seus resíduos semelhantes no Gráfico 5.3 e mesma quantidade de parâmetros. Ou seja, indiferentemente da simetria ou assimetria da sigmoide em relação ao ponto de inflexão,

não houve alterações significativas no ajuste sigmoidal. Os pontos de inflexão das curvas logísticas e de Gompertz estão situados em 382 h devido às restrições impostas no início, o que pode ter prejudicado a predição do modelo pela limitação demasiada no parâmetro. A restrição sobre β na Tabela 4.1 utilizando as 382 h da amostra F11 assume implicitamente, baseando-se nas informações experimentais normalizadas da Tabela 5.6, que o ponto de inflexão da curva coincide com o tempo de envelhecimento onde há 50% de α' formada. Ou seja, deste modo trata-se a curva de Gompertz, em certo grau, como se fosse uma sigmoide simétrica. A sugestão é que em pesquisas futuras com o aço AISI 430 uma maior quantidade de dados seja utilizada de modo a se equilibrar os dois grupos, G1 e G2, e que simultaneamente se remova a restrição sobre β feita pensando-se no ponto de inflexão como igual a $HV_{FN} = 0,5$. As restrições devem ser pensadas de maneira diferente nos modelos que produzem sigmoides simétricas e assimétricas, de modo a respeitar estas diferenças. Indiferentemente disto, porém, mesmo tendo restringido demasiadamente o parâmetro β do modelo de Gompertz, o mesmo foi aprovado e apresentou homocedasticidade de dados a um nível de 5% de significância estatística, segundo a Tabela 5.11.

Quanto aos modelos assimétricos, pela Tabela 5.11 conclui-se que a maioria foi aprovada, apesar das condições mais rigorosas impostas sobre alguns, oriunda da divisão desigual de quantidade de termos entre os grupos G1 e G2. Os valores F relativamente altos das curvas do modelo de Weibull e da curva normalizada de von Bertalanffy na Tabela 5.11 evidenciam o fato de que houveram poucos dados de resíduo para cálculo da variância do grupo G1, em relação ao G2. Dados de grande alavancagem, como os FS1 e FS2 no Gráfico 5.1, tiveram influência demasiada no cálculo do F. Não obstante, a aprovação do modelo de von Bertalanffy, mesmo sob estas condições peculiares de maior influência de dados mais prejudicados pelos erros experimentais, indica que o modelo foi aceito sob condições mais rigorosas. Tanto no modelo de von Bertalanffy (curva normalizada), quanto no de Weibull (ambas as curvas), o valor F calculado foi maior do que a unidade, indicando que há um ajuste de pior qualidade na porção que inclui o patamar inferior (antes da inflexão), em relação à porção do patamar superior (depois da inflexão). Inclusive, a variância dos resíduos antes da inflexão é tão grande em Weibull que o teste acusou heterocedasticidade dos mesmos.

Feitos os dois testes F, conclui-se que todos os modelos testados são homocedásticos ao se dividir os dados experimentais pela mediana. A homocedasticidade quanto à divisão pelo ponto de inflexão foi comprovada a um nível de 95% de confiança, exceto para a curva Vickers de von Bertalanffy e para as duas curvas do modelo MMF, não testadas pelas razões comentadas anteriormente; e para as duas curvas de Weibull, descartadas pelo teste por

possuírem valores F calculados excedendo o crítico da cauda direita. A curva de Richards apresentou F calculado de 0,304, próximo ao F crítico da cauda esquerda da distribuição de Fisher-Snedecor de valor 0,298. Isto indica que o modelo de Richards está no limiar do aceitável, apresentando variância consideravelmente maior após a inflexão do que antes, na sua curva de dureza Vickers. Os resultados dos testes t estão na Tabela 5.12, com os módulos dos valores t calculados com base na Equação AP.B5 e os valores t críticos t_c bilaterais obtidos da Figura AN.A5.

Tabela 5.12 – Teste t dos ajustes das durezas do aço AISI 430. $|t|$ = módulo do t calculado pela Equação AP.B5; t_c = t crítico bicaudal da Figura AN.A5; $\bar{R}_i$ = média dos resíduos do modelo; A = curva aprovada pelo teste.

Modelo	Curva	$\bar{R}_i$	$ t $	t_c	Resultado
Logístico	Vickers	0,00454	0,002	2,086	A
	Normalizada	-0,00981	0,486		A
Gompertz	Vickers	0,00203	0,001	2,086	A
	Normalizada	0,00041	0,022		A
von Bertalanffy	Vickers	-0,00140	0,002	2,086	A
	Normalizada	-0,00331	0,080		A
MMF	Vickers	0,00023	1×10^{-4}	2,093	A
	Normalizada	-2×10^{-8}	1×10^{-6}		A
Richards	Vickers	-0,20018	0,105	2,093	A
	Normalizada	-0,01092	0,517		A
Boltzmann	Vickers	5×10^{-6}	6×10^{-6}	2,093	A
	Normalizada	-0,00768	0,372		A

Fonte: O autor.

Percebe-se a mudança de comportamento das curvas normalizada e Vickers de alguns modelos, como o logístico: enquanto a curva Vickers possui uma soma total de resíduos positivos maior do que o negativo, na curva normalizada a soma maior é do lado negativo da curva. Apesar disto, as médias são baixas, portanto resultando em valores t baixos, e neste caso o sinal da média dos resíduos torna-se irrelevante pela proximidade ao zero. Menores médias de resíduo podem ainda ser encontradas no modelo MMF e na curva Vickers de Boltzmann; nestes casos a alavancagem dos dados mais discrepantes, de um modo geral, não é o suficiente para afetar o ajuste da curva significativamente.

As curvas assimétricas do modelo de Gompertz foram aprovadas pelo teste t, segundo a Tabela 5.12, apesar de as restrições sobre o β terem sido rigorosas a ponto de coincidir com o ponto de inflexão do modelo logístico simétrico. No que concerne ao teste t,

há possibilidade de a formação de α' ter sido tanto um processo sigmoidal que apresenta taxa máxima coincidente com 50% de fração transformada (curva logística), quanto um processo em que a taxa máxima não ocorre em 50% de α' (curva de Gompertz). Inclusive, o valor absoluto de t calculado para a dureza normalizada predita por Gompertz é menor do que a mesma curva, porém para o modelo logístico. Segundo a Equação AP.B5, um valor t pequeno significa ou que o resíduo médio é muito próximo a 0, ou que o desvio-padrão dos resíduos é alto. Como o desvio-padrão é proporcional à soma dos quadrados dos resíduos (Equação AP.B5), consulta-se a Tabela 5.7. A SQR de aproximadamente 10,20 da curva de Gompertz é duas ordens de grandeza maior do que a SQR de 0,18 da curva logística, explicando por que o t do modelo de Gompertz é menor que o do logístico. Sendo assim, percebe-se que o teste t elaborado na Equação AP.B5 não é apropriado para a comparação de ajustes entre dois modelos distintos, sendo o terceiro teste F a ser realizado adiante o teste de hipóteses que melhor avalia uma curva em relação a outra. De um modo geral, todas as curvas não possuem vieses significativos em suas medições experimentais; ou seja, os erros sistemáticos não são relevantes a ponto de causarem alavancagem da curva para um lado preferencialmente a outro (positivo ou negativo), e o ajuste é apreciável sob a perspectiva do viés estatístico, sendo a média dos resíduos das curvas aproximadamente zero. A Tabela 5.13 a seguir inclui N_+ , N_- e N_{run} das curvas remanescentes, aprovadas na Tabela 5.12.

Tabela 5.13 – Valores a serem utilizados no teste de autocorrelação dos dados do aço AISI 430. N_{run} = quantidade de *runs* contados; N_+ = quantidade de resíduos positivos; N_- = quantidade de resíduos negativos.

Modelo	Curva	N_{run}	N_+	N_-
Logístico	Vickers	11	13	10
	Normalizada	8	14	9
Gompertz	Vickers	11	13	10
	Normalizada	9	14	9
von Bertalanffy	Vickers	10	11	12
	Normalizada	12	12	11
MMF	Vickers	10	11	12
	Normalizada	10	11	12
Richards	Vickers	9	14	9
	Normalizada	11	12	11
Boltzmann	Vickers	9	13	10
	Normalizada	10	14	9

Fonte: O autor.

Os modelos logístico e de Gompertz tendem a subestimar os dados experimentais, pelo fato de $N_+ > N_-$ em suas curvas, segundo a Tabela 5.13. Porém, verifica-se que o número de *runs* da curva normalizada logística é menor do que a de Gompertz, significando que o primeiro modelo tende a aglomerar uma maior quantidade de dados em uma determinada porção da curva, em comparação ao segundo.

Analisando a dispersão dos resíduos dos Gráficos 5.3 e 5.4, observa-se que nas curvas normalizada e Vickers dos modelos de Boltzmann e de Richards, e nas curvas normalizadas logística e de Gompertz, a partir de 200 h de envelhecimento (amostra F8) tem início um *run* positivo, o qual termina na amostra F14 de 551 h. Ou seja, há uma sequência ininterrupta de 7 resíduos positivos no intervalo de 200-551 h nestas curvas. As curvas Vickers logística e de Gompertz apresentam 9 resíduos positivos em um único *run* em 200-815 h; e a curva MMF normalizada apresenta um total de 5 resíduos positivos e 4 negativos neste intervalo, em mais de 1 *run*. A recorrência entre os modelos de uma pequena quantidade de *runs* entre 200 h e 815 h sugere que possa haver autocorrelação de dados de dureza nesta região, sendo, em outras palavras, o problema provavelmente proveniente dos dados experimentais e não dos modelos de regressão. Este intervalo de tempos de envelhecimento é o grande responsável pela diminuição do número de *runs* dos ajustes sigmoidais.

No modelo de von Bertalanffy, embora suas curvas possuam quantidades próximas de resíduos positivos e negativos, os dados de dureza normalizada ($N_{\text{run}} = 12$) estão mais dispersos e apresentam resíduos de maior aleatoriedade do que os da dureza Vickers ($N_{\text{run}} = 10$). As curvas de dureza normalizada dos modelos logístico e de Gompertz, e as Vickers de Boltzmann e Richards, apresentam os ajustes mais pobres da Tabela 5.13, pois subestimam os dados experimentais de maneira notável pelo fato de haver 13 ou 14 resíduos negativos contra 10 ou 9 positivos – uma disparidade considerável. De acordo com as informações de N_- e N_+ da Tabela 5.13, nota-se que nenhuma destas quantidades supera 20 elementos – o que esperado para um número de 23 dados de dureza –, de modo que o teste de Wald-Wolfowitz não é aplicável pelo fato de a amostragem de resíduos ser pequena. Sendo assim, serão consultadas as tabelas-padrão das Figuras AN.A6 e AN.A7 para a realização dos testes de *runs* em cada modelo sigmoidal. Os resultados destes testes estatísticos estão na Tabela 5.14.

Como pode ser visto na Tabela 5.14, nenhuma curva apresentou evidência estatística suficiente contra o argumento de aleatoriedade de seus dados. Mas foi visto na discussão precedente que há uma aglomeração considerável de dados na região de 200-815 h da maioria dos modelos, e que alguns modelos apresentam tendências a sub- ou superestimarem os dados experimentais. Por conta da pequena quantidade de dados de resíduos, o teste de

autocorrelação aplicado na Tabela 5.14 pode não ter sido rigoroso o suficiente, sendo desejada a aplicação do teste de Wald-Wolfowitz, o qual necessitaria de uma quantidade maior de medições de dureza.

Tabela 5.14 – Teste de autocorrelação de cada modelo do aço AISI 430, $\alpha = 0,05$. N_{run} = quantidade de *runs* de resíduos da curva; N_{min} = quantidade crítica mínima de *runs* pela Figura AN.A6; A = curva aprovada pelo teste.

Modelo	Curva	N_{min}	N_{run}	Resultado
Logístico	Vickers	7	11	A
	Normalizada	7	8	A
Gompertz	Vickers	7	11	A
	Normalizada	7	9	A
von Bertalanffy	Vickers	7	10	A
	Normalizada	7	12	A
MMF	Vickers	7	10	A
	Normalizada	7	10	A
Richards	Vickers	7	9	A
	Normalizada	7	11	A
Boltzmann	Vickers	7	9	A
	Normalizada	7	10	A

Fonte: O autor.

Aplica-se um último teste estatístico para filtragem de modelos e escolha dos mais adequados para o estudo da formação de α' no aço inoxidável AISI 430. Este teste é novamente o F, mas agora aplicado a dois modelos simultaneamente, ao invés de se testar uma curva isolada. A Tabela 5.15 a seguir mostra as variâncias dos resíduos de cada curva, dos sete modelos sigmoidais, necessárias para o cálculo do valor F posteriormente.

Tabela 5.15 – Variâncias dos resíduos das curvas sigmoidais remanescentes dos testes F, t e de *runs* passados, correspondentes às medidas de dureza do aço AISI 430.

Modelo	Vickers	Normalizada
Logístico	91,3689	0,00938
Gompertz	92,1603	0,00824
von Bertalanffy	59,2377	0,00701
MMF	62,0496	0,00666
Richards	83,0753	0,01026
Boltzmann	78,3704	0,00981

Fonte: O autor.

Por meio das variâncias dos resíduos global, ao longo de toda a extensão da sigmoide, da Tabela 5.15, percebe-se que não existe tendência quanto a um modelo de 3 ou 4 parâmetros ter maior ou menor capacidade de ajuste de dados experimentais, pois os modelos MMF, de Richards e de Boltzmann (4 parâmetros) possuem curvas de dureza Vickers de menor variância que os modelos de Gompertz e logístico (3 parâmetros), mas maior variância do que o de von Bertalanffy (3 parâmetros). Analisando as curvas normalizadas também não há tendência, pois enquanto as dos modelos de Richards e de Boltzmann têm variâncias maiores do que todas as curvas normalizadas de 3 parâmetros, a normalizada de MMF tem a menor variância dentre todos os seis modelos sigmoidais. Também não existe tendência da variância em relação à simetria da sigmoide, pois os modelos logístico (simétrico) e de Gompertz (assimétrico), ambos de 3 parâmetros, possuem variâncias parecidas; enquanto, no caso dos modelos de 4 parâmetros, a sigmoide simétrica de Boltzmann gera variância de resíduos intermediária entre os modelos de Richards e MMF. Conclui-se que a qualidade do ajuste dependerá mais, dentre todas as características de um modelo sigmoidal, de como o termo exponencial de x é equacionado e como os parâmetros interagem.

O terceiro teste F e último teste estatístico é realizado separadamente para as curvas de dureza Vickers, na Tabela 5.16, e para as de dureza normalizada, na Tabela 5.17. Serão comparados os modelos M1 do numerador da Equação AP.B3, com o M2 do denominador.

Tabela 5.16 – Valores F calculados entre modelos M1 (numerador) e M2 (denominador) segundo a Equação AP.B3, para as curvas de dureza do aço AISI 430. Apenas as curvas de dureza Vickers avaliadas.

M1 \ M2	M2					
	Logístico	Gompertz	von Bertalanffy	MMF	Richards	Boltzmann
Logístico	1,0000	0,9914	1,5424	1,3989	1,0448	1,1076
Gompertz		1,0000	1,5558	1,4110	1,0539	1,1172
von Bertalanffy			1,0000	0,9069	0,6774	0,7181
MMF				1,0000	0,7469	0,7917
Richards					1,0000	1,0600
Boltzmann						1,0000

Fonte: O autor.

Percebe-se que os modelos logístico e de Gompertz possuem variâncias parecidas, visto que o F dos mesmos é próximo à unidade na Tabela 5.16. Nota-se, porém, que embora a variância residual da curva Vickers logística seja menor do que a de Gompertz, existe uma

inversão nesta relação ao se analisarem as normalizadas, onde Gompertz apresenta variância residual menor. Inclusive, existe maior discrepância em qualidade relativa de ajuste nas curvas de dureza normalizada do que nas curvas de dureza Vickers destes dois modelos sigmoidais. Outros valores F próximos à unidade acontecem na comparação entre os ajustes de Richards e de Boltzmann, e o MMF em relação ao de von Bertalanffy.

Tabela 5.17 – Valores F entre M1 e M2 segundo a Equação AP.B3 para as curvas normalizadas do aço AISI 430.

M1 \ M2						
	Logístico	Gompertz	von Bertalanffy	MMF	Richards	Boltzmann
Logístico	1,0000	1,1429	1,3382	1,3369	0,8685	0,9077
Gompertz		1,0000	1,1709	1,1687	0,7599	0,7942
von Bertalanffy			1,0000	0,9990	0,6490	0,6783
MMF				1,0000	0,6596	0,6790
Richards					1,0000	1,0452
Boltzmann						1,0000

Fonte: O autor.

De acordo com a literatura, um mesmo conjunto de dados experimentais costuma possuir um ajuste de Richards melhor do que o dos modelos logístico e de Gompertz (107,123). Isto se mostrou verdade nas curvas Vickers, visto que os valores F para Gompertz M1 e Richards M2, e para o logístico M1 e Richards M2, apresentaram-se levemente maiores do que a unidade na Tabela 5.16; isto significa que a variância dos modelos logístico e de Gompertz são maiores do que a de Richards. Como o F (Equação AP.B3) também depende do quadrado da diferença “n - p” do modelo, tem-se ainda que, mesmo o modelo de Richards possuindo $p = 4$ maior do que $p = 3$ dos outros dois modelos, ainda assim a quantidade calculada no denominador para M2 (Richards) se mostrou menor do que a de M1 (logístico e Gompertz). Todavia, o ajuste do modelo de Richards é pior quando se comparam as curvas de dureza normalizada deste com as dos modelos logístico e de Gompertz (Tabela 5.17). Considerando que as curvas normalizadas apresentaram R^2 , de um modo geral, menores do que os das curvas Vickers (Tabela 5.7), e que a sensibilidade à convergência de valores dos parâmetros foi maior nas regressões de dureza normalizada do que Vickers, talvez seja pelo pior ajuste das durezas transformadas pela Equação 4.2 que o modelo de Richards tenha apresentado maior variância residual que o logístico, neste caso em particular.

Baseando-se nas Tabelas 5.17 e 5.18, serão selecionados dois modelos, contendo seus respectivos pares de curvas normalizada-Vickers, para a realização das discussões posteriores da “fragilização de 475°C” do aço AISI 430. A escolha dos modelos será tal que ao final restará o melhor ajuste dentre os modelos simétricos e o melhor ajuste dentre os assimétricos. O argumento estatístico a ser utilizado para deliberação de aceite dos modelos são os F críticos unilaterais $F_C(\alpha, v_1, v_2)$ da Tabela 5.18, para $\alpha = 0,05$, retirados da Figura AN.A4. Ambas as Tabelas 5.16 e 5.17 serão comparadas com a única Tabela 5.18, pois o F crítico independe do tipo de curva.

Tabela 5.18 – F críticos $F_C(\alpha, v_1, v_2)$ para cada teste realizado entre curvas de dureza Vickers e entre curvas de dureza normalizada do aço AISI 430. Nível de significância $\alpha = 0,05$.

M1 \ M2						
	Logístico	Gompertz	von Bertalanffy	MMF	Richards	Boltzmann
Logístico	–	2,12	2,12	2,16	2,16	2,16
Gompertz		–	2,12	2,16	2,16	2,16
von Bertalanffy			–	2,16	2,16	2,16
MMF				–	2,17	2,17
Richards					–	2,17
Boltzmann						–

Fonte: O autor.

Visto que todos os F das Tabelas 5.16 e 5.17 não excederam os críticos da Tabela 5.18, não há evidência estatística suficiente para se rejeitar a hipótese de que as variâncias das curvas comparadas são iguais, de modo que se aceita esta hipótese a um nível de 95% de confiança. O fato de todas as combinações de M1 e M2 terem sido aprovadas pelo teste de homocedasticidade sugere que, sob o ponto de vista estatístico, na prática as variâncias residuais de um modelo em relação ao outro não são significativamente distintas, tendo os ajustes qualidades aproximadamente iguais de um modelo a outro. No entanto, ainda devem ser rejeitados alguns modelos de modo que se fique com apenas um de sigmoide simétrica e outro de assimétrica, para os estudos seguintes da fragilização do aço. Este descarte será feito com base nos valores F das Tabelas 5.16 e 5.17, nos resultados dos outros testes estatísticos aplicados e noutras considerações metalúrgicas do fenômeno de “fragilização de 475°C”.

Embora os modelos de von Bertalanffy e MMF tenham passado por este terceiro teste F, retorna-se aos resultados de seus pontos de inflexão da Tabela 5.10. As curvas MMF

possuem pontos de inflexão localizados antes de 1 h, incoerentes com o fenômeno de “fragilização de 475°C”, porque o tempo inicial da formação de α' (patamar inferior da sigmoide) perdura até em torno de 100 h de tratamento térmico de envelhecimento (Gráficos 5.1 e 5.2), até o qual não existe formação de uma fração significativa de α' . Portanto, o modelo MMF será descartado. O caso do modelo de von Bertalanffy é mais grave, visto que o ponto de inflexão da sua curva de dureza Vickers na Tabela 5.10 mostrou-se posicionado em um tempo de envelhecimento negativo, sem significado físico. Deste modo, estas informações mostram que a análise dos testes estatísticos isoladamente pode não ser suficiente para orientar na escolha das melhores curvas de regressão, sendo imprescindível o julgamento dos resultados dos testes com base na teoria metalúrgica do fenômeno de fragilização. Além dos pontos de inflexão inverossímeis, ambos os modelos não puderam ser testados pelo segundo teste F, da Tabela 5.11, o que reforça a decisão de rejeição destes. Restaram, então, somente quatro modelos sigmoidais, sendo dois simétricos (logístico e de Boltzmann) e dois assimétricos (de Gompertz e de Richards). Serão feitas comparações das variâncias entre cada um destes pares mostrados, para ambas as curvas geradas.

Em primeiro lugar, serão comparados os modelos simétricos. Segundo a Tabela 5.16, a curva de dureza Vickers do modelo de Boltzmann possui variância residual menor do que a do modelo logístico, e segundo a Tabela 5.17 a curva de dureza normalizada do modelo logístico é que possui variância menor. Pela Tabela 5.13, não é possível chegar a uma conclusão também, visto que, enquanto a curva Vickers logística possui maior número de *runs* do que a de Boltzmann (característica desejável), a curva de dureza normalizada de Boltzmann apresenta maior número de *runs* do que a do logístico. As diferenças entre N_+ e N_- em uma curva de um dado modelo são iguais, também, para ambos os modelos. Analisando a Tabela 5.12, os módulos dos valores t em ambas as curvas de Boltzmann são menores do que os encontrados no modelo logístico, bem como menores médias de resíduos. As informações dispostas nas Tabelas 5.9 e 5.11 dos valores F calculados, e da Tabela 5.8 de SQR e R^2 , são inconclusivos para a decisão. Analisando o Gráfico 5.2, percebe-se um comportamento semelhante das curvas normalizadas dos dois modelos, com início de estabilização do endurecimento em função do tempo de envelhecimento. Por fim, o Gráfico 5.1 mostra que o modelo logístico apresenta desvio significativo em relação à tendência dos dados experimentais F20 e F21 (Tabela 5.6), mostrando nenhum sinal de estabilização de dureza Vickers, enquanto que no Boltzmann há o início da assíntota superior da sigmoide. Portanto, com dois argumentos a favor do modelo de Boltzmann, o logístico é descartado.

Em segundo lugar, será decidido qual das duas sigmóides assimétricas será mantida: se a de Gompertz ou a de Richards. Como já visto anteriormente, os valores F das Tabelas 5.16 e 5.17 são critérios inconclusivos para esta deliberação; bem como, consequentemente, as variâncias residuais fornecidas pela Tabela 5.15. Igual ao caso anterior Boltzmann-logístico, a Tabela 5.13 apresenta informações conflitantes ao se analisarem os dois tipos de curva de cada modelo. As médias dos resíduos são menores em módulo em ambas as curvas de Gompertz (Tabela 5.12). A curva de dureza Vickers de Richards apresentou um F muito próximo ao crítico no teste de homocedasticidade baseado no ponto de inflexão (Tabela 5.11); mas, indiferentemente disto, o modelo ainda assim foi aprovado, com 95% de confiança. Verifica-se que os pontos de inflexão das duas curvas de Gompertz foram prejudicados pela restrição imposta sobre β , deixando-os no limite de 382 h (Tabela 5.10), o que pode influir nas predições. Do mesmo modo que a curva logística, a de Gompertz no Gráfico 5.1 apresenta crescimento indefinido a partir de 1500 h de envelhecimento, não condizendo com os dados experimentais. De acordo com o já comentado e constatado na literatura, o ajuste de Richards tende a ser de melhor qualidade que o de Gompertz (107,123), e isto é uma consideração importante na escolha do melhor modelo dentre os dois. Todas estas informações consideradas, opta-se por manter o modelo de Richards e descartar o de Gompertz.

Assim sendo, doravante serão utilizados apenas os modelos de Boltzmann e de Richards para a discussão da “fragilização de 475°C” no aço inoxidável ferrítico AISI 430. A escolha teve um caráter subjetivo, como pôde ser visto nos parágrafos precedentes, pois há diversas propriedades das sigmóides que podem ser levadas em conta, e a importância conferida a cada uma depende de quem as analisa. A seguir, nos Gráficos 5.5 e 5.6, estão as curvas de dureza Vickers de Boltzmann e de Richards, nesta ordem. E as curvas de dureza normalizada de Boltzmann e de Richards, com seus intervalos de confiança calculados, estão apresentadas nos Gráficos 5.7 e 5.8 seguintes.

Os intervalos de confiança dos Gráficos 5.5 ao 5.8, delimitados pelas curvas “limite superior” e “limite inferior” são indicadores de que há uma probabilidade de $100(1 - \alpha)\%$ de que o valor verdadeiro desconhecido da grandeza (valor da população) – no caso, a dureza – está contido no interior desta faixa finita ao redor da curva de ajuste (104,111,124,125). Neste trabalho, o nível de confiança da estimativa do valor da população com base na amostragem disponível utilizada nas regressões é de 95%. Noutras palavras, o desvio-padrão específico a cada ponto nas curvas de dureza mostradas representa as 5% das vezes em que a dureza extrapola o delimitado pelas duas curvas-limite, sendo 2,5% o extremo além do limite superior, e 2,5% abaixo do limite inferior (111); ou que em 95% dos ensaios de dureza em

determinada condição de envelhecimento do aço serão obtidas medições compreendidas pelo intervalo de confiança (125). Observando a Equação 4.10, o estabelecimento do intervalo de confiança depende do valor t crítico da distribuição de probabilidade de Student, a qual, por sua vez, depende do nível de significância α . Visto que c_2 aumenta proporcionalmente à diminuição de α , tem-se que um nível de significância menor gera limites mais largos, compreendendo maior parcela dos valores possíveis de dureza a serem medidos. Ao se escolher um α menor, se está sendo mais rigoroso nos testes estatísticos, de modo que se deseja que tal intervalo de confiança apresente probabilidade maior de conter o valor da média populacional de dureza (valor real). Deste modo, as curvas-limite se tornam mais distanciadas e alarga-se o intervalo, para que assim se cubra uma maior variedade de dados de dureza possíveis de serem o valor real desejado (126). Exemplo: um $\alpha = 0,01$ significa que se admite 1% de chance de errar na previsão do valor real de dureza do aço em determinada condição de envelhecimento. Comparando com $\alpha = 0,05$, onde se admite 5% de erro, o intervalo para $\alpha = 0,01$ será mais largo, e o mais estreito gerado pelo nível de significância de 0,05 terá 4% maior probabilidade de estar descartando o valor da média populacional.

Gráfico 5.5 – Curva de dureza Vickers do modelo sigmoidal de Boltzmann do aço AISI 430. Os limites superior e inferior constituem o intervalo de confiança de 95% do ajuste, e as barras de erro dos dados experimentais são os desvios-padrões amostrais das durezas de amostras envelhecidas (quadrados) e a não solubilizada (losango).

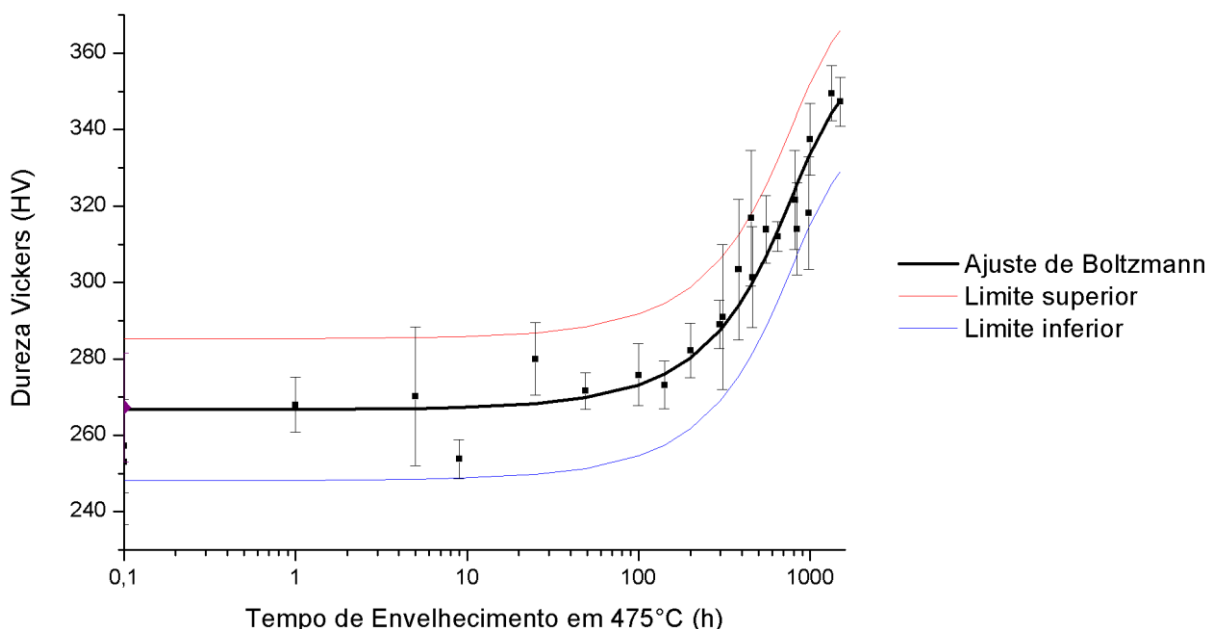


Gráfico 5.6 – Curva de dureza Vickers do modelo sigmoidal de Richards do aço AISI 430, com seu respectivo intervalo de confiança de 95% e desvios-padrões amostrais dos dados experimentais. Quadrados são amostras envelhecidas e o losango a não solubilizada.

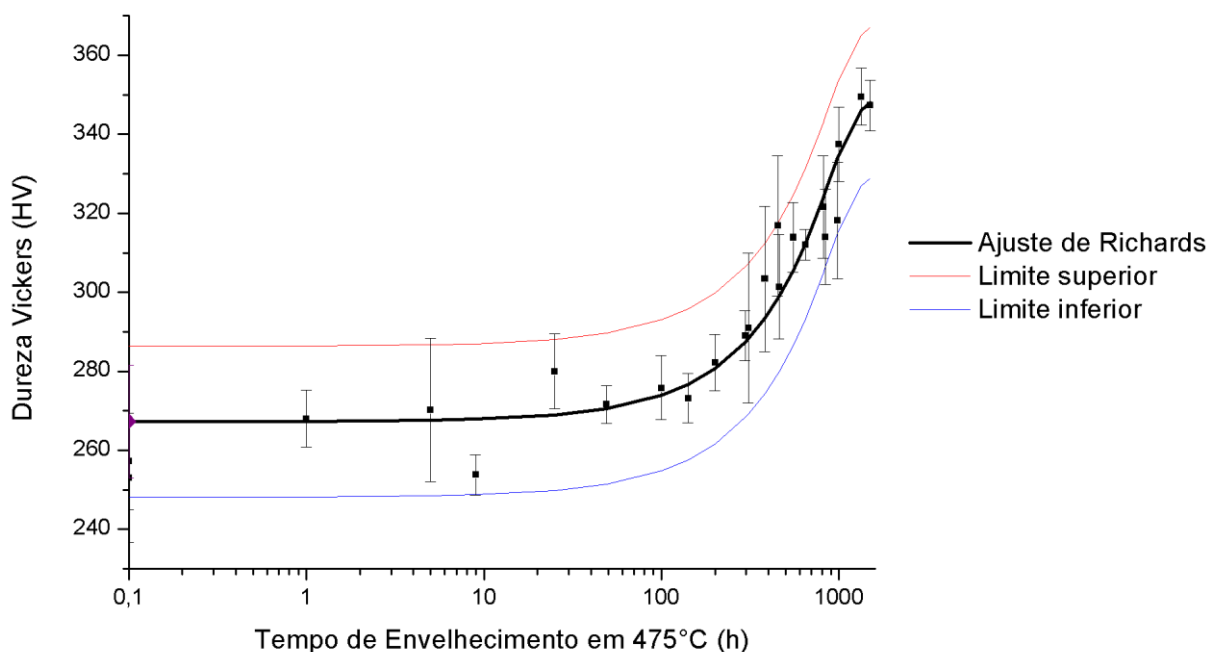


Gráfico 5.7 – Curva de dureza normalizada do modelo de Boltzmann do aço AISI 430. Os limites superior e inferior constituem o intervalo de confiança de 95%, e as barras de erro são os respectivos desvios-padrões amostrais dos dados experimentais. Quadrados são amostras envelhecidas e o losango a não solubilizada.

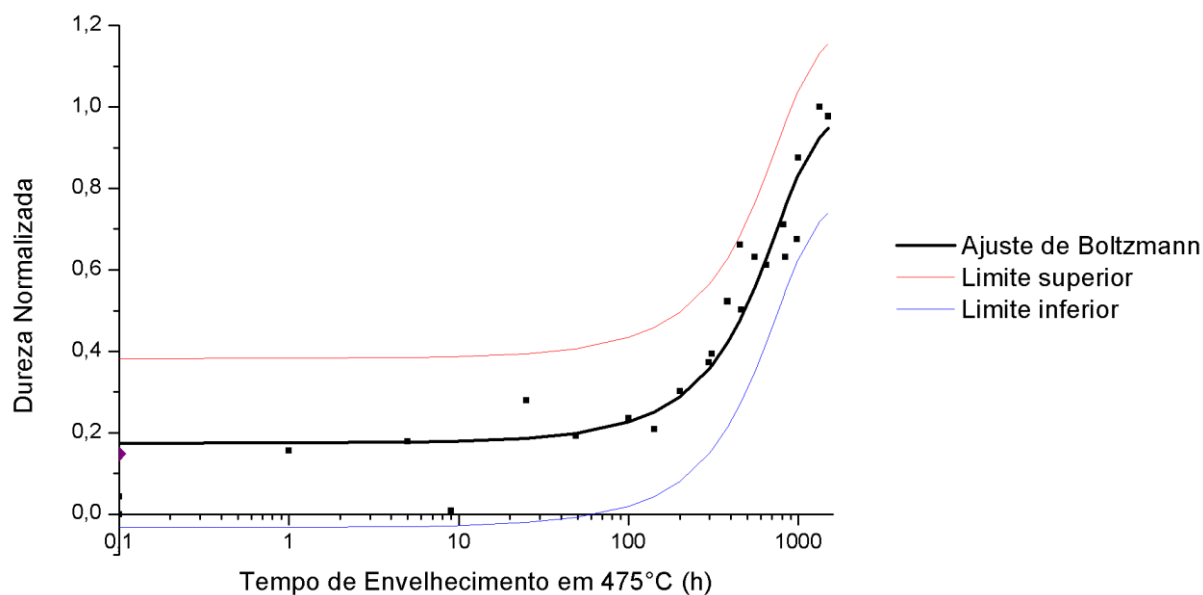
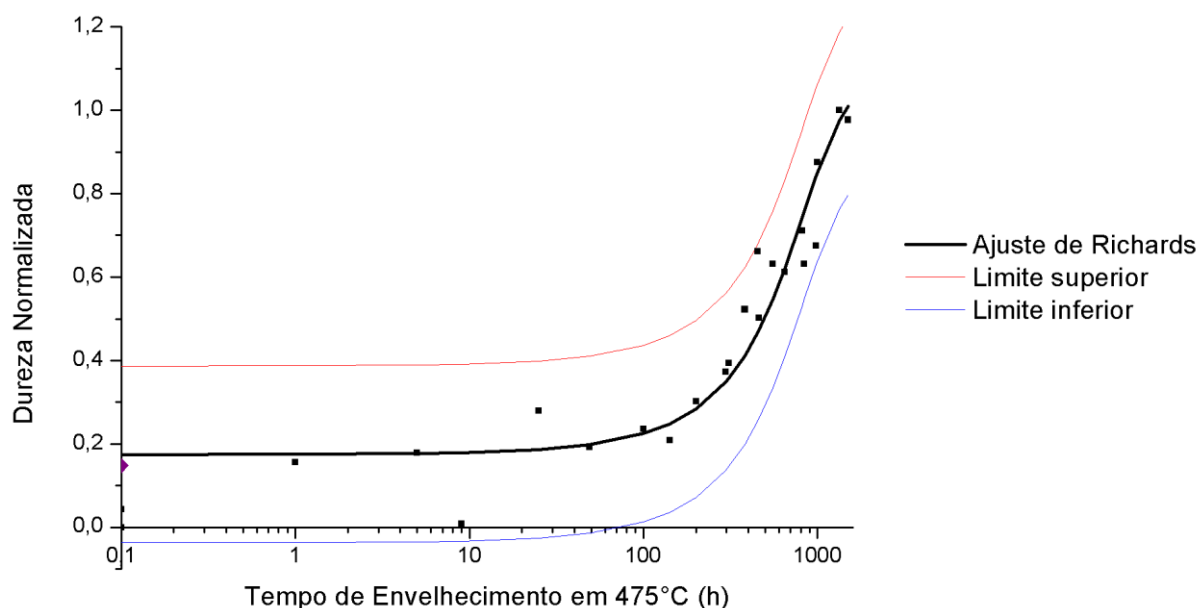


Gráfico 5.8 – Curva normalizada de Richards do aço AISI 430, intervalo de confiança de 95% e desvios-padrões amostrais dos dados experimentais. Quadrados são amostras envelhecidas e o losango a não solubilizada.



É possível obter uma dureza normalizada negativa, como visto nos Gráficos 5.7 e 5.8 para determinadas regiões dos seus respectivos limites inferiores. Isto ocorre pelo fato de a variável “ HV_F ” na Equação 4.2 ser menor do que 253,0, resultando em um quociente de sinal negativo. Segundo os Gráficos 5.5 e 5.6, a dureza da amostra não-solubilizada está levemente acima da linha do patamar inferior das duas curvas de ajuste. Isto pode significar que, na realidade, houve somente uma pequena perda de dureza após o tratamento térmico de solubilização, e que os dados das amostras FS1 e FS2 estão abaixo do que deveriam, por conta de erros experimentais. Esta suposição é reforçada pela distância entre as durezas destas duas amostras e as F1 até a F7, de 1 h a 141 h de envelhecimento (Tabela 5.6), as quais supostamente deveriam ter durezas equivalentes por estarem sobre o patamar inferior, praticamente horizontal, da sigmoide. As Equações 5.1 à 5.4 a seguir descrevem, nesta ordem, as curvas de dureza Vickers de Boltzmann e de Richards, seguidas pelas das curvas de dureza normalizada de Boltzmann e de Richards.

$$\hat{y} = 353,9 - \frac{199,7}{1 + e^{\frac{x-382}{387,5}}} \quad (\text{Equação 5.1})$$

$$\hat{y} = \frac{349,5}{(1 + 388e^{-0,0055x})^{0,045}} \quad (\text{Equação 5.2})$$

$$\hat{y} = 0,9804 - \frac{0,9804}{1 + e^{\frac{x-468,32}{306,11}}} \quad (\text{Equação 5.3})$$

$$\hat{y} = \frac{1,0706}{(1+3,915e^{-0,87803x})^{1,1389}} \quad (\text{Equação 5.4})$$

A seguir é mostrada a Tabela 5.19, contendo informações preditas de durezas no patamar inferior e superior, no ponto de inflexão e no meio da sigmoide (dureza média), segundo as Equações 5.1 à 5.4. As durezas nos pontos de inflexão e nos patamares superior e inferior da curva de ajuste foram obtidas pelas fórmulas na Tabela AP.A1. A dureza média predita, para o modelo assimétrico de Richards, foi obtida por meio da média entre os valores do patamar superior e inferior preditos. Todas as durezas normalizadas foram também convertidas em dureza Vickers segundo a Equação 4.2, e listadas em conjunto a seguir. Também estão inclusos na Tabela 5.19 dados experimentais a fim de comparação com o ajuste, sendo utilizadas as médias entre as amostras FS1, FS2 e F1 até a F7 para a dureza Vickers no patamar inferior, e entre as amostras F20 e F21 o patamar superior. A dureza Vickers do meio da sigmoide, que seria referente a um $HV_{FN} = 0,5$, é a da amostra F13.

Tabela 5.19 – Durezas Vickers e normalizada preditas pelos modelos de Richards e de Boltzmann, referentes a quatro regiões de interesse da curva de dureza do aço AISI 430. As durezas das curvas normalizadas estão apresentadas tanto em forma de dureza normalizada quanto de dureza Vickers (convertida pela Equação 4.2). Também estão inclusos os dados experimentais do material, retirados das Tabelas 5.5 e 5.6.

Modelo	Curva	Patamar inferior	Dureza média	Patamar superior	Ponto de inflexão
Boltzmann	Vickers	266,7 HV	310,3 HV	353,9 HV	294,0 HV
Richards	Vickers	267,3 HV	308,4 HV	349,5 HV	267,3 HV
Boltzmann	Normalizada	0,1745	0,5775	0,9804	0,4902
		269,8 HV	308,7 HV	347,6 HV	300,3 HV
Richards	Normalizada	0,1746	0,6226	1,0706	0,1746
		269,8 HV	313,1 HV	356,3 HV	269,8 HV
Dados experimentais	Vickers	267,0 HV	301,4 HV	348,4 HV	–
	Normalizada	0,1448	0,5016	0,9920	–

Fonte: O autor.

Nota-se que a dureza do patamar superior da curva Vickers de Richards, pela Tabela 5.19, é idêntica à dureza da amostra F20 da Tabela 5.6, de 349,5 HV. Isto pode ser resultado de uma restrição excessivamente rigorosa imposta sobre o parâmetro α (Tabela 4.1) na regressão. As previsões quanto ao patamar inferior dos dois modelos são próximas entre si, inclusive sendo iguais para os casos das curvas normalizadas. Todavia, indiferentemente do tipo da curva, as durezas do patamar superior diferem mais pronunciadamente, principalmente

ao se estudarem as curvas de dureza normalizada. Ambos os patamares inferior e superior preditos estão em concordância com os dados experimentais, havendo uma discrepância pequena entre os mesmos. Globalmente, há diferenças entre as previsões das curvas Vickers e normalizada em um mesmo modelo, sendo, por exemplo, as assíntotas superiores do modelo de Boltzmann, de 353,9 HV na curva Vickers e 347,6 HV na normalizada. Observando todos os valores possíveis na Tabela 5.19, verifica-se que, segundo os ajustes matemáticos realizados nos dados experimentais, espera-se de 266,7 HV até 356,3 HV de dureza para o aço AISI 430 envelhecido em 475°C. Este último valor de dureza do patamar superior pode sugerir que ainda ocorre leve fragilização após 1500 h de tratamento térmico (amostra F21).

