

# Eclética Química

*Print version* ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.26 São Paulo 2001

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702001000100015>

## COMPARAÇÃO DO AJUSTE DOS MODELOS DE MORGAN-MERCER-FLODIN E DE JOHNSON-MEHL-AVRAMI NA REAÇÃO DE PRECIPITAÇÃO NA LIGA Cu-3%Al-5%Ag

Marisa Veiga CAPELA\*

Romeu MAGNANI\*

Antonio Tallarico ADORNO\*

Jorge Manuel Vieira CAPELA\*

**RESUMO:** Em geral, os modelos de crescimento empregados na descrição de processos cinéticos do estado sólido utilizam as funções de Morgan-Mercer-Flodin (MMF) e Johnson-Mehl-Avrami (JMA). Neste trabalho comparou-se o comportamento das estimativas dos parâmetros dessas funções, em duas parametrizações, quando ajustadas aos dados experimentais de variação isotérmica da microdureza da liga Cu-3%Al-5%Ag com o tempo de envelhecimento, em cinco temperaturas diferentes. Na estimativa dos parâmetros aplicou-se o método dos mínimos quadrados à função linearizada do modelo e para o refinamento da solução, os procedimentos da regressão não linear. Foram obtidas as distribuições de frequências das estimativas dos parâmetros, por simulação, e determinados seus erros relativos. Observou-se que, em uma das parametrizações das funções, a estimativa do parâmetro cinético apresentou maior estabilidade. Apesar dessas funções serem anteriormente consideradas distintas, verificou-se que a função de MMF é uma aproximação da função de JMA, sendo que esta, com a parametrização adequada, é a mais indicada para descrever o processo cinético considerado.

**PALAVRAS-CHAVE:** regressão não-linear, estimação de parâmetros, simulação, cinética de precipitação, liga à base de cobre

### Introdução

As funções de MMF e de JMA descrevem o crescimento de respostas  $y$  em relação a uma variável independente  $t$ . Estas são funções de crescimento e podem ser aplicadas ao estudo de diversos fenômenos biológicos e químicos, dentre os quais destaca-se a cinética de transformação de fase no estado sólido<sup>1,2,8,9</sup>.

A função de JMA,<sup>12</sup> baseada na função de distribuição de probabilidade de Weibull, e a função de MMF,<sup>10</sup> deduzida como uma equação geral da cinética de saturação, são definidas, pelas expressões (1) e (3), respectivamente, e suas reparametrizações com  $g = k^d$  por (2) e (4). Essas funções são não-lineares nos parâmetros. Assim, a estimação dos parâmetros e a aplicação das técnicas estatísticas não são simples como nos modelos lineares, exigindo uma avaliação de cada caso<sup>3,13,14</sup>.

$$\text{JMA} \quad y = \alpha - (\alpha - \beta)e^{-\gamma t^\delta} \quad (1)$$

$$y = \alpha - (\alpha - \beta)e^{-(kt)^\delta} \quad (2)$$

$$\text{MMF} \quad y = \alpha - \left[ (\alpha - \beta) / (1 + \gamma t^\delta) \right] \quad (3)$$

$$y = \alpha - \left[ (\alpha - \beta) / \left( 1 + (kt)^\delta \right) \right] \quad (4)$$

No estudo da cinética de transformação de fase no estado sólido, não é possível trabalhar diretamente com a velocidade de transformação, pois seria necessário determinar a composição dos reagentes e dos produtos a cada instante. Na prática, tem-se ajustado algum modelo cinético empírico à variação de alguma propriedade física  $y$  do material como função do tempo  $t$ .

Neste trabalho a propriedade física  $y$  considerada foi a variação isotérmica da microdureza da liga Cu-3%Al-5%Ag com o tempo  $t$  e buscou-se descrever esta variação isotérmica com as funções de MMF e de JMA. Nessas funções,  $a$  e  $b$  correspondem aos valores da microdureza no final do processo e no seu início, respectivamente, enquanto  $d$  corresponde ao tipo de nucleação<sup>5</sup> e  $g$  (ou  $k$ ) é a constante de velocidade. Além disso, foi proposta uma metodologia baseada nas estimativas dos parâmetros, para se definir o modelo cinético mais adequado.

