

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA**

**ALOISI SOMER**

**EFEITOS DE MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS SOBRE A DIFUSIVIDADE  
TÉRMICA EFETIVA EM SISTEMAS COM DUPLA CAMADA MEDIDA PELA  
TÉCNICA DE CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA**

**PONTA GROSSA**

**2016**

**ALOISI SOMER**

**EFEITOS DE MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS SOBRE A DIFUSIVIDADE  
TÉRMICA EFETIVA EM SISTEMAS COM DUPLA CAMADA MEDIDA PELA  
TÉCNICA DE CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, área de concentração Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como requisito para obtenção do título de doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz

**PONTA GROSSA**

**2016**

**Ficha Catalográfica**  
**Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG**

S694 Somer, Aloisi  
Efeitos de modificações estruturais sobre a difusividade térmica efetiva em sistemas com dupla camada medida pela técnica de célula fotoacústica aberta/ Aloisi Somer. Ponta Grossa, 2016. 149f.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de Concentração: Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Orientador: Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz.

1.Difusividade térmica. 2.Modificação estrutural. 3.Célula Fotoacústica Aberta. I.Cruz, Gerson Kniphoff da. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Doutorado em Ciências. III. T.

CDD: 535.8

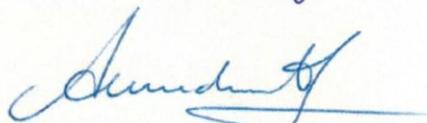
## TERMO DE APROVAÇÃO

Aloisi Somer

### “EFEITOS DE MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS SOBRE A DIFUSIDADE TÉRMICA EFETIVA EM SISTEMAS COM DUPLA CAMADA MEDIDA PELA TÉCNICA DE CÉLULA FOTOACÚSTICA ABERTA”

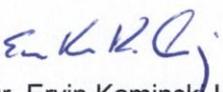
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

  
Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz  
Departamento de Física - UEPG/PR

  
Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Departamento de Física - UEM/PR

  
Profª. Drª. Francielle Sato  
Departamento de Física - UEM/PR

  
Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi  
Departamento de Física - UEPG/PR

  
Prof. Dr. Antonio Sérgio Magalhães de Castro  
Departamento de Física - UEPG/PR

Ponta Grossa, 19 de fevereiro de 2016.

## **AGRADECIMENTOS**

*A Deus pelas graças concedidas nesses anos.*

*À minha esposa Diana, pelo amor, pela força, compreensão e principalmente paciência nesta etapa.*

*Aos meus pais pela vida, educação e por me proporcionarem esta oportunidade e também pela minha avó Anita.*

*Ao professor Dr. Gerson Kniphoff da Cruz pela amizade e orientação nesses anos, desde a graduação, mestrado e doutorado.*

*À Professora Dr. Andressa Novatski pelo incentivo e ajuda nesse último ano*

*À professora Dr. Claudia Bonardi pelas sugestões e contribuições.*

*Aos meus irmãos Adriano e Fabiane .*

*Aos colegas de laboratório Anderson, João e Rubyan pela amizade e conversas durante o café.*

*Ao C-Labmu / UEPG e seus funcionários por disponibilizarem os equipamentos utilizados para a realização deste trabalho.*

*Aos Professores e demais colegas da Física, que de alguma forma contribuíram tanto para a realização deste trabalho quanto para a minha formação.*

*As agências de fomento CAPES, CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.*