As durezas médias na Tabela 5.19 diferem bastante entre tipos de curvas e de modelos, mas todas relativamente próximas à da amostra F13 de 301,4 HV. Verifica-se que, embora o modelo de Boltzmann seja dito simétrico na literatura (127,128), ocorreu uma pequena disparidade entre suas durezas média e do ponto de inflexão, numa mesma curva. Tal desvio de simetria do ajuste de Boltzmann não significa que o mesmo não é simétrico e contraria a literatura, porém é oriundo do fato de que foi utilizado o valor de $x = 0$ para determinar a dureza do patamar inferior, ao invés de se tomar o limite de $x \rightarrow -\infty$. Metalurgicamente esta última suposição não teria significado, pois assumiria tempos de envelhecimento negativos. De qualquer modo, as durezas médias previstas pelos modelos sigmoidais ocorrem todas após 301,3 HV da amostra F13, tratada em 460 h.

Para auxiliar na decisão do melhor modelo, foi estabelecida a Tabela 5.20 de desvios de resíduos, calculados pela subtração entre a medida experimental e o valor predito (Equação AP.B1) de cada coluna da Tabela 5.20. Deste modo é possível analisar as diferenças entre dados experimentais e preditos para melhor avaliar os modelos e assim verificar qual se ajusta melhor aos dados. Somaram-se também os módulos dos resíduos gerados pelas duas curvas de cada modelo, incluindo os totais nessa tabela. A análise dos resíduos nas colunas “patamar inferior”, “dureza média” e “patamar superior” da Tabela 5.20 não se mostraram conclusivas para escolha do modelo que melhor se ajuste aos dados experimentais. No entanto, analisando a soma dos módulos dos resíduos (linha “total”), percebe-se que o modelo de Richards apresenta, de um modo geral, maior discordância de predição em relação aos dados experimentais.

Tabela 5.20 – Resíduos das durezas das sigmóides da Tabela 5.19 calculados pela Equação AP.B1, por coluna. “Total” é a soma dos módulos dos resíduos das curvas Vickers e normalizada daquele modelo, naquela coluna.

Cálculo	Modelo	Curva	Patamar inferior	Dureza média	Patamar superior
Resíduo	Boltzmann	Vickers	0,3 HV	-8,9 HV	-5,5 HV
	Richards	Vickers	-0,3 HV	-7,0 HV	-1,1 HV
	Boltzmann	Normalizada	-0,0297	-0,0759	0,0116
			-2,8 HV	-7,3 HV	0,8 HV
			-0,0298	-0,1210	-0,0786
	Richards	Normalizada	-2,8 HV	11,7 HV	-7,9 HV
Total	Boltzmann		3,1 HV	16,2 HV	6,3 HV
	Richards		3,1 HV	18,7 HV	9,0 HV

Fonte: O autor.

Como já mencionado, o ponto de inflexão de uma curva sigmoideal representa o tempo de transformação (envelhecimento) em que ocorre a taxa máxima de formação da fase em questão (α'), e onde o valor da primeira derivada da equação que rege o fenômeno transformativo é máximo (106,107). Antes do ponto de inflexão as inclinações da curva são ascendentes, e após o mesmo são descendentes (114), indicando que a velocidade de formação de α' começa a diminuir após o tempo em que sua taxa é máxima, até se estabilizar no patamar superior da sigmoide, tendendo à fração transformada 100%, ou, no caso dos modelos sigmoideais aqui, a curva de dureza normalizada tendendo a $HV_{FN} = 1,0$. Para estudar a taxa de endurecimento em função do tempo de envelhecimento – indiretamente a cinética de formação de α' –, estão mostradas nas Equações 5.5 à 5.8 as primeiras derivadas das Equações 5.1 à 5.4.

$$\frac{d\hat{y}}{dx} = \frac{0,3088e^{\frac{x-382}{387,5}}}{\left(1+e^{\frac{x-382}{387,5}}\right)^2} \quad (\text{Equação 5.5})$$

$$\frac{d\hat{y}}{dx} = \frac{33,551e^{-0,0055x}}{(1+388e^{-0,0055x})^{1,045}} \quad (\text{Equação 5.6})$$

$$\frac{d\hat{y}}{dx} = \frac{0,03203e^{\frac{x-468,32}{306,11}}}{\left(1+e^{\frac{x-468,32}{306,11}}\right)^2} \quad (\text{Equação 5.7})$$

$$\frac{d\hat{y}}{dx} = \frac{0,01368e^{-0,87803x}}{(1+3,915e^{-0,87803x})^{2,13891}} \quad (\text{Equação 5.8})$$

Visto que uma variação no tempo de envelhecimento nas proximidades das assíntotas inferior e superior da sigmoide provocam uma variação extremamente pequena na dureza, pelo fato de a inclinação no patamar ser quase nula, é convenção utilizar os tempos para formação de 5% e 95% da fase em estudo para estabelecer o início efetivo da transformação (fim do patamar inferior) e o início da estabilização e final da transformação (início do patamar superior) (129). Com base nestas informações confeccionou-se a Tabela 5.21 a seguir mostrando os tempos de envelhecimento para final do patamar inferior, no ponto de inflexão, na dureza média e para o início do patamar superior, bem como a taxa de endurecimento máxima (no ponto de inflexão), das curvas de Richards e de Boltzmann do aço AISI 430. Os pontos de inflexão das curvas teóricas de regressão foram calculados com base nas fórmulas da coordenada x dadas na Tabela AP.A1. Com base neste x , calcula-se a taxa de endurecimento pelas derivadas das Equações 5.5 à 5.8.

As Equações 5.9 à 5.12 são semelhantes à Equação 4.2, mostrando a fração de endurecimento de uma dada dureza variável arbitrária em uma curva de ajuste específica. A confecção destas equações se baseou nos dados da Tabela 5.19, sendo as Equações 5.9 e 5.10 para as curvas Vickers de Boltzmann e de Richards, e Equações 5.11 e 5.12 para as curvas normalizadas de Boltzmann e de Richards, nesta ordem. De posse destas fórmulas, calculam-se os tempos para 5%, 50% e 95% de dureza de cada curva da seguinte maneira: substitui-se $\widehat{HV}_{FN} = 0,05$ e $\widehat{HV}_{FN} = 0,95$ nas Equações 5.9 à 5.12 para obter o $\hat{y}$ da curva de ajuste correspondente. Depois disto, substitui-se $\hat{y}$ nas Equações 5.1 à 5.4 para obter x , o tempo desejado. A Tabela 5.21 também inclui os dados experimentais para referência, sendo as amostras de fim e início de patamares escolhidas de maneira visual segundo os seus posicionamentos nos Gráficos 5.5 e 5.6 em relação às curvas de ajuste. O tempo de envelhecimento para metade do processo de fragilização é o da amostra F13, segundo a Tabela 5.6, e a taxa de endurecimento no ponto de inflexão é a de referência $\bar{t}_{0,5}$ convencionada (16,17,34) desta mesma amostra.

$$\widehat{HV}_{FN} = \frac{\hat{y} - 266,7}{353,9 - 266,7} \quad (\text{Equação 5.9})$$

$$\widehat{HV}_{FN} = \frac{\hat{y} - 267,3}{349,5 - 267,3} \quad (\text{Equação 5.10})$$

$$\widehat{HV}_{FN} = \frac{\hat{y} - 0,1745}{0,9804 - 0,1745} \quad (\text{Equação 5.11})$$

$$\widehat{HV}_{FN} = \frac{\hat{y} - 0,1746}{1,0706 - 0,1746} \quad (\text{Equação 5.12})$$

Tabela 5.21 – Tempos de envelhecimento preditos pelos modelos de Richards e de Boltzmann, referentes a 5%, 50% e 95% de fração de endurecimento das curvas do aço AISI 430. Foram usadas as Equações 5.1 à 5.4 em conjunto com as 5.9 à 5.12. As taxas máximas de endurecimento foram calculadas pelas Equações 5.5 à 5.8. Dados experimentais tirados das Tabelas 5.5 e 5.6, estando a taxa de referência $\bar{\epsilon}_{0,5}$ na lacuna “taxa máxima”.

Modelo	Curva	5%	50%	95%	Ponto de inflexão	Taxa máxima
Boltzmann	Vickers	524,7 h	773,5 h	1667,9 h	382,0 h	0,077204 HV/h
Richards	Vickers	62,6 h	590,1 h	1301,7 h	520,4 h	0,071819 HV/h
Boltzmann	Normalizada	544,0 h	740,5 h	1445,1 h	468,3 h	0,000801 h ⁻¹
Richards	Normalizada	90,4 h	649,2 h	1615,7 h	521,8 h	0,000797 h ⁻¹
Dados experimentais		141 h	460 h	1334 h	–	0,002174 h ⁻¹

Fonte: O autor.

Onde: $\widehat{HV}_{FN}$ = fração de endurecimento de uma dureza predita $\hat{y}$, de determinada curva de ajuste do aço AISI 430, em relação ao intervalo de durezas máxima e mínima preditas por esta mesma curva. As discrepâncias entre o ponto de inflexão e de 50% de endurecimento para o modelo de Boltzmann são mais evidentes na Tabela 5.21 do que na Tabela 5.19. Todos os tempos para 50% do processo de fragilização da Tabela 5.21 são superiores às 460 h de envelhecimento da amostra F13 em mais de 100 h. Considera-se esta diferença relativamente grande. Recorda-se, então, da discussão dos testes estatísticos, que as amostras entre 200-815 h de envelhecimento apresentaram erros sistemáticos, de modo que é possível que uma das amostras F14, F15 ou F16 de 551, 646 e 815 h, seja a do meio da transformação, ao invés da F13 até agora empregada.

Os ajustes pelo modelo de Richards apresentam tempo para 5% de endurecimento muito menores do que os de Boltzmann. Observando as durezas experimentais da Tabela 5.6, não há variação considerável na dureza medida até a amostra F7 de 141 h de envelhecimento. Até este tempo, portanto, há uma fração de endurecimento de menos de 5%, contradizendo a predição do modelo de Richards, mas em acordo com as previsões do modelo de Boltzmann. Sendo assim, há aí um forte indício de que o processo envolvido na formação de α' no aço ferrítico AISI 430 tem sua taxa máxima em 50% da fase transformada. Isto é, em teoria, excluindo-se as flutuações nas condições experimentais, espera-se que a sigmoide real de dureza em função de tempo de envelhecimento seja simétrica em relação ao ponto de inflexão. Quanto ao início do patamar superior da sigmoide, pela Tabela 5.21 as previsões são dadas para tempos iguais ou maiores do que 1301,7 h, não sendo possível concluir se as amostras F20 e F21 de 1334 h e 1500 h estão realmente em torno de um tempo de envelhecimento de estabilização de dureza do aço.

Não é possível comparar os dados de taxa máxima de endurecimento das curvas de dureza Vickers com as de dureza normalizada, pois os primeiros estão em unidade de HV/h e os últimos em h^{-1} . Já que as curvas de ajuste de dureza normalizada tratam de variáveis dependentes adimensionais, é possível com estas analisar aproximadamente a cinética de formação de α' . De acordo com a Tabela 5.21, as taxas máximas das curvas normalizadas dos modelos são uma ordem de grandeza menores do que a taxa de referência da amostra F13 de 460 h, de $\bar{t}_{0,5} = 0,002174 \text{ h}^{-1}$. As diferenças surgem do fato de que $\bar{t}_{0,5}$ não é calculado pela derivada da equação que descreve a sigmoide experimental real de formação de α' , porém é uma simples inversão do tempo necessário para obter 50% da fase. $\bar{t}_{0,5}$ é uma aproximação razoável para verificar e comparar processos de transformação de fase em condições e/ou materiais distintos, mas não é a taxa instantânea de formação da fase.

Substituindo tempos arbitrários nas Equações 5.1 à 5.4 além do tempo experimental máximo de 1500 h da amostra F21, observam-se as durezas preditas e suas respectivas taxas de endurecimento, calculadas pelas Equações 5.5 à 5.8, dadas na Tabela 5.22. Novamente, as durezas das curvas normalizadas foram convertidas em HV por meio da Equação 4.2.

Tabela 5.22 – Previsões de durezas e taxas de endurecimento para tempos de envelhecimento em 475°C do aço AISI 430 de 1500 h e além, segundo os modelos de Boltzmann e de Richards. As Equações 5.1 à 5.8 foram utilizadas, bem como a Equação 4.2 para conversão da dureza normalizada em HV. Taxas em HV/h ou h^{-1} .

Modelo	Curva	1500 h		2000 h		3000 h	
		Dureza	Taxa	Dureza	Taxa	Dureza	Taxa
Boltzmann	Vickers	347,5 HV	2×10^{-2}	352,1 HV	5×10^{-3}	353,7 HV	4×10^{-4}
Richards	Vickers	348,0 HV	8×10^{-3}	349,4 HV	6×10^{-4}	349,5 HV	2×10^{-6}
Boltzmann	Normalizada	0,9478	1×10^{-4}	0,9739	2×10^{-5}	0,9802	8×10^{-7}
		344,5 HV	–	347,0 HV	–	347,6 HV	–
Richards	Normalizada	1,0091	2×10^{-4}	1,0553	5×10^{-5}	1,0697	2×10^{-6}
		350,4 HV	–	354,8 HV	–	356,2 HV	–

Fonte: O autor.

Consultando a Tabela 5.22, as durezas de 353,7 HV e 356,2 HV para 3000 h de envelhecimento nas curvas de dureza Vickers de Boltzmann e de dureza normalizada de Richards estão abaixo das máximas dos patamares inferiores de 353,9 HV e 356,3 HV, respectivamente, da Tabela 5.19. Isto mostra que, mesmo após o dobro da duração de envelhecimento da amostra F21 (de maior tempo), ainda ocorre endurecimento por formação de α' , embora a taxas baixíssimas. As durezas em 1500 h já estão próximas às dos patamares

superiores das respectivas curvas, de modo que, apesar de o aço AISI 430 ter sido envelhecido até este tempo experimentalmente, tempos mais prolongados de tratamento térmico surtiriam em aumentos de dureza potencialmente menores do que os desvios-padrões amostrais típicos (Tabela 5.6) encontrados nos ensaios. Deste modo, o envelhecimento até 1500 h provavelmente tenha sido suficiente para a fragilização completa do material.

A formação de α' por mecanismo de nucleação e crescimento ocorre, segundo Grobner (11), preferencialmente em ligas contendo menos do que 17% Cr, e segundo as pesquisas de Miller e coautores (78), para tratamentos térmicos abaixo de 500°C. Os resultados do EDS da Tabela 5.2 mostram que o teor de Cr de 16,2%p do aço AISI 430 utilizado é inferior ao limite 17%, e o tratamento de envelhecimento foi de 475°C, abaixo também do limite máximo empírico para nucleação e crescimento. Segundo a literatura especializada (129-131), transformações de fase via nucleação e crescimento apresentam cinética sigmoideal, sendo esta sigmoide teoricamente simétrica, indicando que 50% de fração transformada ocorre no tempo de envelhecimento localizado sobre o seu ponto de inflexão. Utilizando-se a composição 17,1%a Cr do EDS da Tabela 5.3, observa-se que a mesma se encontra antes do limite esquerdo de aproximadamente 30%a Cr do espinodal coerente, do diagrama de 1971 de Chandra e Schwartz (77) na Figura 3.8. A melhor concordância na Tabela 5.21 dos tempos de envelhecimento para 5% de endurecimento preditos pelo modelo de Boltzmann com o observado experimentalmente, e as menores somas dos módulos dos resíduos na Tabela 5.20 deste mesmo modelo, apontam à hipótese de que a cinética de formação de α' deste aço ferrítico na forma de uma curva sigmoideal simétrica. Conclui-se, com base na discussão precedente, que existe evidência a favor da suposição de que o aço ferrítico deste trabalho apresentou “fragilização de 475°C” predominantemente via nucleação e crescimento.

5.4 Dureza Vickers no aço SAF 2507

Os resultados dos ensaios de dureza nas amostras não solubilizada e solubilizada do aço inoxidável superdúplex SAF 2507 estão listados na Tabela 5.23 a seguir. As medições foram realizadas tanto na ferrita quanto na austenita.

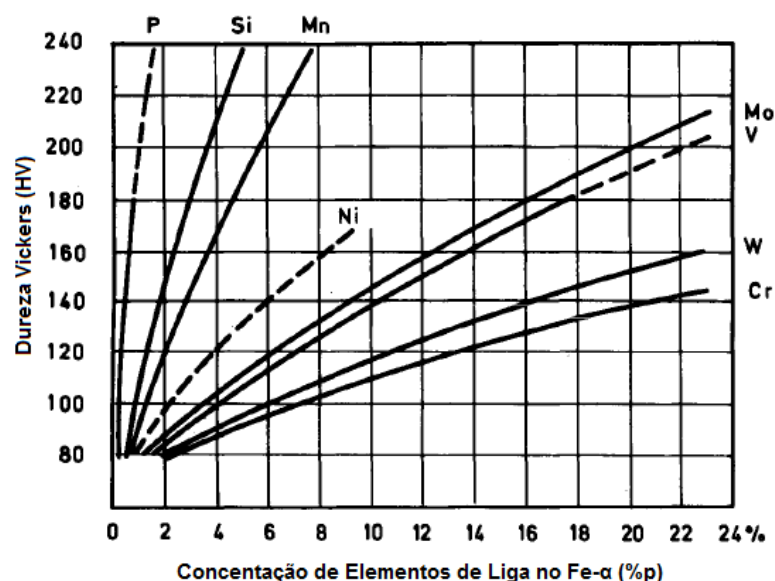
Tabela 5.23 – Dados experimentais de dureza Vickers média e desvio-padrão amostral da fase ferrítica e austenítica do aço inoxidável superdúplex SAF 2507 nas condições solubilizada e não solubilizada.

Amostra	Condição	Ferrita		Austenita	
		Dureza (HV)	Desvio-padrão (HV)	Dureza (HV)	Desvio-padrão (HV)
DNS	Não solubilizada	361,5	± 19,1	338,4	± 8,0
DS	Solubilizada	425,6	± 24,8	330,1	± 12,8

Fonte: O autor.

Na Tabela 5.23, nota-se que a dureza da ferrita é superior ao da austenita tanto antes, quanto após a solubilização. Para composições similares, a ferrita é uma fase mais dura do que a austenita (40). Os diferentes teores de elementos de liga entre a fase ferrítica e austenítica na condição da chapa como recebida (amostra DNS), de acordo com a Tabela 5.2 da análise por EDS, não são foram suficientes para compensar as diferenças cristalográficas e tornar a austenita mais dura do que a ferrita. Ocorreu uma leve diminuição na dureza da austenita após a solubilização em 1150°C e 30 min, contrastante com o considerável aumento de dureza na fase ferrítica. Embora depois de feita a solubilização possa ter havido crescimento de grãos e alívio de tensões residuais, estes dois fenômenos responsáveis por reduções de dureza, o mecanismo de endurecimento por formação de solução sólida de elementos de liga, especialmente de Cr, foi mais pronunciado (34). Corroborando com a Tabela 5.2, a redistribuição de Cr entre as duas fases, o elemento tendendo a segregar da austenita à ferrita sob temperatura elevada para difusão (pois o teor de Cr aumenta na ferrita após solubilização), ocasionou uma queda na dureza da austenita e aumento na ferrita. A Figura 5.13 a seguir mostra o efeito dos elementos de liga na dureza da ferrita (132). Nesta figura é visto que o efeito endurecedor da adição de uma determinada porcentagem de Cr na ferrita é menor do que o da adição dos demais elementos Mo, Si, Ni e Mn (39,132,133). Destes elementos, presentes na composição do SAF 2507 (vide Tabela 5.1), o Si, Mo e Cr são alfacênicos (têm estrutura CCC) e Ni, Mn gamagênicos (têm estrutura CFC) (12,30).

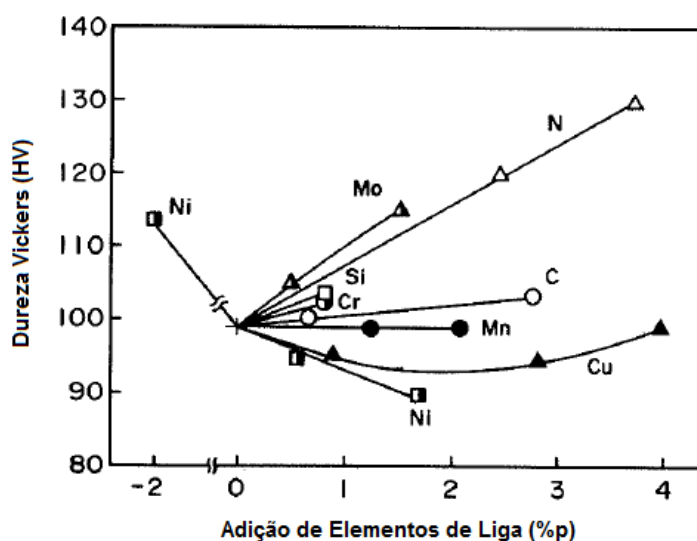
Figura 5.13 – Efeito da adição de diversos elementos de liga, em solução sólida na ferrita, na sua dureza.



Fonte: Adaptado de (132) THELNING, K. –E. **Steel and its Heat Treatment**. 2ª ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. p. 95.

Ohkubo e coautores (134) analisaram o efeito de elementos de liga em solução sólida em aços inoxidáveis austeníticos na dureza e nas demais propriedades mecânicas e características do material. Segundo seus estudos em uma liga austenítica de composição nominal 17Cr-12Ni-0,8Mn, concluíram que a adição de Si, Cr e Mo (alfagênicos) causa o endurecimento do aço, enquanto que a adição de Ni e Mn (gamagênicos) reduz a dureza. Os resultados estão sumarizados na Figura 5.14 a seguir (134). Ao passo que uma solução sólida endurece a liga pela distorção dos parâmetros de rede e consequente aumento da dificuldade de deslizamento de discordâncias, alguns solutos tem efeito sobre a energia de defeito de empilhamento (EDE), podendo tanto aumentá-la quanto reduzi-la (134). Ao se reduzir a EDE de uma fase, aumenta-se a distância entre as discordâncias parciais que delimitam o defeito planar, portanto dificultando o deslizamento conservativo, cruzado e a escalagem de discordâncias (134,135). O Ni e Mn aumentam a EDE da austenita quando em solução sólida na mesma, explicando por que reduzem a dureza da mesma (134). Embora o estudo da Figura 5.14 seja feito sobre os aços inoxidáveis austeníticos, ao invés de dúplex, sabendo-se que a microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos é composta por uma matriz austenítica (22), pode-se estender os resultados de Ohkubo e coautores ao caso da composição da austenita no aço superdúplex SAF 2507.

Figura 5.14 – Efeito da adição de elementos de liga na dureza de um aço inoxidável austenítico 17Cr-12Ni-0,8Mn com tamanho de grão médio de 30 μm . A escala do eixo das abscissas para os elementos intersticiais C e N é medida em $10^{-2}\%$, enquanto que para os demais elementos de liga (substitucionais) é em $\%$.



Fonte: Adaptado de (134) OHKUBO, N. et al. Effect of alloying elements on the mechanical properties of the stable austenitic stainless steel. **ISIJ International**. v. 34, n. 9, p. 764-772, 1994.

As variações de dureza da ferrita e da austenita na Tabela 5.23 são devido às variações nas composições químicas destas fases após a solubilização, como o sugerido pela Tabela 5.2. Apesar das variações anômalas devido às limitações da técnica de análise e à heterogeneidade composicional dos grãos: a austenita perdeu átomos de Si, Mo e Cr, enquanto enriqueceu em Ni e Mn; e a ferrita perdeu Ni e Mn e enriqueceu em Si, Mo e Cr. O endurecimento pelo aumento do teor de elementos alfacênicos dissolvidos na ferrita compensou a perda em elementos gamagênicos, fazendo com que da amostra DNS à DS a dureza da ferrita elevasse de 361,5 HV a 424,6 HV. Na austenita, tanto a perda de elementos alfacênicos quanto o aumento de Ni e Mn em solução sólida provavelmente contribuíram para a redução da sua dureza de 338,4 HV a 330,1 HV após a solubilização. Percentualmente, a redução na dureza da austenita após o tratamento térmico foi em cerca de 2,4%, e o aumento da dureza na ferrita foi de 17,7%. As durezas médias da austenita e da ferrita para diversos tempos de envelhecimento, após a solubilização de todas as amostras em 1150°C e 30 min, estão listadas na Tabela 5.24.

Tabela 5.24 – Dados experimentais de dureza Vickers média e desvio-padrão das amostras do aço SAF 2507 envelhecidas em 475°C em diversos tempos distintos. Durezas medidas tanto da ferrita, quanto da austenita.

Amostra	Tempo de envelhecimento	Ferrita			Austenita	
		Dureza (HV)	Desvio-padrão (HV)	Dureza normalizada	Dureza (HV)	Desvio-padrão (HV)
DS	0 h	425,6	± 24,8	0,0000	330,1	± 12,8
D1	1 h	438,4	± 15,6	0,0645	–	–
D2	5 h	457,5	± 24,7	0,1601	–	–
D3	9 h	454,2	± 28,1	0,1437	333,2	± 6,5
D4	25 h	471,5	± 12,4	0,2307	331,1	± 32,0
D5	49 h	559,5	± 36,0	0,6726	–	–
D6	100 h	587,0	± 54,6	0,8109	–	–
D7	296 h	603,5	± 71,2	0,8937	–	–
D8	478 h	605,7	± 10,5	0,9045	330,5	± 25,4
D9	646 h	613,2	± 17,9	0,9422	328,8	± 17,7
D10	743 h	623,5	± 21,5	0,9938	331,8	± 7,8
D11	911 h	624,7	± 21,8	1,0000	328,0	± 6,2

Fonte: O autor.

A Tabela 5.24 informa que não houve alteração significativa na dureza da austenita ao longo do envelhecimento em 475°C. Este comportamento era esperado, pois partículas fragilizantes de α' ocorrem apenas na ferrita inoxidável (2-6), de acordo com o que é verificado pelo aumento constante de dureza da ferrita até 911 h de envelhecimento. As amostras D10 e D11 apresentaram durezas parecidas, sugerindo que 743 h possivelmente já são suficientes para se atingir o patamar superior da curva de dureza do aço SAF 2507. Este material responde rapidamente ao envelhecimento, após o tempo inicial de formação de α' do patamar inferior, de modo que ocorre um endurecimento relativamente rápido para as durações intermediárias do tratamento térmico. Por exemplo, da amostra D8 à D9, ocorreu um endurecimento de 7,5 HV após 168 h a partir de D8 (478 h de envelhecimento). Um intervalo igual de 168 h entre as amostras D10 e D11 provocou, porém, um aumento de somente 1,2 HV – um endurecimento 16% menor em intensidade do que o ocorrido entre D8 e D9. Deste modo, com base nesta menor taxa de endurecimento a partir de 743 h de envelhecimento em 475°C (amostra D10), provavelmente aí se atingiu o patamar superior da curva de dureza. De um modo geral, as durezas da ferrita e da austenita nas Tabelas 5.23 e 5.24 estão em concordância com resultados encontrados por outros pesquisadores, como os do estudo de

“fragilização e 475°C” do SAF 2507 por Gutiérrez-Vargas e coautores (136). As durezas da Tabela 5.24 foram convertidas em “dureza normalizada” pela Equação 4.12.

Da amostra D4 para a D5, observa-se na Tabela 5.24 que ocorre um grande aumento de dureza, em aproximadamente 44% do valor máximo (da amostra D11) após 24 h, enquanto que após 16 h da D3 à D4 só houve em 9% do máximo. Sendo assim, espera-se que o final do patamar inferior da curva de dureza do aço SAF 2507 se localize nas redondezas de 25 h, até 49 h de envelhecimento. Quanto às curvas sigmoidais utilizadas na regressão não-linear para ajuste dos dados experimentais de dureza da ferrita das Tabelas 5.23 e 5.24, foram obtidos os valores dos parâmetros presentes na Tabela 5.25 a seguir. As curvas de dureza Vickers e normalizada de cada um dos sete modelos matemáticos, dados seus parâmetros, são mostradas nos Gráficos 5.9 e 5.10. A partir daqui, a discussão de durezas do aço SAF 2507 serão relativas aos grãos ferríticos.

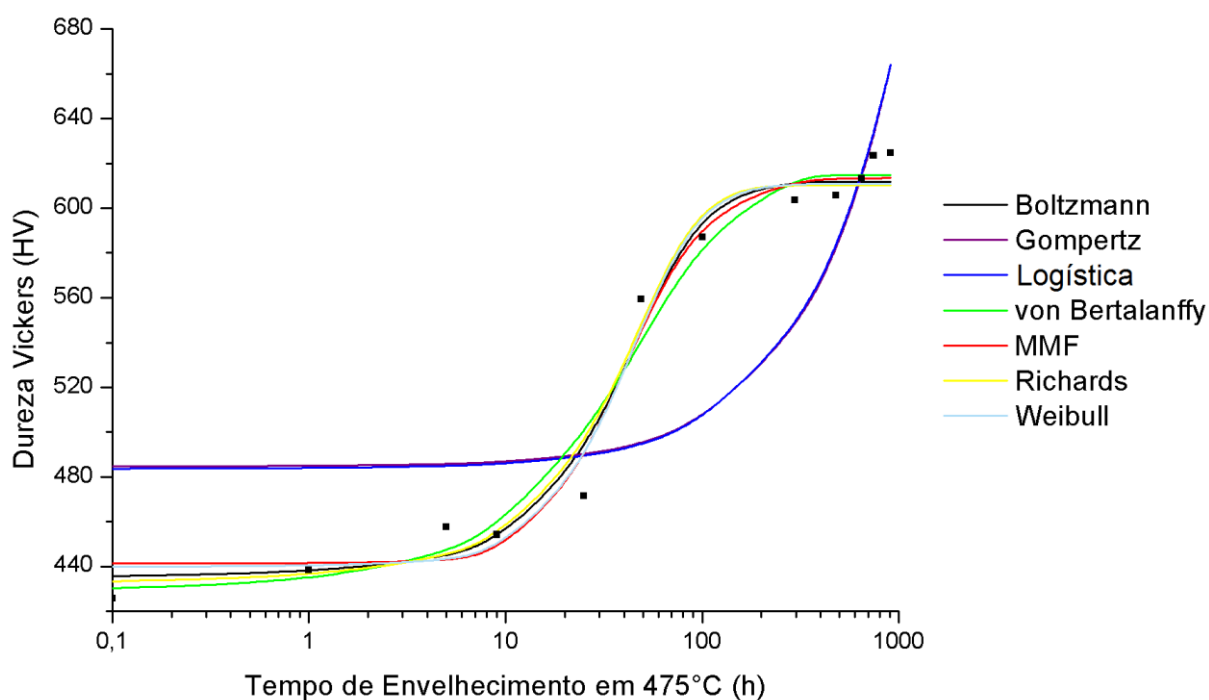
O parâmetro δ da curva normalizada do modelo MMF é exatamente 1,01 por conta da restrição da Tabela 4.1. Também pelo mesmo motivo tem-se o α e β das curvas de Richards diferindo entre si minimamente segundo os limites impostos. Assim como no caso do aço ferrítico AISI 430, houve alguns $R^2 = 1,0000$ ou 0,9999, o que não é representativo do respectivo ajuste.

Tabela 5.25 – Parâmetros das curvas de dureza Vickers e normalizada da ferrita do aço SAF 2507, após refinamento via função Solver do *software* Microsoft Excel®. SQR = soma dos quadrados dos resíduos.

Modelo	Curva	α	β	γ	δ	SQR	R^2
Logístico	Vickers	977,727	1,02140	0,000847	—	24311,672	1,0000
	Normalizada	0,92854	13,20436	0,069108		0,035771	0,9999
Gompertz	Vickers	1331,035	1,01031	0,000410	—	24635,019	0,7170
	Normalizada	0,93932	2,83990	0,037651		0,034784	0,9842
von Bertalanffy	Vickers	614,756	429,835	0,020033	—	1615,698	1,0000
	Normalizada	0,94358	0,04681	0,030044		0,035379	0,9999
Weibull	Vickers	610,910	439,923	0,000700	1,86532	1572,993	0,9999
	Normalizada	0,93996	0,06144	0,002651	1,50324	0,037598	0,9829
MMF	Vickers	613,522	441,350	0,024975	2,49056	1263,788	0,9598
	Normalizada	1,05663	0,05294	0,017151	1,01000	0,064820	0,9705
Richards	Vickers	610,319	611,319	0,093109	18,7122	1637,967	0,9982
	Normalizada	0,93614	0,94614	0,044130	0,24051	0,034914	1,0000
Boltzmann	Vickers	611,897	31,492	21,2180	-216,299	1415,498	0,9996
	Normalizada	0,92715	38,482	12,8616	-0,89674	0,036034	0,9836

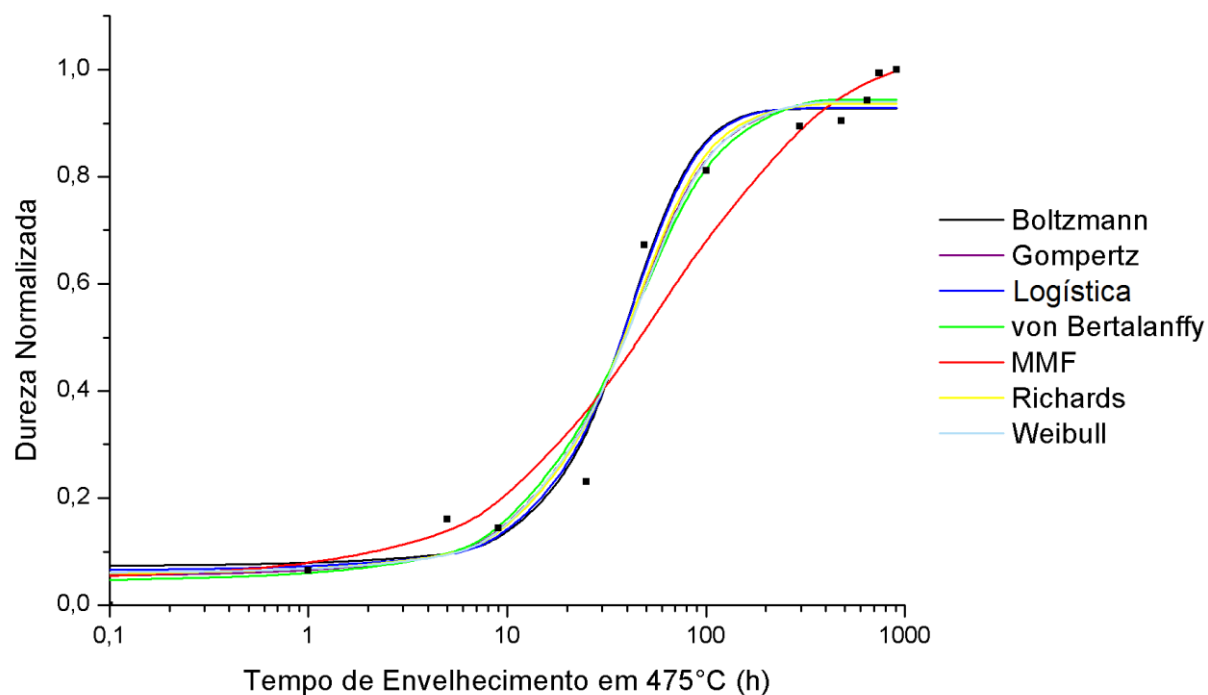
Fonte: O autor.

Gráfico 5.9 – Curvas de dureza Vickers do aço SAF 2507 de sete modelos sigmoidais distintos, obtidas por regressão não-linear, cujos parâmetros são referentes à Tabela 5.24. Dados experimentais foram retirados da Tabela 5.24 e representados pelos quadrados dispersos.



Fonte: O autor.

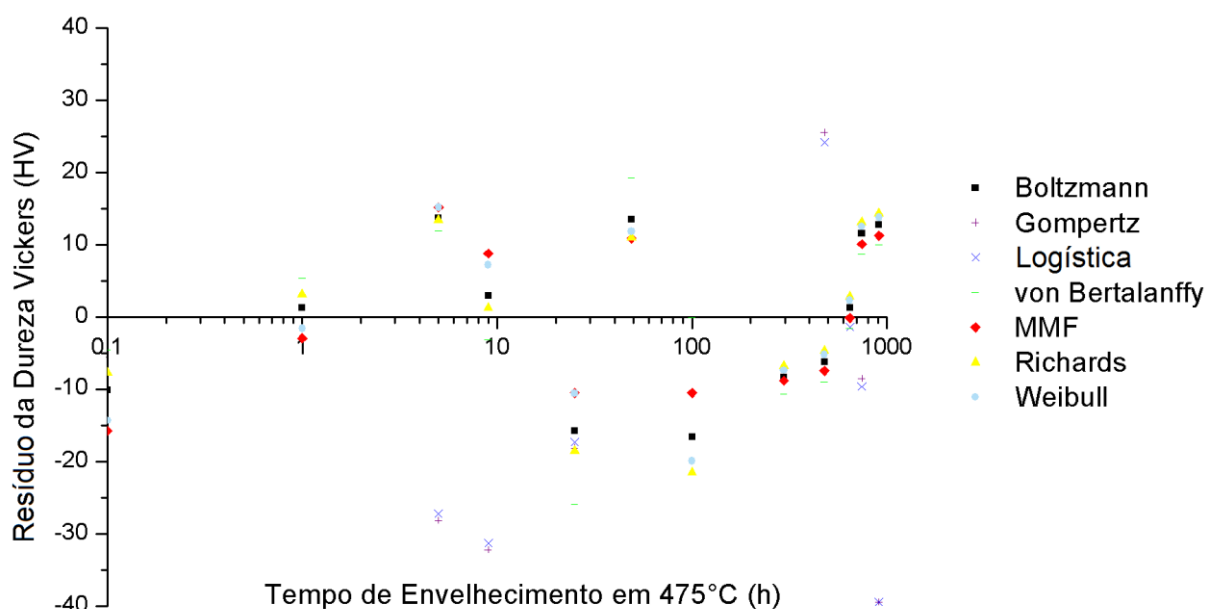
Gráfico 5.10 – Curvas de dureza normalizada e dados experimentais do aço SAF 2507 dos sete modelos sigmoidais. Dados experimentais obtidos da Tabela 5.24, em forma de quadrados dispersos.



Fonte: O autor.

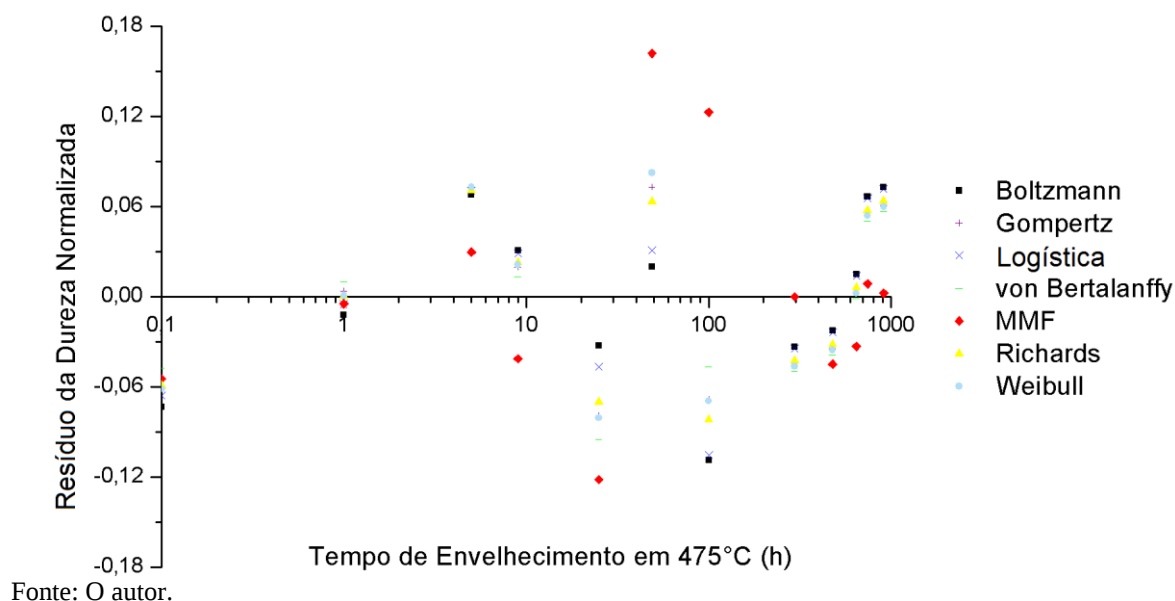
As curvas de cada um dos sete modelos no Gráfico 5.9 exibiram comportamentos semelhantes, exceto as curvas Vickers dos modelos de Gompertz e logístico – mesma característica observada no Gráfico 5.1 do aço ferrítico. Inclusive, os valores dos parâmetros $\alpha = 1331,035$ e $977,727$ dos patamares superiores das sigmóides é irreal para a faixa de durezas experimentais da ferrita do aço SAF 2507, e a dureza de início para $x = 0,1$ h não condiz com a Tabela 5.24. Além do mais, o R^2 de 0,7170 é extremamente baixo para Gompertz, e os SQR de 24635,019 e 24311,672 elevados. Estes comportamentos contrastam com os ajustes aparentemente de boa qualidade das curvas de dureza normalizada destes mesmos modelos (Gráfico 5.10), mostrando que a escala dos dados a serem ajustados tem papel importante na qualidade da regressão. O $R^2 = 1,0000$ da curva Vickers logística é inverossímil. No Gráfico 5.10 observa-se que a curva de dureza normalizada MMF apresentou um formato nitidamente distinto em relação aos outros seis modelos. Enquanto esta curva MMF se ajustou melhor às amostras de maiores tempos de envelhecimento (D10 e D11), as demais se ajustaram melhor de tempos intermediários (D5 e D6). Os diagramas de resíduos correspondentes estão nos Gráficos 5.11 e 5.12 para as curvas de dureza Vickers e normalizada, respectivamente.

Gráfico 5.11 – Resíduos das sete curvas de ajuste de dureza Vickers apresentadas no Gráfico 5.9.



Fonte: O autor.

Gráfico 5.12 – Resíduos das sete curvas de ajuste de dureza normalizada apresentadas no Gráfico 5.10.



Os resíduos da curva de dureza Vickers logística e de Gompertz (Gráfico 5.11) são os mais discrepantes; inclusive alguns – não mostrados ali – ultrapassam os limites do eixo das ordenadas e atingem valores próximos a 82 HV, para a amostra D6 de ambas as curvas. Os testes de Shapiro-Wilk foram feitos nos modelos sigmoidais do aço SAF 2507 para testar a normalidade dos resíduos. Os resultados estão dispostos na Tabela 5.26.