## Material e Métodos

### Preparação da amostra/Medidas de dureza

A liga foi preparada em um forno de indução *Inductotherm* sob atmosfera de argônio, utilizando-se cadinho de grafite e materiais com pureza igual a 99,9%.

Após o processo de fundição, a liga foi submetida a um recozimento prolongado por 120 horas a 850<sup>0</sup>C, para homogeneização.

As temperaturas nas quais foi feito o estudo isotérmico da variação da microdureza com o tempo, foram determinadas a partir da curva de variação isocrônica da dureza da liga com a temperatura de

têmpera, cujo máximo está em torno de 400<sup>0</sup>C<sup>6</sup>. Foram selecionadas as temperaturas de 300<sup>0</sup>C, 350<sup>0</sup>C, 400<sup>0</sup>C, 450<sup>0</sup>C e 500<sup>0</sup>C para o envelhecimento da liga, próximas ao máximo da curva isocrônica.

### Ajuste das Funções

Seja o modelo de regressão, com erro aditivo, da forma  $y = f(t,q) + e_i$ , onde  $f$  é a função do modelo, MMF ou JMA, e  $q$  é o vetor dos parâmetros:  $q = (a,b,g,d)$  ou  $q = (a,b,k,d)$ .

O método dos mínimos quadrados consiste em encontrar o vetor  $q$  de estimativas dos parâmetros que minimiza a soma de quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação aos valores ajustados.

Como a função é não-linear nos parâmetros, não é possível obter explicitamente o vetor de estimativas. Neste trabalho, ele foi determinado pelo método iterativo de Gauss-Newton<sup>6</sup>.

### Simulação

Propriedades estatísticas das estimativas dos parâmetros e informações sobre o grau de não-linearidade das funções do modelo podem ser obtidas estudando-se a distribuição amostral das estimativas dos parâmetros.

Quando o modelo de regressão é linear e o termo do erro tem distribuição normal, a distribuição amostral das estimativas dos parâmetros desse modelo também tem distribuição normal. Para os modelos não-lineares algumas propriedades estatísticas relacionadas com os parâmetros são obtidas simulando-se a distribuição amostral. Quanto maior a concordância dessa distribuição com uma distribuição normal, menor será o grau de não-linearidade do modelo<sup>3,12</sup> e as propriedades válidas no caso linear são adotadas como aproximações.

Baseando-se em Ratkowsky<sup>12</sup>, propôs-se o seguinte procedimento no estudo de regressão não-linear por simulação:

- a. Considerar o modelo de regressão não-linear  $y_i = f(q,t_i) + e_i$ , com  $i = 1,2,\dots,n$ , onde  $f$  é a função do modelo e  $e_i$  é o erro experimental suposto com distribuição normal de média zero e variância  $s^2$ .
- b. Ajustar ao conjunto de dados a função do modelo, determinando  $\hat{\theta}$ . Considerar as estimativas dos parâmetros iguais a  $q$  e a estimativa da variância dos erros experimentais igual a  $s^2$ . Desse modo, somente  $e_i$  é incógnita.
- c. Para  $n$  valores fixos  $t_i$ , gerar pelo dispositivo de Box e Miller<sup>4</sup>  $n$  valores de uma distribuição normal de média zero e variância  $s^2$ , isto é, gerar  $n$  valores de erro. Substituindo-se no modelo obtém-se  $n$  respostas  $y_i$ . Simula-se assim  $n$  pares de valores experimentais  $(t_i, y_i)$ , aos quais é aplicado o procedimento de ajuste, obtendo-se as estimativas dos parâmetros.
- d. Repetir os passos **b)** e **c)** 1500 vezes para obter 1500 conjuntos de 5 estimativas dos parâmetros. A partir destes conjuntos é construída a distribuição de frequências para cada

parâmetro, a qual pode sugerir a distribuição amostral verdadeira.