## RESUMO

A geração de ondas mecânicas pode ser produzida no ar em contato com a superfície de uma amostra desde que sobre a mesma incida uma luz modulada. Isso já é bem conhecido e existem várias técnicas e modelos para elucidar tal processo. Uma das técnicas utilizadas na mensuração de tais ondas é a técnica de Célula Fotoacústica Aberta (OPC – Open Photoacoustic Cell), pela qual é possível estimar a difusividade térmica de uma amostra. A hipótese levantada nesta tese é que pequenas modificações estruturais em finas camadas superficiais possam influenciar a difusividade térmica efetiva mensurada pela técnica OPC. Inicialmente foi realizada uma revisão bibliográfica dos modelos matemáticos para amostras com dupla camada, e para a aproximação de uma segunda camada muito fina. Foi verificado que a influência de uma fina camada sobre uma amostra espessa é desprezível, e consequentemente, a difusividade térmica efetiva tende ao valor da difusividade térmica do volume da amostra, em todos os modelos. Para verificar a influência de uma modificação estrutural em uma segunda camada muito fina foram produzidos dois conjuntos de amostras, com dois tipos de modificações estruturais superficiais em amostras metálicas. O primeiro conjunto com alterações das proporções entre rutilo e anatásio, fases estruturais do filme de  $\text{TiO}_2$ , que foi crescido por meio de tratamento de oxidação térmico um volume de titânio metálico para três tipos deste metal: dois graus de pureza de titânio, Ti e TiG2, e uma liga TiG5 (Ti-6Al-4V). A correlação de difusividade térmica e a microestrutura das camadas crescidas por tratamento de oxidação térmico sobre Ti, TiG2 e TiG5 a 600 °C e 700 °C, em diferentes tempos foi estabelecida. Observou-se que a difusividade térmica efetiva medida pela técnica OPC é diretamente proporcional a quantidade de anatásio na camada criada por tratamento térmico. No segundo conjunto foram criadas diferentes concentrações da fase estrutural martensita por polimento mecânico em amostras de aço austenítico AISI304, que possui um volume austenítico. Foi observado que a difusividade térmica efetiva teve influência tanto da razão martensita/austenita quanto da espessura do volume da amostra. Esperava-se uma diminuição da difusividade térmica efetiva com a redução da quantidade de martensita na superfície e com o aumento da espessura do volume da amostra. Esse comportamento foi parcialmente observado, mas para pequenas proporções de martensita e maiores espessuras a difusividade térmica efetiva tornou a aumentar. Comportamento que pode ser associado a possíveis efeitos não lineares. Ainda, foi proposto um método de confirmação para os valores da difusividade térmica medida pela técnica OPC. Esse método parte da dependência do parâmetro peso da flexão termoelástica  $C_2$ , o qual depende da espessura da amostra. Quando a dependência medida para o parâmetro  $C_2$  estiver próxima  $l_s^{-3}$  confirma-se os valores da difusividade térmica. O método foi testado para amostras de alumínio com êxito. Em conclusão é constatado que modificações na concentração da fase estrutural na superfície e em finas camadas têm influência na difusividade térmica efetiva medida pela técnica OPC, ao contrário do constatado pelos modelos teóricos presentes na literatura.

**Palavras-Chave:** Difusividade térmica, modificação estrutural, Célula Fotoacústica Aberta.

## ABSTRACT

The generation of mechanical waves can be produced in the air in contact with the surface of a sample since a modulated light focus on that sample. This feature is well known, and there are several techniques and theoretical models to elucidate this process. One of the techniques used to measure such waves is the technique of cell Open Photoacoustic (OPC), and why it is can estimate the thermal diffusivity of a sample. The hypothesis in this thesis is that small structural changes in thin superficial layers can influence on effective thermal diffusivity measured by the OPC technique. Initially, it was carried out a review of mathematical models presented in the literature for samples with double layer, and the approach of a second thin layer. It has been found that the influence of a thin layer on a thick sample is negligible, and, therefore, the effective thermal diffusivity tends to the value of the thermal diffusivity of the bulk sample in all models. To check the influence of structural modification in a second thin layer were produced two sets of samples with two kinds of surface structural changes in samples with metallic volume. The first set was with changes in the proportions of rutile and anatase, the structural phases TiO<sub>2</sub> film which was grown by thermal oxidation treatment in three types of titanium metal: two degrees of purity titanium, Ti and TiG<sub>2</sub>, and a TiG<sub>5</sub> alloy (Ti-6Al-4V). The correlation of effective thermal diffusivity and the structural modification of layers grown by different thermal treatment (at 600 and 700°C) in various treatment times was established. The effective thermal diffusivity determined by OPC is directly proportional to anatase quantity in the thermally grown layer of samples. In the second set were created different concentrations of structural martensite phase by mechanical polishing of austenitic AISI304 steel samples, having an austenitic volume. The effective thermal diffusivity values are influenced as the ratio martensite/austenite as the thickness of the sample. It was expected a decrease in effective thermal diffusivity values with decreasing the martensite quantity on the surface of samples as with the increase in the thickness of samples. This behavior was partially observed, however for small proportions of martensite and higher thickness values the effective thermal diffusivity increases. This feature can be associated with non-linear effects. Also, a method to check the thermal diffusivity values obtained by the OPC technique was proposed. This procedure comes from the dependency of the weight parameter thermoelastic bending  $C_2$ , which depends on the thickness of the sample. If the dependence of  $C_2$  is as close to  $l_s^{-3}$  confirms the values of thermal diffusivity. The method was tested for aluminum samples successfully. In conclusion, the variation in concentration of structural changes on sample's surface and thin layers can influence the effective thermal diffusivity obtained by OPC technique, contrary to the theoretical models predict.