Tabela 5.26 – Resultados do teste de Shapiro-Wilk realizado em cada modelo do aço SAF 2507, mostrando o valor do W calculado pela Equação AP.B2 e os valores de W_c do Anexo AN.A2. A = curva aprovada pelo teste.

Modelo	Curva	W	W_c	Resultado
Logístico	Vickers	0,907	0,859	A
	Normalizada	0,950		A
Gompertz	Vickers	0,910	0,859	A
	Normalizada	0,911		A
von Bertalanffy	Vickers	0,971	0,859	A
	Normalizada	0,942		A
Weibull	Vickers	0,933	0,859	A
	Normalizada	0,924		A
MMF	Vickers	0,901	0,859	A
	Normalizada	0,911		A
Richards	Vickers	0,919	0,859	A
	Normalizada	0,907		A
Boltzmann	Vickers	0,901	0,859	A
	Normalizada	0,948		A

Fonte: O autor.

Provadas as normalidades das distribuições dos resíduos dos sete modelos de ajuste dos dados do aço SAF 2507, é possível aplicar os testes estatísticos subsequentes. O primeiro será o teste F para averiguação da homogeneidade da variância dos resíduos ao longo de cada curva, separando seus dados pela mediana. A Tabela 5.27 a seguir contém as informações acerca deste teste, sendo a mediana $x = 74,5$ h para todos os casos.

Apesar de os resíduos e suas respectivas variâncias das curvas Vickers dos modelos de Gompertz e logístico serem extremamente altos, em comparação às demais curvas, ainda assim os mesmos foram aprovados pelo teste de homocedasticidade pela mediana (Tabela 5.27). Isto indica que a variância residual é de alta homogeneidade ao longo destas sigmóides. O valor F calculado de 0,95 para a curva Vickers de Gompertz é, inclusive, mais próximo à unidade do que o F de suas contrapartes normalizadas que têm ajustes visualmente melhores (de acordo com os Gráficos 5.9 e 5.10), cujo $F = 1,37$. Estas observações reforçam o risco da tomada de decisões de ajustes ótimos com base unicamente em testes de hipóteses, devendo também ser analisadas as demais características das curvas de regressão para a tarefa de seleção. As maiores discrepâncias de variâncias entre os resíduos dos grupos G1 e G2 estão no modelo de von Bertalanffy, onde vê-se que há diferenças de cerca de 2 e 3 vezes entre as variâncias residuais de G1 e G2 das curvas normalizada e Vickers, respectivamente.

Tabela 5.27 – Teste F de homocedasticidade dos resíduos dos ajustes dos dados de dureza do aço SAF 2507. A separação dos dados nos grupos G1 e G2 foi segundo a mediana $x = 74,5$ h. A = curva aprovada pelo teste.

Modelo	Curva	Variância de G1	Variância de G2	F	F _{C1}	F _{C2}	Resultado
Logístico	Vickers	8103,891	4175,942	1,94	15,44	0,06	A
	Normalizada	0,0044	0,0075	0,59			A
Gompertz	Vickers	4011,149	4200,524	0,95	15,44	0,06	A
	Normalizada	0,0067	0,0049	1,37			A
von Bertalanffy	Vickers	414,327	124,239	3,33	15,44	0,06	A
	Normalizada	0,0078	0,0040	1,98			A
Weibull	Vickers	371,472	415,024	0,90	39,00	0,03	A
	Normalizada	0,0114	0,0074	1,55			A
MMF	Vickers	396,300	235,594	1,68	39,00	0,03	A
	Normalizada	0,0233	0,0091	2,55			A
Richards	Vickers	359,951	459,033	0,78	39,00	0,03	A
	Normalizada	0,0090	0,0085	1,06			A
Boltzmann	Vickers	366,049	341,700	1,07	39,00	0,03	A
	Normalizada	0,0063	0,0117	0,54			A

Fonte: O autor.

Todas as curvas de ajuste do aço SAF 2507 apresentaram homocedasticidade de resíduos. Atenta-se, porém, ao fato de que os F críticos das caudas esquerda e direita dados na Tabela 5.27 estão distantes um do outro, ao passo que no primeiro teste F aplicado aos dados do aço AISI 430 na Tabela 5.9 o intervalo é mais estreito. O fato de haver menor amostragem de condições de envelhecimento para o aço dúplex faz com que se alargue o intervalo de F críticos, segundo a Figura AN.A3 e a Equação AP.B3. Portanto, devido à pequena amostragem, os testes de homocedasticidade aplicados ao aço SAF 2507 são menos rigorosos do que os do AISI 430. Enquanto que na Tabela 5.9 os valores F são menores do que a unidade para o aço ferrítico, há uma tendência nos dados do dúplex de valores F maiores do que a unidade. Isto indica que o ajuste dos primeiros dados (anteriores à mediana do tempo) no 430 tende a ser melhor do que na segunda porção da curva, ao passo que no dúplex o ajuste nos últimos dados (após a mediana) é que tende a ser o melhor.

Aplica-se agora o segundo teste F nas catorze curvas de ajuste dos dados experimentais de dureza do aço SAF 2507, dividindo-os em grupos segundo os pontos de inflexão calculados pelas fórmulas da Tabela AP.A1. As coordenadas das inflexões são dadas na Tabela 5.28 a seguir, bem como as amostras de aço que compõem cada grupo de dados.

Tabela 5.28 – Coordenadas de x dos pontos de inflexão das curvas modeladas dos dados de dureza do aço SAF 2507, e a resultante composição dos grupos de dados G1 e G2 com base na segregação pela inflexão.

Modelo	Curva	Ponto de inflexão (x)	G1	G2
Logístico	Vickers	25,00	DS, D1-D4	D5-D11
	Normalizada	37,34	DS, D1-D4	D5-D11
Gompertz	Vickers	25,00	DS, D1-D4	D5-D11
	Normalizada	27,72	DS, D1-D4	D5-D11
von Bertalanffy	Vickers	-54,25	Nenhum dado	DS, D1-D11
	Normalizada	21,32	DS, D1-D3	D4-D11
Weibull	Vickers	63,52	DS, D1-D5	D6-D11
	Normalizada	42,99	DS, D1-D4	D5-D11
MMF	Vickers	0,711	DS	D1-D11
	Normalizada	0,005	Nenhum dado	DS, F1-D11
Richards	Vickers	37,44	DS, D1-D4	D5-D11
	Normalizada	31,04	DS, D1-D4	D5-D11
Boltzmann	Vickers	31,49	DS, D1-D4	D5-D11
	Normalizada	38,48	DS, D1-D4	D5-D11

Fonte: O autor.

As curvas Vickers logística e de Gompertz do aço SAF 2507 apresentaram inflexão em $x = 25,00$ h, sendo este exatamente o tempo de envelhecimento da amostra D4 utilizado para a restrição ao parâmetro β (Tabela 4.2). O mesmo problema foi encontrado no modelamento de Gompertz e logístico da dureza do aço AISI 430 (Tabela 5.10). A repetição deste evento, bem como os formatos diferenciados das curvas de dureza Vickers destes dois modelos em relação aos demais, são indicativos de que a escala correspondente à dureza Vickers como fornecida pelo durômetro ou calculada pela Equação 4.1, não transformada para dureza normalizada, é inadequada para a regressão.

Além de, segundo os dados experimentais nos Gráficos 5.9 e 5.10, esperar-se o final do patamar inferior da “fragilização e 475°C” do SAF 2507 no intervalo 25-49 h, tem-se que, como demonstrado na Tabela 5.28, o ponto de inflexão também se localiza neste intervalo. A maioria das previsões dadas pelos sete diferentes modelos sigmoidais mostraram pontos de inflexão acima de 25 h; exceto os modelos MMF e as curvas Vickers de von Bertalanffy e de Weibull e, possivelmente, as curvas de dureza Vickers dos modelos logístico e de Gompertz – devido aos motivos de restrição demasiada aplicada a β . Novamente, assim como no estudo anterior do aço ferrítico, tem-se tempos irreais para a inflexão previstos pelos modelos MMF e de von Bertalanffy, menores do que 1 h para o primeiro e negativo para a curva Vickers do segundo. Na Tabela 5.10, foram os dados de dureza Vickers, e não da normalizada, que geraram a inflexão da sigmoide em uma coordenada x negativa, indicando que a escala dos dados normalizados é mais adequada do que a de dureza Vickers. Já para o modelo MMF, nenhuma das escalas produziu inflexões com significados físicos. Sugere-se para pesquisas futuras utilizar outras transformações nos dados de dureza, ou até mesmo alterar os ensaios de dureza para durômetros diferentes, como o Knoop, Berkovich ou Rockwell (34), para estudar o efeito que outras escalas de medição surtem sobre as regressões não-lineares. De posse das coordenadas dos pontos de inflexão da Tabela 5.28, aplica-se o segundo teste F. Os resultados de tal teste estão na Tabela 5.29. Pelo mesmo motivo do aço ferrítico AISI 430, não foi possível aplicar o teste F na curva Vickers de von Bertalanffy e nas duas de MMF.

Tabela 5.29 – Segundo teste F do aço SAF 2507, separando os grupos de resíduos segundo as inflexões de cada curva (Tabela 5.28). F = valor F calculado pela Equação AP.B3; F_{C1} = F crítico da cauda direita obtido pela Figura AN.A3; F_{C2} = F crítico da cauda esquerda calculado pela Equação AP.B4; A = curva aprovada pelo teste.

Modelo	Curva	Variância de G1	Variância de G2	F	F_{C1}	F_{C2}	Resultado
Logístico	Vickers	3734,399	4210,718	0,89	10,65	0,03	A
	Normalizada	0,0062	0,0059	1,05			A
Gompertz	Vickers	3901,556	4207,977	0,93	10,65	0,03	A
	Normalizada	0,0074	0,0050	1,48			A
von Bertalanffy	Vickers	–	–	–	–	–	–
	Normalizada	0,0075	0,0056	1,36	10,01	0,001	A
Weibull	Vickers	371,472	415,024	0,90	39,00	0,03	A
	Normalizada	0,0161	0,0072	2,24	17,44	0,001	A
MMF	Vickers	–	–	–	–	–	–
	Normalizada	–	–	–	–	–	–
Richards	Vickers	598,077	346,630	1,73	17,44	0,001	A
	Normalizada	0,0139	0,0070	1,99			A
Boltzmann	Vickers	549,168	288,777	1,90	17,44	0,001	A
	Normalizada	0,0122	0,0079	1,53			A

Fonte: O autor.

As diferenças de variâncias entre G1 e G2 aumentaram ao se variar o critério de divisão pela mediana (Tabela 5.27) para a divisão pela inflexão (Tabela 5.29). As exceções a esta tendência foram o da curva Vickers de Weibull, cujo F calculado permaneceu inalterado, e as curvas Vickers de Gompertz e logística e normalizada de von Bertalanffy, que tiveram seus F diminuídos. O aumento dos F no segundo teste de homocedasticidade é devido à divisão mais desigual de número de elementos em cada um destes dois conjuntos, possuindo menos dados no G1, de um modo geral, ao se comparar com o G1 do primeiro teste F. Provadas as homocedasticidades dos resíduos de todas as curvas por dois testes F baseados em critérios distintos, é possível aplicar o teste t para averiguação da existência ou não de erros sistemáticos nos procedimentos experimentais de coleta de dados. A Tabela 5.30 a seguir contém os resultados deste teste de hipóteses.

Tabela 5.30 – Teste t das curvas de ajuste das durezas do aço SAF 2507. $|t|$ = módulo do t da Equação AP.B5; t_c = t crítico bicaudal da Figura AN.A5; $\bar{R}_i$ = média dos resíduos do modelo; A = curva aprovada pelo teste.

Modelo	Curva	$\bar{R}_i$	$ t $	t_c	Resultado
Logístico	Vickers	0,10585	0,007	2,262	A
	Normalizada	-0,00015	0,008		A
Gompertz	Vickers	0,04243	0,003	2,262	A
	Normalizada	7×10^{-5}	0,004		A
von Bertalanffy	Vickers	0,00383	0,001	2,262	A
	Normalizada	0,00037	0,020		A
Weibull	Vickers	0,32085	0,079	2,306	A
	Normalizada	-1×10^{-5}	5×10^{-4}		A
MMF	Vickers	0,00016	2×10^{-4}	2,306	A
	Normalizada	0,00203	0,078		A
Richards	Vickers	0,00590	0,001	2,306	A
	Normalizada	-6×10^{-5}	0,003		A
Boltzmann	Vickers	-1×10^{-8}	1×10^{-8}	2,306	A
	Normalizada	-0,0008	0,041		A

Fonte: O autor.

Os modelos da Tabela 5.30 não apresentaram evidência estatística suficiente, a um nível de confiança de 95%, para a rejeição da hipótese de que a média dos resíduos é nula de acordo com o esperado para uma distribuição normal de resíduos (111). Embora o modelo de Gompertz e logístico apresentem visualmente um ajuste inadequado dos dados no Gráfico 5.9, o teste t não aponta inconsistências na qualidade de tais ajustes, visto que as médias dos resíduos dos mesmos são próximas a zero (Tabela 5.30). Este fato é mais um alerta ao uso imponderado dos testes de hipóteses para avaliação do ajuste. Os números de *runs* para aplicação no próximo teste, o de autocorrelação, bem como a quantidade de resíduos negativos e positivos de cada uma das catorze curvas, estão listados na Tabela 5.31 a seguir.

Tabela 5.31 – Valores a serem utilizados no teste de autocorrelação do aço SAF 2507. N_{run} = quantidade de *runs* contados; N_+ = quantidade de resíduos positivos; N_- = quantidade de resíduos negativos.

Modelo	Curva	N_{run}	N_+	N_-
Logístico	Vickers	3	4	8
	Normalizada	6	6	6
Gompertz	Vickers	3	4	8
	Normalizada	6	7	5
von Bertalanffy	Vickers	6	5	7
	Normalizada	6	6	6
Weibull	Vickers	6	6	6
	Normalizada	6	7	5
MMF	Vickers	6	5	7
	Normalizada	6	5	7
Richards	Vickers	6	7	5
	Normalizada	6	7	5
Boltzmann	Vickers	6	7	5
	Normalizada	6	6	6

Fonte: O autor.

Devido à quantidade pequena de dados de dureza do aço SAF 2507 tratado em 475°C, não é possível tirar muitas conclusões acerca da distribuição de resíduos com base nas informações da Tabela 5.31. O que pode ser destacado, porém, são os casos discrepantes dentre todos, os quais são as curvas Vickers logística e de Gompertz. O número de *runs* destas corresponde a metade dos *runs* das demais curvas, indicando uma tendência à aglomeração de dados num lado da sigmoide. Como o N_- é duas vezes o N_+ nestas duas curvas, conclui-se que ambas superestimam os dados experimentais. Para avaliar se realmente há autocorrelação, isto é, se há aglomeração excessiva e tendenciosa de dados em uma região da sigmoide, observam-se os números de *runs* críticos mínimos da tabela padrão da Figura AN.A6. Estes números estão dispostos na Tabela 5.32 seguinte para todas as curvas de ajuste, juntamente com os resultados do teste não-paramétrico de autocorrelação.

Tabela 5.32 – Teste de autocorrelação dos dados do aço SAF 2507 para $\alpha = 0,05$. N_{run} = quantidade de *runs* de resíduos da curva; N_{min} = quantidade crítica mínima de *runs* pela Figura AN.A6; A = curva aprovada pelo teste; R = curva reprovada pelo teste.

Modelo	Curva	N_{min}	N_{run}	Resultado
Logístico	Vickers	3	3	R
	Normalizada	3	6	A
Gompertz	Vickers	3	3	R
	Normalizada	3	6	A
von Bertalanffy	Vickers	3	6	A
	Normalizada	3	6	A
Weibull	Vickers	3	6	A
	Normalizada	3	6	A
MMF	Vickers	3	6	A
	Normalizada	3	6	A
Richards	Vickers	3	6	A
	Normalizada	3	6	A
Boltzmann	Vickers	3	6	A
	Normalizada	3	6	A

Fonte: O autor.

Como o critério para rejeição da hipótese nula de resíduos de sinais aleatórios do teste de *runs* é $N_{run} \leq N_{min}$, as curvas de dureza Vickers de Gompertz e logística foram rejeitadas pelo teste da Tabela 5.32, sendo inadequadas para o estudo da “fragilização de 475°C” do aço dúplex. As curvas remanescentes apresentaram um mesmo N_{run} e N_{min} , o que é razoável de acontecer por conta da amostragem pequena de dureza. Com o intuito de aplicar o último teste estatístico, confecciona-se a Tabela 5.33 com as variâncias residuais das curvas.

Tabela 5.33 – Variâncias dos resíduos das curvas sigmoidais remanescentes dos testes estatísticos anteriores, correspondentes às medidas de dureza do aço SAF 2507.

Modelo	Vickers	Normalizada
Logístico	–	0,00397
Gompertz	–	0,00386
von Bertalanffy	179,5220	0,00393
Weibull	196,6241	0,00470
MMF	157,9735	0,00810
Richards	204,7459	0,00436
Boltzmann	176,9373	0,00450

Fonte: O autor.

Comparando a Tabela 5.33 com a 5.15, as variâncias residuais das curvas normalizadas do aço SAF 2507 possuem magnitudes menores do que as do AISI 430. Em contrapartida, as variâncias das curvas Vickers do dúplex são maiores do que as do aço ferrítico. Contudo, não é possível comparar diretamente estas informações, visto que pelo fato de a amostragem de dureza dos dois materiais ser diferente, o denominador “n - p” na Equação AP.B3 é maior no ferrítico, forçando a variância residual a possuir valores naturalmente menores. Mas é peculiar observar que, mesmo sob um denominador de menor valor, o aço SAF 2507 apresentou curvas de dureza normalizada com menores variâncias nos resíduos. Isto pode indicar que o ajuste das durezas normalizadas no aço superdúplex é consideravelmente melhor do que o do ferrítico. Aplica-se agora o teste F final variando-se os modelos M1 e M2 e constrói-se as Tabelas 5.34 e 5.35, nas quais estão presentes, nesta ordem, os F calculados entre curvas de dureza Vickers e entre curvas de dureza normalizada.

Tabela 5.34 – F calculados entre modelos M1 e M2 (Equação AP.B3), para as curvas Vickers do aço SAF 2507.

M2 \ M1					
	von Bertalanffy	Weibull	MMF	Richards	Boltzmann
von Bertalanffy	1,0000	0,8116	1,0101	0,7794	0,9019
Weibull		1,0000	1,2447	0,9603	1,1113
MMF			1,0000	0,7716	0,8928
Richards				1,0000	1,1572
Boltzmann					1,0000

Fonte: O autor.

Tabela 5.35 – F entre M1 e M2 segundo a Equação AP.B3, para as curvas normalizadas do aço SAF 2507.

M2 \ M1							
	Logístico	Gompertz	von Bertalanffy	Weibull	MMF	Richards	Boltzmann
Logístico	1,0000	1,0284	1,0111	0,7517	0,4360	0,8095	0,7844
Gompertz		1,0000	0,9832	0,7310	0,4240	0,7872	0,7627
von Bertalanffy			1,0000	0,7435	0,4312	0,8006	0,7757
Weibull				1,0000	0,5800	1,0769	1,0434
MMF					1,0000	1,8585	1,7988
Richards						1,0000	0,9689
Boltzmann							1,0000

Fonte: O autor.

Os ajustes das curvas Vickers de von Bertalanffy e MMF mostraram-se próximos, em relação às suas variâncias residuais, segundo a Tabela 5.34. Outros ajustes desta mesma tabela que são bastante similares são o Richards com o Weibull. Quanto às curvas de dureza normalizada, discrepâncias evidentemente grandes são vistas nas comparações de todos os modelos com o MMF. Este último apresentou variância quase duas vezes maior do que as das demais curvas de dureza normalizada, pois seus valores F para quando MMF foi M1 resultaram próximos a 2,0 e para quando M2 os cálculos orbitaram 0,5. Também é observável na Tabela 5.35 que modelos com mesma quantidade de parâmetros, quando comparados, resultam em valores F próximos a 1,0, com exceção do MMF. Existem diferenças notáveis de qualidade de ajustes com números diferentes de parâmetros. A tendência foi a de que aqueles modelos com menor número de parâmetros (de Gompertz, logístico e de von Bertalanffy) tiveram variâncias residuais cerca de 0,25 vezes menores do que as típicas dos modelos com maior número (de Boltzmann, de Richards, MMF e de Weibull). No caso de uma amostragem pequena para regressão não-linear, conclui-se, após uma observação da Equação AP.B3, que o ajuste é altamente sensível ao número de parâmetros utilizados no equacionamento do modelo, visto que, por exemplo, $p = 3$ representará a quarta parte de $n = 12$, enquanto que $p = 4$ representará a terça parte – uma mudança grande na proporção entre quantidade de resíduos e de parâmetros pela variação de apenas uma unidade neste último. No aço AISI 430, onde o $n = 23$, variar $p = 3$ para $p = 4$ não surte efeitos tão severos nos resíduos, pois p está razoavelmente distante de n . A Tabela 5.36 contém os F críticos, consultados da Figura AN.A4, para a realização do teste F usando as informações das Tabelas 5.34 e 3.35.

Tabela 5.36 – F críticos unilaterais direitos para os testes F realizados entre curvas de dureza Vickers e entre curvas de dureza normalizada do aço SAF 2507. Nível de significância $\alpha = 0,05$.

M1 \ M2							
	Logístico	Gompertz	von Bertalanffy	Weibull	MMF	Richards	Boltzmann
Logístico	–	3,18	3,18	3,39	3,39	3,39	3,39
Gompertz		–	3,18	3,39	3,39	3,39	3,39
von Bertalanffy			–	3,39	3,39	3,39	3,39
Weibull				–	3,44	3,44	3,44
MMF					–	3,44	3,44
Richards						–	3,44
Boltzmann							–

Fonte: O autor.

De acordo com os F críticos unilaterais da Tabela 5.36, nenhum F calculado das Tabelas 5.34 e 5.35 é maior do que estes limites; conseqüentemente nenhuma variância é estatisticamente maior do que a outra, considerada a aleatoriedade inerente ao resíduo gerado pelas curvas de ajuste, de modo que a qualidade das predições são aproximadamente iguais sob ponto de vista do teste de homocedasticidade aplicado. Todavia, serão escolhidos dois modelos para os estudos da “fragilização de 475°C”, um dos quais será assimétrico em relação ao ponto de inflexão, outro simétrico. Visto que as curvas de dureza Vickers logística e de Gompertz foram rejeitadas pelo teste de autocorrelação na Tabela 5.32, as suas contrapartes de dureza normalizada serão também rejeitadas, pois para as discussões posteriores serão exigidos os dois tipos de curvas. O modelo MMF, já tendo apresentado pontos de inflexão abaixo de 1 h na Tabela 5.28, incoerente com o fenômeno em estudo, um formato discrepante de sigmoide no Gráfico 5.10, provou-se ser um ajuste pior do que os demais modelos na Tabela 5.35. Por estes motivos, ambas as curvas MMF serão descartadas. A curva de dureza Vickers de von Bertalanffy será descartada porque também apresentou ponto de inflexão sem significado físico, correspondente a um tempo negativo de envelhecimento. Em conjunto com a curva Vickers, a normalizada também será rejeitada.

A única sigmoide simétrica resultante é a de Boltzmann, a qual será utilizada adiante para fins de discussão da fragilização do SAF 2507. Restaram duas sigmoides assimétricas, dos modelos de Weibull e de Richards. Analisando as Tabelas 5.34 e 5.35, não se pode tirar nenhuma conclusão, pois enquanto um modelo tem menor variância nas curvas Vickers, o outro tem menor variância nas curvas normalizadas. Recorre-se, então, aos demais testes de hipóteses para a decisão de qual modelo manter. A Tabela 5.31 não providencia informações suficientes para a diferenciação dos modelos, pois as variações dos números de *runs* são mínimas em decorrência da amostragem pequena de dados de dureza do aço SAF 2507. A média dos resíduos de Weibull na Tabela 5.30 foi um pouco maior do que a de Richards, mas ambas são próximas a zero, então não se decide com base nestas informações. Pela Tabela 5.26 verifica-se que os grupos de dados separados pela mediana do modelo de Weibull, possuem variâncias maiores do que as do modelo de Richards, e comportamentos relativos mistos são encontrados na Tabela 5.29. As sigmoides dos dois modelos nos Gráficos 5.9 e 5.10 são semelhantes. Sendo assim, a única informação restante que pode auxiliar na escolha é a das coordenadas dos pontos de inflexão na Tabela 5.28: os x de inflexão entre o modelo de Boltzmann já aceito e o de Richards em análise são muito próximos, e em relação ao modelo de Weibull há diferenças maiores nas coordenadas do ponto de inflexão em comparação ao de Boltzmann. Além disto, sabendo-se também que o modelo de Richards já foi aceito para o aço

AISI 430, opta-se por rejeitar o modelo de Weibull e manter o de Richards para as discussões subsequentes. Os gráficos das curvas de dureza Vickers de Boltzmann e de Richards, e das curvas de dureza normalizada de Boltzmann e de Richards, são mostrados nos Gráficos 5.13 ao 5.16, nesta ordem de apresentação. As Equações 5.13 à 5.16 correspondem às equações que descrevem as curvas apresentadas nos Gráficos 5.13 ao 5.16, respectivamente.

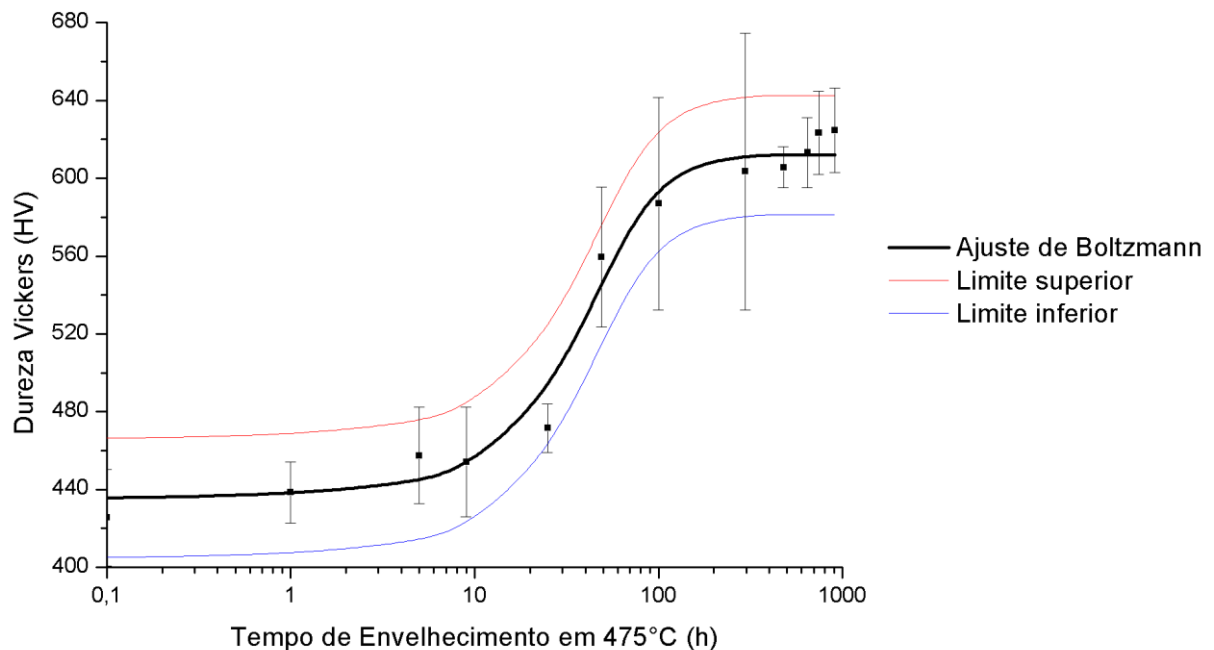
$$\hat{y} = 611,9 - \frac{216,3}{1 + e^{\frac{x-31,5}{21,22}}} \quad (\text{Equação 5.13})$$

$$\hat{y} = \frac{610,3}{(1 + 611,3e^{-0,0931x})^{0,053}} \quad (\text{Equação 5.14})$$

$$\hat{y} = 0,9272 - \frac{0,8967}{1 + e^{\frac{x-38,48}{12,86}}} \quad (\text{Equação 5.15})$$

$$\hat{y} = \frac{0,9361}{(1 + 0,9461e^{-0,0441x})^{4,158}} \quad (\text{Equação 5.16})$$

Gráfico 5.13 – Curva de ajuste dos dados de dureza Vickers do aço SAF 2507, modelo de Boltzmann. Limites inferior e superior definem o intervalo de confiança de 95%, e os pontos dispersos em preto são os dados experimentais com seus respectivos desvios-padrão.



Fonte: O autor.

Gráfico 5.14 – Curva de ajuste dos dados de dureza Vickers do aço SAF 2507, modelo de Richards, contendo dados experimentais.

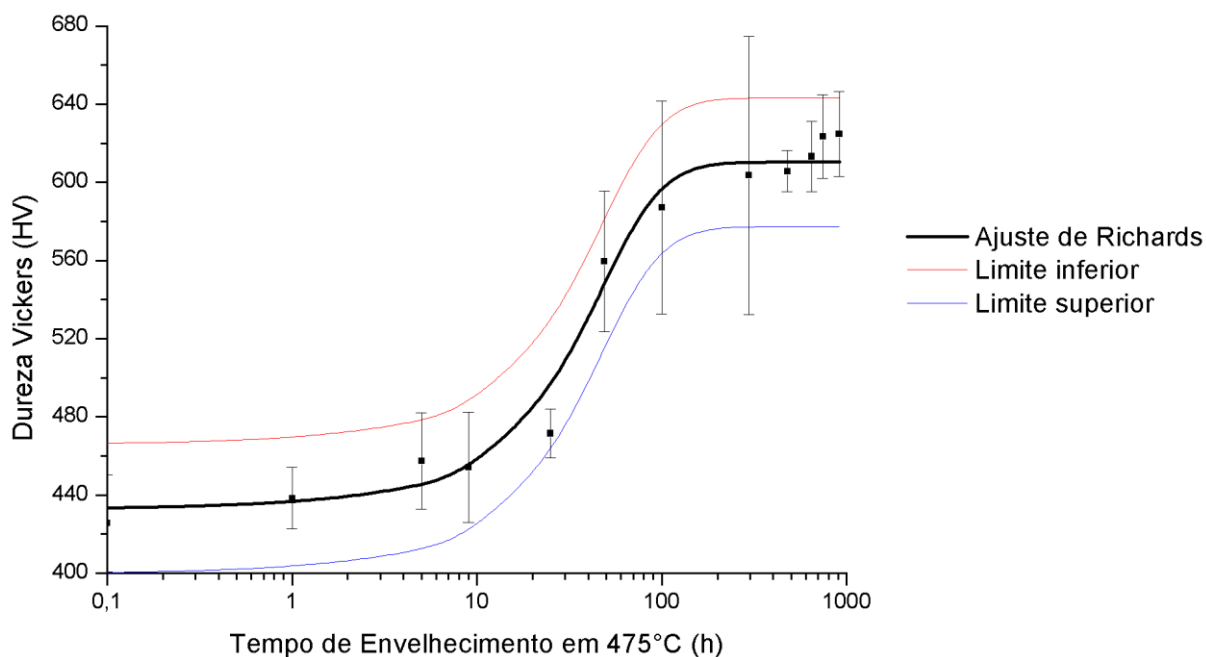


Gráfico 5.15 – Curva de ajuste dos dados de dureza normalizada do aço SAF 2507, modelo de Boltzmann, contendo dados experimentais.

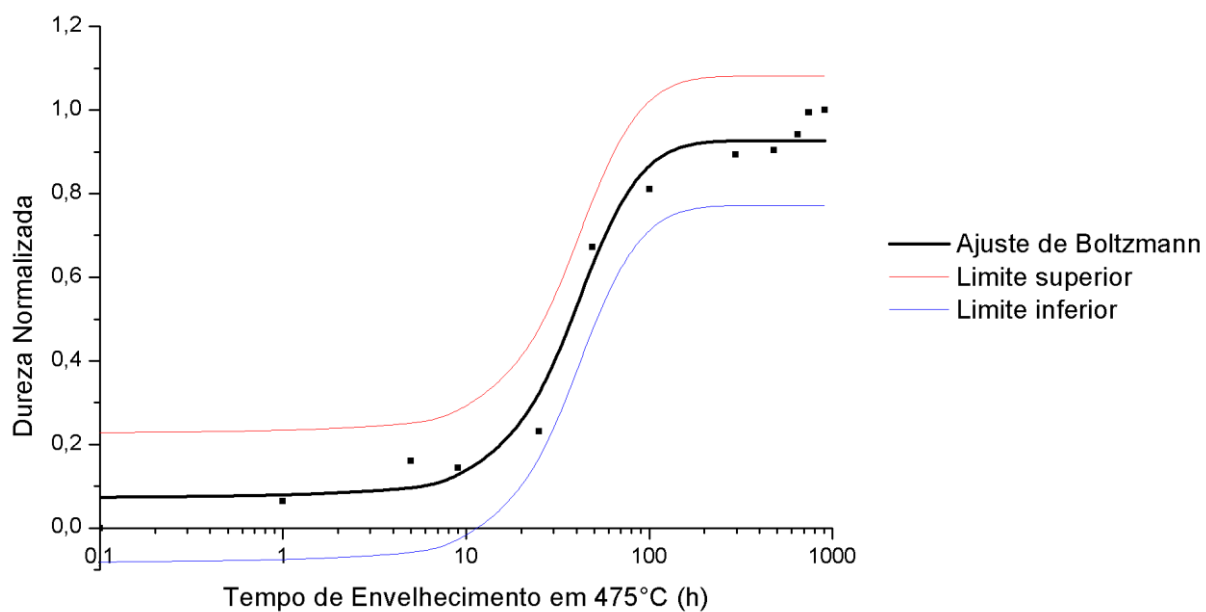
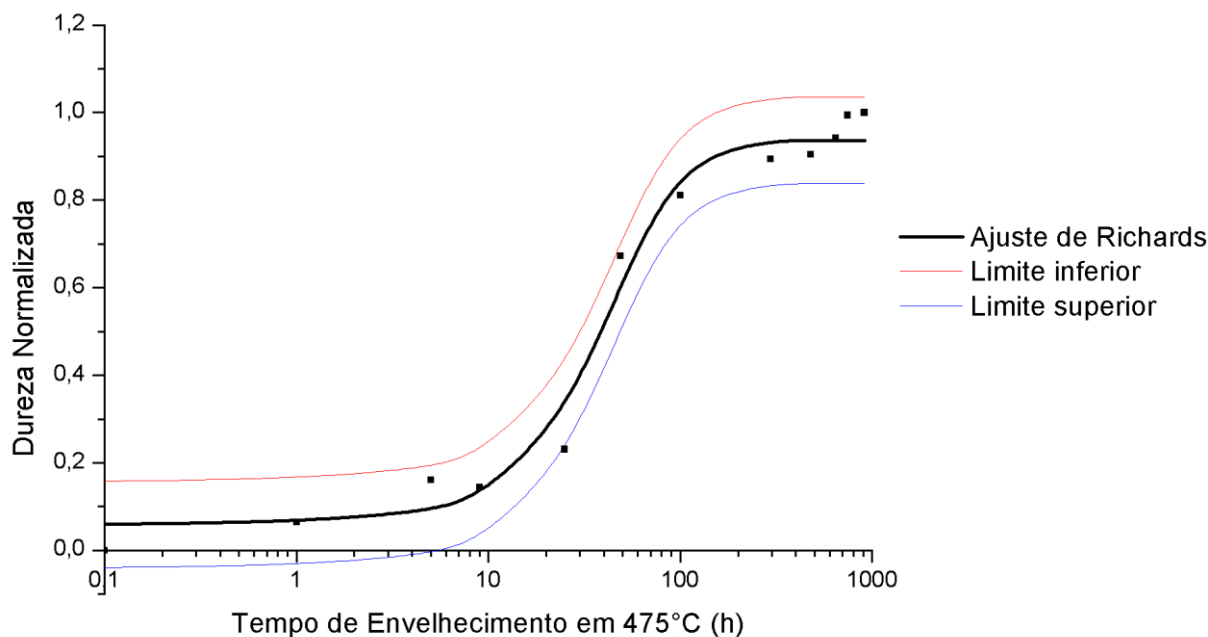


Gráfico 5.16 – Curva de ajuste dos dados de dureza normalizada do aço SAF 2507, modelo de Richards, contendo dados experimentais.



Fonte: O autor.

Seguindo o procedimento da discussão do aço AISI 430 para a confecção da Tabela 5.19, confecciona-se a Tabela 5.37 para o SAF 2507. Dados referentes à linha de “dados experimentais” são tomados visualmente a partir dos Gráficos 5.13 ao 5.16, segundo as informações da Tabela 5.24. Para o patamar inferior tomaram-se as médias de dureza das amostras DS e D1 até D3, e para o superior a média de D7 até D11; e para a dureza média calculou-se pela Equação 4.12 a dureza Vickers “ HV_D ” referente a $HV_{DN} = 0,5$.

Tabela 5.37 – Durezas Vickers e normalizada teóricas segundo os modelos de Richards e de Boltzmann do aço SAF 2507. As durezas das curvas normalizadas estão tanto em forma de dureza normalizada quanto de dureza Vickers (convertida pela Equação 4.12). Dados experimentais retirados da Tabela 5.24.

Modelo	Curva	Patamar inferior	Dureza média	Patamar superior	Ponto de inflexão
Boltzmann	Vickers	435,6 HV	523,7 HV	611,9 HV	503,7 HV
Richards	Vickers	433,1 HV	521,7 HV	610,3 HV	520,4 HV
Boltzmann	Normalizada	0,0733	0,5002	0,9272	0,4788
		440,2 HV	525,2 HV	610,2 HV	520,9 HV
Richards	Normalizada	0,0588	0,4974	0,9361	0,3821
		437,3 HV	524,6 HV	612,0 HV	501,7 HV
Dados experimentais	Vickers	443,9 HV	525,1 HV	614,1 HV	–
	Normalizada	0,0921	0,5000	0,9468	–

Fonte: O autor.

Para quantificar a qualidade do ajuste, repete-se o que foi feito na Tabela 5.20, porém para os dados obtidos no envelhecimento e nas regressões não-lineares do aço dúplex, e segundo a Tabela 5.37 previamente mostrada. Feito isto, tem-se a Tabela 5.38. Fica então evidente a escolha de usar uma dureza calculada pela Equação 4.12 para a coluna “dureza média” na linha “dados experimentais” da Tabela 5.37 do que simplesmente usar a dureza da amostra D5. O valor de referência de dureza da amostra D5 corresponde a aproximadamente 67,26% de endurecimento, o que prejudicaria nos cálculos de resíduos na Tabela 5.38 por ser uma condição distante de 50% de endurecimento.

Tabela 5.38 – Resíduos das durezas da Tabela 5.37, calculados pela Equação AP.B1, coluna a coluna. “Total” é a soma dos módulos dos resíduos das curvas Vickers e normalizada daquele modelo específico, daquela coluna.

Cálculo	Modelo	Curva	Patamar inferior	Dureza média	Patamar superior
	Boltzmann	Vickers	8,3 HV	1,4 HV	2,2 HV
	Richards	Vickers	10,8 HV	3,4 HV	3,8 HV
Resíduo	Boltzmann	Normalizada	0,0188	-0,0002	0,0196
			3,7 HV	-0,1 HV	3,9 HV
	Richards	Normalizada	0,0333	0,0026	0,0107
			6,6 HV	0,5 HV	2,1 HV
Total	Boltzmann		12,0 HV	1,5 HV	6,1 HV
	Richards		17,4 HV	3,9 HV	5,9 HV

Fonte: O autor.

Evidentemente os resíduos totais (Tabela 5.38) de Boltzmann são menores do que os de Richards para o patamar inferior e o centro da sigmoide. Para o patamar superior, ambos os resíduos totais são muito próximos, diferindo em apenas 0,2 HV – diferença desprezível em face às encontradas nas demais regiões da curva. Analisando estes fatos, o modelo de Boltzmann mostra ter uma capacidade preditiva mais verossímil do que o de Richards. As derivadas primeiras das Equações 5.13 à 5.16 estão, nesta ordem, nas Equações 5.17 à 5.20.

$$\frac{d\hat{y}}{dx} = \frac{10,1941e^{\frac{x-31,5}{21,22}}}{\left(1+e^{\frac{x-31,5}{21,22}}\right)^2} \quad (\text{Equação 5.17})$$

$$\frac{d\hat{y}}{dx} = \frac{1856,4870e^{-0,0931x}}{(1+611,3e^{-0,0931x})^{1,053}} \quad (\text{Equação 5.18})$$

$$\frac{d\hat{y}}{dx} = \frac{0,0697e^{\frac{x-38,5}{12,86}}}{\left(1+e^{\frac{x-38,5}{12,86}}\right)^2} \quad (\text{Equação 5.19})$$

$$\frac{d\hat{y}}{dx} = \frac{0,16251e^{-0,04413x}}{(1+0,9461e^{-0,04413x})^{5,15779}} \quad (\text{Equação 5.20})$$

Prosseguindo com o procedimento aplicado ao tratamento dos dados teóricos dos ajustes do aço AISI 430, obtiveram-se as Equações 5.21 à 5.24 das frações de endurecimento das curvas Vickers dos modelos de Boltzmann e de Richards, e das de dureza normalizada destes mesmos modelos, nesta ordem, para o caso da fragilização do SAF 2507.

$$\widehat{HV}_{DN} = \frac{\hat{y}-435,6}{611,9-435,6} \quad (\text{Equação 5.21})$$

$$\widehat{HV}_{DN} = \frac{\hat{y}-433,1}{610,3-433,1} \quad (\text{Equação 5.22})$$

$$\widehat{HV}_{DN} = \frac{\hat{y}-0,0733}{0,9272-0,0733} \quad (\text{Equação 5.23})$$

$$\widehat{HV}_{DN} = \frac{\hat{y}-0,0588}{0,9361-0,0588} \quad (\text{Equação 5.24})$$

Onde: $\widehat{HV}_{DN}$ = fração de endurecimento de uma dureza predita $\hat{y}$, de determinada curva de ajuste do aço SAF 2507, em relação ao intervalo de durezas máxima e mínima preditas por esta mesma curva. Substituindo $\widehat{HV}_{DN} = 0,5$ nas Equações 5.21 à 5.24, obtêm-se os respectivos valores calculados de $\hat{y}$: 523,8 HV, 521,7 HV, 0,5003 e 0,4975. Da Tabela 5.37, ao se substituir $HV_{DN} = 0,5$ na Equação 4.12 dos dados experimentais, obtém-se 525,1 HV. Este valor de dureza Vickers está bem próximo de 523,8 e 521,7 HV, do mesmo modo que 0,5003 e 0,4975 estão próximos a 0,5. Estas proximidades das frações transformadas calculadas teóricas e experimentais significam que no tempo de envelhecimento máximo de 911 h da amostra D11 muito provavelmente se atingiu o patamar superior da “fragilização de 475°C” do aço SAF 2507, ou se chegou muito perto a isto.