## Resultados e discussão

Considerando-se as medidas da variação da dureza da liga Cu-3%Al-5%Ag com o tempo, apresentadas na [Tabela 1](#), em cinco temperaturas, foram estimados os parâmetros das funções de JMA e MMF (1), (2), (3) e (4).

Tabela 1 - Medidas de variação da dureza D (HV) da liga Cu-3%Al-5%Ag em relação ao tempo t (minutos) em cinco temperaturas.

t	D	t	D			
			350 <sup>o</sup> C	400 <sup>o</sup> C	450 <sup>o</sup> C	500 <sup>o</sup> C
	300 <sup>o</sup> C					
1	76,5	1	75,4	83,3	75,3	75,4
3	76,8	3	75	83,9	75,5	75,7
16	76,4	5	76,5	83,2	76,5	77,4
50	77	8	76,8	83,8	76,9	84
100	77,1	12	75,1	84,3	77,8	87,7
115	77,5	16	76,4	85,5	78,1	89,9
145	77,6	20	75,5	84,8	78,5	92,5
160	77,9	25	75,4	85,4	79,7	96,7
280	77	30	76,2	85,8	80,1	100,1
335	80	35	74	86	80,1	100,3
340	80,7	40	76,1	87,4	84,6	105,3
370	81,6	50	75,8	88,9	87,2	108,9
415	81,9	60	76,7	89,2	90	110,2
500	85	80	75,5	92,1	90,3	110
520	88	100	75,9	97	91,3	110,3
535	90,4	120	76,5	110,3	96,7	109,8
550	93,8	150	77	117,3	100,6	110,1
600	95,1	180	78	124,3	105	109,8
650	96,6	210	77,3	123,2	109,4	110,3
700	97,6	250	77,5	122,8	110,4	109,7
800	98,9	300	78,6	122,3	109,1	110,9
1000	99,1	350	79,8	122,6	110,4	110,5
1200	99,4	400	81,2	121,9	109,8	110,8
1400	99,2	500	94,3	122,4	110,2	109,4
1700	98,5	600	105	122,1	111,1	110,2
		800	109,5	123,1	110,6	111,2
		1000	111,5	121,4	110,2	110,9
		1200	110	122,4	111	110,6
		1500	111,2	121,6	109,2	109,8
		2000	113,3	122,3	110,8	111,3

A maior dificuldade no ajuste dos modelos não-lineares é a escolha de valores para se iniciar o processo iterativo. Em relação ao modelo de MMF e de JMA foi possível empregar um procedimento para o cálculo desses valores iniciais, linearizando-se a função.

Nas [Tabelas 2](#) e [3](#) encontram-se, respectivamente, as estimativas dos parâmetros das funções de JMA, de MMF determinadas pelo método de Gauss-Newton e as estimativas correspondentes da variância dos erros experimentais.

Tabela 2 - Estimativas dos parâmetros da função de JMA e estimativa da variância ( $s^2$ ).

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	$\hat{\alpha}$	$\hat{\beta}$	$\hat{\gamma}$	$\hat{k}$	$\hat{\delta}$	$s^2$
300	99,014	77,17	1,109E-13	0,0018	4,72	1,12
350	111,01	76,08	6,239E-15	0,0019	5,22	1,08
400	122,50	84,90	3,725E-8	0,0083	3,57	1,65
450	110,64	75,91	1,433E-3	0,0084	1,37	1,99
500	110,45	74,37	1,677E-2	0,040	1,27	1,04

Tabela 3 - Estimativas dos parâmetros da função de MMF e estimativa da variância ( $s^2$ ).