De posse das Equações 5.17 à 5.24, é possível construir a Tabela 5.39 das predições de pontos importantes das sigmóides de Boltzmann e de Richards, dadas em termos de tempo de envelhecimento. A linha de dados experimentais utilizou-se das amostras D3, D5 e D6, sendo todas estas aproximações visuais dos respectivos pontos experimentais em relação aos ajustes de dureza do material. Por exemplo, o dado mais próximo de $HV_{DN} = 0,50$ é o da

amostra D5, cujo $HV_{DN} \approx 0,67$ – cerca de dois terços da transformação de α' . Na falta de dados experimentais de tempo de envelhecimento para 50% de endurecimento, utiliza-se D5.

Tabela 5.39 – Tempos de envelhecimento preditos pelos modelos de Richards e de Boltzmann para 5%, 50% e 95% de fração de endurecimento da “fragilização de 475°C” do aço SAF 2507. Foram utilizadas as Equações 5.17 à 5.20, as taxas máximas de endurecimento calculadas pelas Equações 5.21 à 5.24. Também se incluem os dados experimentais da Tabela 5.24, sendo colocada a taxa de referência $\bar{\epsilon}_{0,5}$ na lacuna da “taxa máxima”, em relação ao tempo de envelhecimento da amostra D5.

Modelo	Curva	5%	50%	95%	Ponto de inflexão	Taxa máxima
Boltzmann	Vickers	35,8 h	49,4 h	98,2 h	31,5 h	2,54853 HV/h
Richards	Vickers	4,1 h	38,0 h	81,3 h	37,4 h	955,19392 HV/h
Boltzmann	Normalizada	39,8 h	48,0 h	77,6 h	38,5 h	0,017431 h ⁻¹
Richards	Normalizada	6,8 h	39,7 h	99,7 h	31,0 h	0,020205 h ⁻¹
Dados experimentais		9 h	49 h	100 h	–	0,020408 h ⁻¹

Fonte: O autor.

Após observar os valores para 5% de endurecimento das quatro curvas dispostas na Tabela 5.39, o modelo de Richards apresentou tempos inferiores a 9 h (amostra D3) – ponto o qual, segundo os Gráficos 5.14 e 5.16, delimita o patamar inferior. Visto que ao se terminar o patamar inferior, por ser um período inicial para a transformação iniciar efetivamente, tem-se uma fração transformada possivelmente próxima a 0%, e como as curvas de Richards apontam tempos para 5% visualmente sobre tal patamar (não após seu final), tal modelo apresenta indícios de não ser compatível com os fenômenos difusivos ativos no envelhecimento em 475°C do aço superdúplex. Além disto, a taxa máxima de endurecimento de aproximadamente 955 HV/h prevista pela curva Vickers de Richards é exorbitante e incoerente com o processo físico.

O $\bar{\epsilon}_{0,5}$ da Tabela 5.39 pode estar próximo ao real para a formação de α' em 475°C do aço SAF 2507, visto que as curvas de Boltzmann estimam tempos para $\widehat{HV}_{DN} = 0,5$ próximos às 49 h experimentais da amostra D5. Porém, consultando a Tabela 5.23, percebe-se que $HV_{DN} = 0,6726$ para a amostra D5, indicando que, embora suas 49 h de envelhecimento correspondam ao meio da transformação, sua dureza Vickers medida está provavelmente acima do esperado. Caso 49 h seja o tempo exato para o meio da transformação, o ensaio de dureza nesta condição apontou uma dureza normalizada de cerca de 0,6726; o que, convertendo à escala Vickers pela Equação 4.12, representa 34,4 HV acima da dureza que seria a do meio da transformação – caso os patamares superior e inferior também estejam

corretos na Equação 4.12. Pela Tabela 5.39, o desvio-padrão associado à amostra D5 é de $\pm 36,0$ HV, compreendendo tal discrepância calculada. Há várias incertezas associadas a esta análise agora feita, oriundas dos erros experimentais, da formulação da Equação 4.12 e da associação da dureza à quantidade de α' ; contudo pode-se afirmar que o tempo de envelhecimento em 475°C para metade da formação de α' no aço dúplex revolve as 49 h. Assim, a taxa de referência para a fragilização neste aço é $\bar{t}_{0,5} \approx 0,020408 \text{ h}^{-1}$. Desta vez as taxas calculadas pelas derivadas dos modelos (Equações 5.19 e 5.20) se aproximaram mais a $\bar{t}_{0,5}$ do que o observado na Tabela 5.21 para o aço ferrítico. A explicação para a maior discrepância entre taxa calculada pelo ajuste sigmoidal e pela convenção de se inverter o tempo para 50% de transformação talvez resida no fato de que, quanto mais lenta for a cinética da reação, maiores diferenças entre estas duas medidas serão obtidas. Enquanto que o ponto de inflexão do aço AISI 430 encontra-se no intervalo 382,0-468,3 h (segundo modelo de Boltzmann; Tabela 5.21), o do aço SAF 2507 localiza-se entre 48,0-49,4 h (modelo de Boltzmann; Tabela 5.39), o que indica que o processo em si de formação de α' se desenvolve muito mais lentamente no aço ferrítico. Portanto, a aproximação por $\bar{t}_{0,5}$ aparenta perder a validade quanto mais demorada for a transformação de fase, tendendo assintoticamente ao valor real de taxa instantânea (calculada pela derivada no ponto de inflexão da curva de transformação) quando se tem um tempo para 100% de transformação cada vez menor.

Além do que foi discutido, 100 h de envelhecimento dos dados experimentais estão em concordância com os tempos de envelhecimento para 95% de transformação previstos pela curva de dureza Vickers do modelo de Boltzmann na Tabela 5.39. Extrapolações do envelhecimento para tempos superiores ao máximo da amostra D11 (911 h) são feitas na Tabela 5.40 para 1000, 1250 e 1500 h pelas Equações 5.13 à 5.16, conjugadas às suas taxas de endurecimento calculadas pelas Equações 5.17 à 5.20. Todas as curvas de ajuste resultaram nas suas durezas máximas iguais aos seus parâmetros α , e taxas de endurecimento baixíssimas, iguais a zero para fins práticos. Ao substituir $x = 911$ h (tempo da amostra D11) nas equações dos ajustes, chega-se às mesmas durezas máximas previstas para 1000 a 1500 h na Tabela 5.40, aliadas a taxas de endurecimento desprezíveis. Isto indica que o potencial de formação de α' da microestrutura do aço dúplex foi praticamente esgotada no tratamento térmico realizado de máxima duração, sendo as variações de dureza entre as amostras finais, como a D10 e D11, devido unicamente a incertezas experimentais.

Tabela 5.40 – Previsões de durezas e taxas de endurecimento para tempos de envelhecimento em 475°C do aço SAF 2507 de 1000 h e além, segundo os modelos de Boltzmann e de Richards. Equações 5.13 à 5.20 foram utilizadas, e a Equação 4.12 para conversão da dureza normalizada em HV. Taxas em unidades de HV/h ou h⁻¹.

Modelo	Curva	1000 h		1250 h		1500 h	
		Dureza	Taxa	Dureza	Taxa	Dureza	Taxa
Boltzmann	Vickers	611,9 HV	2×10^{-19}	611,9 HV	1×10^{-24}	611,9 HV	9×10^{-30}
Richards	Vickers	610,3 HV	0	610,3 HV	0	610,3 HV	0
Boltzmann	Normalizada	0,9272	2×10^{-34}	0,9272	9×10^{-43}	0,9272	3×10^{-51}
		610,2 HV	–	610,2 HV	–	610,2 HV	–
Richards	Normalizada	0,9361	1×10^{-20}	0,9361	2×10^{-25}	0,9361	3×10^{-30}
		612,0 HV	–	612,0 HV	–	612,0 HV	–

Fonte: O autor.

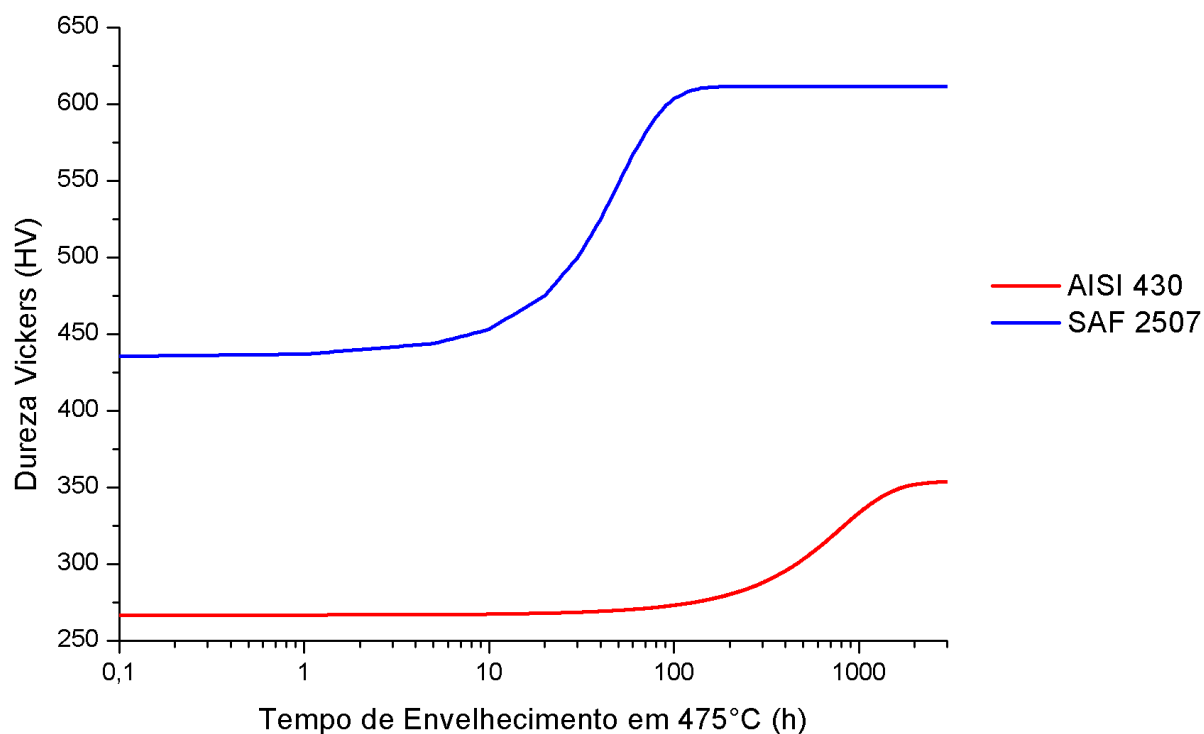
Utilizando os mesmos argumentos do caso do aço AISI 430 ao estudo da cinética de fragilização do SAF 2507, observando a taxa máxima elevada e irreal dada pela curva Vickers de Richards (Tabela 5.39), percebe-se que o modelo de Boltzmann é o mais adequado para a descrição do fenômeno na liga dúplex. O limite mínimo empírico de Grobner (11) para formação de α' via decomposição espinodal é de 17%p para envelhecimentos, de acordo com Miller e coautores (78), abaixo de 500°C. A Tabela 5.2 da composição da ferrita na microestrutura do aço dúplex de 27,2%p após solubilização cumpre estes requisitos. Segundo a Figura 3.8 de Chandra e Schwartz (77) o limite de metaestabilidade do espinodal coerente se localiza em torno de 30%a, e depois de convertida a composição da ferrita dada na Tabela 5.3 para porcentagem atômica, verifica-se que ponto de composição-temperatura correspondente de 29,2%a se localiza logo à esquerda da linha espinodal coerente. Isto sugere formação de α' por um mecanismo misto de nucleação e crescimento e decomposição espinodal, sendo o limite mínimo experimental de Grobner (11) um indicativo de que há atuação possivelmente significativa do segundo mecanismo – ou de “nucleação espinodal” (70-72). Já que um modelo simétrico (de Boltzmann) mostrou-se o mais adequado para descrever a cinética de “fragilização de 475°C” do SAF 2507, é possível que a decomposição espinodal, assim como a nucleação e crescimento, apresentem uma sigmoide simétrica em relação ao ponto de inflexão. Estas conclusões são primárias, e pesquisas mais aprofundadas são necessárias para averiguação desta hipótese quanto à forma da curva de transformação de fase por decomposição espinodal. A incerteza advém do uso do modelo sigmoide de Boltzmann para o ajuste dos dados de dureza experimentais do material, pois, como já notado nas Tabelas 5.19, 5.21, 5.37, 5.39, as coordenadas para dureza média não coincidem com as do ponto de inflexão, não sendo então as sigmoides encontradas neste trabalho simétricas a partir da

origem do sistema de coordenadas. A sigmoide é simétrica segundo a literatura (127,128), todavia apenas se extrapolarmos a curva a tempos tendendo ao infinito negativo. Apesar de o modelo de Boltzmann (137) ser empregado na descrição de transições de fase, talvez a fenomenologia da “fragilização 475°C” não seja compatível com a do modelo sigmoidal proposto por Boltzmann – e a verificação disto recai sobre futuras pesquisas mais minuciosas.

5.5 Comparação dos ajustes dos aços AISI 430 e SAF 2507

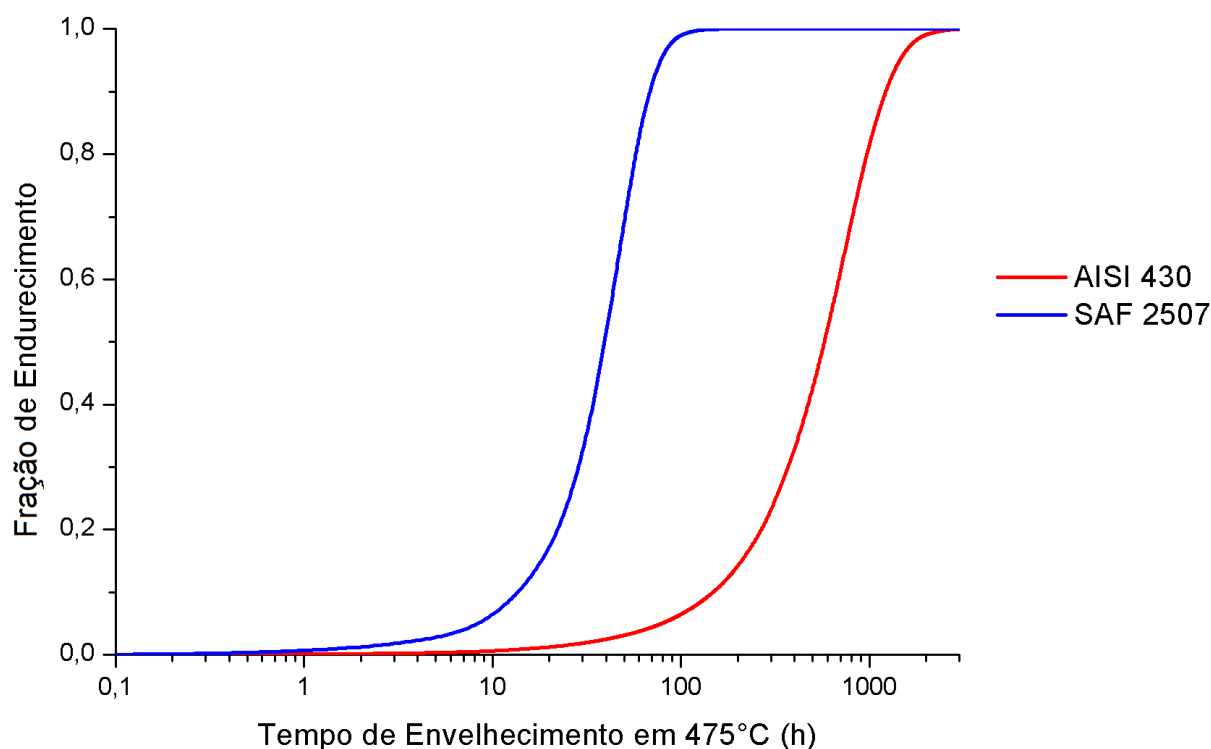
As curvas de ajuste de Boltzmann do aço SAF 2507 apresentaram R^2 maiores e SQR menores do que as do AISI 430, o que pode ser verificado ao nas Tabelas 5.7 e 5.25. Este fato é mais evidente quando se comparam as curvas de dureza normalizada de ambas as ligas. O SQR menor nos dados do aço dúplex pode ser oriundo de uma menor quantidade de amostras disponíveis para ajuste, em comparação à quantidade do ferrítico. Consequentemente, como R^2 se dá em função de SQR (Equação 4.11), um SQR menor ocasiona em um R^2 maior. Para melhor comparar as curvas de dureza dos dois aços inoxidáveis, confecciona-se o Gráfico 5.17, contendo as duas curvas de dureza Vickers ajustadas plotadas pela substituição de tempos de envelhecimento arbitrários segundo suas Equações 5.1 e 5.13, extrapolados até 3000 h de envelhecimento. No Gráfico 5.18 estão as curvas de fração de endurecimento obtidas após transformar os pontos das Equações 5.3 e 5.15 dos dois aços por meio das Equações 5.11 e 5.23, a fim de que assim ambas ficassem na mesma escala. A escolha da curva de ajuste de dureza normalizada para transformação em curva de fração de endurecimento se baseou nos resíduos calculados nas Tabelas 5.20 e 5.38, nas quais observa-se que, de um modo geral, as curvas de Boltzmann de dureza normalizada, indiferentemente do aço em questão, tiveram menores módulos de resíduos do que as de dureza Vickers.

Gráfico 5.17 – Curvas de dureza Vickers do modelo de Boltzmann dos aços inoxidáveis ferrítico AISI 430 e superdúplex SAF 2507 envelhecidos em 475°C, obtidas pela substituição de tempos arbitrários de envelhecimento nas Equações 5.1 e 5.13.



Fonte: O autor.

Gráfico 5.18 – Curvas de fração de endurecimento dos aços AISI 430 e SAF 2507, confeccionadas pela substituição de pontos arbitrários das curvas descritas pelas Equações 5.3 e 5.15 nas Equações 5.11 e 5.23, respectivamente.



Fonte: O autor.

Segundo as curvas do Gráfico 5.18, após 60 h de envelhecimento espera-se cerca de 90% da fragilização/endurecimento total possível para o aço SAF 2507, enquanto que neste mesmo tempo de duração do tratamento térmico o aço AISI 430 apresenta em torno de 5% da fragilização. Para que este atinja um grau de fragilização similar ao que o dúplex apresenta às 60 h de tratamento, são necessárias teoricamente cerca de 1300 h – uma cinética vinte e uma vezes e meia mais lenta. Em relação aos dados experimentais das Tabelas 5.6 e 5.24, para se conseguir algo próximo a 0,90 de fração de endurecimento o aço ferrítico necessitou de 998 h e o dúplex 478 h, sendo aquele duas vezes mais lento do que este. Estes fatos evidenciam a discrepância que existe entre os ajustes sigmoidais e os dados experimentais, seja por inadequação do modelo de Boltzmann para a fenomenologia em questão e/ou por dispersão excessiva de medições nos ensaios de dureza. De qualquer forma, é indiscutível que a cinética de “fragilização de 475°C” (ou de endurecimento) é mais rápida no aço SAF 2507 em comparação ao AISI 430; isto se deve ao maior teor de Cr em solução sólida na ferrita do primeiro (Tabela 5.2), pois a formação de α' é favorecida pelo aumento de Cr dissolvido na matriz ferrítica (5). Também é possível que o maior teor de Mo (5,11,87) e de Ni (88,89) (Tabela 5.1) no aço dúplex tenha agido no sentido de acelerar a taxa de fragilização.

É notado na Figura 3.12 da pesquisa de Williams e Paxton (75) que ligas com maior teor de Cr possuem níveis de dureza finais maiores do que ligas mais pobres no elemento. De acordo com o Gráfico 5.17 e com as Tabelas 5.5, 5.6, 5.23 e 5.24, é evidente que o endurecimento é maior (em HV) numa ferrita mais rica em Cr envelhecida até a assíntota superior e final da curva de fragilização/dureza. Além disto, proporcionalmente também se tem um endurecimento final maior no aço dúplex do que no ferrítico, havendo próximo a 47% de endurecimento no primeiro contra 38% no segundo, em relação às respectivas durezas dos materiais nos seus estados somente solubilizados. A maior dureza inicial da ferrita do aço SAF 2507 (amostra DS) em relação ao estado inicial do aço AISI 430 (amostra FS1 e FS2) pode ser explicada pelo maior teor de elementos de liga em solução sólida (Tabela 5.1) (34).

Com o intuito de estudar melhor a variação das taxas de endurecimento em HV/h dos aços ao longo de tempos de envelhecimento cada vez mais prolongados, são plotadas as Equações 5.5 e 5.17 simultaneamente no Gráfico 5.19. Para transformar as derivadas primeiras das curvas normalizadas de Boltzmann das Equações 5.7 e 5.19 em termos de fração de endurecimento $\widehat{HV}_{FN}$ e $\widehat{HV}_{DN}$, derivam-se as Equações 5.11 e 5.23 em relação a $\hat{y}$. Feito isto, obtêm-se as relações das Equações 5.25 e 5.26 a seguir, válidas apenas para as curvas normalizadas de Boltzmann dos aços AISI 430 e SAF 2507, respectivamente.

$$d\hat{y} = (0,9804 - 0,1745)d\widehat{HV}_{FN} \quad (\text{Equação 5.25})$$

$$d\hat{y} = (0,9272 - 0,0733)d\widehat{HV}_{DN} \quad (\text{Equação 5.26})$$

Substituindo as Equações 5.25 e 5.26 nas 5.7 e 5.19, são conseguidas as derivadas primeiras desejadas, mostradas nas Equações 5.27 e 5.28. Com estas foram confeccionadas as duas curvas de ambos os aços inoxidáveis das taxas de transformação em unidades de h^{-1} – velocidades de aumento ou decréscimo da fração de endurecimento – no Gráfico 5.20.

$$\frac{d\widehat{HV}_{FN}}{dx} = \frac{0,03974e^{\frac{x-468,32}{306,11}}}{\left(1+e^{\frac{x-468,32}{306,11}}\right)^2} \quad (\text{Equação 5.27})$$

$$\frac{d\widehat{HV}_{DN}}{dx} = \frac{0,08163e^{\frac{x-38,5}{12,86}}}{\left(1+e^{\frac{x-38,5}{12,86}}\right)^2} \quad (\text{Equação 5.28})$$

Gráfico 5.19 – Taxas de endurecimento dos aços AISI 430 e SAF 2507 segundo as Equações 5.5 e 5.17 de variação da dureza Vickers.

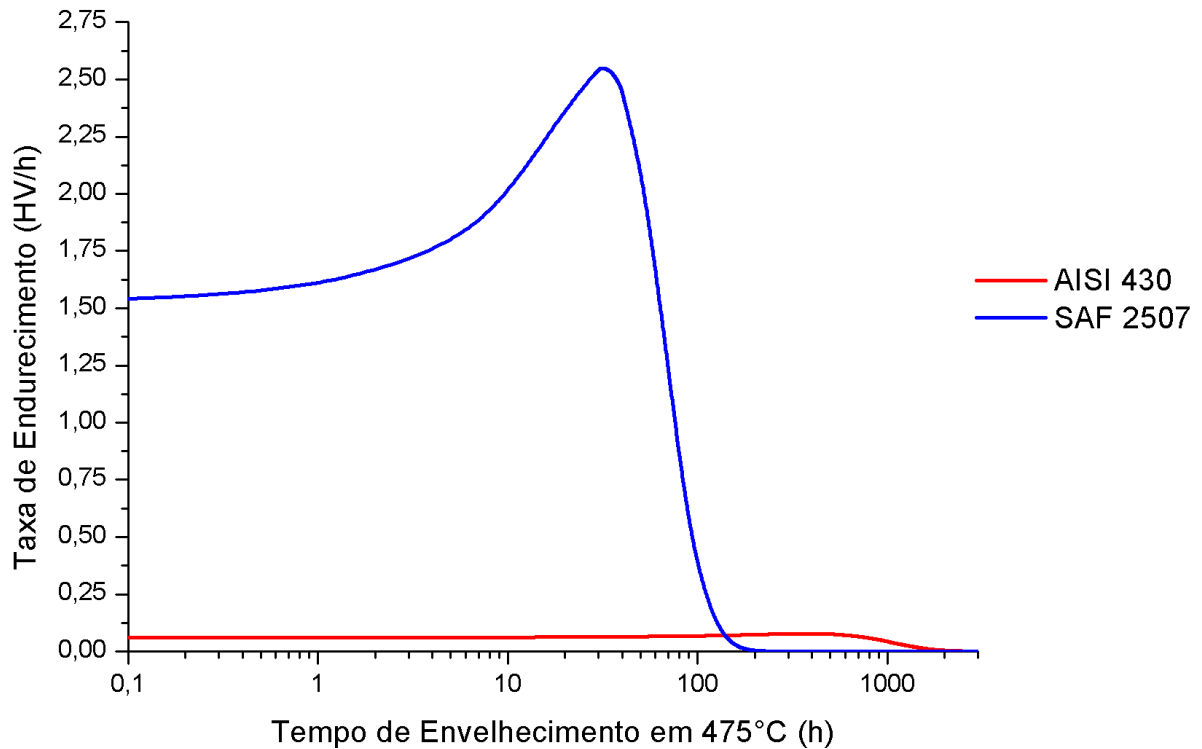
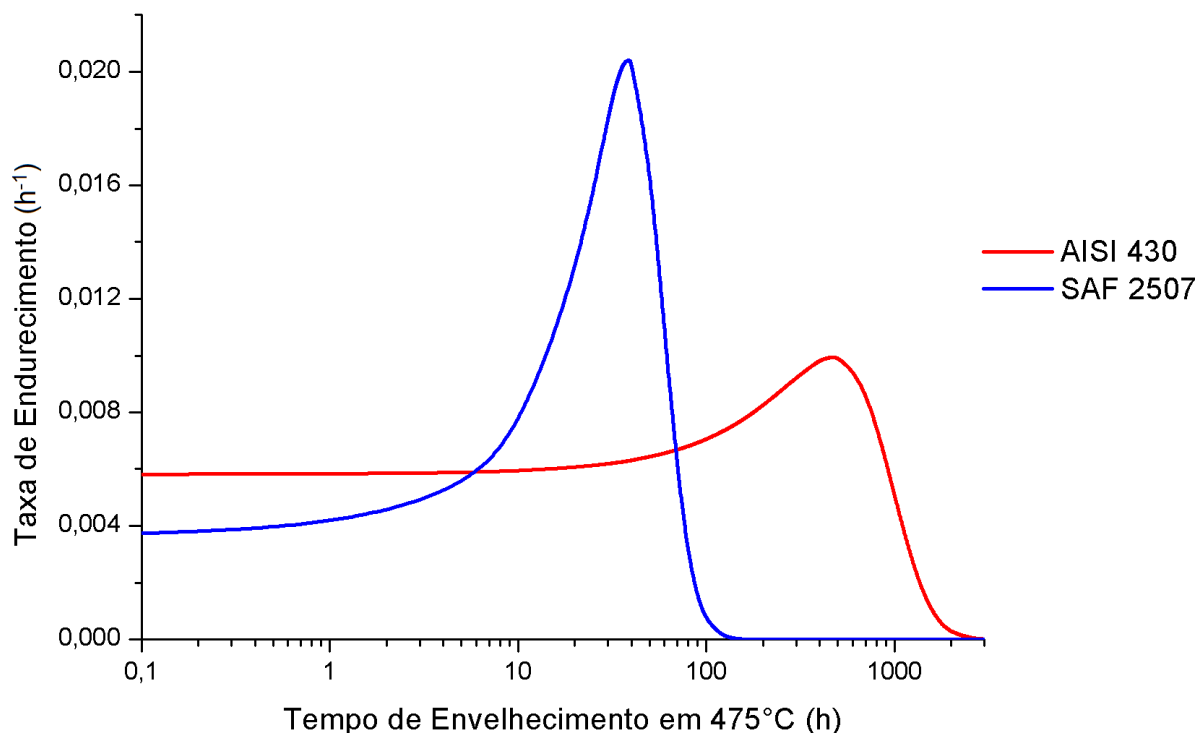


Gráfico 5.20 – Taxas de endurecimento dos aços AISI 430 e SAF 2507 segundo as Equações 5.27 e 5.28 de variação da fração de endurecimento.



Fonte: O autor.

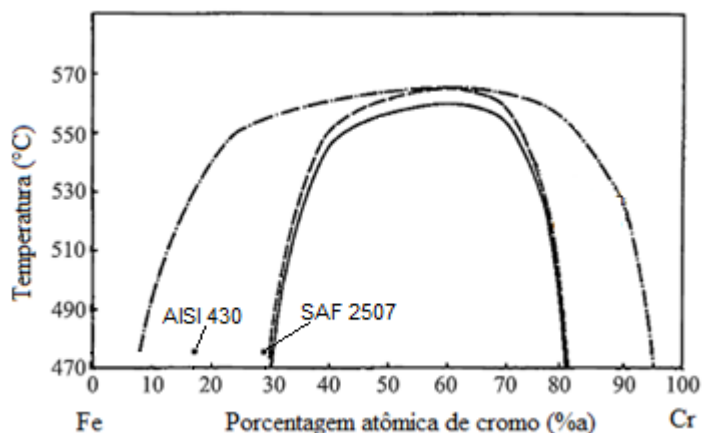
Os pontos de inflexão das transformações de fase de cada aço podem ser localizados nos Gráficos 5.19 e 5.20 por meio dos picos de máximo das curvas, e a estabilização no patamar superior é representada pela tendência assintótica da derivada a zero nestes mesmos gráficos. Comparativamente ao aço ferrítico, o dúplex no Gráfico 5.19 mostra taxas de endurecimento em termos de dureza Vickers maiores. Isto era esperado, pois foi visto que além de o aço SAF 2507 ter uma cinética de formação de α' mais rápida, seus níveis de dureza em unidade HV para um dado tempo de envelhecimento são sempre maiores do que os do AISI 430. Além do mais, o dúplex possui, associada à estabilização mais rápida da sua sigmoide ao final do processo, maior porcentagem de endurecimento total em relação à sua dureza inicial da condição solubilizada (amostra DS). A taxa de endurecimento em HV/h do aço ferrítico não varia significativamente ao longo do processo de envelhecimento, pois sua curva no Gráfico 5.19 tem aspecto aproximadamente horizontal, começando a decair após cerca de 600 h. Em 200 h de envelhecimento o aço dúplex já apresenta taxa de endurecimento efetivamente nula, indicando término da formação de α' nos seus grãos ferríticos.

As distinções entre as taxas de endurecimento são mais evidentes no Gráfico 5.20, onde as variações de dureza dos dois aços estão apresentadas na mesma escala, em termos de frações de endurecimento oriundas das respectivas curvas de dureza normalizada do modelo

de Boltzmann. Um comportamento peculiar pode ser verificado, onde inicialmente o aço SAF 2507 apresenta taxa de endurecimento/formação de α' menor do que a do aço AISI 430, nos tempos pertencentes ao patamar inferior das curvas de dureza. Talvez este comportamento nas taxas de formação iniciais pode ser a diferença entre micromecanismos (63) de transformação de fase atuantes em cada aço, sendo, neste caso, a aglomeração inicial de soluto na decomposição espinodal mais lenta do que a formação de núcleos estáveis no tempo de incubação da nucleação e crescimento. Ao redor das 6 h de envelhecimento as taxas de formação de α' dos dois aços tendem a se igualar, pois as duas curvas das derivadas primeiras se interceptam. A etapa de transição quase linear entre patamares inferior e superior durante a qual a maior parte da transformação de fase ocorre é significativamente mais curta no aço dúplex, do que no ferrítico. Este fato pode ser averiguado pela largura do pico formado nas curvas do Gráfico 5.20, os quais equivalem a aproximadamente 140 h no 2507 e a 1400 h no 430. Portanto, a etapa de transição do ferrítico dura em torno de dez vezes a do dúplex.

Tendo em vista que os fenômenos de envelhecimento de cada aço foram aprovados por um modelo de comportamento simétrico em relação ao ponto de inflexão, é possível que os mecanismos de transformação de fases que ocorreram nas ferritas dos dois materiais tenham comportamentos altamente simétricos. Esta conjectura é preliminar e estudos futuros adicionais devem ser feitos para testá-la. Para descobrir quais mecanismos de transformação são os mais prováveis de terem ocorrido em cada aço estudado, adapta-se a Figura 3.8 para incluir os pontos de composição-temperatura das ferritas de cada aço no estado inicial, solubilizado, segundo a já realizada conversão das composições da Tabela 5.3 de %p em %a. Feito isto, tem-se a Figura 5.15 a seguir, contendo o posicionamento de tais pontos no *gap* de miscibilidade do sistema Fe-Cr.

Figura 5.15 – Localização aproximada dos pontos composição-temperatura das composições das ferritas solubilizadas dos aços AISI 430 e SAF 2507 dadas na Tabela 5.3.



Fonte: Adaptado de (160) CHANDRA, D.; SCHWARTZ. Mössbauer effect study of the 475°C decomposition of Fe-Cr. **Metallurgical Transactions**. v. 2, p. 511-519, 1971.

Analisando a Figura 5.15, vê-se que é possível que a formação de α' no aço SAF 2507 tenha participação significativa do mecanismo de decomposição espinodal, visto que o ponto de composição-temperatura deste aço está nas proximidades do limite de metaestabilidade, devido à transição gradativa de nucleação e crescimento à decomposição espinodal quando se vem do binodal e indo ao espinodal (70-72). Foi reportado na literatura (2-6,86) que a ativação simultânea de ambos os mecanismos de transformação de fase, de nucleação e crescimento e de decomposição espinodal, em ligas Fe-Cr sob processo de “fragilização e 475°C”, ocorre acima de 17%p Cr. Se forem consideradas as incertezas associadas à análise química semiquantitativa do EDS e aos arredondamentos da conversão de porcentagem em peso para porcentagem atômica, é possível que alguns grãos ferríticos do aço dúplex estejam no interior do domo espinodal. De qualquer forma, espera-se, então, uma atuação majoritária do mecanismo espinodal, com uma possível pequena fração de nucleação e crescimento. Doravante será considerado, para fins de simplificação da discussão, que o aço SAF 2507 apresentou formação de α' pelo mecanismo espinodal, mas é prudente manter em mente que pode ter havido participação de nucleação e crescimento e, inclusive, pode ter ocorrido ativação de “nucleação espinodal” (70-72). O aço AISI 430 tem seu ponto composição-temperatura na Figura 5.15 posicionado aproximadamente no centro da região binodal esquerda do *gap*, o que mostra provável envolvimento de unicamente nucleação e crescimento na “fragilização e 475°C” do material. Deve-se considerar, ainda, que o diagrama da Figura 5.15 é binário, desconsiderando o efeito de outros elementos de liga na cinética de

fragilização. Deste modo, pode ser que alguns pontos ali mostrados estejam mais deslocados para a direita; inclusive, o ponto do aço SAF 2507 pode estar dentro do domo espinodal.

Na eventualidade, então, de ser verdadeira a hipótese anterior de que os dois aços apresentaram cinéticas de transformação simétricas em relação ao ponto de inflexão da sigmoide, tanto os mecanismos de nucleação e crescimento quanto de decomposição espinodal são simétricos. Na literatura, a nucleação e crescimento já é tida como um processo que resulta numa curva simétrica (129-131), e o fato de os ajustes de ambos os aços serem aprovados pelo mesmo modelo sigmoideal (de Boltzmann) pode reforçar a sugestão de que a decomposição espinodal também é um processo de sigmoide simétrica. Estudos posteriores devem ser realizados com o intuito de explorar esta possibilidade.

5.6 Comparação do modelo de JMAK com o de Boltzmann

O fato de que ambos os aços inoxidáveis tiveram ajustes de dados de melhor qualidade via modelo de Boltzmann corrobora com as informações da literatura de que tal modelo sigmoideal é aplicado e recomendado às regressões não-lineares envolvendo transições de fase (137). Todavia, pelo fato de a simetria da curva não ter sido observada nas Tabelas 5.19, 5.21, 5.37 e 5.39, visto que as coordenadas dos pontos de inflexão e de dureza média não coincidiram, talvez a aplicabilidade do modelo seja limitada. Uma equação fenomenológica adequada e desenvolvida visando descrever as transformações de fase difusivas isotérmicas em sólidos é a chamada JMAK, nomeada assim em homenagem às pesquisas independentes de Johnson e Mehl (15), Avrami (16-18) e Kolmogorov (19). A fórmula matemática da JMAK é dada na Equação 5.29 (105,138).

$$f(t) = 1 - e^{-Kt^n} \quad (\text{Equação 5.29})$$

Onde: $f(t)$ = fração volumétrica transformada da fase de interesse, em função do tempo t ; K = constante da taxa de transformação; n = expoente de JMAK. Aplicando o logaritmo neperiano duas vezes seguidas na Equação 5.29 e isolando adequadamente os termos, obtém-se a Equação 5.30, a forma linearizada da equação de JMAK (105,138).

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-f(t)} \right) \right] = n \ln(t) + \ln(K) \quad (\text{Equação 5.30})$$

A constante K é um fator multiplicativo que altera a velocidade da reação, pois, como visto na Equação 5.29, o aumento de K acarreta em um crescimento de f mais rápido em função de um mesmo incremento em t , em relação a um K menor, pois o termo exponencial torna-se menor ao aumentar K ; e $f(t)$ é inversamente proporcional à exponencial como um todo (138). O expoente n é responsável por identificar os micromecanismos atuantes na transformação de fases, dependendo das condições em que a microestrutura se encontra em dado momento do processo. Para valores distintos de n , fenômenos microestruturais distintos ocorrem, os quais podem ser consultados nas conclusões da literatura. Uma tabela compreensiva para as diversas situações encontradas dependendo da magnitude de n é dada no livro de Rios e Padilha (105), na página 117, e no livro de Christian (138), na página 546. A substituição de dados experimentais de fração transformada e de seus respectivos tempos para transformação na Equação 5.30 resulta em uma reta, caso n e K sejam constantes durante todo o processo de transformação. Se a curva resultante não for uma reta, significa que n e K variam em função do tempo do processo (105). Havendo a variação de n , conseqüentemente há variação de micromecanismos durante a transformação, por algum motivo, dependendo do caso estudado.

A fim de avaliar se a “fragilização de 475°C” ocorrida nos dois aços inoxidáveis utilizados apresentam curva linearizada de JMAK em forma de reta ou não, aplica-se o mesmo procedimento de regressão não-linear dos sete modelos sigmoidais (Equações 4.3 à 4.9) ao modelo de JMAK da Equação 5.29, utilizando-se os dados de dureza normalizada dos aços AISI 430 e SAF 2507 das Tabelas 5.6 e 5.24. Assim são obtidos os Gráficos 5.21 e 5.22 das curvas de JMAK destes dois materiais, nesta ordem. Tais curvas de ajuste foram testadas estatisticamente por todos os testes do Apêndice B e foram aprovados em todos. Apenas os valores estatísticos importantes calculados serão mostrados a seguir, na Tabela 5.41, sem detalhamento no processo de validação do modelo. Para uma comparação mais direta com as curvas de dureza normalizada de Boltzmann, são incluídos na tabela tais valores estatísticos. Nenhuma restrição para as iterações via Solver foi imposta aos parâmetros n e K , cujos valores ao final das regressões são mostrados na Tabela 5.42.

Tabela 5.41 – Valores calculados nos testes do Apêndice B do modelo de JMAK (Equação 5.29) ajustado às durezas normalizadas dos aços AISI 430 e SAF 2507. Também estão inclusos valores das curvas normalizadas de Boltzmann. F_{med} é o valor F do teste de homocedasticidade da separação dos resíduos pela mediana, e F_{comp} é o calculado no teste de comparação do modelo de JMAK (M1) com o de Boltzmann (M2).

Aço	Curva	SQR	F_{med}	$ t $	N_{run}	N_+	N_-	F_{comp}
AISI 430	JMAK	0,186994	1,10	1,167	11	12	11	0,82
	Boltzmann	0,186460	0,70	0,372	10	14	9	
SAF 2507	JMAK	0,061033	2,51	0,794	6	5	7	1,08
	Boltzmann	0,036034	0,54	0,041	6	6	6	

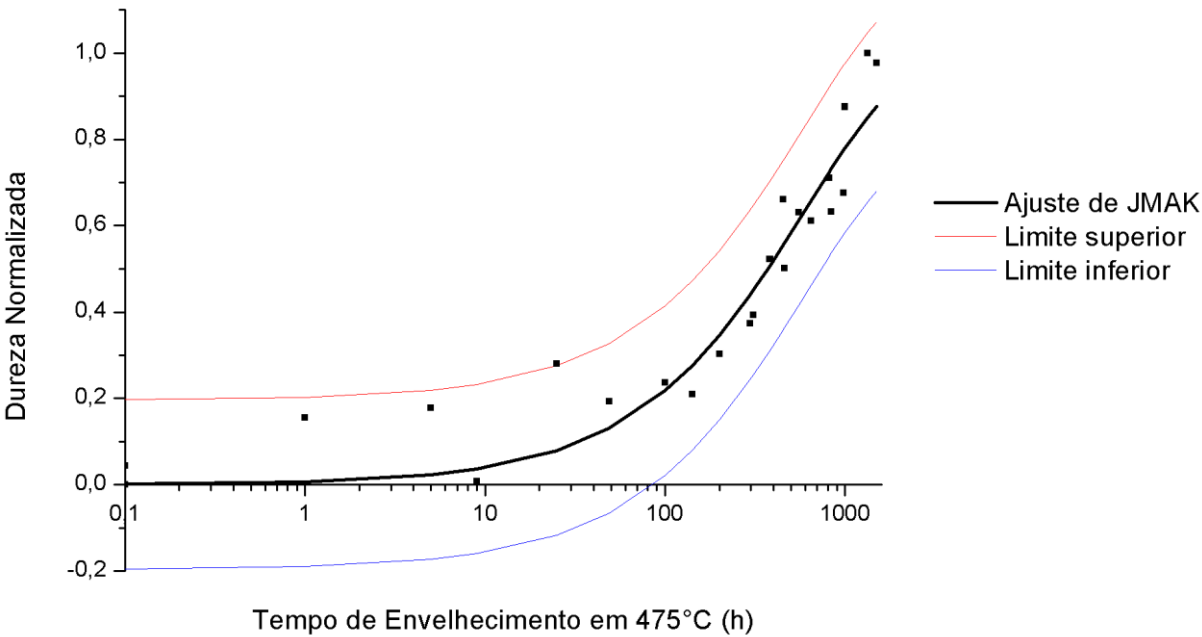
Fonte: O autor.

Tabela 5.42 – Parâmetros n e K após regressão não-linear dos dados de dureza normalizada dos aços AISI 430 e SAF 2507 utilizando-se o modelo de JMAK.

Aço	n	K
AISI 430	0,7898	0,006479
SAF 2507	0,7419	0,045422

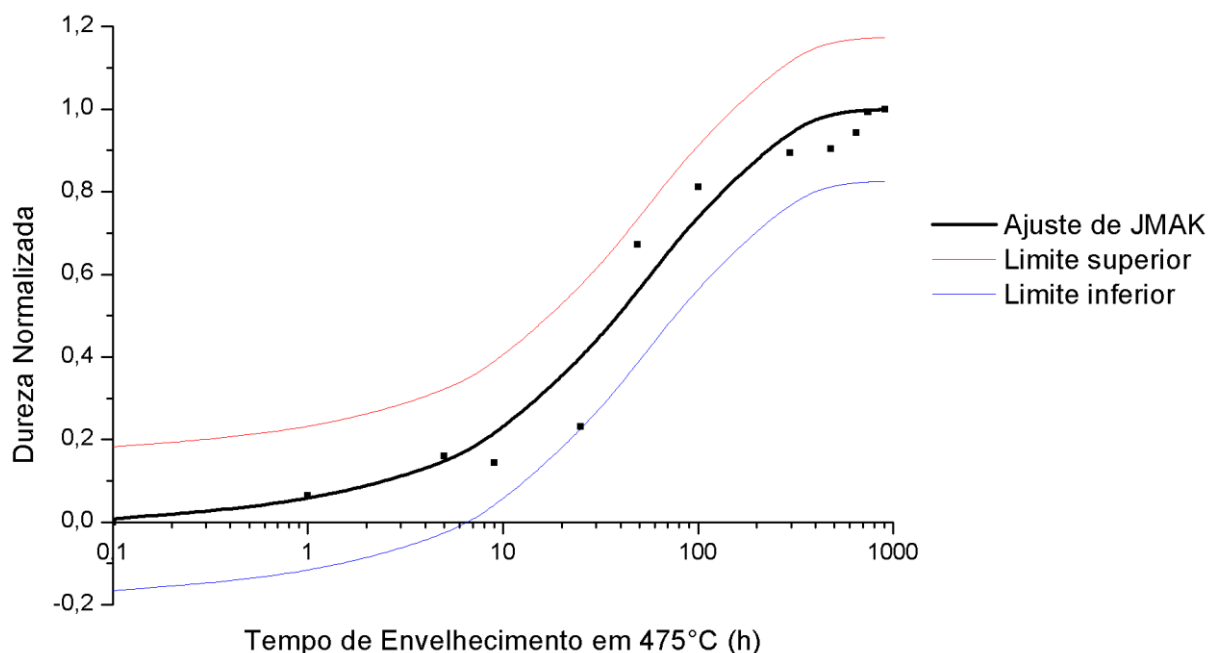
Fonte: O autor.

Gráfico 5.21 – Ajuste de JMAK dos dados de dureza normalizada do aço AISI 430, utilizando-se a Equação 5.29. Os pontos dispersos são os dados de dureza normalizada da Tabela 5.6.



Fonte: O autor.

Gráfico 5.22 – Ajuste de JMAK dos dados de dureza normalizada do aço SAF 2507. Pontos são as durezas normalizadas da Tabela 5.24.



Fonte: O autor.

Na Tabela 5.41, para o teste de homocedasticidade comparando os modelos de JMAK e de Boltzmann, utilizou-se um F crítico unilateral $F_C(\alpha, v_1, v_2) = 2,14$ para o aço AISI 430 e de 3,35 para o SAF 2507. Isto indica que as variâncias residuais das curvas de JMAK não possuem evidências estatísticas significativas para serem afirmadas como maiores que as variâncias das curvas de Boltzmann análogas. Não obstante, percebe-se que os F_{med} das curvas de JMAK são maiores do que os das de Boltzmann, mostrando que o ajuste é mais heterogêneo ao longo da primeira sigmoide. Já os valores t de ambos os aços mostraram-se maiores em JMAK, indicando um ajuste com média de resíduos mais deslocada de zero do que em Boltzmann. As quantidades do teste de autocorrelação não apontaram nenhuma diferença considerável entre modelos. As SQR das curvas do aço AISI 430 são semelhantes, mas no caso do SAF 2507 os resíduos da curva JMAK são um pouco maiores em módulo do que em Boltzmann. A análise dos F_{comp} é parecida com pela SQR, mas considera o número de parâmetros nos modelos, os quais são $p = 2$ para JMAK e $p = 4$ para Boltzmann. No caso do 430 este valor F é ligeiramente menor do que o de Boltzmann, e no 2507 é ligeiramente maior, indicando ajustes parecidos no quesito variância residual entre modelos.

Conclui-se que o modelo JMAK tende a ser menos homocedástico que o de Boltzmann e a apresentar viés estatístico maior, podendo haver persistência ao longo da sigmoide em super- ou subestimar os dados de modo a deslocar a média dos resíduos (consequentemente o $|t|$) para valores maiores em módulo, distanciando-se assim do ideal “0”

de uma distribuição normal. O fato de o ajuste de JMAK ter sido menos homocedástico, de um modo geral, no aço dúplex, pode indicar duas coisas: que para o mecanismo de decomposição espinodal a Equação 5.29 perde um pouco da sua confiabilidade; ou que tal equação é relativamente sensível à diminuição da amostragem experimental. Não é possível identificar qual destas alternativas é a correta, ou se ambas são, na presente pesquisa. Uma sugestão para trabalhos futuros é empregar vários aços inoxidáveis ferríticos e/ou dúplex de composições distintas e envelhecê-los em temperaturas variadas em diversos pontos da região binodal e espinodal, com uma amostragem suficientemente elevada de tempos de tratamento térmico, para verificar a aplicabilidade do modelo JMAK aos diversos mecanismos e combinações de mecanismos de transformação de fase na “fragilização de 475°C”.

A derivada segunda da equação de JMAK (Equação 5.29) é nula quando $t = 0$ e quando $t = (n-1)/nK$. A derivada primeira, porém, é nula somente em $t = 0$, pois ao substituir nesta derivada $t = (n-1)/nK$, tendo o n um valor menor do que 1, como é o caso dos fenômenos tratados neste trabalho (Tabela 5.42), é obtido um $f(t)$ pertencente ao conjunto dos números complexos, visto que o argumento da exponencial na Equação 5.29 resulta numa raiz não-par de um número negativo. Em $t = 0$ teoricamente há um ponto de inflexão, mas este não tem significado físico para o fenômeno metalúrgico. Além disto, a coordenada $t = (n-1)/nK$ do outro suposto ponto de inflexão é um valor negativo, também não guardando significado físico por se tratar da grandeza “tempo de envelhecimento” – e por este motivo é que não foi possível aplicar o teste F de separação dos resíduos pelo ponto de inflexão. Estas complicações matemáticas ocorrem com os dois aços inoxidáveis, e esta acaba sendo uma limitação do modelo JMAK para quando $n < 1$. No modelo de Boltzmann, entretanto, é possível localizar o ponto de inflexão, como já visto e discutido anteriormente.

Outras características do modelo de JMAK é que, ao se fazer $t = 0$ e $t \rightarrow +\infty$ a Equação 5.29 dará os valores de $f(t) = 0$ e $f(t) = 1$ para os dois patamares da sigmoide. Deste modo, todas as curvas estarão confinadas ao mesmo intervalo de 0 a 1 para todos os t , e por consequência a média entre os patamares sempre será 0,5. Assim, o modelo de JMAK é mais indicado para o estudo de fração transformada, e não de dureza, visto que ao converter a dureza normalizada pelas Equações 4.2 ou 4.12, as durezas Vickers obtidas sempre estarão no intervalo fechado [253,0;349,5] e [425,6;624,7] para os aços usados, por exemplo. Por outro lado, o modelo de Boltzmann prevê valores de dureza dos patamares não necessariamente iguais aos inseridos (dados experimentais), sendo este então menos sensível à alavancagem causada por dados demasiadamente discrepantes. Talvez seja por isto, inclusive, que o ajuste por JMAK apresentou valores t e F_{med} maiores do que de Boltzmann na Tabela 5.41, pois o

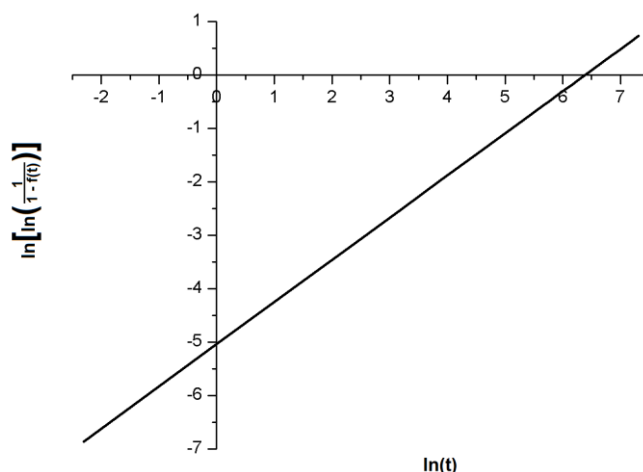
ajuste forçado aos dados mínimo e máximo experimentais (para atingir 0 e 1 de frações transformadas), caso estes sejam altamente discrepantes em relação aos demais, ocasiona um aumento dos resíduos em todos os outros pontos experimentais, pois haverá deslocamento forçado da curva de ajuste para cima ou para baixo em certas regiões. É imprescindível que se tenha, então, durezas medidas bastante próximas nos tempos de envelhecimento sobre os patamares da sigmoide, com o mínimo de incertezas experimentais, e que se tenha certeza do atingimento do patamar superior nos tempos de envelhecimento da prática.

Ao comparar o Gráfico 5.21 de JMAK com o 5.7 de Boltzmann fica mais claro que o primeiro foi deslocado para baixo por conta da amostra FS2 de dureza 253,0 HV, pois o ponto da amostra FS1 encontra-se acima da curva, do mesmo modo que as amostras F1, F2 e F4 ficaram posicionadas muito acima em JMAK do que ficaram em Boltzmann. No Gráfico 5.15 o patamar inferior só termina nas proximidades da amostra D3, enquanto que no modelo de JMAK do Gráfico 5.22 a subida é forçada a ocorrer já na amostra D1. Na Tabela 5.24, os desvios-padrões das amostras D1 até D3 variam desde $\pm 15,6$ HV até $\pm 28,1$ HV, mostrando que provavelmente tais pontos poderiam estar, na realidade, mais para baixo, assim não alavancando a subida da curva para tempos menores que o devido. Tais limitações e ajustes de pior qualidade que o de Boltzmann (Tabela 5.41) são provenientes tanto da parametrização mais simplista do modelo (2 parâmetros), quanto do modo como o mesmo é escrito (na Equação 5.29, ao se fixar “1” como máximo). Após esta discussão, a abordagem de ajuste de dados por meio de modelos sigmoidais de aplicações gerais (Equações 4.3 à 4.9), ao invés da utilização de um modelo de aplicação específica como o JMAK (Equação 5.29), mostrou-se um procedimento menos sensível às incertezas experimentais, portanto mais apropriado para a detecção de dados discrepantes, previsão de dados mais adequados e para a extrapolação a tempos de envelhecimento além dos experimentais. Conclui-se que além de serem necessários erros experimentais de menores magnitudes nos ensaios de dureza, é prudente utilizar vários pontos distintos para representação dos patamares da sigmoide, a fim de atenuar o efeito de alavancagem da curva de JMAK. O ideal seria utilizar medidas de fração transformada com técnicas precisas de detecção de fases nas amostras em diferentes estágios da transformação, mas como no estudo de “fragilização de 475°C”, devido às dimensões nanométricas das partículas de α' (12,14) e ao parâmetro de rede próximo à fase ferrítica (5), esta forma de detecção pode ser uma tarefa inviável.

Foram observadas anteriormente algumas limitações do modelo de JMAK e uma tendência à obtenção de ajustes de pior qualidade do que o modelo de Boltzmann, embora o primeiro tenha sido desenvolvido com o intuito de descrever transformações de fase difusivas

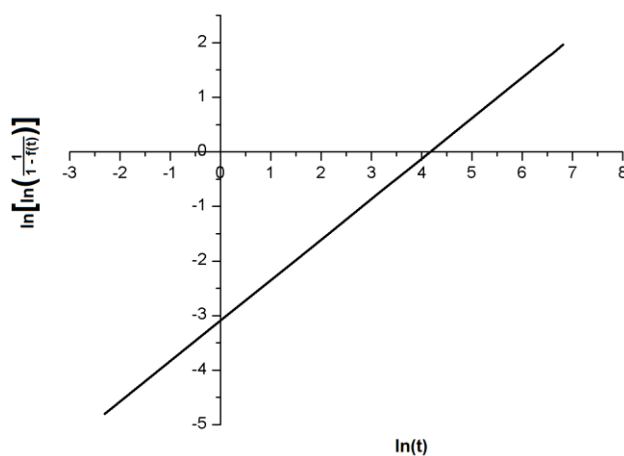
(15-19,105). Para continuar a discussão, são confeccionados os Gráficos 5.23 e 5.24 da linearização (Equação 5.30) dos ajustes de JMAK dos Gráficos 5.21 e 5.22, respectivamente, utilizando os valores dos parâmetros n e K da Tabela 5.42.

Gráfico 5.23 – Linearização do modelo JMAK do Gráfico 5.21 ajustado aos dados experimentais de dureza normalizada do aço AISI 430.



Fonte: O autor.

Gráfico 5.24 – Linearização do modelo JMAK do Gráfico 5.22, do aço SAF 2507.



Fonte: O autor.

Os formatos em reta dos Gráficos 5.23 e 5.24 indicam que o n e o K dos processos de “fragilização de 475°C” nos aços AISI 430 e SAF 2507 não variam em função do tempo de envelhecimento. O K do aço ferrítico é menor do que o do dúplex, corroborando com as conclusões passadas de que o segundo aço tem uma cinética de fragilização mais pronunciada do que o primeiro. Segundo a tabela fornecida na página 117 do livro de Rios e Padilha (105) e na página 546 do livro de Christian (138), os n encontrados na Tabela 5.42 estão próximos aos típicos $n = 2/3$ encontrados em transformações cujo crescimento é controlado por difusão, onde os estágios iniciais da formação da fase se deram nas proximidades de discordâncias

(105,138). É razoável afirmar que as transformações de fase nos dois aços são controladas por difusão, por conta das baixas temperaturas de tratamento que impõem restrições cinéticas ao processo difusivo (42), limitando, por exemplo, tanto as etapas de nucleação e de crescimento das partículas da nova fase (105). Por definição, processos controlados por difusão são aqueles em que, segundo Ham (139), a taxa de formação da nova fase a partir de uma solução supersaturada depende unicamente da velocidade com que os átomos se difundem até a partícula para fazê-la crescer/surgir, e independe da natureza do processo na superfície da partícula onde os átomos são incorporados. Grobner (11) já detectou formação de α' ao redor de discordâncias nas etapas iniciais da “fragilização de 475°C”, corroborando com o expoente de JMAK da Tabela 5.42. O “crescimento controlado por difusão” no aço ferrítico é devido ao favorecimento da nucleação ao invés do crescimento em temperaturas baixas (34). Deste modo, tendo vários sítios de nucleação formados e o crescimento desfavorecido, há menor probabilidade de haver encontro de interfaces de partículas durante o processo, não sendo então o crescimento controlado por interface. O termo “crescimento” para a decomposição espinodal no aço dúplex será explicado posteriormente.

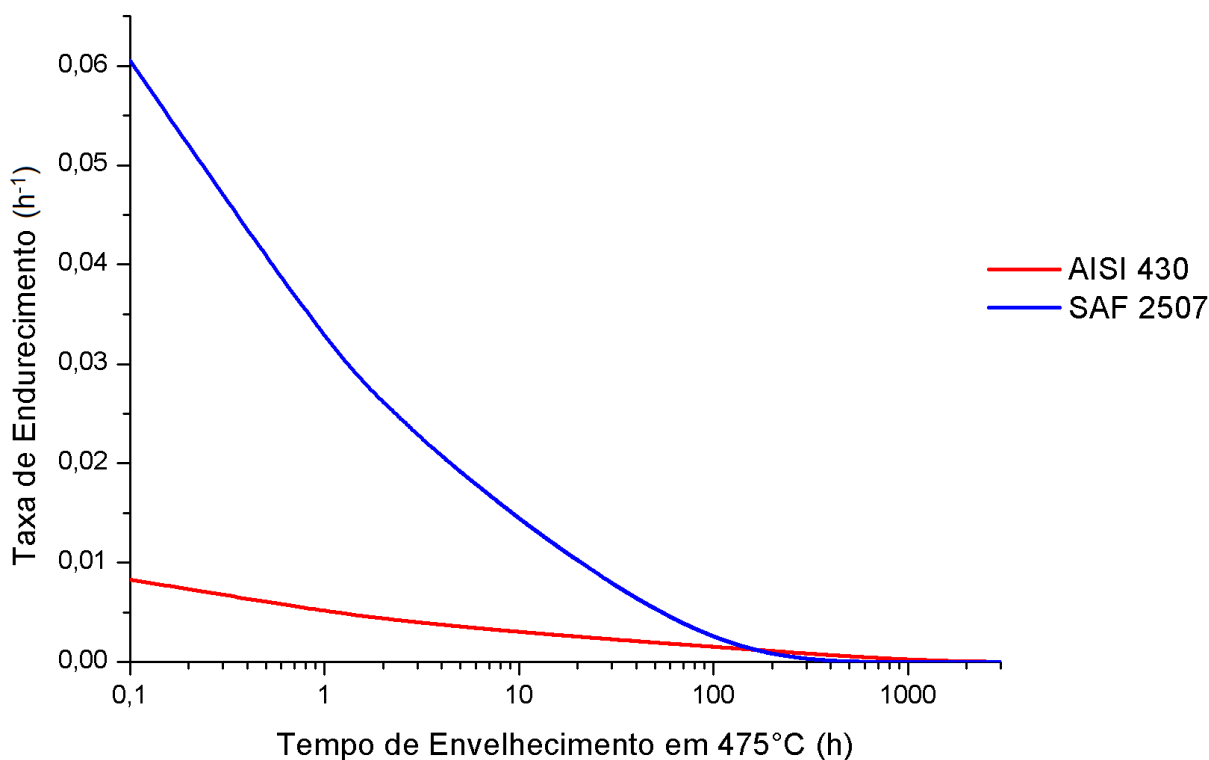
Calcula-se a derivada primeira da Equação 5.29 de JMAK, a qual é expressa na Equação 5.31 a seguir. Substituindo-se os valores dos parâmetros n e K da Tabela 5.42 nesta equação, obtiveram-se as curvas das taxas de endurecimento (em termos de fração de endurecimento, h^{-1}) dos dois aços, no Gráfico 5.25.

A taxa de endurecimento no Gráfico 5.25 sempre diminui, começando de um máximo no início do processo, em $t = 0,1$ h, e tendendo a uma taxa nula ao se prosseguir com a transformação. Este comportamento é devido à localização de uma inflexão em $t = 0$ na Equação 5.31, e não condiz com as taxas de transformação esperadas para uma transformação difusiva. Segundo o próprio Avrami (16), as transformações de fase para materiais superresfriados começam lentamente, e depois a taxa de transformação aumenta gradativamente até um máximo, a partir do qual começa a diminuir outra vez. Este comportamento não foi observado nas curvas do Gráfico 5.25, e as mesmas também contradizem as de Boltzmann dos Gráficos 5.19 e 5.20, inclusive, mostrando mais uma limitação do modelo de JMAK, agora a respeito da predição das taxas de transformação/endurecimento dos processos de “fragilização de 475°C” quando $n < 1$. Apesar de os autores da equação de JMAK terem estudado nucleação e crescimento na época do desenvolvimento da equação (15-19), e de que Avrami (16) tenha feito a afirmação da variação das taxas de transformação até um máximo para depois decrescer, percebe-se nos Gráficos 5.19 e 5.20 que a decomposição espinodal (mecanismo do aço SAF 2507) também

possui taxas que seguem o mesmo comportamento. É possível que os autores não tenham considerado o mecanismo de decomposição espinodal porque, embora Gibbs (57) já houvesse proposto o mesmo no século anterior a eles, foi apenas após aproximadamente duas décadas que a teoria foi mais bem desenvolvida, principalmente por Cahn (58-62,67,74). Não se descarta a possibilidade de ter sido ativado um terceiro mecanismo transformativo, de “nucleação espinodal”, sugerido por Binder e coautores (70-72).

$$\frac{df(t)}{dt} = Knt^{n-1}e^{-Kt^n} \quad (\text{Equação 5.31})$$

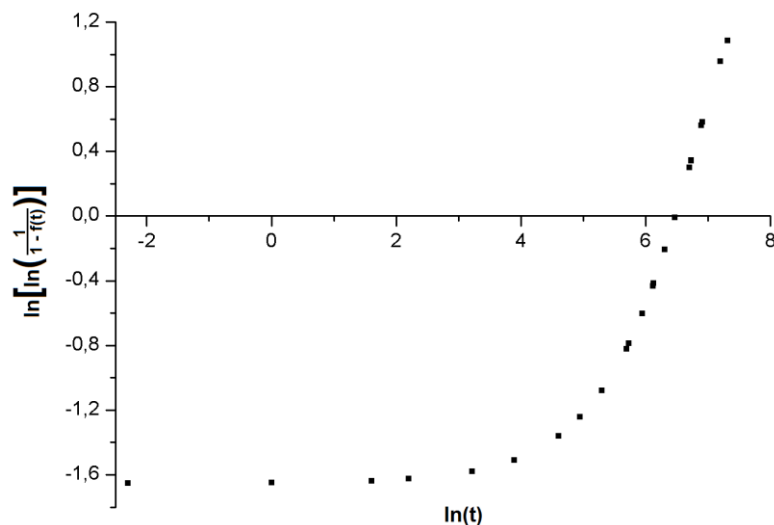
Gráfico 5.25 – Taxas de endurecimento (h^{-1}) calculadas pela Equação 5.31, baseada nos ajustes de JMAK para os aços AISI 430 e SAF 2507.



Fonte: O autor.

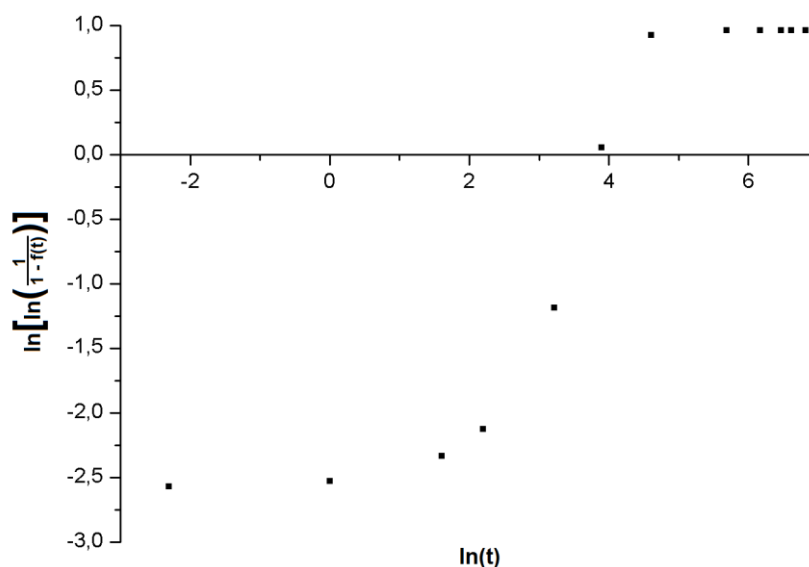
Aplica-se agora a Equação 5.30 ao conjunto de dados teóricos preditos pelo modelo de Boltzmann para os aços AISI 430 e SAF 2507, respectivamente, que são mostrados nos Gráficos 5.26 e 5.27 seguintes.

Gráfico 5.26 – Gráfico da equação de JMAK linearizada (Equação 5.30) segundo as durezas normalizadas teóricas do modelo de Boltzmann do aço inoxidável ferrítico AISI 430.



Fonte: O autor.

Gráfico 5.27 – Gráfico da equação de JMAK linearizada das durezas da curva normalizada de Boltzmann do aço inoxidável superdúplex SAF 2507.



Fonte: O autor.

É evidente que os Gráficos 5.26 e 5.27 não são lineares, porém sigmoidais. Deste modo, o modelo de Boltzman indica que as magnitudes de n e K nos processos de fragilização dos dois aços empregados não são constantes em função do tempo (105), em contraposição aos Gráficos 5.23 e 5.24 dos ajustes de JMAK que mostraram retas. Para averiguar melhor a verossimilhança da informação providenciada pelo modelo de Boltzmann nos Gráficos 5.26 e 5.27, são feitas análises dos dados teóricos de dureza de cada aço previstos pelo modelo sigmoideal, com base na cinética de JMAK linearizada, considerando estes cinco conjuntos: dados desde 0,1 h até o final do patamar inferior (0-5% da fração transformada); da primeira

metade do regime de transição entre patamares (5-50%); desde metade de transformação até o início do patamar superior (50-95%); do patamar superior (95-100%); dados da região de transição da sigmoide (5-95%); e de todos os dados experimentais (0-100%). Estas divisões dos dados foram baseadas nos valores de x para 5%, 50% e 95% das curvas de Boltzmann nas Tabelas 5.21 e 5.39. A partir destas divisões, foram obtidos os valores de n e K ao se comparar as retas de tendência de cada intervalo (computadas pelo *software* Microsoft Excel®) com a Equação 5.30. Os parâmetros encontrados estão na Tabela 5.43, associados às condições de tempo de envelhecimento (em horas) que fizeram parte do intervalo de interesse.

Tabela 5.43 – Parâmetros n e K da Equação 5.29 de JMAK da cinética das fragilizações dos aços AISI 430 e SAF 2507 envelhecidos em 475°C, calculados pelos dados teóricos das curvas normalizadas de Boltzmann. Os intervalos em porcentagem na primeira linha são de frações de endurecimento das respectivas curvas de dureza e foram tomadas baseando-se previsões das curvas normalizadas de Boltzmann das Tabelas 5.21 e 5.39. “Tempos” são os intervalos de tempos de envelhecimento estabelecidos, em horas.

Aço		0-5%	5-50%	50-95%	95-100%	5-95%	0-100%
AISI 430	n	0,1846	1,2825	1,3218	0,4623	1,3235	0,4355
	K	0,155284	0,000247	0,000192	0,102848	0,000190	0,067644
	Tempos	0,1-544,0	544,0-740,5	740,5-1445,1	1445,1-3000	544,0-1445,1	0,1-3000
SAF 2507	n	0,4612	2,0099	1,6131	0,0359	1,7415	0,6024
	K	0,065875	0,000424	0,002010	2,055050	0,001174	0,068817
	Tempos	0,1-39,8	39,8-48,0	48,0-77,6	77,6-3000	39,8-77,6	0,1-3000

Fonte: O autor.

Na Tabela 5.43 o K para 0-100% do aço 2507 é muito próximo ao K do 430, enquanto que na Tabela 5.42 a diferença entre os parâmetros é maior. Esta diferença se deve à utilização de uma reta de tendência em uma sigmoide (Gráficos 5.26 e 5.27), fazendo com que os parâmetros n e K de tal reta variem grandemente ao se variar o tempo final do intervalo até 100%. Por exemplo, n tende a diminuir ao se aumentar o tempo final de 3000 h para 4000 h ou outros tempos superiores, visto que a inclinação da reta de tendência diminuiria. Sendo assim, não se pode confiar também no n e K calculados do intervalo 95-100%, visto que também inclui o tempo máximo de 3000 h – que poderia ser maior ou menor, alterando significativamente os parâmetros. A presença de uma curva de concavidade positiva no final do patamar inferior, presente no intervalo 0-5%, também levanta suspeitas acerca da confiabilidade do n e K calculados aí por meio de uma linha de tendência reta. Deste modo, os únicos intervalos que podem ser estudados na Tabela 5.43 são os de 5-50%, 50-95% e 5-95%, que compreendem regiões quase lineares da sigmoide. Os micromecanismos atuantes (no presente trabalho) são, provavelmente: em 0-5% são o tempo de incubação para início da

nucleação e crescimento ou período de aglomeração de átomos por *uphill diffusion* na decomposição espinodal, após determinado tempo havendo a formação efetiva da nova fase pela ascendência da curva de fração transformada em função do tempo; e em 95-100% há esgotamento gradativo do potencial termodinâmico de transformação de fase, a curva tendendo assintoticamente a uma inclinação horizontal em função do tempo de transformação.

No envelhecimento do aço ferrítico, os valores de n nos intervalos 5-50%, 50-95% e 95-100% são todos na faixa de 1,0-1,5, correspondentes aos expoentes típicos de processos de crescimento de partículas controlados por difusão com volume total inicial apreciável, de mais de um décimo do volume total final da transformação (105,138). De fato, em processos de nucleação e crescimento a etapa do patamar inferior representa a nucleação das partículas da nova fase, enquanto que a região seguinte de transição e o patamar superior representam o estágio de crescimento das partículas (34), onde ocorre a maior parte do aumento da fração volumétrica da fase. Com isto há mais um argumento para suportar a hipótese de que o aço AISI 430 apresentou formação de partículas de α' via nucleação e crescimento.

Os n do aço SAF 2507 nos intervalos 5-50%, 50-95% e 95-100% estão dentro do intervalo 1,5-2,5 típico de partículas pequenas de quaisquer morfologias em crescimento controlado por difusão e com taxa de nucleação decrescente (105,138). Visto que as tabelas das referências do n (105,138) foram construídas visando explicar processos de nucleação e crescimento, talvez a interpretação para decomposição espinodal destes expoentes seja diferenciada. Como a decomposição espinodal não possui etapa de nucleação propriamente dita (14,55), possivelmente a “taxa de nucleação decrescente” se refira ao aparecimento de cada vez menos partículas de α' a partir do atingimento das composições de equilíbrio de Cr para dissociação da solução sólida instável (14,52,55,57-59). O termo “crescimento” seria associado, também, ao aparecimento das partículas, as quais aumentam gradualmente a fração volumétrica de α' na microestrutura na medida em que surgem a partir da ferrita altamente supersaturada, pois tais partículas mostraram-se estáveis ao crescimento, visto que não há superenvelhecimentos documentados em pesquisas anteriores (75,91). A terminologia “pequenas partículas” pode indicar que no aço dúplex as partículas de α' são consideravelmente menores do que as de nucleação e crescimento, o que também está de acordo com o que a literatura (83) diz sobre as partículas espinodais serem mais finas do que as nucleadas e crescidas.

Segundo Ham (139), a Equação 5.29 é uma aproximação razoável da lei de formação da nova fase apenas nos primeiros estágios de uma reação limitada por difusão (138). Esta inadequação a tempos de envelhecimento avançados pode justificar o fato de os ajustes de

JMAK terem pior qualidade que os de Boltzmann, as taxas de endurecimento sem picos de máximo local (Gráfico 5.25) e os formatos retos das curvas após aplicação dos logaritmos (Gráficos 5.23 e 5.24) – formatos que podem ter omitido as informações fornecidas pelos n dos Gráficos 5.26 e 5.27 de Boltzmann. O expoente n da Tabela 5.42 explica os micromecanismos atuantes no início da “fragilização de 475°C”, e como em processos controlados por difusão a equação de JMAK só produz informações confiáveis nos estágios iniciais de transformação, é possível que a afirmação de que as partículas de α' começaram a se formar em discordâncias seja verdadeira.

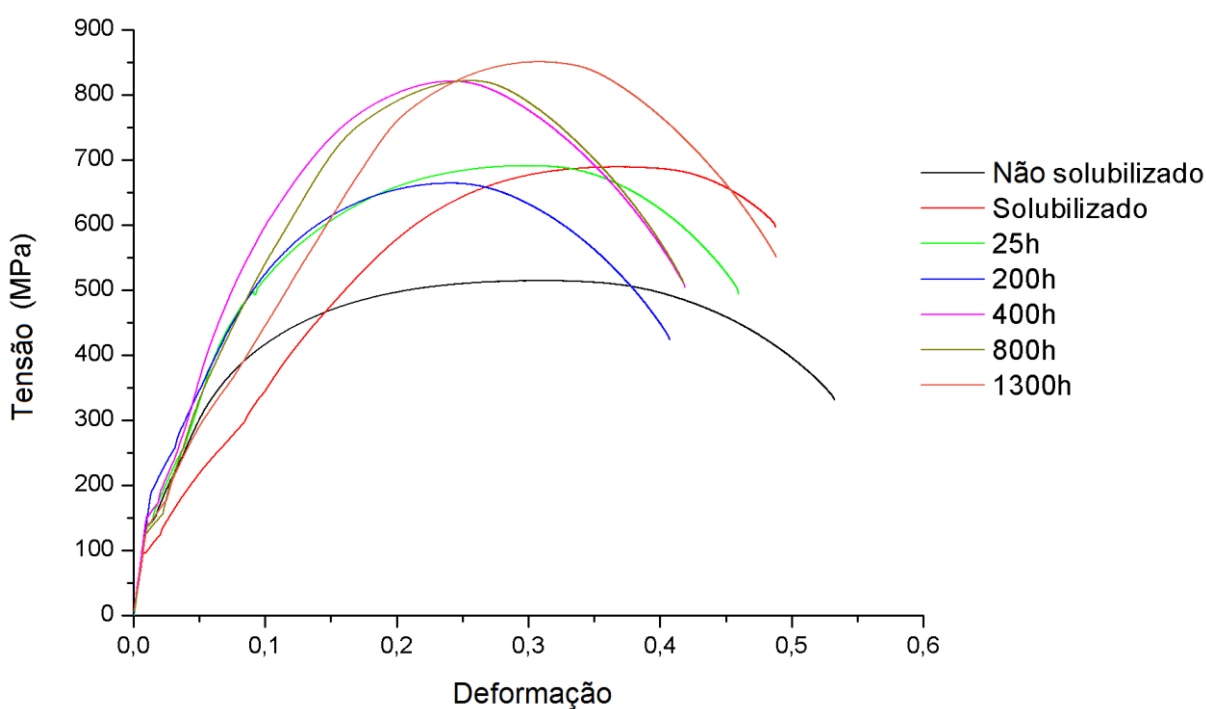
Após a comparação dos modelos, conclui-se que a utilização do modelo de Boltzmann e de JMAK são potencialmente complementares para o estudo da cinética e dos mecanismos de transformação de fases envolvidos na “fragilização de 475°C”. A Tabela 5.42 de JMAK fornece um n que informa formação de α' inicialmente nas linhas de discordância, enquanto que a Tabela 5.43 de Boltzmann fornece o n da região intermediária quase linear da sigmoide, sugerindo micromecanismos diferentes atuando em porções distintas da curva sigmoideal – pois n e K variam ao longo do processo, segundo os Gráficos 5.26 e 5.27. No modelo de JMAK não é possível subdividir em diversos micromecanismos de transformação, visto que, por ser uma reta após aplicação da Equação 5.30, de acordo com os Gráficos 5.23 e 5.24, a inclinação será a mesma indiferente do intervalo selecionado de tempo; consequentemente, n será o mesmo. Se os n e K fornecidos pelos Gráficos 5.26 e 5.27 de Boltzmann providenciam informações verossímeis ou não acerca dos eventos microestruturais durante a transformação de fases, estudos futuros mais aprofundados devem ser feitos, com outras técnicas auxiliares que detectem mudanças microestruturais a níveis nanométricos.

5.7 Ensaios de tração no aço ferrítico AISI 430

As curvas de tensão-deformação obtidas nos ensaios de tração dos diversos corpos de prova do aço ferrítico AISI 430 em condições distintas de tratamentos térmicos estão mostradas no Gráfico 5.28. Dos dois corpos de prova ensaiados por condição, o que gerou a curva com comportamento mais representativo foi escolhido para ser representado graficamente. É observado no gráfico que as inclinações iniciais das curvas de tração, das porções de deformação no regime elástico, possuem inclinações próximas entre si. Isto indica que, indiferentemente do tratamento térmico aplicado, o módulo de elasticidade do material tende a se manter inalterado. Isto está de acordo com a literatura, a qual afirma que a magnitude do módulo de elasticidade de um material depende principalmente da sua estrutura

cristalina, composição química e da natureza da ligação química entre seus átomos, tendo os tratamentos térmicos efeito mínimo no parâmetro (135). Todas estas três primeiras características citadas são mantidas inalteradas durante e após a solubilização em 1050°C e envelhecimentos em 475°C do aço inoxidável ferrítico do trabalho. Independente do tratamento aplicado, as curvas de tensão-deformação de todos os corpos de prova apresentaram escoamento descontínuo com limites de escoamento superior e inferior (34,135), porém sem observação do platô horizontal logo após o limite inferior. Alguns corpos de prova não apresentaram limites inferiores bem definidos, e o restante apresentou uma pequena diferença entre as tensões dos dois limites, justificando por que não é visível com nitidez os mesmos no Gráfico 5.28.

Gráfico 5.28 – Curvas de tensão-deformação dos corpos de prova de aço inoxidável ferrítico AISI 430 não solubilizado, solubilizado e envelhecidos em vários tempos.



Fonte: O autor.

Para melhor observar as tendências de variação das propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração do Gráfico 5.28, são listadas as magnitudes das mesmas na Tabela 5.44 a seguir. Os valores fornecidos na tabela são médias aritméticas dos encontrados no par de corpos ensaiados para cada condição de tratamento.

Tabela 5.44 – Propriedades mecânicas dos corpos de prova de aço AISI 430 ensaiados em tração. As unidades de tempo em “tratamento térmico” são as durações dos envelhecimentos em 475°C.

Tratamento térmico	Limite de escoamento superior	Limite de escoamento inferior	Limite de resistência à tração (LRT)	Tensão na ruptura
Não solubilizada	143,9 MPa	140,9 MPa	514,8 MPa	334,5 MPa
Solubilizada	118,0 MPa	117,2 MPa	711,8 MPa	606,2 MPa
25 h	133,1 MPa	131,3 MPa	689,6 MPa	586,5 MPa
207 h	145,8 MPa	145,5 MPa	664,4 MPa	417,1 MPa
383 h	151,3 MPa	149,6 MPa	801,3 MPa	492,6 MPa
812 h	124,1 MPa	121,8 MPa	818,5 MPa	515,7 MPa
1315 h	121,8 MPa	119,1 MPa	826,4 MPa	530,3 MPa

Fonte: O autor.

Comparando as amostras não solubilizada e solubilizada da Tabela 5.44, após este tratamento térmico houve aumento da LRT e da tensão na ruptura, e diminuição nos limites de escoamento. Isto se deve à dissolução de partículas de segunda fase, como as vistas nas micrografias das Figuras 5.3 à 5.7, após a solubilização, as quais antes dificultavam o deslizamento de discordâncias, aumentando a resistência à deformação plástica e, portanto, os limites de escoamento (34). As partículas, porém, agiam como pontos concentradores de tensão para nucleação de vazios e defeitos microestruturais durante a etapa de desenvolvimento de instabilidade microestrutural (no LRT) e na fratura (135), explicando as menores tensões necessárias para a ocorrência destes eventos (menor LRT) na condição não solubilizada em relação à solubilizada.

Consultando a Tabela 5.44, percebe-se que a tendência é que, partindo da amostra solubilizada, o prolongamento do envelhecimento em 475°C aumente o limite de resistência à tração e os limites de escoamento. Pelo Gráfico 5.28, percebe-se uma tendência de redução na deformação máxima, na ruptura do material, na medida em que se aumenta o tempo de envelhecimento. Nos resultados de Nichol e coautores (5), Chandra e coautores (6) e de Grobner e Steigerwald (94), tais comportamentos também são encontrados. Os dados experimentais de tensão na ruptura não apresentaram tendência bem definida, pois enquanto no Gráfico 5.28 pode-se inferir que a tensão na ruptura diminui com o envelhecimento, na Tabela 5.44 os valores oscilam. No entanto, Chandra e coautores (6) mostraram que, mantida constante a temperatura de envelhecimento entre corpos de prova distintos, o maior tempo do tratamento térmico provoca aumento na tensão de ruptura. Todos os aumentos nas tensões características da Tabela 5.44 podem ser associados ao aumento da dificuldade de ativação do mecanismo de deformação deslizamento de discordâncias com o aumento da fração de α' formada no envelhecimento, ativando-se mecanismos menos eficientes para deformação plástica como a maclação mecânica (2,11-13,82). Ao contrário das partículas de segunda fase

na condição não solubilizada, as partículas de α' não agem como concentradores de tensão, por isso não reduzindo o LRT e a tensão na fratura para maiores tempos de envelhecimento. Possivelmente não há concentração de tensão pelo fato de as partículas estarem nanométrica e uniformemente dispersas pela matriz ferrítica, devido ao mecanismo de nucleação homogênea (52,64), distribuindo de maneira aproximadamente igual a tensão mecânica durante a tração.

Algumas exceções às tendências discutidas anteriormente são observadas, como as propriedades dos corpos envelhecidos em 1315 h na Tabela 5.44 e a deformação na ruptura no Gráfico 5.28 para o corpo de prova neste mesmo tempo de envelhecimento, por exemplo, que são devido a dispersões experimentais imprevisíveis e à amostragem relativamente baixa para computação da média das propriedades. De um modo geral, os intervalos entre os limites de escoamento superior e inferior na Tabela 5.44 são relativamente estreitos, não ultrapassando 3,0 MPa da condição não solubilizada.