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	$\hat{\alpha}$	$\hat{\beta}$	$\hat{\gamma}$	$\hat{k}$	$\hat{\delta}$	$s^2$
300	99,50	77,39	1,439E-18	0,00198	6,60	1,47
350	111,48	76,17	7,564E-20	0,00202	7,096	1,07
400	122,63	85,40	4,828E-13	0,00921	6,05	2,47
450	111,57	76,59	1,586E-4	0,0110	1,94	3,13
500	110,83	75,72	3,241E-2	0,0529	1,95	1,76

Na [Tabela 4](#) são apresentados os erros relativos das estimativas dos parâmetros, definidos pela razão entre o erro padrão da estimativa e a estimativa. Verifica-se que esses erros relativos são muito altos para as estimativas de  $g$  na forma (1) e são extremamente reduzidos quando se utiliza a forma (2) com o parâmetro  $k$ . Esses erros mostram uma instabilidade muito grande do parâmetro  $g$  em relação a  $k$ .

Tabela 4 - Estimativas dos erros relativos em porcentagem do modelo de MMF e de JMA

Temperatura	Parâmetro	MMF	JMA
300°C	$\alpha$	0,81	0,60
	$\beta$	0,67	0,57
	$\gamma$	843,85	404,31
	$k$	2,02	1,64
	$\delta$	9,56	10,23
350°C	$\alpha$	0,70	0,41
	$\beta$	0,44	0,34
	$\gamma$	1170,89	347,32
	$k$	1,49	1,08
	$\delta$	8,76	6,73
400°C	$\alpha$	0,39	0,31
	$\beta$	0,56	0,54
	$\gamma$	686,38	197,12
	$k$	2,06	1,82
	$\delta$	11,72	8,95
450°C	$\alpha$	0,65	0,42
	$\beta$	0,93	0,93
	$\gamma$	93,75	54,55
	$k$	5,81	4,31
	$\delta$	10,41	8,32
500°C	$\alpha$	0,32	0,23
	$\beta$	1,28	1,27
	$\gamma$	54,63	32,11
	$k$	4,61	3,65
	$\delta$	8,62	7,32

Esses resultados se repetem para as formas (3) e (4) da função de MMF, conforme pode ser observado nas [Tabelas 3](#) e [4](#). Novamente, o parâmetro  $g$  é mais instável que  $k$ .

Quanto ao estudo das distribuições amostrais das estimativas dos parâmetros dos modelos por simulação, foram obtidas as distribuições de frequências padronizadas das estimativas dos parâmetros das funções de MMF e de JMA, cujos gráficos estão representados nas [Figuras 1](#) e [2](#),

respectivamente, para a temperatura de 500<sup>0</sup>C. Nas outras temperaturas as distribuições de frequências são similares.

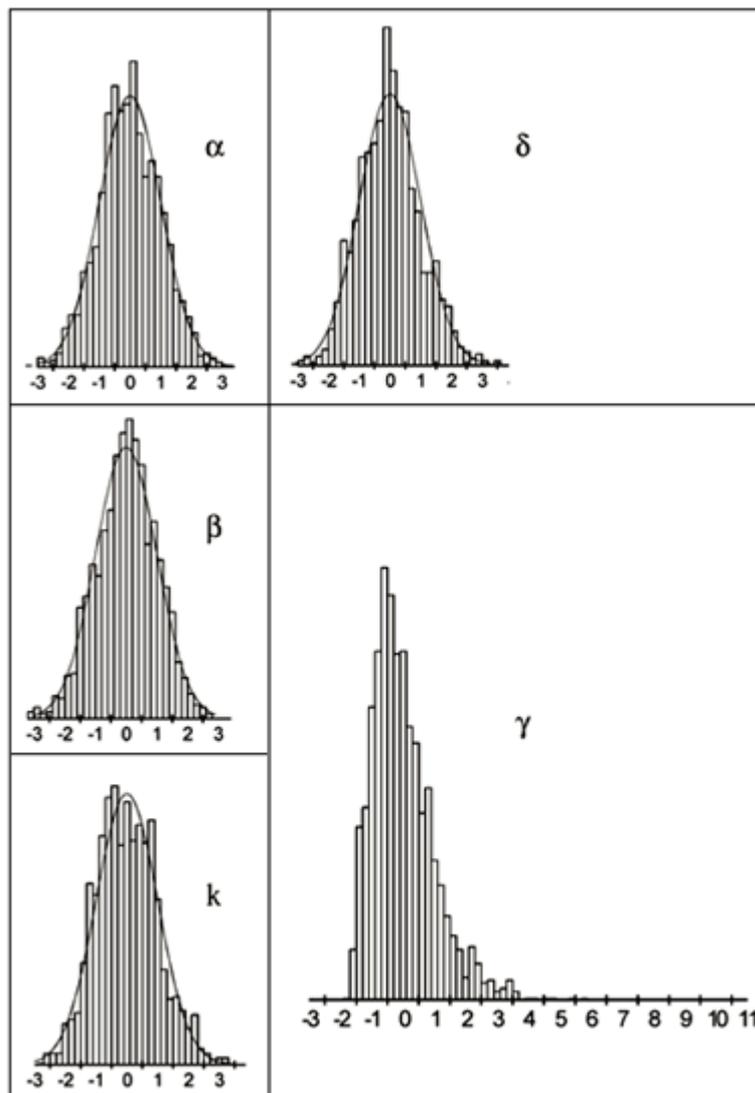


FIGURA 1 - Distribuições de frequências padronizadas das estimativas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $k$ ,  $\delta$  e  $\gamma$  da função de JMA com os dados da temperatura de 500<sup>0</sup>C.

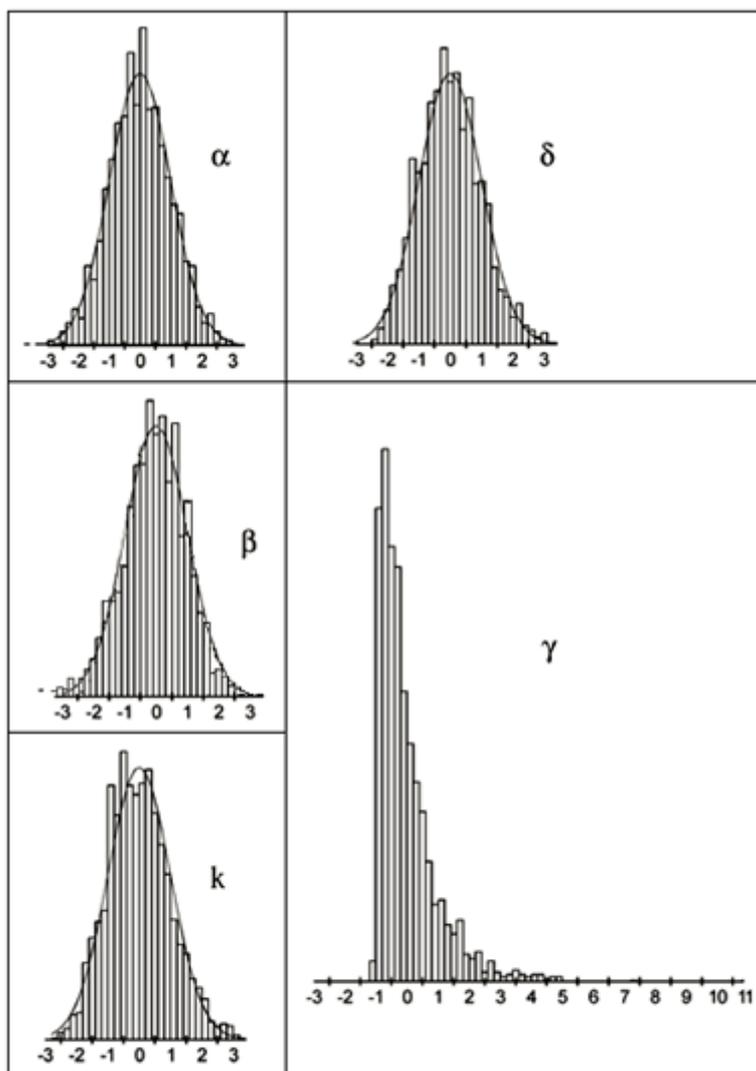


FIGURA 2 - Distribuições de frequências padronizadas das estimativas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $k$ ,  $\delta$  e  $\gamma$  da função de MMF com os dados da temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ .

Analisando a [Figura 1](#) observa-se que as distribuições de frequências das estimativas dos parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $d$  e  $k$  seguem aproximadamente uma distribuição normal. Com isso, as propriedades estatísticas relativas à função de JMA são próximas àquelas dos modelos lineares.

No caso do parâmetro  $g$ , entretanto, não existe uma concordância aparente da sua distribuição amostral com a distribuição normal. As estimativas padronizadas se estendem à direita até valores próximos de 10, em vez de até 3 como em uma distribuição normal. Isso confirma a instabilidade deste parâmetro, observada também pelo erro relativo.

Na [Figura 2](#) são mostrados os gráficos das distribuições de frequências das estimativas dos parâmetros obtidas por simulação, também na temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$ , para a função de MMF. Observa-se, uma estabilidade dos parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $d$  e  $k$ , visto que as distribuições amostrais de suas estimativas se aproximam da distribuição normal, diferentemente do parâmetro  $g$  onde não existe esta concordância. Portanto, novamente se conclui que o parâmetro  $g$  é instável também na forma (3) da função de MMF. Nas outras temperaturas os resultados são equivalentes.

Assim, apenas as formas (2) e (4), respectivamente, das funções de JMA e de MMF, são adequadas ao estudo proposto. Entretanto, observa-se que, quando se comparam as estimativas dos parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $k$  dessas duas formas, os valores são muito próximos. Apenas as estimativas do parâmetro  $d$  na função de MMF são um pouco maiores que as do mesmo parâmetro na função de JMA. Quanto à qualidade do ajuste, determinado pelos valores de  $s^2$  das [Tabelas 2](#) e [3](#), também o de JMA é um pouco melhor.

Apesar das formas (2) e (4) das funções de JMA e MMF serem distintas, do ponto de vista matemático, a função de MMF é obtida como uma primeira aproximação do desenvolvimento da função de JMA em série de potências. Este fato parece não ter sido observado por autores que empregaram essas duas funções em modelos estatísticos, tais como Ratkowsky<sup>12</sup> ou Seber e Will<sup>13</sup>.

## Conclusões

Os procedimentos de linearização da função de JMA e de MMF para a determinação de valores iniciais dos parâmetros foram eficientes, levando à convergência do processo iterativo.

As formas (1) e (3) das funções de JMA e MMF, respectivamente, que contêm o parâmetro  $g$ , não são adequadas para descrever a cinética de precipitação da liga, devido a grande instabilidade apresentada por este parâmetro.

Os parâmetros do modelo de MMF têm a mesma interpretação física dos parâmetros da função de JMA. Entretanto, esta função é uma primeira aproximação da função de JMA, onde o parâmetro responsável pela taxa de nucleação é sempre maior que na função de JMA.

A análise dos resultados indica que a função de JMA na forma  $y = a - (a - b)e^{-(kt)^\delta}$  deve ser preferida na descrição da cinética de precipitação em ligas metálicas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP e a FUNDUNESP pelo auxílio recebido.

CAPELA, M.V. et al. Comparison of the fit of the Morgan-Mercer-Flodin and Johnson-Mehl-Avrami models for the precipitation reaction in the Cu-3wt.%Al-5wt.%Ag alloy. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.26, p. , 2001.