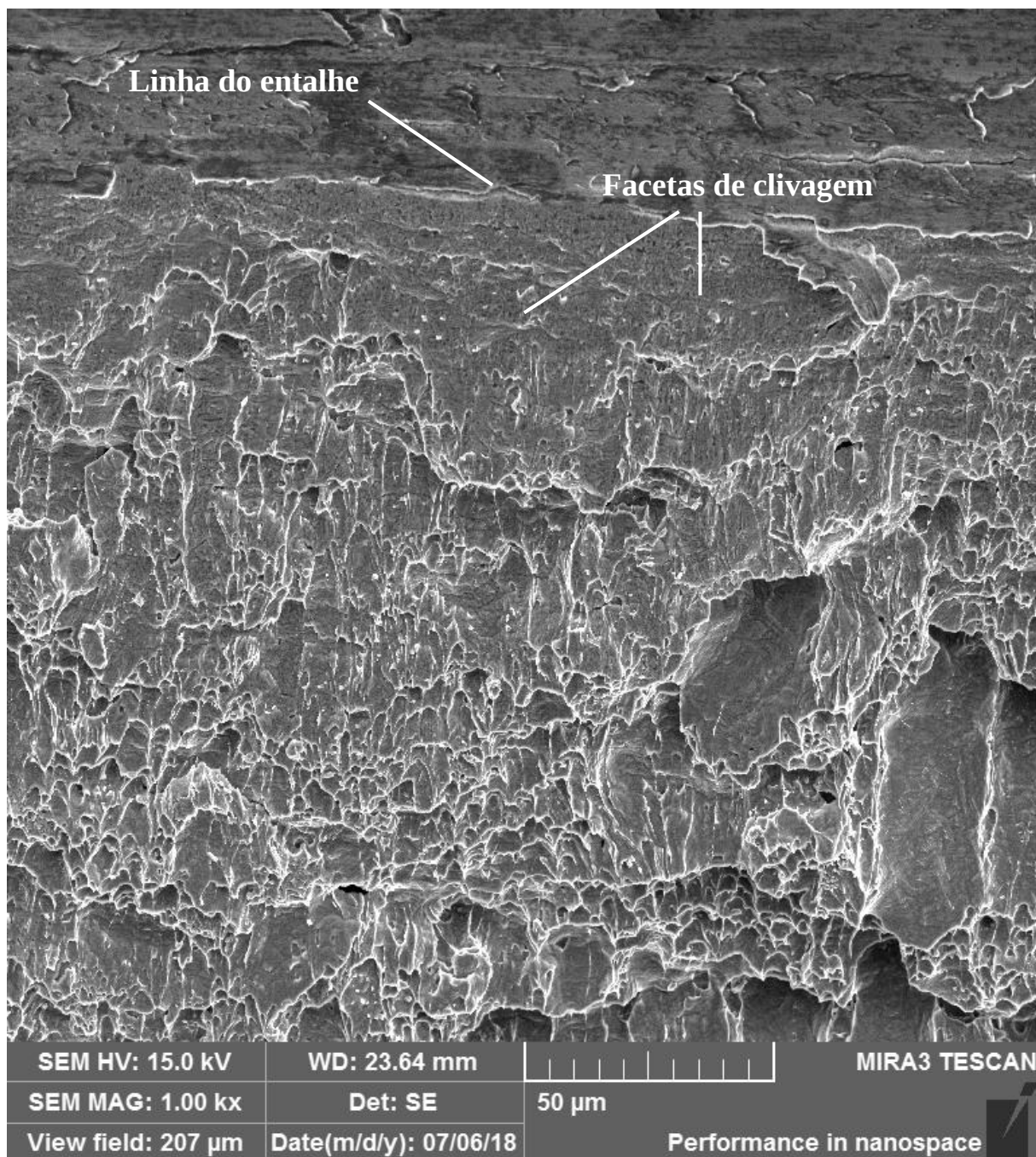
O fenômeno do escoamento descontínuo é causado pela presença de solutos intersticiais na matriz metálica da liga (135), e elementos intersticiais comuns da ferrita são o C e o N (39). No início da deformação plástica, as discordâncias encontram-se restritas ao deslizamento por conta da interação dos seus campos de tensão com os formados pelos solutos intersticiais alojados ao redor da linha de defeito na forma de “atmosfera de Cottrell”, visto que a discordância é uma região de elevada energia livre, favorecendo a alocação de átomos de soluto para redução da energia do sistema. É necessária uma tensão mais elevada do que o normal para ativar o deslizamento de discordâncias, isto é, a deformação plástica, definindo-se assim um limite de escoamento superior. Este limite é bem definido visualmente, pois após a liberação das discordâncias aprisionadas nas atmosferas de soluto, há queda pronunciada na tensão para prosseguimento da deformação plástica até um valor mínimo, o qual é o limite de escoamento inferior. É o limite inferior, portanto, que indica a tensão para deslizamento de discordâncias, livres de atmosferas de Cottrell, naquela fase (135). Embora a Tabela 5.1 não mostre teores de C e N na liga ferrítica, por conta de estes elementos terem números atômicos 6 e 7, respectivamente, e a técnica de EDS ser inadequada para detecção de elementos com número atômico até 10 (63,139), a Tabela 3.1 mostra que a composição nominal do AISI 430 não contém traços consideráveis de N e possui até 0,12%p de C.

5.8 Fractografias de impacto e de tração do aço AISI 430

Nas Figuras 5.16 e 5.17 são mostradas fractografias em MEV-FEG de um corpo de prova de impacto solubilizado do aço AISI 430, em diferentes regiões da superfície de fratura.

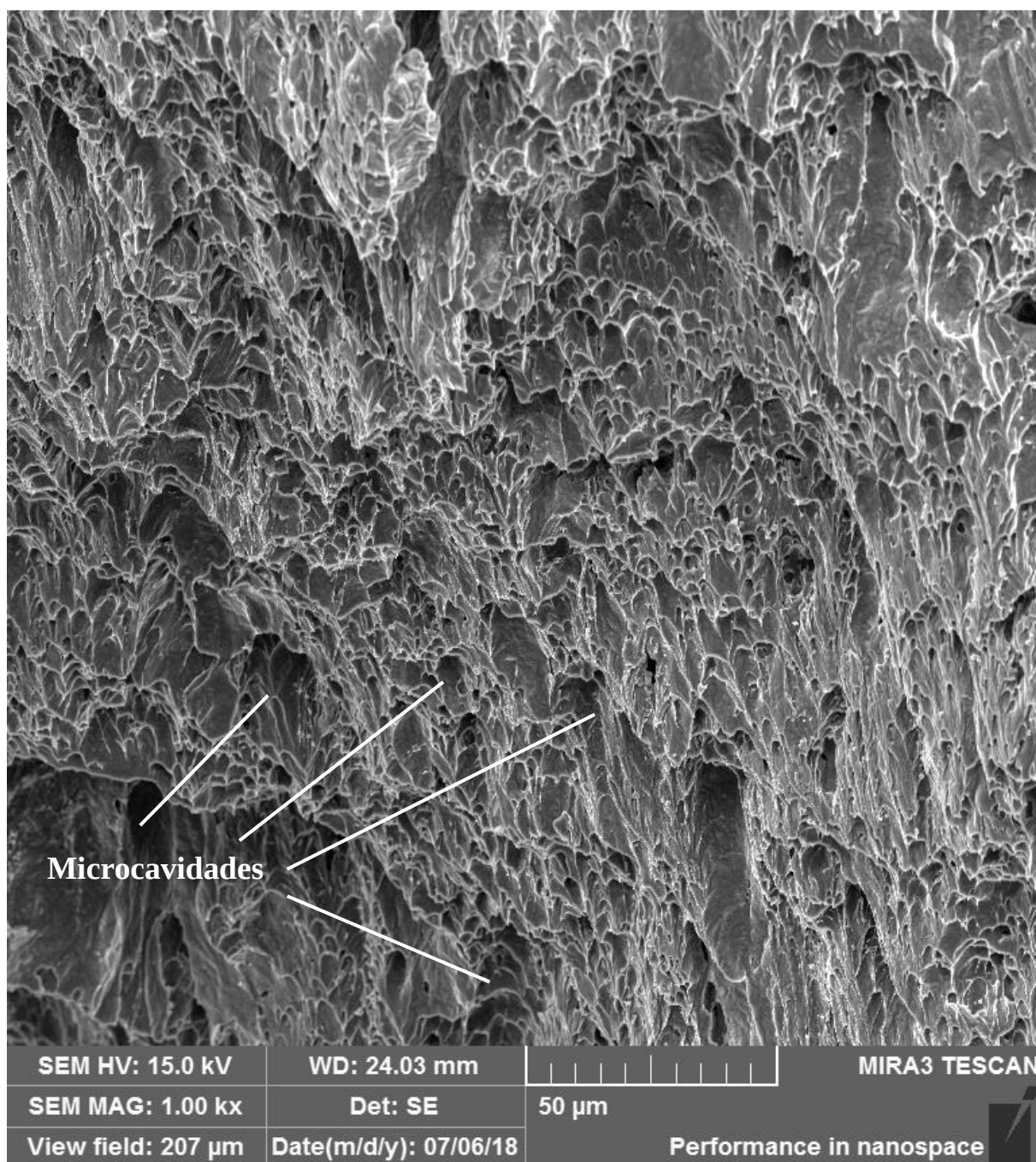
Na Figura 5.16, nota-se um comportamento misto de fratura dúctil e frágil no corpo de prova ensaiado, apenas solubilizado. De acordo com o indicado na imagem, na região próxima ao entalhe há predominância de fratura frágil por clivagem ou transgranular, devido às superfícies facetadas aí encontradas, de aspectos lisos, consequentes de pouca deformação plástica local (34). A trinca se propagou a partir da linha do entalhe em sentido para baixo na micrografia, percebendo-se que há um pronunciamento do caráter dúctil da fratura, pela formação de microcavidades ou *dimples*, os quais deixam a superfície de fratura rugosa (34). Tais microcavidades são mais visíveis na Figura 5.17, de acordo com o indicado na imagem. Nas proximidades do entalhe o comportamento tem maior caráter frágil, visto que o próprio entalhe agiu como concentrador de tensão e causou sobrecarga localizada. Mas após esta região, houve dissipação energética por mecanismo de deformação plástica, alterando o comportamento mecânico para predominantemente dúctil. A região de transição nas imediações do entalhe não é um caráter representativo do modo de fratura do material, sendo somente, como já comentado, um resultado da concentração de tensão. Afirma-se que o comportamento do corpo de prova solubilizado foi dúctil, visto que o mesmo não se rompeu completamente de modo a se separar fisicamente em duas partes, a trinca de fratura não atravessando toda a espessura da chapa.

Figura 5.16 – Micrografia por MEV-FEG da superfície de fratura do corpo ensaiado em impacto de AISI 430 solubilizado. Linha do entalhe é mostrada na imagem, bem como superfícies facetadas lisas de clivagem.



Fonte: O autor.

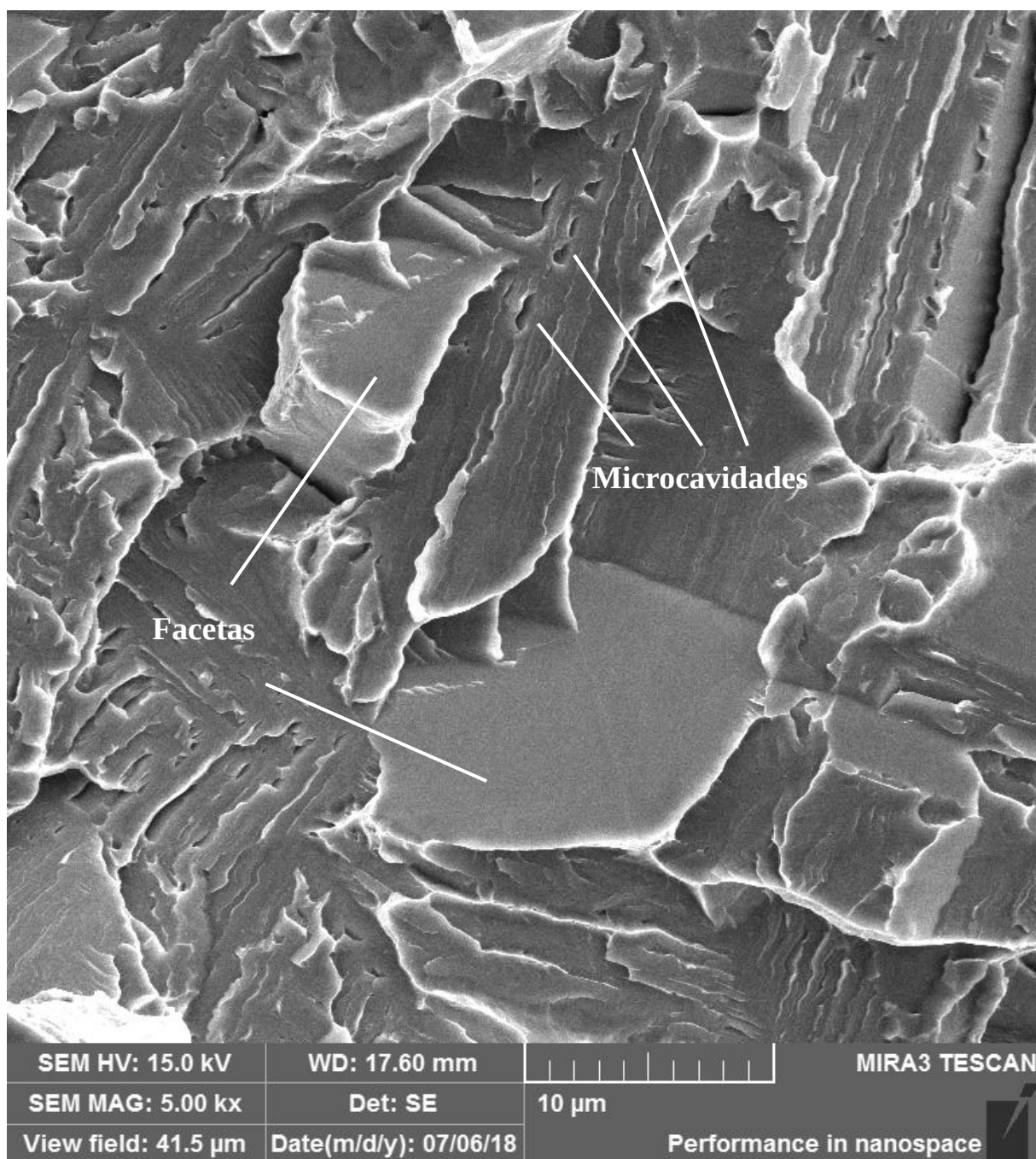
Figura 5.17 – Micrografia por MEV-FEG da região dúctil da superfície de fratura do corpo de prova de impacto do aço AISI 430 solubilizado. São observadas microcavidades ou *dimples*, típicas de fratura dúctil, de aspecto rugoso.



Fonte: O autor.

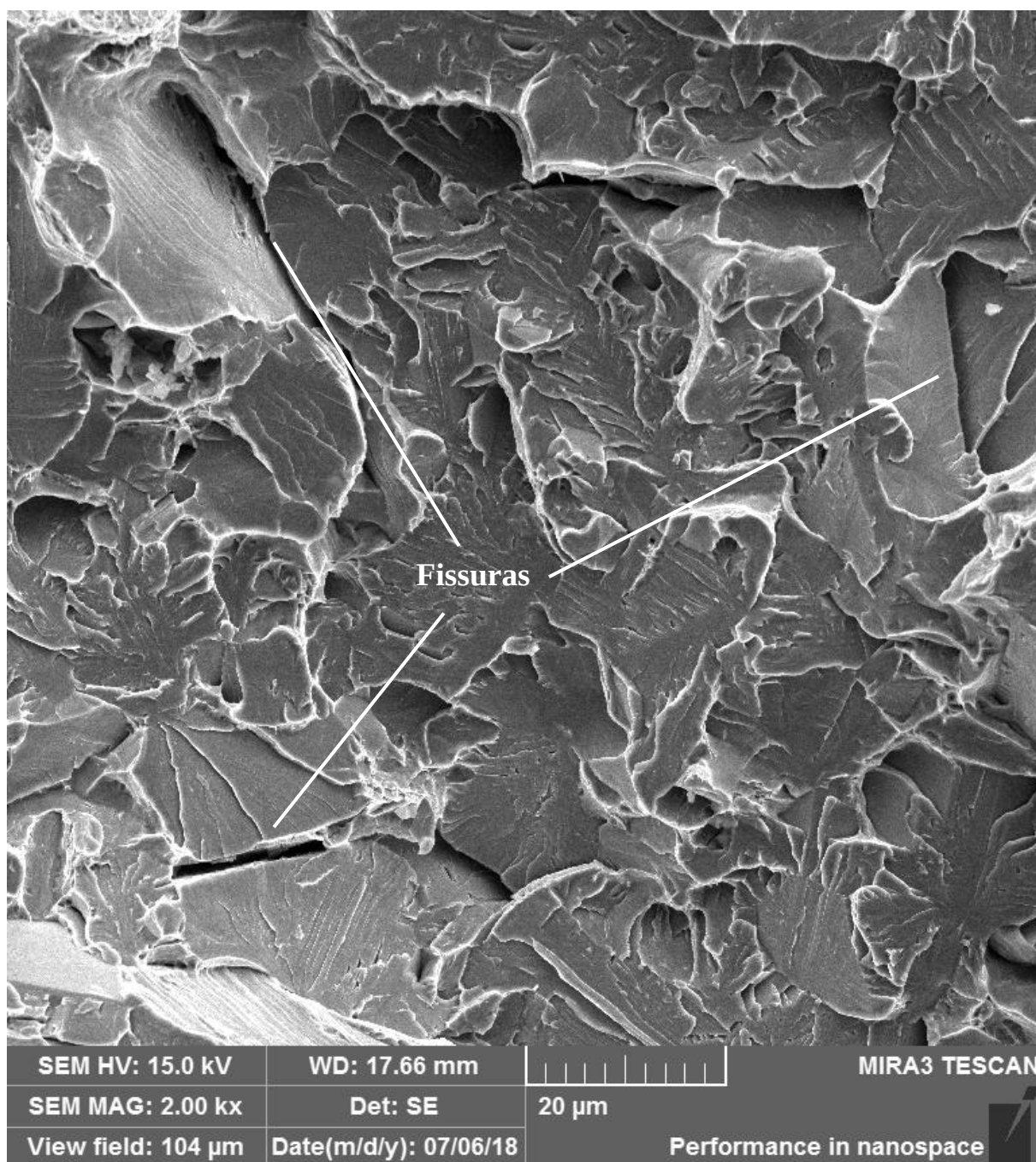
Corpos de prova de impacto envelhecidos em 383 h e 602 h apresentaram fratura frágil, de acordo com o que mostram as Figuras 5.18 e 5.19 a seguir.

Figura 5.18 – Superfície de fratura em MEV-FEG do corpo de prova de impacto do aço AISI 430 envelhecido durante 383 h em 475°C. Algumas microcavidades são observadas, entretanto o caráter majoritário da fratura é frágil, por clivagem, devido às várias superfícies facetadas formadas.



Fonte: O autor.

Figura 5.19 – Superfície de fratura do corpo de prova de impacto de aço AISI 430 envelhecido durante 602 h, em 475°C. Esta micrografia no MEV-FEG mostra superfícies facetadas, bem como algumas fissuras provocadas por descolamento mútuo do material durante o carregamento dinâmico do martelo.

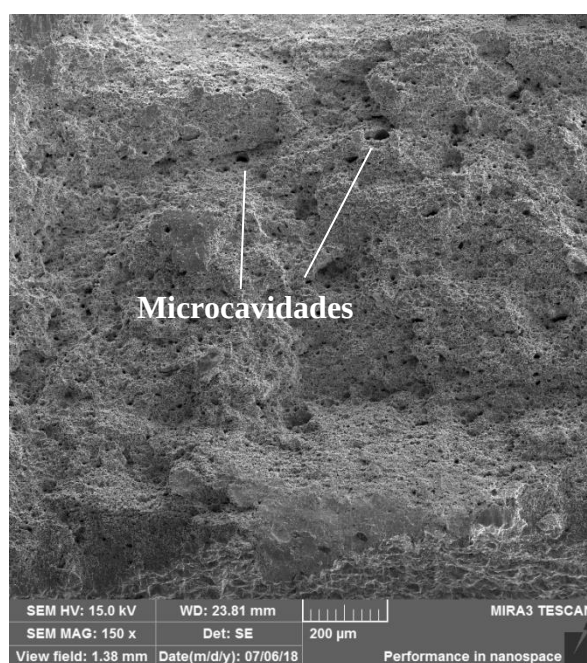


Fonte: O autor.

Os comportamentos mecânicos em impacto dos corpos envelhecidos durante 383 h e 602 h são similares, evidenciando uma diversidade de superfícies facetadas de clivagem, indicando que houve fragilização após tratamentos térmicos. Todas as regiões das superfícies de fratura destes corpos apresentaram o mesmo aspecto, e macroscopicamente a fratura mostrou o brilho comum a fraturas frágeis (135). A deformação plástica foi mínima em ambos

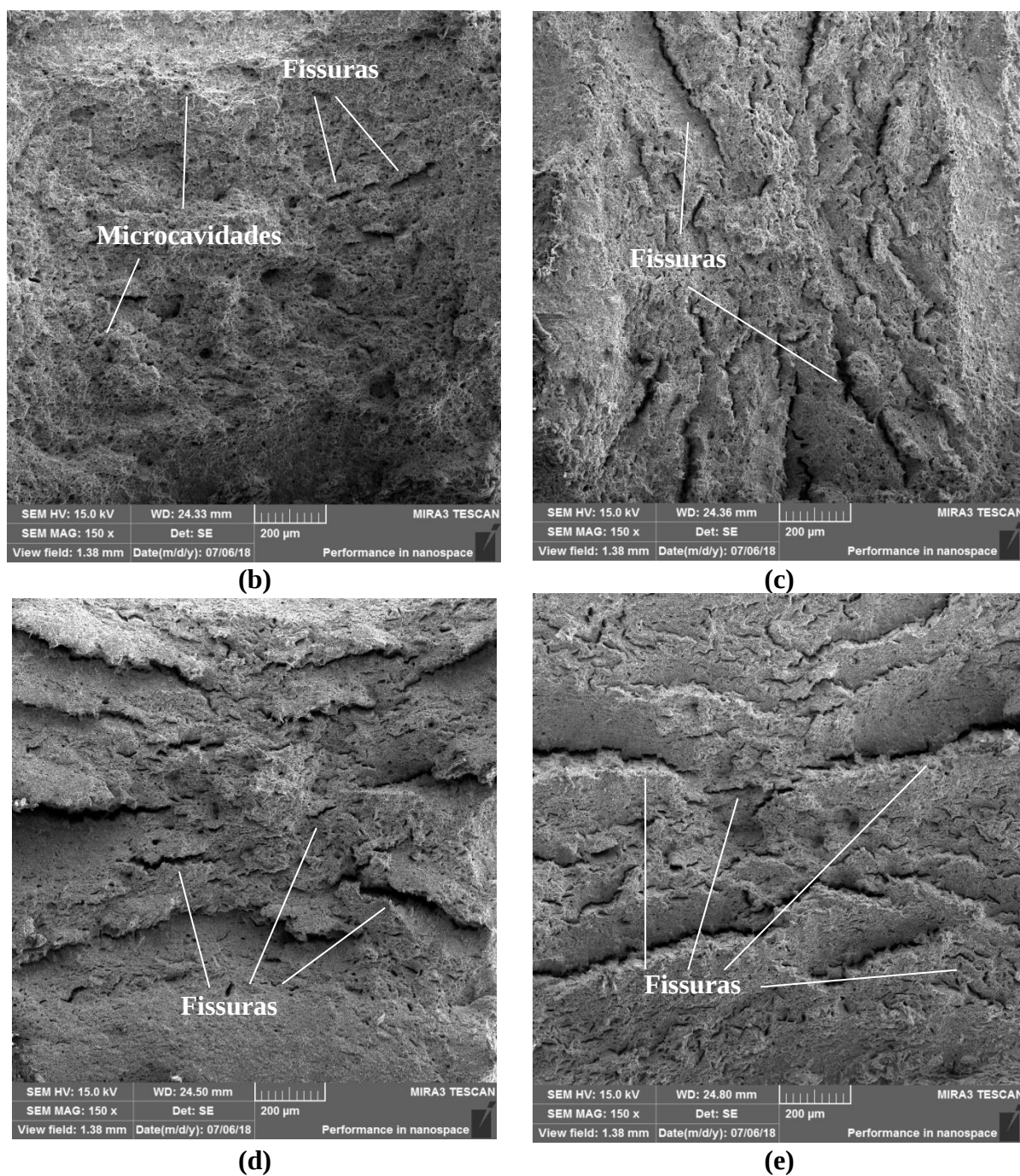
os corpos, como pode ser visto pelas poucas microcavidades na Figura 5.18. Fissuras podem ser vistas na Figura 5.19, do corpo de prova envelhecido em 602 h, resultantes do descolamento abrupto de massas de material vizinhas por conta da sollicitação mecânica em alta taxa de carregamento (34,135) aplicada pelo martelo da máquina de ensaio. Estes descolamentos são características de fratura frágil, e nada mais são do que a própria ruptura de diversas ligações atômicas, que é a definição da própria clivagem. A diferença é que a ruptura, neste caso, se deu em uma direção diferente da clivagem observada pelas superfícies facetadas (como as apontadas na Figura 5.16), de modo que não houve apartação de facetas complementares nas duas metades do corpo de prova rompido, mas numa metade destas apenas (a observada na micrografia). Quanto às superfícies de fratura dos corpos de prova de AISI 430 envelhecidos e ensaiados em tração, várias micrografias eletrônicas são mostradas na Figura 5.20 adiante, evidenciando a mudança de comportamento mecânico ao longo de períodos sucessivamente maiores de envelhecimento.

Figura 5.20 – Superfícies de fratura de corpos de prova de tração do aço AISI 430 em diversas condições de tratamentos térmicos. Todas no mesmo aumento (a) Corpo de prova apenas solubilizado; (b) envelhecido por 207 h; (c) 383 h; (d) 812 h e (e) 1315 h.



(a)

Figura 5.20 – Continuação da página anterior.

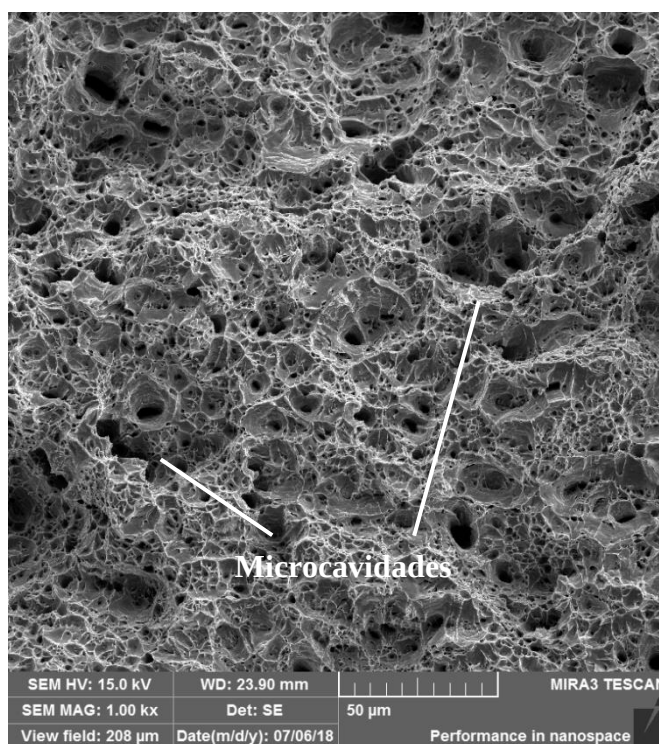


Fonte: O autor.

Devido à taxa de carregamento menor em tração em relação ao impacto, a alteração de comportamento mecânico de dúctil para um com algum grau de fragilidade foi paulatina, de acordo com a Figura 5.20. O corpo solubilizado tem superfície rugosa de fratura dúctil, com várias microcavidades visíveis até em aumentos relativamente pequenos como o da Figura 5.20a. Em 200 h de tratamento a fragilização não foi ainda considerável, contendo poucos e pequenos descolamentos da microestrutura e uma rugosidade ainda visível, embora

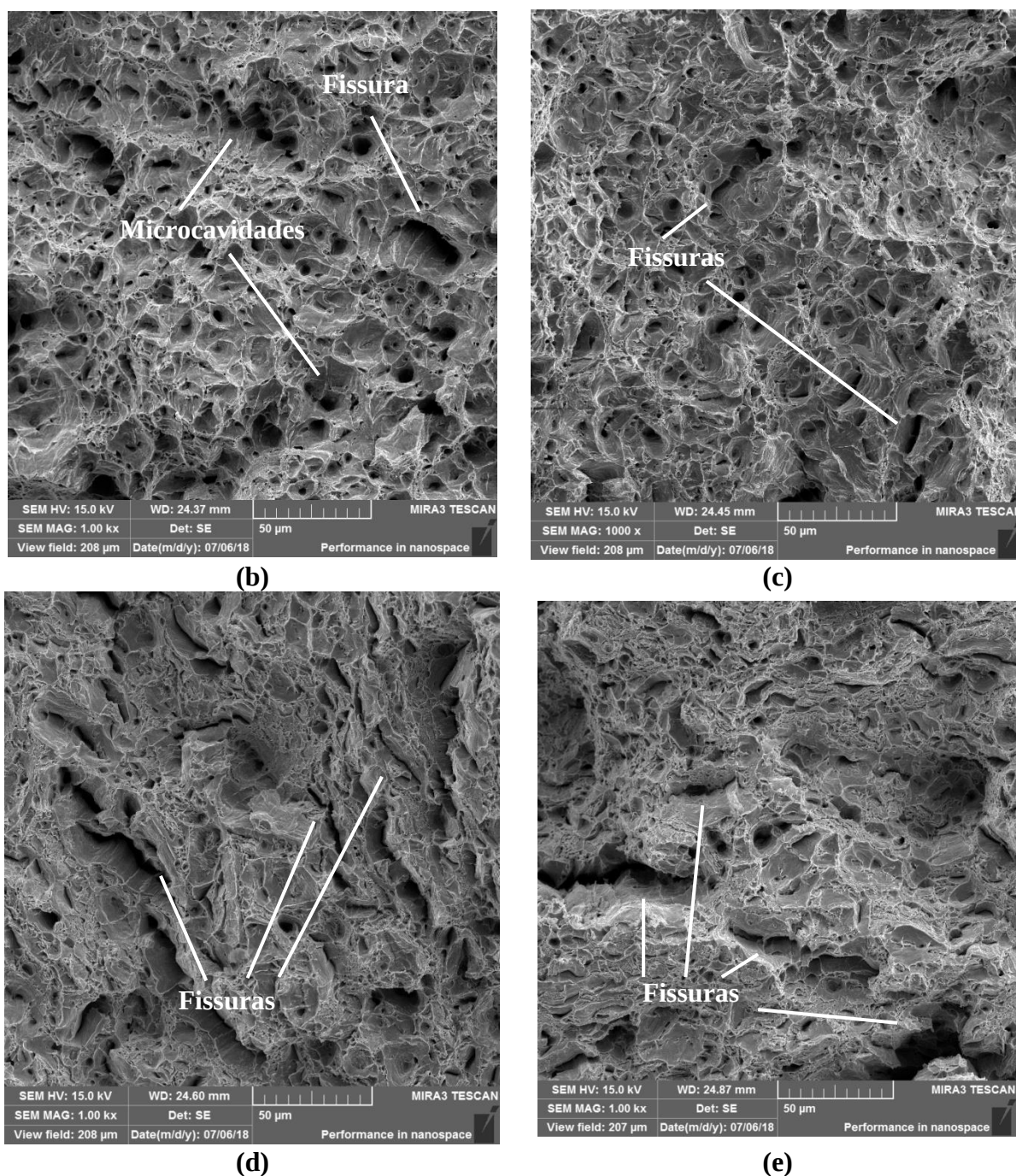
as microcavidades sejam menores em relação às do corpo solubilizado. Com o aumento do tempo de envelhecimento, de 383 h até 1315 h, observa-se que aumentam os números e tamanhos das fissuras e diminui-se progressivamente a rugosidade do restante da superfície, significando uma fragilização progressiva. Enquanto em 383 h existem poucas fissuras, relativamente compridas, em 812 h e 1315 h as fissuras grandes aumentam de comprimento e surgem diversas fissuras pequenas dispersas pela microestrutura fraturada. Mesmo assim, o material retém ductilidade considerável após 1315 h, pois ainda a maior parte da fratura é rugosa (dúctil) e, segundo as curvas de tração do Gráfico 5.28, a porção parabólica do regime de deformação plástica é ainda presente e proeminente. Os mesmos corpos de prova da Figura 5.20 são agora mostrados na Figura 5.21, contudo em aumentos maiores do MEV-FEG.

Figura 5.21 – Fraturas em MEV-FEG de corpos tracionados do aço AISI 430. Todas as imagens no mesmo aumento. (a) Corpo de prova apenas solubilizado; (b) envelhecido por 207 h; (c) 383 h; (d) 812 h e (e) 1315 h.



(a)

Figura 5.21 – Continuação da página anterior.



Fonte: O autor.

Na Figura 5.21 é evidente a mudança do comportamento em tração. A rugosidade da fratura varia nitidamente desde a amostra solubilizada até a envelhecida em 1315 h, com menores mudanças até 207 h, e mais significativas após 812 h, na qual microcavidades são menos frequentes e fissuras mais. Até 383 h há quantidade significativa de microcavidades, e para 812 h e 1315 h o aspecto é mais facetado, de clivagem, remetendo ao observado em impacto (Figuras 5.18 e 5.19), mas em menor severidade. Pela literatura (2,10-12,58), a deformação por clivagem é esperada num aço fragilizado por α' , e a alta taxa de carregamento

do impacto favorece a maclação (135), que é o mecanismo de deformação plástica ativado pela presença de α' (2,82), o que explica a transição mais abrupta de comportamento dúctil para frágil em função do tempo de envelhecimento na sollicitação por impacto em relação à por tração.

CONCLUSÕES

Após períodos envelhecimentos em 475°C até 1500 h o aço inoxidável ferrítico AISI 430 apresentou endurecimento total de 38%, menor do que os 47% do superdúplex SAF 2507 de até 911 h. A fragilização do aço superdúplex foi significativamente mais rápida do que a do ferrítico, por conta do seu maior teor de Cr e de elementos de liga como Mo e Ni. Ambos os aços atingiram a completude da reação de formação de α' , pois suas curvas de dureza sigmoidais atingiram seus patamares superiores, o que é constatado pelos dados experimentais de 1334 h e 1500 h (amostras F19 e F20) do aço AISI 430, e pelos dados de 743 h e 911 h (amostras D10 e D11) do SAF 2507, cujas variações de dureza foram mínimas.

O modelo de Boltzmann foi o que mais se adequou à descrição do fenômeno de “fragilização de 475°C” dos dois aços, após ajuste dos dados de dureza Vickers e normalizada em função do tempo de envelhecimento e validação pelos testes de hipóteses de Shapiro-Wilk, três testes F, um t, um de autocorrelação por “runs” e critérios metalúrgicos da ausência de significado em pontos de inflexão negativos ou demasiadamente pequenos (ainda sobre o patamar inferior). Sendo este modelo simétrico em relação ao ponto de inflexão, e suspeitando-se que há ativação única de nucleação e crescimento no aço ferrítico e majoritária de decomposição espinodal no superdúplex, espera-se que ambos mecanismos de transformação de fase sigam cinéticas teoricamente simétricas, também. Extrapolações pelas curvas de Boltzmann das durezas que seriam obtidas em 1500 h, 2000 h e 3000 h de envelhecimento em 475°C do aço AISI 430, e de 1000 h, 1250 h e 1500 h para o aço SAF 2507, sugerem que os tempos de envelhecimento praticados foram suficientes para fragilização completa dos materiais, devido às taxas de endurecimento calculadas excessivamente pequenas nestas condições.

O modelo JMAK, desenvolvido para descrever a cinética de nucleação e crescimento, apresentou várias limitações quanto à sua capacidade de se ajustar aos dados de dureza das amostras envelhecidas dos aços estudados. Comparativamente ao modelo de Boltzmann, inespecífico aos processos de difusão atômica, o JMAK não pôde prever pontos de inflexão na curva (pois $n < 1$), forneceu taxas inverossímeis de formação de α' /endurecimento e possivelmente omitiu informações acerca dos micromecanismos desenvolvidos ao longo da “fragilização de 475°C”. O modelo JMAK possui menor capacidade de se adaptar a dados experimentais discrepantes, posto que sua equação automaticamente limita as frações transformadas de 0 a 1, enquanto que no modelo de Boltzmann há maior flexibilidade de modelamento, por conta da sua parametrização

diferenciada e menos restritiva. Além disto, na equação de JMAK não é possível inserir dados de dureza Vickers, sendo apenas possíveis as durezas normalizadas, enquanto que no modelo de Boltzmann quaisquer umas destas escalas de dureza são aplicáveis.

Os corpos de prova ensaiados em tração do aço AISI 430 apresentaram curvas tensão-deformação com escoamento descontínuo, com limites superior e inferior de escoamento separados por uma distância relativamente pequena, por conta do pequeno teor de intersticiais (C e N), sem presença de um platô horizontal após o limite inferior. Para maiores tempos de envelhecimento em 475°C e após a solubilização em 1050°C por 30 min a diferença entre os dois limites de escoamento se estreitou. As tendências após solubilização foram de, devido à dissolução de partículas de segunda fase, aumento do limite de resistência à tração (LRT) e de tensão na ruptura, e diminuição dos limites de escoamento inferior e superior. As tendências para tempos de envelhecimento crescentes foram de aumento dos limites de escoamento e do LRT, com oscilação na tensão na ruptura. Não obstante, a literatura aponta que esta última tensão característica também aumenta com o prosseguimento do envelhecimento. As fractografias dos corpos ensaiados em impacto do aço AISI 430 evidenciaram que a amostra solubilizada teve comportamento praticamente apenas dúctil, ao passo que envelhecimentos de 383 h em diante já apresentaram fragilidades completas, caracterizadas por superfícies facetadas de clivagem e uma quantidade insignificante de microcavidades (*dimples*). O comportamento mecânico dos corpos ensaiados em tração foi mais gradativo, com transição lenta de uma fratura completamente dúctil e rugosa na condição solubilizada, passando a desenvolver fissuras e reduzir a rugosidade da superfície na medida em que o envelhecimento prosseguiu, até a condição severamente fragilizada em 1315 h. As diferenças de evolução entre as fraturas em tração e em impacto são devidas às diferentes taxas de carregamento.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar outros modelos sigmoidais e outras parametrizações dos já utilizados para a averiguação das suas aplicabilidades;
- Utilizar outras parametrizações da equação de JMAK para verificar suas capacidades e limitações;
- Utilizar outras escalas de dureza, provenientes de outros tipos de durômetros (por exemplo: durômetro Knoop), bem como outras transformações matemáticas da dureza além da “dureza normalizada”, para reavaliar a aplicabilidade dos modelos sigmoidais usados;
- Empregar aços com diversos teores de Cr e envelhecê-los em diversas temperaturas dentro do *gap* de miscibilidade do diagrama Fe-Cr, para assim melhor estudar as variações de mecanismos de formação de α' ;
- Empregar técnicas de detecção de α' mais avançadas, como espalhamento de raios-X ou de nêutrons a baixo ângulo, espectroscopia Mössbauer, tomografia de sonda atômica, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura por transmissão, para melhor acompanhamento da evolução microestrutural, de modo a se obter ou calcular medidas de fração volumétrica de α' para os ajustes sigmoidais.

APÊNDICE A – MODELOS SIGMOIDAIS PARA REGRESSÃO NÃO-LINEAR

Os parâmetros possuem significados distintos em cada modelo das Equações 4.3 à 4.9, representando as diversas características da curva. Com base no conhecimento do significado de cada parâmetro é possível estabelecer limites mais confiáveis durante o processo de regressão e avaliar melhor a confiabilidade do modelo. Os pontos de inflexão de cada uma das equações são dados genericamente na Tabela AP.A1 (106,107,146). Fazendo $x = 0$ e $x \rightarrow +\infty$ em cada modelo, obtiveram-se também os valores de $\hat{y}$ referentes ao patamar inferior e superior da sigmoide, respectivamente. Como pode ser visto, para todos os modelos o parâmetro α representa o valor da variável dependente no patamar superior da sigmoide.

Tabela AP.A1 – Coordenadas dos pontos de inflexão de cada um dos modelos sigmoidais das Equações 4.3 à 4.9. Também estão listados o valor de $\hat{y}$ dos patamares/assíntotas superior e inferior, quando $x \rightarrow +\infty$ e quando $x = 0$, respectivamente.

Modelo	Inflexão (x)	Inflexão ($\hat{y}$)	Patamar superior ($\hat{y}$)	Patamar inferior ($\hat{y}$)
Logístico	$\frac{\ln \beta}{\gamma}$	$\frac{\alpha}{2}$	α	$\frac{\alpha}{1 + \beta}$
Gompertz	$\frac{\ln \beta}{\gamma}$	$\frac{\alpha}{e}$	α	$\frac{\alpha}{e^{\beta}}$
von Bertalanffy*	$\frac{\ln \left\{ 3 \left[1 - \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^{1/3} \right] \right\}}{\gamma}$	$\alpha \left\{ 1 - \frac{3}{e} \left[1 - \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^{1/3} \right]^2 \right\}^3$	α	β
Weibull	$\left(\frac{\delta - 1}{\gamma \delta} \right)^{1/\delta}$	$\alpha - (\alpha - \beta) e^{\left(\frac{\delta - 1}{\delta} \right)}$	α	β
MMF**	$\left(\frac{\delta - 1}{\delta + 1} \right)^{1/\delta}$	$\frac{\delta - 1}{2\delta}$	α	β
Richards	$\frac{\ln(\beta/\delta)}{\gamma}$	$\frac{\alpha}{(1 + \delta)^{1/\delta}}$	α	$\frac{\alpha}{(1 + \beta)^{1/\delta}}$
Boltzmann	β	$\frac{\delta}{2} + \alpha$	α	$\frac{\delta}{1 + e^{-\beta/\gamma}} + \alpha$

Fontes: (106) FLORENTINO, H. de O.; BISCARO, A. de F. V.; PASSOS, J. R. de S. Funções sigmoidais aplicadas na determinação da atividade metanogênica específica – AME. **Revista Brasileira de Biometria**. v. 28, n. 1, p. 141-150, 2010.

*(146) GOSHU, A. T.; KOYA, P. R. Derivation of inflection points of nonlinear regression curves – implications to statistics. **American Journal of Theoretical and Applied Statistics**. v. 2, n. 6, p. 268-272, 2013

** (107) SEBER, G. A. F.; WILD, C. J. **Nonlinear Regression**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2003. p. 328-342.

O modelo logístico pode assumir várias formas, sendo da Equação 4.3 a mais comum. Foi criado empiricamente por Verhulst em 1838 (140) para descrever a taxa com que

uma população cresce, também aplicável à, por exemplo, cinética de consumo de uma substância química monomolecular e uma reação autocatalítico (107). A curva logística é simétrica em relação ao seu ponto de inflexão (123,140,141).

O modelo de Gompertz, mostrado na Equação 4.4, foi desenvolvido primeiramente por Gompertz em 1825 (142), de caráter fortemente empírico. Empregado com frequência em estudos de crescimentos da população e de animais, assim como em situações onde a curva não é simétrica em relação ao ponto de inflexão (107). Este modelo é semelhante ao logístico em vários aspectos, no entanto é assimétrica em relação ao ponto de inflexão (123,143).

O modelo da Equação 4.5 foi proposto por von Bertalanffy em 1938 (144) para a predição do crescimento animal. Desde sua forma original várias parametrizações foram feitas (145), sendo a deste trabalho uma das mais simples (146). Assim como a curva de Gompertz, a de von Bertalanffy é assimétrica em relação ao ponto de inflexão (107). α e β representam as assíntotas ou patamares superior e inferior, nesta ordem, e γ é um termo que representa a taxa de crescimento da variável dependente – $\gamma > 0$ para que se tenha uma sigmoide de inclinação positiva e endurecimento constante em função do tempo de envelhecimento.

Em 1951 foi criado o modelo de Weibull (Equação 4.6), por Ernst Hjalmar Waloddi Weibull (147), para utilização como função de distribuição de probabilidades. Com o passar dos anos mais aplicações do modelo surgiram, sendo utilizado em diversos estudos de crescimentos populacional, em altura e na agricultura, bem como na descrição de sobrevivência em casos de doenças ou ferimentos graves e em estudos populacionais dinâmicos (148). A sigmoide de Weibull é assimétrica em relação ao ponto de inflexão (141).

O modelo de Boltzmann foi proposto pelo pesquisador homônimo em 1879, como uma variação do modelo logístico (108). O parâmetro α representa o valor da variável dependente no patamar superior; β o valor médio da variável independente, que é onde ocorre o ponto de inflexão na curva; γ é uma medida da dispersão lateral dos dados ou, equivalentemente, a largura da curva sigmoideal (coeficiente que se relaciona ao comportamento de inclinação da sigmoide); e o parâmetro δ é uma medida proporcional à distância entre os dois patamares, sendo mais negativa quanto mais distante forem os mesmos um em relação ao outro (106,107). O modelo de Boltzmann é simétrico em relação ao seu ponto de inflexão (127,128) e normalmente utilizado para descrição de transições de fase (137), em estudos da evolução da dimensão fractal devido ao crescimento urbano (149) e em estudos de eletrofisiologia (150).

O modelo de Morgan-Mercer-Flodin ou MMF (Equação 4.8) foi desenvolvido em 1975 por Morgan e coautores (151) em uma pesquisa de crescimento em resposta à ingestão

de nutrientes. O parâmetro γ é um fator de escala, e o δ determina o formato da curva gerada. Curvas MMF são consideradas “sub-logísticas”, visto que seus pontos de inflexão ocorrem sempre antes da metade da sigmoide – isto é, antes do valor médio da variável dependente (107). Deste modo, as curvas MMF são assimétricas.

Com base nos estudos de Richards em 1959 (123), o mesmo desenvolveu uma família de curvas sigmoidais, dentre as quais uma está na Equação 4.9. As curvas logística e de Gompertz são casos especiais da família de curvas de Richards, obtidas ao variar e fixar o valor do parâmetro δ na expressão matemática apresentada em maiores detalhes no trabalho do pesquisador. Um conjunto de dados que possui um ajuste moderado utilizando-se os modelos de Gompertz e logístico normalmente apresenta ajuste ótimo ao se utilizar a curva de Richards de quatro parâmetros, como a mostrada na Equação 4.9 (107,123).

Percebe-se, pelas Equações 4.3 e 4.9, que os modelos logístico e de Richards são bastante semelhantes, diferindo apenas pela adição de um quarto parâmetro, δ , neste último modelo. Richards adicionou este termo para trabalhar melhor com fenômenos assimétricos, pois o parâmetro adicional torna a sigmoide logística, simétrica em relação ao ponto de inflexão, numa sigmoide assimétrica. O modelo de Gompertz (Equação 4.4) é o caso especial do de Richards, tomando-se o limite quando o parâmetro $\delta \rightarrow 0$ (123,141). A vantagem do modelo de Gompertz sobre o modelo de Richards (ambos assimétricos) é que a assimetria da sigmoide do primeiro modelo não vem da introdução de um quarto parâmetro, assim não sacrificando um grau de liberdade no processo de parametrização. Em contrapartida, o modelo de Gompertz é menos flexível do que o de Richards, no sentido de que variações em seus parâmetros não alteram grandemente o formato da sigmoide para melhor se ajustar aos dados experimentais (141).

A Tabela AP.A2 a seguir mostra as restrições teóricas às quais os parâmetros de cada um dos sete modelos anteriores está sujeito, por consequência das suas definições, e a fim de se obter uma sigmoide cuja assíntota inferior se localize em $x \rightarrow 0$ e a assíntota superior para $x \rightarrow +\infty$ (sigmoide com inclinação positiva em quaisquer pontos). As restrições do modelo de von Bertalanffy não foram retiradas da referência de Florentino e coautores (106), porém deduzidas com base nos significados dos parâmetros.

Tabela AP.A2 – Restrições teóricas dos parâmetros para as regressões não-lineares simples dos diversos modelos sigmoidais.

Modelo	α	β	γ	δ
Logístico	$\alpha > 0$	$\beta > 1$	$\gamma > 0$	–
Gompertz	$\alpha > 0$	$\beta > 1$	$\gamma > 0$	–
von Bertalanffy	$\alpha > 0$	$0 < \beta < \alpha$	$\gamma > 0$	–
Weibull	$\alpha > 0$	$0 < \beta < \alpha$	$\gamma > 0$	$\delta > 1$
MMF	$\alpha > 0$	$0 < \beta < \alpha$	$\gamma > 0$	$\delta > 1$
Richards	$\alpha > 0$	$\beta > \alpha$	$\gamma > 0$	$\delta > 0$
Boltzmann	$\alpha > 0; \alpha > \frac{-\delta}{1+e^{-\beta/\gamma}}$	$\beta > 0$	$\gamma > 0$	$\delta < 0$

Fonte: (106) FLORENTINO, H. de O.; BISCARO, A. de F. V.; PASSOS, J. R. de S. Funções sigmoidais aplicadas na determinação da atividade metanogênica específica – AME. **Revista Brasileira de Biometria**. v. 28, n. 1, p. 141-150, 2010.

APÊNDICE B – TESTES DE HIPÓTESES PARA VALIDAÇÃO DOS MODELOS

O coeficiente de correlação (R^2) é normalmente utilizado em regressões lineares, mas pode ser calculado em regressões não-lineares por meio da Equação 4.11. Este coeficiente é uma medida relativamente simples da qualidade de um ajuste, variando no intervalo fechado $[0,1]$, sendo $R^2 = 1$ um ajuste perfeito e $R^2 = 0$ um ajuste péssimo (109,110). A soma dos quadrados dos resíduos (SQR) também é uma medida da qualidade do ajuste de uma curva em relação aos dados experimentais que a originaram, estando também incluso na Equação 4.11 e, como consequência da definição de R^2 , sendo cada vez menor quanto melhor for o ajuste (48,110). Entretanto, apesar de úteis, somente estes dois parâmetros não são suficientes para validarem um modelo de regressão, sendo necessárias análises estatísticas mais rigorosas adicionais. Em regressões não-lineares, o R^2 e a SQR são medidas informais da qualidade do ajuste. Isto ocorre porque as medidas de erros pela SQR e pelo desvio-padrão dos resíduos são sempre subestimações da incerteza real inerente ao modelo. Erros grandes são provenientes de várias outras causas de maior complexidade: grande dispersão de dados, autocorrelação de dados, quantidade ineficiente de amostras, etc. Por causa destas várias fontes de erro de predição, a simplicidade de parâmetros como o R^2 não é satisfatória para a determinação da qualidade do modelamento, sendo apenas um indicativo impreciso para tal (110).

Para que o modelo obtido pelo procedimento de regressão não-linear tenha validade nas predições de seus dados, é essencial que a curva de ajuste possua um formato aproximado à dispersão dos dados na curva de dureza, de modo que haja similaridade e superposição considerável entre o valor experimental (y) e o predito ($\hat{y}$). Todavia, é necessário demonstrar objetivamente com base em critérios quantitativos se há evidências estatísticas suficientes para afirmar que há concordância aceitável entre a equação obtida pela regressão e as medições de dureza (109). Isto é conseguido pela análise mais minuciosa dos gráficos de resíduos de determinado modelo de regressão. Se a equação for apropriada ao tipo de dados experimentais em questão, então os resíduos deverão apenas ser devido a erros experimentais. Deste modo, os resíduos não devem ter sido influenciados por erros sistematicamente associados aos valores da variável independente, ou devido a outros fatores não considerados que afetem a aleatoriedade do desvio-padrão da grandeza medida (109).

Uma curva de regressão não-linear de má qualidade possui correlação entre erros associados a dados distintos, variância inconstante de erros, e dados experimentais de grande alavancagem (124). Tais propriedades são averiguadas pela análise dos resíduos consequentes da introdução da curva. A análise dos resíduos é realizada pela aplicação de testes de

hipóteses específicos, os quais agora serão aplicados nas curvas obtidas de parâmetros listados nas Tabelas 5.7 e 5.25, e que são mais bem explorados e explicados na literatura especializada de estatística (107,109-111,152). Neste trabalho, serão mostrados apenas sumariamente os procedimentos e as interpretações destes testes. Os testes aplicados na validação dos modelos sigmoidais deste trabalho foram o teste F de homocedasticidade, o teste t de viés, e o teste de “runs” de autocorrelação, nesta ordem, filtrando os modelos inadequados (111,112).

Todos os testes estatísticos são feitos pela escolha entre duas hipóteses: a hipótese nula H_0 e a hipótese alternativa H_1 . A nula dependerá se o teste é unilateral ou bilateral, sendo: uma igualdade de um dado observado (experimental) a uma estatística da amostra ou população de dados (ex.: média) ou sinais de $\leq$ ou de $\geq$ quando o teste é bilateral; ou sinais de $<$ ou de $>$ nos testes unilaterais. As equações dos testes estatísticos, como as que serão vistas para o teste t, F e de “runs”, sempre são construídas a partir da premissa de que a hipótese nula é verdadeira, e são representações matemáticas da mesma. O objetivo é refutar ou aceitar H_0 com base em argumentos estatísticos definidos pelo tipo do teste em questão (152,153). Testes estatísticos podem ser “paramétricos” ou “não-paramétricos”: os primeiros assumem que o conjunto de dados analisado segue uma determinada distribuição de probabilidade, usualmente a distribuição normal; e os segundos testes não necessitam de que se saiba ou de que os dados sigam um determinado tipo de distribuição de probabilidades. Exemplos de testes paramétricos são o teste t e F (111), enquanto os testes de autocorrelação são não-paramétricos (154).

Em um teste estatístico, dentre a hipótese nula H_0 e a alternativa H_1 , uma das duas deve estar correta e outra falsa. Há dois tipos de erros associados à escolha da hipótese como certa, demonstrados na Tabela AP.B1 a seguir (152,153).

Tabela AP.B1 – Tipos de erros que podem ocorrer em um teste de hipóteses.

	H_0 é verdadeiro	H_0 é falso
Rejeitar H_0	Erro tipo I	Sem erro
Aceitar H_0	Sem erro	Erro tipo II

Fonte: (152) GUJARATI, D. N. **Basic Econometrics**. 4ª ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2004. p. 256, 442, 518, 910-912, 959-975

O nível de significância α é a probabilidade de se estar cometendo um erro do tipo I, que é o mesmo que afirmar que é a probabilidade de você estar errando ao rejeitar H_0 , quando esta é na realidade a hipótese correta (152,153). Na visão clássica de Neyman e Person, o erro

do tipo I é tido como um erro mais grave do que o do tipo II, que é não rejeitar H_0 , quando a mesma é falsa (152). Observe que, na eventualidade de cometermos um erro do tipo II, continuaremos na mesma situação de antes de realizarmos o teste de hipóteses, utilizando a hipótese equivocada acerca de nossa variável aleatória, de modo que o teste não surtiu efeito. Caso erremos pelo tipo II, inverte-se a situação anterior: antes da realização do teste de hipóteses assumimos a hipótese correta, porém depois assumimos a hipótese alternativa, errada. Neste último tipo de erro o teste de hipóteses surtiria efeito contrário ao pretendido, nos prejudicando ao invés de nos auxiliar. Deste modo, deseja-se evitar que um erro do tipo I seja provável de ocorrer pela rejeição de um H_0 potencialmente verdadeiro.

O teste de hipóteses implica que sempre teremos um risco associado à aceitação de uma hipótese como verdadeira ao trabalharmos com grandezas regidas por certo grau de aleatoriedade (variáveis aleatórias). Sempre existirá possibilidade de o valor da variável não ser aquele que tomamos como adequado, consequentemente existem probabilidades de cada uma das hipóteses ser verdadeira. No entanto, ser mais provável de que estamos errando na nossa decisão por meio de um erro do tipo II é mais vantajoso do que errarmos segundo um erro do tipo I. Resumidamente, o teste de hipóteses trata-se de deliberar aceitar ou não um valor específico de uma variável de natureza aleatória de modo a minimizar o dano causado por um eventual e possível erro oriundo de nossas escolhas. O nível de significância α é arbitrariamente escolhido antes de se realizar o teste de hipóteses e é interpretado como um nível máximo de tolerância ao erro do tipo I. Estabelecido o nível de significância α , automaticamente se estabelece o nível de confiança $1 - \alpha$, que representa uma probabilidade de $100(1 - \alpha)\%$ de não estar errando do tipo I ao aceitar H_0 ou H_1 , dependendo da conclusão do teste de hipóteses. Quanto menor for o α estabelecido, mais significativa será a resposta obtida pelo teste, pois a tolerância para erros graves será mais restrita e existirá maior confiança na afirmação de que a conclusão é, provavelmente, aquela obtida (152,153). Todos os testes neste trabalho se basearão na verificação do resíduo, o qual é definido pela Equação AP.B1, para um modelo de regressão qualquer (111).

$$R_i = y_i - \hat{y}_i \quad \text{(Equação AP.B1)}$$

Onde: R_i = resíduo do i-ésimo par de dados observado-predito de um dado modelo. A “variância residual” é uma estimativa do valor da variância populacional (que é o valor “real” do fenômeno em questão) com base na amostragem disponível. Esta variância residual pode ser vista no termo dentro da raiz da Equação 4.10. Tem-se, então, que as variâncias

residuais podem ser utilizadas para se estabelecer intervalos de confiança nos modelos de regressão, os quais são intervalos possíveis de dados em que se há 95% de confiança (quando $\alpha = 0,05$ igual ao da Equação 4.10) de que o valor real da grandeza y esteja contida no interior daquela faixa delimitada ao redor da linha predita pelo modelo (124). A verificação da normalidade dos resíduos é importante, inclusive, pelo fato de que, uma vez provada a mesma os testes t e F podem ser aplicados indiferentemente do tamanho da amostragem do que se está sendo testado – ou seja, os resíduos (152). O teste de Shapiro-Wilk identifica se um conjunto de resíduos tem ou não uma distribuição de probabilidades normal. Caso tenham, a média dos resíduos $\bar{R}$ deverá ser 0 (113). As hipóteses nula e alternativa deste teste são dadas:

- $H_0: |\bar{R}| = 0;$
- $H_1: |\bar{R}| > 0;$

O teste de Shapiro-Wilk é unilateral, e para avaliar se existem ou não evidências estatísticas suficientes para refutar H_0 , calcula-se o valor da estatística de teste W , mostrada na Equação AP.B2 (113).

$$W = \frac{\left[\sum_{i=1}^{n/2} a_{n-i+1} (R_{n-i+1} - R_i) \right]^2}{(n-1)s_R^2} \quad (\text{Equação AP.B2})$$

Onde: a_{n-i+1} = constantes multiplicativas do teste; n = quantidade de resíduos; s_R^2 = variância amostral do conjunto de resíduos; R_{n-i+1} , R_i = resíduos nas posições “ $n-i+1$ ” e “ i ” da sequência em ordem crescente. Para realizar o teste, é necessário ordenar os resíduos em ordem crescente, considerando seus sinais negativos e positivos. Nesta ordenação, o subíndice “ i ” se refere ao i -ésimo termo da sequência. Por exemplo: subtrai-se o primeiro termo com o último, depois o segundo com o penúltimo, e assim por diante. Na Figura AN.A1 do Anexo A são obtidos os valores das constantes a_{n-i+1} , em função de i . O W calculado é comparado a um W crítico W_C , dado pela tabela padrão da Figura AN.A2 em função do nível de significância α – utilizado como 0,05 neste trabalho – e de n . Caso $W > W_C$, não existem evidências estatísticas suficientes para se descartar a hipótese de normalidade, e caso $W \leq W_C$, aceita-se a hipótese alternativa e afirma-se que os dados não são normalmente distribuídos (113).

Homocedasticidade significa “igualdade de variâncias”, no sentido de que duas amostras ou populações apresentam variâncias relativamente similares/próximas. Por outro

lado, heterocedasticidade significa o contrário, ou seja, que não há homogeneidade de variâncias entre os conjuntos de dados considerados (111,152). O teste de homocedasticidade avalia se há ou não discrepância entre as variâncias de dados de um grupo, em relação à variância dos dados de outro grupo (111). Ao utilizar um teste de homocedasticidade, como o teste F, é possível, no contexto do presente trabalho, avaliar a uniformidade da variância dos resíduos ao longo dos tempos de envelhecimento experimentais. Também é possível avaliar um modelo sigmoidal em relação a outro, ambos regidos por equações distintas e considerados grupos diferentes de dados. Num primeiro momento, será avaliada a homocedasticidade dos resíduos de cada modelo individual, deste modo sendo possível observar se existe um ajuste geral apreciável entre os pares dado experimental-dado predito, para aquele modelo. Isto será feito dividindo-se os dados em dois grupos, primeiramente segundo a mediana dos resíduos, e em segundo lugar em relação ao ponto de inflexão da curva. No primeiro caso, será verificado, de um modo geral, se alguns dados de dureza obtidos não foram influenciados por fenômenos microestruturais de endurecimento não considerados e não relacionados à formação de α' na ferrita. Caso um número relativamente grande de dados tenham apresentado suas durezas influenciadas demasiadamente por fenômenos não considerados, espera-se que a variância de um grupo (de um lado em relação à mediana) seja significativamente maior que a do outro, prejudicando a qualidade do ajuste. Caso haja poucos dados de dureza não condizentes com o esperado do fenômeno de “fragilização e 475°C”, a variância do grupo de resíduos não será demasiadamente aumentada, de modo que pode-se dizer que este outro fenômeno desconhecido que influenciou na medição da dureza não foi significativo a ponto de prejudicar a regressão.

No segundo caso, verifica-se se existe um melhor ajuste no patamar inferior (antes do ponto de inflexão) ou no patamar superior (após a inflexão) da sigmoide. A utilização da inflexão como critério de divisão da curva, ao invés de utilização da média, se baseia no fato de que nem todas as sigmoides dos sete modelos considerados neste trabalho são simétricas em relação aos seus pontos de inflexão; deste modo, nem todas possuem ponto de inflexão coincidente com a média. O teste F, como será visto na Equação AP.B3, compensa a existência de diferentes quantidades de amostras por grupo na averiguação do ajuste ao considerar os diferentes graus de liberdade v_1 e v_2 . Mesmo assim, dependendo do posicionamento do ponto de inflexão naqueles modelos assimétricos, poderá haver uma quantidade bastante díspar de dados em um grupo em relação a outro, de modo que o grupo que tiver menos dados naquele modelo terá sua variância tão mais sensível aos valores dos resíduos do que o outro grupo; isso significa que os resíduos anormalmente grandes terão

maior representatividade no teste. Esta sensibilidade aos poucos dados de resíduos em um grupo pode ser interpretada como benéfica em um ponto de vista, no qual, se o modelo for aprovado, o mesmo o terá sido por meio de um teste estatístico mais rigoroso do que o da mediana – por conta da escassez de dados em um lado da inflexão. Por outro lado, caso o modelo tenha sido rejeitado, este descarte pode ter sido um tanto injusto e possivelmente não representativo, visto que algumas amostras com resíduo relativamente mais alto do que o normal – portanto, não representativas do fenômeno – poderiam ter possuído maior relevância no teste (no cálculo do F, visto a seguir) do que deveriam se não fossem provenientes de medidas experimentais discrepantes e enviesadas. Este problema poderá ser remediado em pesquisas futuras pela coleta de mais dados experimentais para melhor equilíbrio da quantidade de termos entre os grupos analisados, separados pelo ponto de inflexão: aquele grupo que possuir variância menor em seus resíduos será o mais bem ajustado, de modo que a outra porção da curva (outro grupo) necessita da coleta de mais dados de dureza. No entanto, é imprescindível que ao se dividir os grupos pelo ponto de inflexão a homocedasticidade seja aprovada pelo teste F, significando assim que provavelmente (com 95% de confiança) existe um ajuste bom em qualquer porção da curva. Em outras palavras, os modelos assimétricos rejeitados deverão permanecer rejeitados neste trabalho, indiferentemente da quantidade de dados disponível em cada porção da curva. Ambos os testes (mediana e ponto de inflexão) utilizarão a Equação AP.B3, diferindo-se só no critério para agrupamento de dados de dureza.

$$F = \frac{\sigma_{R1}^2 / v_1}{\sigma_{R2}^2 / v_2} = \frac{\left(\frac{\sum_i (R_{i1})^2}{n_1 - p_1} \right) / (n_1 - p_1)}{\left(\frac{\sum_i (R_{i2})^2}{n_2 - p_2} \right) / (n_2 - p_2)} \quad (\text{Equação AP.B3})$$

Onde: F = valor F calculado (não tabelado); σ_{R1}^2 , σ_{R2}^2 = variância residual do grupo G1 e G2 de dados; v_1 , v_2 = graus de liberdade do grupo G1 e G2; R_{i1} , R_{i2} = resíduo do i-ésimo par de dados observado-predito do grupo G1 e G2, respectivamente; n_1 , n_2 = número de dados do grupo G1 e G2; p_1 , p_2 = número de parâmetros presentes no modelo referente ao grupo G1 e G2 (111,109). O grau de liberdade em uma amostragem é o número total de observações na amostra menos o número de restrições sobre as mesmas. Tais restrições são interpretadas como os parâmetros do modelo sigmoidal, explanando por que se utiliza o termo “n - p” para denotar os graus de liberdade do conjunto de resíduos (152,153). No caso deste teste F, p_1 =

p_2 , pois estamos analisando dados de resíduo de um único modelo. As hipóteses deste teste F em dados de um único modelo são:

- $H_0: \sigma_{R1}^2 = \sigma_{R2}^2$;
- $H_1: \sigma_{R1}^2 \neq \sigma_{R2}^2$;

A hipótese nula deste teste F é a de que os dados são homocedásticos, e o parâmetro estatístico para suportar ou refutar esta hipótese são os F críticos bilaterais “ F_C ” da cauda esquerda e da cauda direita da distribuição de Fisher-Snedecor, conseguido em tabelas estatísticas apropriadas, como a da Figura AN.A3 do Anexo A. Esta figura fornece o dado de $F_C(\alpha/2, v_1, v_2)$, referente à cauda direita da distribuição F de Fisher-Snedecor. Para calcular o F crítico unilateral esquerdo, $F_C(1-\alpha/2, v_1, v_2)$, utiliza-se a Equação AP.B4 (152).

$$F_C(1 - \alpha/2, v_1, v_2) = \frac{1}{F_C(\alpha/2, v_2, v_1)} \quad (\text{Equação AP.B4})$$

Note que no termo direito da igualdade na Equação AP.B4 a posição de v_1 e v_2 estão invertidas nos parênteses, em relação à posição dos mesmos no F_C da esquerda da igualdade. Se o valor F calculado na Equação 5.1 for maior do que o F crítico maior $F_C(\alpha/2, v_1, v_2)$ da Figura AN.A3, ou menor do que o menor F crítico $F_C(1-\alpha/2, v_1, v_2)$ da Equação AP.B4 acima, a um nível de significância α , rejeita-se a hipótese nula e, portanto, o modelo sigmoidal. Aceita-se, portanto, a hipótese alternativa de que os resíduos originados pelo modelo serão heterocedásticos, ou seja, de que o ajuste não é homogêneo ao longo da curva (111,152).

Um segundo tipo de teste F será realizado após a filtração de modelos sigmoidais pelos testes F explicado anteriormente, e t e de “runs” explicados adiante, nesta ordem. Este tipo de teste F será realizado para avaliar a variância dos resíduos de um modelo sigmoidal em relação à variância de outro modelo. Com este teste será verificado, com fundamentação estatística, se um modelo possui maior ou menor variância em relação ao outro (111,152), rejeitando-se aquele modelo com maior variância nos resíduos e aceitando-se o com menor. Testes F sucessivos como os descritos neste parágrafo serão realizados com o intuito de se descartar cada vez mais modelos, de modo a restar somente um simétrico e um assimétrico para as análises posteriores do fenômeno de “fragilização de 475°C”. Este segundo teste F será realizado segundo a Equação AP.B3, porém com as seguintes definições de variáveis: $\sigma_{R1}^2, \sigma_{R2}^2$ = variância residual do modelo M1 e M2; v_1, v_2 = graus de liberdade do modelo M1

e M2; R_{i1} , R_{i2} = resíduo do i -ésimo par de dados observado-predito do modelo M1 e M2; n_1 , n_2 = número de dados usados na regressão do modelo M1 e M2; p_1 , p_2 = número de parâmetros presentes no modelo M1 e M2. As hipóteses são (104,111):

- $H_0: \sigma_{R1}^2 = \sigma_{R2}^2;$
- $H_1: \sigma_{R1}^2 > \sigma_{R2}^2;$

A hipótese nula é a da homocedasticidade entre modelos distintos, isto é, variâncias similares nos resíduos de cada modelo. A hipótese nula será descartada se o F calculado na Equação AP.B3 exceder o valor do F crítico $F_C(\alpha, v_1, v_2)$ da cauda direita da distribuição de Fisher-Snedecor (obtido pela Figura AN.A4 do Anexo A), e nesta ocasião se aceitará a hipótese alternativa de que, com 95% de confiança nesta afirmação, a variância dos resíduos do modelo 1 é maior que a do 2. O modelo com menor variância de resíduos será aceito (152).

Viés, em estatística, é definido como um desvio sistemático entre o valor obtido experimentalmente de uma grandeza e o valor “real” daquela grandeza, de sua população. A população de dados no caso do estudo da dureza de um aço envelhecido em 475°C seria todas as medições possíveis de se obter em todos os pontos físicos do aço naquela condição de tratamento térmico, o que seria uma prática inviável. Deste modo, obtêm-se estimativas da dureza média do aço, com base em uma “amostra”, isto é, um grupo de dados de dureza supostamente representativo do valor da média global de dureza que seria proveniente de todos os pontos existentes do material. Todas as medições são submetidas a dois tipos de erros: o sistemático e o aleatório (120). O erro aleatório é inevitável, e está associado às incertezas experimentais da medida realizada e a outras características do que se está medindo, como a heterogeneidade de propriedades mecânicas em um material policristalino (34,120). Por outro lado, o erro sistemático é causado por más práticas de amostragem e de medição, como: quantidade pequena de amostras incapaz de predizer com confiabilidade o valor “real” da grandeza, procedimento laboratorial inapropriado de preparação de amostras e/ou de operação do durômetro, e a falta de imparcialidade na escolha de amostras para a regressão não-linear. Este erro sistemático é o chamado viés na linguagem estatística, visto que é evitável e indesejado, pois interfere na estimativa da média da população. O teste t de Student é feito a partir da premissa de que os dados são homocedásticos (120). Apenas os dados que passaram pelo teste F terão seus vieses testados pela Equação AP.B5 (111).

$$t = \frac{\bar{R}_i - 0}{\sigma_R / \sqrt{n}} = \frac{\left(\Sigma_i R_i / n \right)}{\sqrt{\frac{\Sigma_i (R_i)^2}{n-p}} / \sqrt{n}} \quad (\text{Equação AP.B5})$$

Onde: t = valor t calculado (não tabelado); $\bar{R}_i$ = média dos resíduos do modelo; 0 = hipótese de que a média dos resíduos é nula; n = quantidade de dados experimentais utilizados na regressão do modelo; p = número de parâmetros do modelo; σ_R = desvio-padrão residual. As hipóteses adotadas são (111):

- $H_0: \bar{R}_i = 0;$
- $H_1: \bar{R}_i \neq 0;$

O teste t da Equação AP.B5 assume na sua hipótese nula que o resíduo é nulo, isto é, que os dados experimental e predito são relativamente próximos e o ajuste é ótimo, sem vieses nas medições de dureza. Uma distribuição normal de resíduos possui média 0; portanto, espera-se que, segundo o valor t , a média de resíduos para tal modelo seja significativamente próxima a 0. A hipótese alternativa é a de que o resíduo não é nulo, de modo que há um viés considerável nas medições. O teste é realizado comparando-se o módulo do valor t calculado da Equação AP.B5 ao valor t crítico “ t_c ” bilateral/bicaudal dado pela tabela da Figura AN.A5 no Anexo A, a um nível de significância $\alpha = 0,05$ e grau de liberdade v do conjunto de dados do modelo em teste. Se $|t| > t_c$, então a hipótese nula é descartada, aceitando-se a alternativa de que os resíduos são consideravelmente elevados. Na eventualidade de $|t| < t_c$, a hipótese nula é aceita, de modo que não existem vieses consideráveis no modelamento em questão, e assim o modelo testado pode ser aceito.

Entretanto, não se pode afirmar que o resíduo é nulo, caso se aceite a hipótese nula, pois claramente não existe superposição perfeita entre dados experimentais e ajuste. O que a aceitação da hipótese nula afirma, com um nível de 95% de confiança, é que os resíduos são pequenos o suficiente para serem considerados “estatisticamente” como zero. A aceitação da hipótese nula implica na distribuição equilibrada de resíduos de sinais opostos, de tal modo que a soma dos resíduos positivos é aproximadamente igual à dos resíduos negativos, havendo um efeito de compensação no ajuste mesmo que os resíduos, individualmente, sejam relativamente elevados. O viés estatístico seria proveniente da existência de uma soma de

resíduos de mesmo sinal de grande magnitude de apenas um lado da curva, fazendo com que a média dos resíduos seja significativamente maior do que 0 (111). Isto é, o teste *t* mede a alavancagem dos dados experimentais. Alavancagem é o efeito que um dado de alta discrepância, isto é, com um resíduo maior do que o usual, tem no ajuste. Um dado com grande alavancagem prejudica a qualidade do ajuste por deslocar a curva excessivamente em sua direção (aumenta a SQR), afetando a predição teórica dos pontos correspondentes aos outros dados experimentais, que possuiriam menor resíduo e maior equilíbrio de resíduos positivos e negativos na ausência do dado de grande alavancagem (124). Por averiguar a discrepância excessivamente negativa ou positiva dos resíduos é que este teste *t* é bilateral.

Autocorrelação é a propriedade de dados em série, ordenados em função do tempo ou do espaço, estarem correlacionados, no sentido de que o que influenciou o valor de um dado persistirá no próximo dado, de modo que existe uma tendência que dados consecutivos temporal ou espacialmente sejam altos ou baixos (111,152). Em outras palavras, dados não-autocorrelatos apresentarão dispersão aleatória. Caso os dados não sejam autocorrelatos, o fato de um resíduo ser positivo não deverá interferir ou prover informação acerca no sinal do próximo resíduo; caso interferisse, então existe a persistência de um erro nas medições experimentais (124), e o mesmo erro sistemático influencia as medidas subsequentes (120).

Um “run” é definido como um bloco de resíduos seguidos de mesmo sinal, indiferente das suas magnitudes. Caso um resíduo seja exatamente 0, deve ser incluído no mesmo *run* do resíduo anterior. Se uma dada quantidade de pares de valor experimental-valor predito (ou observado-predito) de uma grandeza possuir um número relativamente pequeno de *runs*, isto é um indicativo de que deve haver um padrão incomum em um lado do modelo. Neste caso, a pequena quantia de *runs* mostra que existe aglomeração significativa de dados experimentais de dureza acima ou abaixo da sigmoide, por exemplo (111). A quantidade elevada de *runs* indicaria uma tendência oscilatória forte nos dados, de modo a gerar resíduos negativos e positivos alternados com grande frequência. No entanto, ao estudar o fenômeno de “fragilização de 475°C” via medidas indiretas de dureza da ferrita inoxidável, não existem fenômenos físicos ou químicos que possam causar uma forte tendência oscilatória, de modo que, se houver uma quantidade relativamente grande de *runs*, a mesma será devida puramente ao acaso e não a um viés na medição.

Um teste de autocorrelação, como o dos *runs*, é então utilizado para detectar se há ou não aleatoriedade nos dados. Caso haja muitos resíduos “ $y - \hat{y}$ ” de mesmo sinal (positivo ou negativo) para “ x ” em sequência, isto quer dizer que existe autocorrelação nos dados, de modo que o modelo aplicado não é adequado para a predição dos valores de dureza,

superestimando-os caso haja muitos *runs* positivos, ou subestimando-os caso haja muitos *runs* negativos (111). No caso das medições de dureza, a aleatoriedade será verificada em relação aos resíduos, analisando o gráfico de resíduos de dado modelo. É plausível afirmar que os resíduos dos dados de dureza dos aços inoxidáveis deste trabalho não sejam autocorrelatos, visto que as medidas de dureza foram tomadas aleatória e imparcialmente ao longo das superfícies das amostras, e considerando que os materiais policristalinos tendem a ter propriedades mecânicas heterogêneas ao longo da microestrutura, por conta das diferentes orientações de grãos e distribuição de elementos químicos (34). Embora como um todo o material possa ser isotrópico, caso não haja uma amostragem suficientemente alta a dispersão de valores de dureza entre grãos distintos poderá ser considerável. No caso do material laminado, uma textura cristalográfica normalmente se forma, o que pode ser uma causa de dispersão grande de dados, dependendo dos grãos em que a dureza foi medida (34,155-157). A simples observação visual do gráfico de resíduos pode fornecer uma noção de se há autocorrelação – e também homocedasticidade – naquele modelo de regressão. Contudo, esta avaliação é subjetiva, exigindo uma prova estatística para torna-la objetiva (152). Esta prova são os testes de *runs* e o F, por exemplo.

Define-se N_+ como a quantidade de elementos/resíduos positivos e N_- a quantidade de elementos/resíduos negativos. Não se deve confundir a quantidade de elementos positivos ou negativos com a quantidade de *runs* positivos ou negativos. O teste de Wald-Wolfowitz (112,154,158) é apropriado para a verificação de autocorrelação, porém válido apenas para amostras grandes, que são caracterizadas por N_- ou N_+ , ou ambos, maiores do que 20. Este não é o caso dos dados de dureza neste trabalho. No caso de amostras pequenas, recorre-se a um teste de *runs* alternativo. As hipóteses para o teste de autocorrelação:

- $H_0: N_{run} \geq \mu_{\pm};$
- $H_1: N_{run} < \mu_{\pm};$

A hipótese nula é a de que a quantidade de *runs* $N_{run} \geq \mu_{\pm}$, isto é, de que há 95% de confiança em se afirmar que a quantidade total de *runs* é significativamente alta, então os dados não são autocorrelatos. A hipótese alternativa é a de que $N_{run} < \mu_{\pm}$, de que há uma quantidade significativamente pequena de *runs*, portanto o modelo de regressão está subestimando ou superestimando os dados experimentais, isto é, existe autocorrelação de dados. O teste de autocorrelação consiste em utilizar os valores de N_- e N_+ para obtenção dos

valores críticos máximo e mínimo de *runs*, $N_{\text{máx}}$ e $N_{\text{mín}}$, respectivamente, pelas tabelas-padrão das Figuras AN.A6 e AN.A7 do Anexo A, confeccionadas para realização de testes de hipóteses com nível de significância de 0,05. Se $N_{\text{mín}} < N_{\text{run}} < N_{\text{máx}}$, aceita-se a hipótese nula de aleatoriedade dos resíduos; caso contrário, rejeita-se a mesma (154,158). Todavia, de acordo com o comentado anteriormente, no caso das curvas de dureza neste trabalho a existência de uma grande quantidade de *runs* não é prejudicial ao fenômeno, de tal modo que o único critério a ser empregado é o da rejeição da hipótese nula da curva sigmoidal em análise é o $N_{\text{mín}}$. As hipóteses H_0 e H_1 continuam sendo as mesmas do que as formuladas para o teste de Wald-Wolfowitz para amostragem grande. Diz-se que os resíduos são aleatórios se $N_{\text{run}} > N_{\text{mín}}$, e de que há autocorrelação nos dados se $N_{\text{run}} \leq N_{\text{mín}}$. Um teste de autocorrelação é complementar ao estudo de viés estatístico, pois enquanto o primeiro analisa a magnitude das variações de resíduo, o teste de autocorrelação é mais sensível à quantidade de dados dispostos em um lado ou outro da curva de ajuste, pois desconsidera a magnitude dos resíduos, portanto pode revelar informações que o teste t não revela. Uma destas informações é a tendência à aglomeração de dados em um dos lados da curva.

ANEXO A – TABELAS-PADRÃO PARA OS TESTES DE HIPÓTESES

Figura AN.A1 – Constantes multiplicativas a_{n-i+1} para o teste de normalidade de Shapiro-Wilk. n = número de resíduos; i = i -ésima posição de um dado de resíduo numa sequência em ordem crescente.

$i \backslash n$	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.7071	0.7071	0.6872	0.6646	0.6431	0.6233	0.6052	0.5888	0.5739
2	—	.0000	.1677	.2413	.2806	.3031	.3164	.3244	.3291
3	—	—	—	.0000	.0875	.1401	.1743	.1976	.2141
4	—	—	—	—	—	.0000	.0561	.0947	.1224
5	—	—	—	—	—	—	—	.0000	.0399

$i \backslash n$	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	0.5601	0.5475	0.5359	0.5251	0.5150	0.5056	0.4968	0.4886	0.4808	0.4734
2	.3315	.3325	.3325	.3318	.3306	.3290	.3273	.3253	.3232	.3211
3	.2260	.2347	.2412	.2460	.2495	.2521	.2540	.2553	.2561	.2565
4	.1429	.1586	.1707	.1802	.1878	.1939	.1988	.2027	.2059	.2085
5	.0695	.0922	.1099	.1240	.1353	.1447	.1524	.1587	.1641	.1686
6	0.0000	0.0303	0.0539	0.0727	0.0880	0.1005	0.1109	0.1197	0.1271	0.1334
7	—	—	.0000	.0240	.0433	.0593	.0725	.0837	.0932	.1013
8	—	—	—	—	.0000	.0196	.0359	.0496	.0612	.0711
9	—	—	—	—	—	—	.0000	.0163	.0303	.0422
10	—	—	—	—	—	—	—	—	.0000	.0140

$i \backslash n$	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
1	0.4643	0.4590	0.4542	0.4493	0.4450	0.4407	0.4366	0.4328	0.4291	0.4254
2	.3185	.3156	.3126	.3098	.3069	.3043	.3018	.2992	.2968	.2944
3	.2578	.2571	.2563	.2554	.2543	.2533	.2522	.2510	.2499	.2487
4	.2119	.2131	.2139	.2145	.2148	.2151	.2152	.2151	.2150	.2148
5	.1736	.1764	.1787	.1807	.1822	.1836	.1848	.1857	.1864	.1870
6	0.1399	0.1443	0.1480	0.1512	0.1539	0.1563	0.1584	0.1601	0.1616	0.1630
7	.1092	.1150	.1201	.1245	.1283	.1316	.1346	.1372	.1395	.1415
8	.0804	.0878	.0941	.0997	.1046	.1089	.1128	.1162	.1192	.1219
9	.0530	.0618	.0696	.0764	.0823	.0876	.0923	.0965	.1002	.1036
10	.0263	.0368	.0459	.0539	.0610	.0672	.0728	.0778	.0822	.0862
11	0.0000	0.0122	0.0228	0.0321	0.0403	0.0476	0.0540	0.0598	0.0650	0.0697
12	—	—	.0000	.0107	.0200	.0284	.0358	.0424	.0483	.0537
13	—	—	—	—	.0000	.0094	.0178	.0253	.0320	.0381
14	—	—	—	—	—	—	.0000	.0084	.0159	.0227
15	—	—	—	—	—	—	—	—	.0000	.0076

Fonte: (113) SHAPIRO, S. S.; WILK; M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika*. v. 52, n. 3-4, p. 591-611, 1965.

Figura AN.A2 – Valores de W crítico W_c para o teste de normalidade de Shapiro-Wilk. n = número de resíduos.

n	Nível de significância								
	0-01	0-02	0-05	0-10	0-50	0-90	0-95	0-98	0-99
3	0-753	0-756	0-767	0-789	0-959	0-998	0-999	1-000	1-000
4	-687	-707	-748	-792	-935	-987	-992	-996	-997
5	-686	-715	-762	-806	-927	-979	-986	-991	-993
6	0-713	0-743	0-788	0-826	0-927	0-974	0-981	0-986	0-989
7	-730	-760	-803	-838	-928	-972	-979	-985	-988
8	-749	-778	-818	-851	-932	-972	-978	-984	-987
9	-764	-791	-829	-859	-935	-972	-978	-984	-986
10	-781	-806	-842	-869	-938	-972	-978	-983	-986
11	0-792	0-817	0-850	0-876	0-940	0-973	0-979	0-984	0-986
12	-805	-828	-859	-883	-943	-973	-979	-984	-986
13	-814	-837	-866	-889	-945	-974	-979	-984	-986
14	-825	-846	-874	-895	-947	-975	-980	-984	-986
15	-835	-855	-881	-901	-950	-975	-980	-984	-987
16	0-844	0-863	0-887	0-906	0-952	0-976	0-981	0-985	0-987
17	-851	-869	-892	-910	-954	-977	-981	-985	-987
18	-858	-874	-897	-914	-956	-978	-982	-986	-988
19	-863	-879	-901	-917	-957	-978	-982	-986	-988
20	-868	-884	-905	-920	-959	-979	-983	-986	-988
21	0-873	0-888	0-908	0-923	0-960	0-980	0-983	0-987	0-989
22	-878	-892	-911	-926	-961	-980	-984	-987	-989
23	-881	-895	-914	-928	-962	-981	-984	-987	-989
24	-884	-898	-916	-930	-963	-981	-984	-987	-989
25	-888	-901	-918	-931	-964	-981	-985	-988	-989
26	0-891	0-904	0-920	0-933	0-965	0-982	0-985	0-988	0-989
27	-894	-906	-923	-935	-965	-982	-985	-988	-990
28	-896	-908	-924	-936	-966	-982	-985	-988	-990
29	-898	-910	-926	-937	-966	-982	-985	-988	-990
30	-900	-912	-927	-939	-967	-983	-985	-988	-990
31	0-902	0-914	0-929	0-940	0-967	0-983	0-986	0-988	0-990
32	-904	-915	-930	-941	-968	-983	-986	-988	-990
33	-906	-917	-931	-942	-968	-983	-986	-989	-990
34	-908	-919	-933	-943	-969	-983	-986	-989	-990
35	-910	-920	-934	-944	-969	-984	-986	-989	-990
36	0-912	0-922	0-935	0-945	0-970	0-984	0-986	0-989	0-990
37	-914	-924	-936	-946	-970	-984	-987	-989	-990
38	-916	-925	-938	-947	-971	-984	-987	-989	-990
39	-917	-927	-939	-948	-971	-984	-987	-989	-991
40	-919	-928	-940	-949	-972	-985	-987	-989	-991
41	0-920	0-929	0-941	0-950	0-972	0-985	0-987	0-989	0-991
42	-922	-930	-942	-951	-972	-985	-987	-989	-991
43	-923	-932	-943	-951	-973	-985	-987	-990	-991
44	-924	-933	-944	-952	-973	-985	-987	-990	-991
45	-926	-934	-945	-953	-973	-985	-988	-990	-991

Fonte: Adaptado de (113) SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika*. v. 52, n. 3-4, p. 591-611, 1965.

Figura AN.A3 – Tabela da distribuição F de Fisher-Snedecor para os testes F de homocedasticidade bilaterais, nos quais se testa os dados de apenas um modelo sigmoidal. Os valores de $F_C(\alpha/2, v_1, v_2)$ (cauda direita) para o teste estão no corpo da tabela onde as colunas dos graus de liberdade v_1 (numerador) e v_2 (denominador) se cruzam, para um $\alpha/2 = 0,025$. Numerador e denominador se referem à Equação AP.B3. $f_c = F_C(\alpha/2, v_1, v_2)$.

Corpo da tabela dá os valores f_c tais que $P(F > f_c) = 0,025$.