**ABSTRACT:** Morgan-Mercer-Flodin (MMF) and Johnson-Mehl-Avrami (JMA) are growing models used in the description of kinetic processes in the solid state. In this work, the parameters behavior of these models was compared, in two parametrizations, when fitted to experimental data of isothermic microhardness changes with the aging time, in the Cu-3wt.%Al-5wt.%Ag alloy, at five different temperatures. The data were fitted by the usual linearization of the model function and by a more refined non-linear regression fit. The frequencies distribution of the parameters estimates were obtained by simulation, together with the relative errors. The results indicate that, for one of

the model functions parametrization, the kinetics parameter estimates showed a greater stability. Although these functions were considered as distinct functions, it was possible to observe that the MMF function is an approximation of the JMA function and the latter, with the right parametrization, is more convenient to describe the kinetic process here considered.

**KEYWORDS:** Nonlinear regression; parameter estimation; simulation; precipitation kinetics; copper-based alloys

### Referências bibliográficas

- 1 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; MAGNANI, R.; BENEDETTI, A. V. influência de Adições de Prata na Cinética de Precipitação da liga Cu-5%Al. *Ecl. Quím.*, v.22, p.121-32, 1997. [ [Links](#) ]
- 2 ADORNO, A. T. Contribuição ao estudo da influência de adições de Ag nas propriedades físico-químicas do sistema Cu-Al. 1997. 311p. Tese (Livre-docência) Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. [ [Links](#) ]
- 3 BATES, D.M.; WATTS, D.G. relative curvature measures of non linearity. *J. R. Statist. Soc.* v. 42 p.1-25, 1980. [ [Links](#) ]
- 4 BOX, G. E.P.; MILLER, M. E. A note on generation of random normal deviates. *Ann. Math. Statist.*, v.29, p. 610-1, 1958. [ [Links](#) ]
- 5 BURKE, J. The kinetics of phase transformation in Metals, London: Pergamon Press, 1965. 300p. [ [Links](#) ]
- 6 CAPELA, M.V. Estudos de modelos matemáticos aplicados à reação de precipitação na liga Cu-3%Al-5%Ag. 1999. 185p. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista. [ [Links](#) ]
- 7 CHRISTIAN. J. W. The Theory of Transformations in metals and alloys. part I: equilibrium and general kinetic theory. 2.ed., Oxford: Pergamon Press, 1975. 587p. [ [Links](#) ]
- 8 MAGNANI, R.; CAPELA, M. V.; ADORNO, A. T. Características especiais de três funções sigmoidais de crescimento. In: XIX CONGRESSO NACIONAL DE MATEMÁTICA APLICADA E COMPUTACIONAL. 1996. Goiânia: Anais... p.299. [ [Links](#) ]
- 9 MAGNANI, R.; ADORNO, A. T.; CAPELA, M. V. Avaliação da não-linearidade em modelos sigmoidais de crescimento. In: XXI CONGRESSO NACIONAL DE MATEMÁTICA APLICADA E COMPUTACIONAL. 1996. Caxambu: Anais... p.251. [ [Links](#) ]
- 10 MORGAN, P. H.; MERCER, L. P.; FLODIN, N.W. General model for nutritional responses of higher organisms. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, v.72, n. 11, p. 4327-31, 1975. [ [Links](#) ]
- 11 PANSERI, C.; LEONI, M. II diagramma di stato ternario rame-alluminio-argento nella zona ad elevata percentuale di rame. *Alluminio*, v.30, n.6, p.289-98, 1961. [ [Links](#) ]
- 12 RATKOWSKY, D.A. *Nonlinear regression modeling*. New York: Marcel Dekker Inc. 1983.

456p. [ [Links](#) ]

13 SEBER G. A. F.; WILD, C. J. *Nonlinear regression*. New York: John Wiley. 1989. 768p. [ [Links](#) ]

14 SOUZA,G.S. *Introdução aos modelos de regressão linear e não-linear*. Brasília: Embrapa-SPI. 1998. 489p. [ [Links](#) ]

Recebido em 2.3.2001.

Aceito em 23.4.2001.

\* Departamento de Físico-Química – Instituto de Química - UNESP – 14800-900 – Araraquara - SP