		Grau de liberdade do numerador de F: v_1																Graus de liberdade do denominador de F: v_2			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	1014	1018
1	647,8	799,5	864,2	899,6	921,8	937,1	948,2	956,7	963,3	963,3	976,7	984,9	993,1	997,2	1001	1006	1010	1014	1018	1018	1018
2	38,51	39,00	39,17	39,25	39,30	39,33	39,36	39,37	39,39	39,40	39,41	39,43	39,45	39,46	39,46	39,47	39,48	39,49	39,50	39,50	39,50
3	17,44	16,04	15,44	15,10	14,88	14,73	14,62	14,54	14,47	14,42	14,34	14,25	14,17	14,12	14,08	14,04	13,99	13,95	13,90	13,90	13,90
4	12,22	10,65	9,98	9,60	9,36	9,20	9,07	8,98	8,90	8,84	8,75	8,66	8,56	8,51	8,46	8,41	8,36	8,31	8,26	8,26	8,26
5	10,01	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,85	6,76	6,68	6,62	6,52	6,43	6,33	6,28	6,23	6,18	6,12	6,07	6,02	6,02	6,02
6	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82	5,70	5,60	5,52	5,46	5,37	5,27	5,17	5,12	5,07	5,01	4,96	4,90	4,85	4,85	4,85
7	8,07	6,54	5,89	5,52	5,29	5,12	4,99	4,90	4,82	4,76	4,67	4,57	4,47	4,42	4,36	4,31	4,25	4,20	4,14	4,14	4,14
8	7,57	6,06	5,42	5,05	4,82	4,65	4,53	4,43	4,36	4,30	4,20	4,10	4,00	3,95	3,89	3,84	3,78	3,73	3,67	3,67	3,67
9	7,21	5,71	5,08	4,72	4,48	4,32	4,20	4,10	4,03	3,96	3,87	3,77	3,67	3,61	3,56	3,51	3,45	3,39	3,33	3,33	3,33
10	6,94	5,46	4,83	4,47	4,24	4,07	3,95	3,85	3,78	3,72	3,62	3,52	3,42	3,37	3,31	3,26	3,20	3,14	3,08	3,08	3,08
11	6,72	5,26	4,63	4,28	4,04	3,88	3,76	3,66	3,59	3,53	3,43	3,33	3,23	3,17	3,12	3,06	3,00	2,94	2,88	2,88	2,88
12	6,55	5,10	4,47	4,12	3,89	3,73	3,61	3,51	3,44	3,37	3,28	3,18	3,07	3,02	2,96	2,91	2,85	2,79	2,72	2,72	2,72
13	6,41	4,97	4,35	4,00	3,77	3,60	3,48	3,39	3,31	3,25	3,15	3,05	2,95	2,89	2,84	2,78	2,72	2,66	2,60	2,60	2,60
14	6,30	4,86	4,24	3,89	3,66	3,50	3,38	3,29	3,21	3,15	3,05	2,95	2,84	2,79	2,73	2,67	2,61	2,55	2,49	2,49	2,49
15	6,20	4,77	4,15	3,80	3,58	3,41	3,29	3,20	3,12	3,06	2,96	2,80	2,76	2,70	2,64	2,59	2,52	2,46	2,40	2,40	2,40
16	6,12	4,69	4,08	3,73	3,50	3,34	3,22	3,12	3,05	2,99	2,89	2,79	2,68	2,63	2,57	2,51	2,45	2,38	2,32	2,32	2,32
17	6,04	4,62	4,01	3,66	3,44	3,28	3,16	3,06	2,98	2,92	2,82	2,72	2,62	2,56	2,50	2,44	2,38	2,32	2,25	2,25	2,25
18	5,98	4,56	3,95	3,61	3,38	3,22	3,10	3,01	2,93	2,87	2,77	2,67	2,56	2,50	2,44	2,38	2,32	2,26	2,19	2,19	2,19
19	5,92	4,51	3,90	3,56	3,33	3,17	3,05	2,96	2,88	2,82	2,72	2,62	2,51	2,45	2,39	2,33	2,27	2,20	2,13	2,13	2,13
20	5,87	4,46	3,86	3,51	3,29	3,13	3,01	2,91	2,84	2,77	2,68	2,57	2,46	2,41	2,35	2,29	2,22	2,16	2,09	2,09	2,09
21	5,83	4,42	3,82	3,48	3,25	3,09	2,97	2,87	2,80	2,73	2,64	2,53	2,42	2,37	2,31	2,25	2,18	2,11	2,04	2,04	2,04
22	5,79	4,38	3,78	3,44	3,22	3,05	2,93	2,84	2,76	2,70	2,60	2,50	2,39	2,33	2,27	2,21	2,14	2,08	2,00	2,00	2,00
23	5,75	4,35	3,75	3,41	3,18	3,02	2,90	2,81	2,73	2,67	2,57	2,47	2,36	2,30	2,24	2,18	2,11	2,04	1,97	1,97	1,97
24	5,72	4,32	3,72	3,38	3,15	2,99	2,87	2,78	2,70	2,64	2,54	2,44	2,33	2,27	2,21	2,15	2,08	2,01	1,94	1,94	1,94
25	5,69	4,29	3,69	3,35	3,13	2,97	2,85	2,75	2,68	2,61	2,51	2,41	2,30	2,24	2,18	2,12	2,05	1,98	1,91	1,91	1,91
26	5,66	4,27	3,67	3,33	3,10	2,94	2,82	2,73	2,65	2,59	2,49	2,39	2,28	2,22	2,16	2,09	2,03	1,95	1,88	1,88	1,88
27	5,63	4,24	3,65	3,31	3,08	2,92	2,80	2,71	2,63	2,57	2,47	2,36	2,25	2,19	2,13	2,07	2,00	1,93	1,85	1,85	1,85
28	5,61	4,22	3,63	3,29	3,06	2,90	2,78	2,69	2,61	2,55	2,45	2,34	2,23	2,17	2,11	2,05	1,98	1,91	1,83	1,83	1,83
29	5,59	4,20	3,61	3,27	3,04	2,88	2,76	2,67	2,59	2,53	2,43	2,32	2,21	2,15	2,09	2,03	1,96	1,89	1,81	1,81	1,81
30	5,57	4,18	3,59	3,25	3,03	2,87	2,75	2,65	2,57	2,51	2,41	2,30	2,20	2,14	2,07	2,01	1,94	1,87	1,79	1,79	1,79
40	5,42	4,05	3,46	3,13	2,90	2,74	2,62	2,53	2,45	2,39	2,29	2,18	2,07	2,01	1,94	1,88	1,80	1,72	1,64	1,64	1,64
60	5,29	3,93	3,34	3,01	2,79	2,63	2,51	2,41	2,33	2,27	2,17	2,06	1,94	1,88	1,82	1,74	1,67	1,58	1,48	1,48	1,48
120	5,15	3,80	3,23	2,89	2,67	2,52	2,39	2,30	2,22	2,16	2,05	1,94	1,82	1,76	1,69	1,61	1,53	1,43	1,31	1,31	1,31
∞	5,02	3,69	3,12	2,79	2,57	2,41	2,29	2,19	2,11	2,05	1,94	1,83	1,71	1,64	1,57	1,48	1,39	1,27	1,00	1,00	1,00

Fonte: Adaptado de (153) BUSSAB, W. de O.; MORETTIN, P. A. **Estatística Básica**. 6ª ed. revisada e atualizada. São Paulo: Saraiva, 2010. p. 330-357, 514-515.

Figura AN.A4 – Tabela da distribuição F de Fisher-Snedecor para os testes F de homocedasticidade unilaterais, nos quais se testa os dados de dois modelos sigmoidais. Os valores de $F_C(\alpha, v_1, v_2)$ para o teste estão no corpo da tabela onde as colunas dos graus de liberdade v_1 (numerador) e v_2 (denominador) se cruzam, para um $\alpha = 0,05$. Numerador e denominador se referem à Equação AP.B3. $f_c = F_C(\alpha, v_1, v_2)$.

Corpo da tabela dá os valores f_c tais que $P(F > f_c) = 0,05$.

		Graus de liberdade do denominador de F: v_2																						Graus de liberdade do numerador de F: v_1		∞
Graus de liberdade do denominador de F: v_2		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20	24	30	40	60	120	252,2	253,3	254,3	
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,4	245,9	246,5	247,3	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3				
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,42	19,43	19,43	19,44	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50				
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,72	8,70	8,69	8,67	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53				
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,85	5,84	5,82	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63				
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64	4,62	4,60	4,58	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36				
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96	3,94	3,92	3,90	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67				
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,53	3,51	3,49	3,47	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23				
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,24	3,22	3,20	3,17	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93				
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03	3,01	2,99	2,96	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71				
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,87	2,85	2,83	2,80	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54				
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,74	2,72	2,70	2,67	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40				
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64	2,62	2,60	2,57	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30				
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,55	2,53	2,52	2,48	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21				
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48	2,46	2,44	2,41	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13				
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42	2,40	2,39	2,35	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07				
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,35	2,33	2,30	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01				
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,34	2,31	2,29	2,26	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96				
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29	2,27	2,25	2,22	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92				
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,26	2,23	2,22	2,18	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88				
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,22	2,20	2,18	2,15	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84				
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,20	2,18	2,16	2,12	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81				
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,15	2,13	2,10	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78				
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,15	2,13	2,11	2,08	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76				
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13	2,11	2,09	2,05	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73				
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11	2,09	2,07	2,04	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71				
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09	2,07	2,05	2,02	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69				
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,08	2,06	2,04	2,00	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67				
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,04	2,02	1,99	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65				
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,16	2,10	2,05	2,03	2,01	1,97	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64				
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62				
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95	1,92	1,90	1,87	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51				
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,84	1,81	1,78	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39				
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,77	1,75	1,72	1,69	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25				
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,69	1,67	1,63	1,60	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20	24	30	40	60	120	∞			

Fonte: Adaptado de (153) BUSSAB, W. de O.; MORETTIN, P. A. **Estatística Básica**. 6ª ed. revisada e atualizada. São Paulo: Saraiva, 2010. p. 330-357, 514-515.

Figura AN.A5 – Tabela da distribuição t para o teste t de Student e definição do intervalo de confiança das curvas de ajuste sigmoidais. Os valores de t_c críticos são os vários números no corpo desta tabela, dependendo do grau de liberdade “v” dado na coluna da esquerda, em números inteiros, e do nível de significância “ α ”. A primeira linha de α é para testes unilaterais/unicaudais, e a segunda para testes bilaterais/bicaudais.

α v	0.25 0.50	0.10 0.20	0.05 0.10	0.025 0.05	0.01 0.02	0.005 0.010	0.001 0.002
1	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	318.31
2	0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.327
3	0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.214
4	0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173
5	0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893
6	0.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208
7	0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785
8	0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501
9	0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297
10	0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144
11	0.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025
12	0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930
13	0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852
14	0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787
15	0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733
16	0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686
17	0.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646
18	0.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.610
19	0.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579
20	0.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552
21	0.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527
22	0.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505
23	0.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485
24	0.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467
25	0.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450
26	0.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435
27	0.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421
28	0.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408
29	0.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396
30	0.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385
40	0.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307
60	0.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.232
120	0.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	3.160
∞	0.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090

Fonte: (152) GUJARATI, D. N. **Basic Econometrics**. 4ª ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2004. p. 256, 442, 518, 910-912, 959-975

Figura AN.A6 – Tabela de número crítico mínimo de *runs* para teste de hipóteses de autocorrelação quando se há uma pequena amostragem de dados de resíduos (N_- e/ou N_+ menores ou iguais a 20). O $N_{\min}$ para um nível de significância de $\alpha = 0,05$ encontra-se no corpo da tabela, ao se cruzar os valores da primeira linha e primeira coluna de N_- e de N_+ .

$N_- \backslash N_+$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2											2	2	2	2	2	2	2	2	2
3					2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3
4				2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4
5			2	2	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5
6		2	2	3	3	3	3	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5	6	6
7		2	2	3	3	3	4	4	5	5	5	5	5	6	6	6	6	6	6
8		2	3	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	6	6	7	7	7	7
9		2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7	8	8	8
10		2	3	3	4	5	5	5	6	6	7	7	7	7	8	8	8	8	9
11		2	3	4	4	5	5	6	6	7	7	7	8	8	8	9	9	9	9
12	2	2	3	4	4	5	6	6	7	7	7	8	8	8	9	9	9	10	10
13	2	2	3	4	5	5	6	6	7	7	8	8	9	9	9	10	10	10	10
14	2	2	3	4	5	5	6	7	7	8	8	9	9	9	10	10	10	11	11
15	2	2	3	4	5	6	6	7	7	8	8	9	9	10	10	11	11	11	12
16	2	3	4	4	5	6	6	7	8	8	9	9	10	10	11	11	11	12	12
17	2	3	4	4	5	6	7	7	8	9	9	10	10	11	11	11	12	12	13
18	2	3	4	5	5	6	7	8	8	9	9	10	10	11	11	12	12	13	13
19	2	3	4	5	6	6	7	8	8	9	10	10	11	11	12	12	13	13	13
20	2	3	4	5	6	6	7	8	9	9	10	10	11	12	12	13	13	13	14

Fonte: (158) ISRAEL, D. **Data Analysis in Business Research: A Step-by-Step Nonparametric Approach**. Londres: Sage, 2008. p. 14-17, 45-51, 225.

Figura AN.A7 – Tabela de número crítico máximo de *runs* para teste de hipóteses de autocorrelação quando se há uma pequena amostragem de dados. O $N_{\min}$ para um nível de significância de $\alpha = 0,05$ encontra-se no corpo da tabela, ao se cruzar os valores de N_- e de N_+ .

$N_- \backslash N_+$	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2																			
3																			
4				9	9														
5			9	10	10	11	11												
6			9	10	11	12	12	13	13	13	13								
7				11	12	13	13	14	14	14	14	15	15	15					
8				11	12	13	14	14	15	15	16	16	16	16	17	17	17	17	17
9					13	14	14	15	16	16	16	17	17	18	18	18	18	18	18
10					13	14	15	16	16	17	17	18	18	18	19	19	19	20	20
11					13	14	15	16	17	17	18	19	19	19	20	20	20	21	21
12					13	14	16	16	17	18	19	19	20	20	21	21	21	22	22
13						15	16	17	18	19	19	20	20	21	21	22	22	23	23
14						15	16	17	18	19	20	20	21	22	22	23	23	23	24
15						15	16	18	18	19	20	21	22	22	23	23	24	24	25

Fonte: (158) ISRAEL, D. **Data Analysis in Business Research: A Step-by-Step Nonparametric Approach**. Londres: Sage, 2008. p. 14-17, 45-51, 225.

REFERÊNCIAS

- (1) RIVLIN, V. G.; RAYNOR, G. V. Phase equilibria in iron-ternary alloys. In: Critical evaluation of constitution of chromium-iron-nickel system. **International Metallurgical Reviews**. v. 25, p. 21-38, 1980.
- (2) TERADA, M; HUPALO, M. F., COSTA, I; PADILHA, A. F. Effect of alpha prime due to 475°C aging on fracture behavior and corrosion resistance of DIN 1.4575 and MA 956 high performance ferritic stainless steels. **Materials Science and Technology**. v. 43, p. 425-433, 2008.
- (3) SOUZA, J. A. et al. Effects of low-temperature aging on AISI 444 steel. **Materials Engineering and Performance**. v. 14, n. 3, p. 367-372, 2005.
- (4) LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**. v. 65, n. 4-6, p. 39-104, 2009.
- (5) NICHOL, T. J.; DATTA, A.; AGGEN, G. Embrittlement of ferritic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**. v. 11A, p. 573-585, 1980.
- (6) CHANDRA, K. et al. Low temperature embrittlement of duplex stainless steel: Correlation between mechanical and eletrochemical behavior. **Materials Science and Engineering A**. v. 527, p. 3904-3912, 2010.
- (7) MILLER, M. K.; BURKE, M. G. In: **Proceedings of 5th International Symposium on the Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors**. 5^a ed. Monterey. La Grange Park: American Nuclear Society, 1992. p. 689–695.
- (8) MURAYAMA, M.; KATAYAMA, Y.; HONO, K. Microsctructural evolution in a 17-4 ph stainless steel after aging at 400°C. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 30, n.2, p. 345-353, 1999.
- (9) TIAN, J. et al. Three dimensional atom probe and first-principles studies on spinodal decomposition of Cr in a Co-alloyed maraging stainless steel. **Scripta Materialia**. v. 121, p. 37-41, 2016.
- (10) CORTIE, M. B.; POLLAK, H. Embrittlement and aging at 475°C in an experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium. **Materials Science and Engineering A**. v. 199, n. 2, p. 153-163, 1995.
- (11) GROBNER, P. J. The 885 °F (475°C) embrittlement of ferritic stainless steels. **Metallurgical Transactions**. v. 4, n.1, p. 251-260, 1973.

- (12) TOTTEN, G. E. **Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies**. 2^a ed. Nova Iorque: CRC Press, 2007. p. 2-3, 33-44, 166-168, 703, 707-723, 780.
- (13) SHELL, M. S. **Thermodynamics and Statistical Mechanics: An Integrated Approach**. Cambridge: Cambridge University Editora, 2015. p. 10-4, 11-10 – 11-12, 20-2.
- (14) PARA, S. Spinodal Transformation Structures. In: **ASM Metals Handbook – Metallography and Microstructures**. ASM International, 2004. p. 349-358. v. 9.
- (15) JOHNSON, W. A.; MEHL, R. F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**. v. 135, p. 416-441, 1939.
- (16) AVRAMI, M. Kinetics of phase change I: General theory. **Journal of Chemical Physics**. v. 7, p. 1103-1112, 1939.
- (17) AVRAMI, M. Kinetics of phase change II: Transformation-time relations for random distribution of nuclei. **Journal of Chemical Physics**. v. 8, p. 212-224, 1940.
- (18) AVRAMI, M. Kinetics of phase change III: Granulation, phase change and microstructure. **Journal of Chemical Physics**. v. 9, p. 177-184, 1941.
- (19) KOLMOGOROV, A. N. Sobre a teoria estatística da cristalização de metais. **Izv. Akademii Nauk SSSR**. v. 1, p. 355, 1937 (tradução para o português do Prof. Dr. Jorge do Amaral Cintra).
- (20) MONNARTZ, P. Beitrag zum Studium der Eisenchromlegierungen unter besonderer Berücksichtigung der Säurebeständigkeit. **Metallurgie**. v. 8, p. 161-176, 193-203, 1911.
- (21) KRUGER, J. Passivity. **ASM Metals Handbook – Corrosion Fundamentals, Testing, and Protection**. ASM International, 2003. p. 163-179. v. 13A.
- (22) WASHKO, S. D.; AGGEN, G. Wrought Stainless Steels. In: **ASM Metals Handbook – Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys**. ASM International, 1990. p. 2004-2007, 2010, 2042, 2058, 2108, 2151, 2162, 2169, 2172, 2180, 2187-2188. v. 1.
- (23) SODEL. **Ferritic Stainless Steels**. Disponível em: <
<http://www.sodel.com/medias/iw/ferritic-stainless-steels-sodel.pdf>>. Acesso em: 26 fev. 2016.
- (24) FARRAR, J. C. M. **The Alloy Tree: A Guide to Low-Alloy Steels, Stainless Steels and Nickel-Base Alloys**. Cambridge: CRC, 2004. p. 40-41, 60-61.

- (25) de ANDRADE, T. F. **Precipitação de Fase de Laves no Aço Inoxidável Superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- (26) VOORT, G. F. V.; LUCAS, G. M.; MANILOVA, E. P. Metallography and Microstructures of Stainless Steels and Maraging Steels. In: **ASM Metals Handbook – Metallography and Microstructures**. ASM International, 2004. p. 1616, 1627-1631. v. 9.
- (27) GUIMARÃES, A. A.; MEI, P. R. Precipitation of carbides and sigma phase in AISI type 446 stainless steel under working conditions. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 155-156, p. 1681-1689, 2014.
- (28) OUTUKUMPU STAINLESS AB. **Handbook of Stainless Steel**. Finlândia: Sandvickens Tryckeri AB, 2013. p. 8-10.
- (29) VAN ZWIETEN, A. C. T. M. Some considerations on the toughness properties of ferritic stainless steels – A brief review. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**. v. 56, p. 1-31, 1993.
- (30) BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels: Microstructure and Properties**. 3ª ed. Grã-Bretanha: Elsevier Editora, 2006. p. 9, 75, 274-277.
- (31) SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS. **Chemical Compositions of SAE Wrought Stainless Steels**. SAE J405 JUN98. Warrendale, Pensilvânia, 1998.
- (32) OKAMOTO, H. Cr-Fe (Chromium – Iron). In: **ASM Metals Handbook – Alloy Phase Diagrams**. ASM International, 1992. p. 682. v. 3.
- (33) SAHU, J. K. et al. Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**. v. 508, n. 1-2, p. 1-14, 2009.
- (34) CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007. p. 43, 47-49, 63-64, 69-71, 83-86, 107-108, 114-118, 129-148, 154-162, 167-174, 226-234, 264-265, 292-296.
- (35) AKITA, M.; KAKIUCHI, T.; UEMATSU, Y. Microstructural changes of high-chromium ferritic stainless steel subjected to cyclic loading in 475°C Embrittlement Region. **Procedia Engineering**. v. 10, p. 100-105, 2011.
- (36) GGD METALS. **Inox Ferrítico: Generalidades**. Disponível em: < http://www.ggdmetals.com.br/cat/INOX_FER.pdf >. Acesso em: 12 novembro 2014.

- (37) FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. 3^a ed. Singapura: McGraw-Hill, 1987, p. 227.
- (38) BLAIR, M. Elevated-Temperature Properties of Stainless Steels. In: **ASM Metals Handbook – Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys**. ASM International, 1990. p. 2273. v. 1.
- (39) McGUIRE, M. **Stainless Steels for Design Engineers**. Ohio: ASM International, 2008. p. 3-5, 91-107.
- (40) GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications**. Cambridge: Abington, 2003. p. 1-13, 58.
- (41) LILJAS, M.; SJÖHOLM, F. Applications. In: ARMAS, I. A.-; MOREUIL, S. D.-. **Duplex Stainless Steels**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. cap. 12, p. 130-131, 403-423.
- (42) PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus Editora, 2000. p. 111-115, 121-122.
- (43) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Specification for Forged or Rolled Alloy and Stainless Steel Pipe Flanges, Forged Fittings, and Valves and Parts for High-Temperature Service**. ASTM A182/A182M-17. West Conshohocken, Pensilvânia, 2017.
- (44) BLAIR, M. Cast Stainless Steels. In: **ASM Metals Handbook – Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys**. ASM International, 1990. p. 2200. v. 1.
- (45) ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**. v. 60, p; 1214-1219, 2009.
- (46) YAO, Y. H.; WEI, J. F.; WANG, Z. P. Effect of long-term thermal aging on the mechanical properties of casting duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**. v. 551, p. 116-121, 2012.
- (47) SANDVIK. **Sandvik SAF 2507**. Disponível em: < <https://www.materials.sandvik/en/materials-center/material-datasheets/billets/sandvik-saf-2507/> >. Acesso em: 11 jan. 2018.
- (48) SANDMEYER STEEL. **Specification Sheet: 2507 (UNS S32750): A 25Cr Duplex Stainless Steel**. Disponível em: < <https://www.sandmeyersteel.com/images/2507-spec-sheet.pdf> >. Acesso em: 11 jan. 2018.

- (49) PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus Editora, 1994. p. 95-97.
- (50) ARDILA, M. A. N. **Influência do Nióbio na Textura e Resistência à Corrosão de Aços Inoxidáveis Ferríticos em Ambientes Aerados e Desaerados**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica com ênfase em Materiais e Processos de Fabricação), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- (51) PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. Phase Transformation and Microstructure. In: **Duplex Stainless Steels**. John Wiley & Sons, 2009. p. 124-131.
- (52) COHEN, A. Heat Treatment of Copper Alloys. In: **ASM Metals Handbook – Heat Treating**. ASM International, 1991. p. 2002-2004. v. 4.
- (53) NOVIKOV, V. **Concise Dictionary of Materials Science: Structure and Characterization of Polycrystalline Materials**. 1ª ed. Nova Iorque: CRC Press, 2003. p. 30, 31, 63, 121, 122, 167, 187.
- (54) HYDE, J. M. et al. Three-dimensional characterization and modelling of spinodally decomposed iron-chromium alloys. **Surface Science**. v. 266, p. 370-377, 1992.
- (55) RISBUD, S. H. Spinodal Decomposition. In: **Materials Processing Handbook**. CRC Press, 2007. p. 4-1 – 4-8.
- (56) DOHERTY, R. D. Diffusive Phase Transformations in the Solid State. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P. (editores). **Physical Metallurgy**. 4ª ed. (rev. e amp.). Amsterdã: North Holland, 1996. cap. 15. p. 1480-1490. v. 2.
- (57) GIBBS, J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances. **Transactions of the Connecticut Academy**. v. 3, p. 108-248 (1875-1876), 343-524 (1877-1878).
- (58) CAHN, J. W. On spinodal decomposition. **Acta Metallurgica**. v. 9, p. 795-801, 1961.
- (59) CAHN, J. W.; HILLIARD, J. E. Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid. **The Journal of Chemical Physics**. v. 31, n. 3, p. 688-699, 1959.
- (60) CAHN, J. W. The 1967 Institute of Metals lecture: Spinodal decomposition. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**. v. 242, p. 166-180, 1968.
- (61) CAHN, J. W.; HILLIARD, J. E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. **The Journal of Chemical Physics**. v. 28, n. 2, p. 258-267, 1958.

- (62) CAHN, J. W. Coherent fluctuations and nucleation in isotropic solids. **Acta Metallurgica**. v. 10, p. 907-913, 1962.
- (63) GOTTSTEIN, G. **Physical Foundations of Materials Science**. Berlin: Springer, 2004. p. 396-401.
- (64) DEBENEDETTI, P. G. **Metastable Liquids: Concepts and Principles**. Nova Jersey: Princeton University Press, 1996. p. 147-216.
- (65) HILLERT, M. A solid-solution model for inhomogeneous systems. **Acta Metallurgica**. v. 9, p. 525-535, 1961.
- (66) WAGNER, R.; KAMPMANN, R. Homogeneous second phase precipitation. In: CAHN, R. W.; HAASEN, W.; KREMER, E. J. (editores). **Materials Science and Technology: Phase Transformations in Materials**. Weinheim: VCH, 1991. cap. 4, p. 213-303. v. 5.
- (67) CAHN, J. W. Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems. **The Journal of Chemical Physics**. v. 42, n. 1, p. 93-99, 1965.
- (68) TANG, M.; JARMA, A. Surface modes of coherent spinodal decomposition. **Physical Review Letters**. v. 208, n. 26, 2012.
- (69) BINDER, K. Kinetics of phase separation. In: ARNOLD, L.; LEFEVER, R. (editores). **Stochastic Nonlinear Systems in Physics, Chemistry, and Biology: Proceedings of the Workshop Bielefeld, Fed. Rep. of Germany, October 5-11, 1980**. Berlin: Springer, 1981. p. 62-71.
- (70) BINDER, K. Spinodal decomposition. In: CAHN, R. W.; HAASEN, W.; KREMER, E. J. (editores). **Materials Science and Technology: Phase Transformations in Materials**. Weinheim: VCH, 1991. cap. 7, p. 405-471. v. 5.
- (71) BINDER, K. Nucleation barriers, spinodals and the Ginzburg criterion. **Physical Review A**. v. 29, n. 1, p. 341-349, 1984.
- (72) BINDER, K. Collective diffusion, nucleation, and spinodal decomposition in polymer mixtures. **The Journal of Chemical Physics**. v. 79, n. 12, p. 6387-6409, 1983.
- (73) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials**. ASTM E23-16b. West Conshohocken, Pensilvânia, 2016.
- (74) CAHN, J. W.; CHARLES, R. J. Initial stages of phase separation in glasses. **Physical and Chemistry of Glasses**. v. 6, p. 181-191, 1965.

- (75) WILLIAMS, R. O.; PAXTON, H. W. The nature of ageing of binary iron-chromium alloys around 500°C. **Journal of the Iron and Steel Institute**. v. 185, p. 358-374, 1957.
- (76) WILLIAMS, R. O. Further studies of the iron-chromium system. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**. v. 212, p. 497-502, 1958.
- (77) CHANDRA, D.; SCHWARTZ. Mössbauer effect study of the 475°C decomposition of Fe-Cr. **Metallurgical Transactions**. v. 2, p. 511-519, 1971.
- (78) MILLER, M. K. et al. Phase separation in the Fe-Cr-Ni system. **Applied Surface Science**. v. 94-95, p. 391-397, 1996.
- (79) VOORT, G. F. V. Embrittlement of Steels. In: **ASM Metals Handbook – Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys**. ASM International, 1990. p. 1654-1660. v. 1.
- (80) HEREÑÚ, S. et al. Influence of dislocation glide on the spinodal decomposition of fatigued duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**. v. 528, p. 7636-7640, 2011.
- (81) JACOBSSON, P.; BERGSTRÖM, Y.; ARONSSON, B. Kinetics and hardening mechanism of the 475°C embrittlement in 18Cr-2Mo ferritic steels. **Metallurgical Transactions A**. v. 6A, p. 1577-1580, 1975.
- (82) BLACKBURN, M. J.; NUTTING, J. Metallography of an iron-21% chromium alloy subject to 475°C embrittlement. **Journal of the Iron and Steel Institute**. v. 202, p. 610-613, 1964.
- (83) ANGLADA, M.; RODRÍGUEZ, J.; ISALGUÉ, A. Influence of the plastic strain amplitude on the stability of the spinodal microstructure in the cyclic deformation of a Fe-28Cr-2Mo-4Ni-Nb alloy. **Scripta Metallurgica**. v. 23, n. 9, p. 1633-1638, 1989.
- (84) ISALGUÉ, A. et al. Study of the spinodal decomposition of an Fe-28Cr-2Mo-4Ni-Nb alloy by small-angle neutron scattering. **Journal of Materials Science**. v. 25, n. 12, p. 4977-4980, 1990.
- (85) REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Three types of embrittlement in ferritic-austenitic duplex stainless steels. **Metallurgia International (Brazil)**. v. 3, n. 8, p. 46-50, 1990.
- (86) VITEK, J. M. et al. Low temperature aging behavior of type 308 stainless steel weld metal. **Acta Metallurgica et Materialia**. v. 39, n. 4, p. 503-516, 1991.

- (87) COURTNALL, M.; PICKERING, F. B. The effect of alloying on the 485°C embrittlement. **Metal Science**. v. 10, p. 273-276, 1976.
- (88) BROWN, J. E.; SMITH, G. D. W. Atom probe studies of spinodal processes in duplex stainless steels and single- and dual-phase Fe-Cr-Ni alloys. **Surface Science**. v. 246, p. 285-291, 1991.
- (89) SOLOMON, H. D.; LEVINSON, L. M. Mössbauer effect study of 475°C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels. **Acta Metallurgica**. v. 26, p. 429-442, 1978.
- (90) FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. 1^a ed. Nova Iorque: Springer, 1988. p. 140.
- (91) PLUMTREE, A.; GULLBERG R. Embrittlement of a continuously cooled Fe-25Cr alloy. **Metallurgical Transactions**. v. 7A, p. 1451-1458, 1976.
- (92) TRAUTWEIN, A.; GYSEL, W. Influence of long time aging of CF 8 and CF 8 M cast steel at temperatures between 300 and 500 °C on the impact toughness and the structure properties. **Spectrum, Technische Mitteilungen aus dem GF Konzern**. v. 5, p. 38-48, 49-53, 1981.
- (93) HAN, W. et al. Effect of Cr/Al contents on the 475°C age-hardening in oxide dispersion strengthened ferritic steels. **Nuclear Materials and Energy**. 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.nme.2016.05.015> >.
- (94) GROBNER, P. J.; STEIGERWALD, R. F. Effect of cold work on the 885 °F (475 °C) embrittlement of 18Cr-2Mo ferritic stainless steels. **Journal of Metals**. v. 28, p. 17-23, 1977.
- (95) HÄTTESTRAND, M. et al. Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450-500°C. **Materials Science and Engineering A**. v. 499, n. 1, p. 489-492, 2009.
- (96) WESTRAADT, J. E. et al. A high-resolution analytical scanning transmission electron microscopy study of the early stages of spinodal decomposition in binary Fe-Cr. **Materials Characterization**. v. 109, p. 216-221, 2015.
- (97) KRUPP, U. et al. The potential of spinodal ferrite decomposition for increasing the very high cycle fatigue strength of duplex stainless steel. **International Journal of Fatigue**. v. 93, p. 363-371, 2016.
- (98) MAINVILLE, J. et al. X-ray scattering study of early stage spinodal decomposition in $\text{Al}_{0.62}\text{Zn}_{0.38}$. **Physical Review Letters**. v. 78, p. 2787, 1997.

- (99) HOYT, J. J. et al. A synchrotron radiation study of phase separation in Al-Zn alloys – I. Kinetics. **Acta Metallurgica**. v. 37, n. 6, p. 1597-1609, 1989.
- (100) GAULIN, B. D.; SPOONER, S.; MORIL, Y. Kinetics of phase separation in $\text{Mn}_{0.67}\text{Cu}_{0.33}$. **Physical Review Letters**. v. 59, p. 668, 1987.
- (101) DANOIX, F.; AUGER, P. Atom probe studies of the Fe-Cr system and stainless steels aged at intermediate temperature: A review. **Materials Characterization**. v. 44, p. 177-201, 2000.
- (102) VOORT, G. F. V. Color Metallography. In: **ASM Metals Handbook – Metallography and Microstructures**. ASM International, 2004. p. 1249-1250. v. 9.
- (103) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials**. ASTM E92-17. West Conshohocken, Pensilvânia, 2017.
- (104) BROWN, A. M. A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet. **Computer Methods and Programs in Biomedicine**. v. 65, p. 191-200, 2001.
- (105) RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformações de Fase**. São Paulo: Artliber, 2007. p. 107-129.
- (106) FLORENTINO, H. de O.; BISCARO, A. de F. V.; PASSOS, J. R. de S. Funções sigmoidais aplicadas na determinação da atividade metanogênica específica – AME. **Revista Brasileira de Biometria**. v. 28, n. 1, p. 141-150, 2010.
- (107) SEBER, G. A. F.; WILD, C. J. **Nonlinear Regression**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2003. p. 328-342.
- (108) RESÉNDIZ-MUÑOZ, J. et al. Mathematical model of Boltzmann's sigmoidal equation applicable to the set-up of the RF-magnetron co-sputtering in thin films deposition of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. **Bulletin of Materials Science**. v. 40, n. 5, p. 1043-1047, 2017.
- (109) MOTULSKY, H. J.; RANSNAS, L. A. Fitting curves to data using nonlinear regression: a practical and nonmathematical review. **The FASEB Journal**. v. 1, n. 5, p. 365-374, 1987.
- (110) GREENE, W. H. **Econometric Analysis**. 5ª ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 2003. p. 31-38, 170.

- (111) RHINEHART, R. R. **Nonlinear Regression Modeling for Engineering Applications: Modeling, Model Validation, and Enabling Design of Experiments**. Nova Jersey: John Wiley & Sons. p. 72-89.
- (112) WALD, A.; WOLFOWITZ, J. On a test whether two samples are from the same population. **The Annals of Mathematics Statistics**. v. 11, n. 2, p. 147-162, 1940.
- (113) SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**. v. 52, n. 3-4, p. 591-611, 1965.
- (114) LEITHOLD, L. **O Cálculo com Geometria Analítica**. 3ª ed. São Paulo: Harbra, 1994. p. 138-284. Vol. 1.
- (115) KAZMERSKI, L. L. Advanced Materials and Device Analytical Techniques. In: BÖER, K. W. (Editor). **Advances in Solar Energy: An Annual Review of Research and Development**. Nova Iorque: Plenum Editora, 1986. cap. 1. p. 8. v. 3.
- (116) AMMRF – AUSTRALIAN MICROSCOPY & MICROANALYSIS RESEARCH FACILITY. **Quantitative EDS X-ray microanalysis using SEM**. Disponível em: < <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/quantitative/> >. Acesso em: 22 junho 2018.
- (117) BERAHA, E.; SHPIGLER, B. **Color Metallography**. Ohio: American Society for Metals, 1977.
- (118) WECK, E.; LEISTNER, E. **Metallographic Instructions for Colour Etching by Immersion—Part II: Beraha Colour Etchants and Their Different Variants**. Düsseldorf: Deutscher Verlag für Schweisstechnik, 1983.
- (119) CAMPBELL, F. C. (Editor). **Elements of Metallurgy and Engineering Alloys**. Ohio: ASM International Editora, 2008. p. 118.
- (120) FAO. **6 Basic Statistical Tools**. Disponível em: < <http://www.fao.org/docrep/W7295E/w7295e08.htm#6.4.2%20f%20test%20for%20precision> >. Acesso em: 01 abril 2018.
- (121) TAVARES, S. S. M. 475°C embrittlement in a duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Research**. v. 4, n. 4, p. 237-240, 2001.
- (122) LEAX, T. R.; BRENNER, S. S.; SPITZNAGEL, J. A. Atom probe examination of thermally aged CF8M cast stainless steel. **Metallurgical Transactions A**. v. 23, p. 2725-2736, 1992.
- (123) RICHARDS, F. J. A flexible growth function for empirical use. **Journal of Experimental Botany**. v. 10, n. 29, p. 290-300, 1959.

- (124) GARETH, J. et al. **An Introduction to Statistical Learning With Applications in R**. Nova Iorque: Springer, 2014. p. 66067, 92-99.
- (125) GOMES, F. P. **Curso de Estatística Experimental**. 13^a ed. São Paulo: Livraria Nobel, 1990. p. 34-36.
- (126) GLANTZ, S. A. **Primer of Biostatistics**. 7^a ed. Nova Iorque: McGraw-Hill Medical, 2012. p. 129-130.
- (127) JANSSEN, B. H. et al. Quantitative muscle ultrasound versus quantitative magnetic resonance imaging in facioscapulohumeral dystrophy. **Muscle & Nerve**. v. 50, p. 968-975, 2014.
- (128) ORIGIN LAB. **28.1.16 Boltzmann**. Disponível em: <
<https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Boltzmann-FitFunc>>. Acesso em: 21 abril 2018.
- (129) DURAND-CHARRE, M. **Microstructure of Steels and Cast Irons**. Berlim: Springer, 2004. p. 199-200.
- (130) SHEWMON, P. G. **Transformations in Metals**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2007. p. 90-93.
- (131) PORTER, D. A. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 2^a ed. Londres: Chapman & Hall, 1996. p. 287-290.
- (132) THELNING, K. –E. **Steel and its Heat Treatment**. 2^a ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000. p. 95.
- (133) BAIN, E. C.; PAXTON, H. W. **Alloying Elements in Steel**. Ohio: ASM International, 1966. p. 65-67.
- (134) OHKUBO, N. et al. Effect of alloying elements on the mechanical properties of the stable austenitic stainless steel. **ISIJ International**. v. 34, n. 9, p. 764-772, 1994.
- (135) MEYERS, M.; CHAWLA, K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2^a ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. p. 75, 284-291, 344, 409-421, 468-487, 564-567.
- (136) GUTIÉRREZ-VARGAS, G. et al. Characterization of thermal embrittlement in 2507 super duplex stainless steel using nonlinear acoustic effects. **NDT and E International**. v. 94, p. 101-108, 2018.
- (137) CHENG, X. et al. Thermal stability of hydrogenated amorphous silicon passivation for p-type crystalline silicon. **Physica Status Solidi A**. v. 213, n. 1, p. 91-95, 2016.

- (138) CHRISTIAN, J. W. **The Theory of Transformations in Metals and Alloys**. 2^a ed. Oxford: Pergamon, 2002. p. 16-22, 544-546. vol. 1.
- (139) HAM, F. S. Diffusion-limited growth of precipitate particles. **Journal of Applied Physics**. v. 30, n. 10, p. 1518-1525, 1959.
- (140) VERHULST, P.-F. A note on the law of population growth. **Correspondence Mathematiques et Physiques**. v. 10, p. 113-121, 1838.
- (141) YIN, X. et al. A flexible sigmoid function of determinate growth. **Annals of Botany**. v. 91, p. 361-371, 2003.
- (142) GOMPERTZ, B. On the nature of the function expressive of the law of human mortality, and on a new mode of determining the value of life contingencies. **Philosophical Transactions of the Royal Society**. v. 182, p. 513-585, 1825.
- (143) WINSOR, C. P. The Gompertz curve as a growth curve. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v. 18, p. 1-8, 1932.
- (144) von BERTALANFFY, L. A quantitative theory of organic growth (inquires on growth laws II). **Human Biology**. v. 10, p. 181-213, 1938.
- (145) OGLE, D. H. **Growth (von Bertalanffy): Ogle's Notes**. Disponível em: < <http://derekogle.com/NCNRS349/modules/Growth/BKG.html> >. Acesso em: 15 abril 2018.
- (146) GOSHU, A. T.; KOYA, P. R. Derivation of inflection points of nonlinear regression curves – implications to statistics. **American Journal of Theoretical and Applied Statistics**. v. 2, n. 6, p. 268-272, 2013.
- (147) WEIBULL, W. A statistical distribution function of wide applicability. **Journal of Applied Mechanics**. v. 18, p. 293-297, 1951.
- (148) MAHANTA, D. J.; BORAH, M. Parameter estimation of Weibull growth models in forestry. **International Journal of Mathematics Trends and Technology**. v. 8, n. 3, p. 157-163, 2014.
- (149) CHEN, Y. Fractal dimension evolution and spatial replacement dynamics of urban growth. **Chaos, Solitons & Fractals**. v. 45, p. 115-124, 2012.
- (150) PROFESSOR, C. S. Caveat on the Boltzmann distribution function use in biology. **Progress in Biophysics and Molecular Biology**. v. 127, p. 33-42, 2017.

- (151) MORGA, P. H.; MERCER, L. O.; FLODIN, N. W. General model for nutritional responses of higher organisms. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v. 72, p. 4327-4331, 1975.
- (152) GUJARATI, D. N. **Basic Econometrics**. 4ª ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2004. p. 77, 147, 256, 338, 442, 518, 887, 905-912, 959-975
- (153) BUSSAB, W. de O.; MORETTIN, P. A. **Estatística Básica**. 6ª ed. revisada e atualizada. São Paulo: Saraiva, 2010. p. 330-357, 456, 514-515.
- (154) SIEGEL, S. **Estatística Não-Paramétrica para as Ciências do Comportamento**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1979. p. 8-12, 155-165, 283-284.
- (155) DIETER JR., G. E. **Mechanical Metallurgy**. Nova Iorque: McGraw-Hill Editora, 1961. p. 465-472, 502.
- (156) NIIR BOARD OF CONSULTANTS & ENGINEERS. **The Complete Technology Book on Hot Rolling of Steel**. Deli: NPCS Editora, 2010. p. 198-199.
- (157) ENGLER, O.; HUH, M.-Y.; TOMÉ, C. N. A Study of Through-Thickness Texture Gradients in Rolled Sheets. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 31A, p. 2299-2315, 2000.
- (158) ISRAEL, D. **Data Analysis in Business Research: A Step-by-Step Nonparametric Approach**. Londres: Sage, 2008. p. 14-17, 45-51, 225.