**Key- Words:** Thermal diffusivity, structural modification, Open Photoacoustic Cell.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Efeito Fotoacústico em uma câmara fechada. Representa esquematicamente a configuração da técnica OPC ( <i>Open Photoacoustic Cell</i> – Célula fotoacústica aberta) na qual a própria amostra fecha a abertura da câmara fotoacústica.....	20
Figura 1.2- Modos de geração do sinal fotoacústico: a) Difusão térmica; b) Expansão térmica; c) Flexão Termoelástica .....	21
Figura 1.3 – Configurações de célula fotoacústica para incidência de luz a) dianteira e b) traseira. Em ambas as configurações são adicionadas a coordenada azimutal e a referência (zero) que é utilizada nos modelos. Sendo $l_s$ é a espessura da amostra, $l_b$ a espessura do suporte e $l_g$ a espessura do gás. ....	23
Figura 1.4 – Esquema geométrico exemplificando a flexão termoelástica em uma amostra com incidência traseira.....	26
Figura 1.5 – Simulação do sinal fotoacústico para uma amostra com difusividade térmica $4 \times 10^{-6} \text{m}^2\text{s}$ em função da frequência de modulação e da espessura dada em $\mu\text{m}$ .....	30
Figura 1.6 – Simulação do sinal fotoacústico para uma amostra com difusividade térmica $86 \times 10^{-6} \text{m}^2\text{s}$ em função da frequência de modulação e da espessura dada em $\mu\text{m}$ .....	31
Figura 1.7 - Simulação do sinal fotoacústico para uma amostra de espessura 400 $\mu\text{m}$ em função da difusividade térmica e da frequência. ....	32
Figura 1.8 – Esquema de uma amostra com dupla camada para resistência térmica. ....	35
Figura 1.9 – diagrama utilizado por Balderas-López, Mandelis e Garcia para normalização do sinal fotoacústico de amostras com múltiplas camadas. ....	38
Figura 1.10 – Configuração geométrica utilizada por Pichardo-Molina e Alvarado Gil.....	42
Figura 2.1 – Esquema de uma célula fotoacústica aberta (OPC) com circuito de alimentação, $R$ é resistência elétrica em que é medida a tensão no microfone, $C$ é um capacitor, $V^+$ a tensão de alimentação do circuito e $V_{out}$ a medida da tensão sobre a resistência elétrica. ....	47
Figura 2.2 – Esquema experimental da OPC.....	47
Figura 2.3 – Simulação do sinal fotoacústico para uma folha de alumínio. ....	49
Figura 2.4 – Sinal fotoacústico normalizado para uma amostra de papel alumínio de 10 $\mu\text{m}$ (círculos), simulação normalizada apresentada na Figura 2.3 (linha preta) e guia do sinal para o modelo de difusão de calor no regime termicamente fino (linha vermelha). ....	50
Figura 2.5 – Calibração da célula fotoacústica.....	51
Figura 3.1 – Dependência do parâmetro $C_2$ com a espessura para as amostras de alumínio. ...	56

Figura 4.1 – Imagens de MEV das camadas de óxido após tratamento por 600 °C para: o Ti (a) película superficial de óxido e (b) base; o TiG5 (c) película e (d) base; e (e) TiG2 película. ....	61
Figura 4.2 – Imagens de MEV das camadas de óxido após tratamento por 700 °C para: o Ti (a) película superficial de óxido e (b) base; o TiG5 (c) película e (d) base; e TiG2 (e) película e (f) base. ....	62
Figura 4.3 – Imagens de MEV ampliadas da região da base para a amostra (a) Ti a 600 °C, (b) Ti a 700 °C, (c) TiG5 a 600 °C, (d) TiG5 a 700 °C, (e) para a película de TiG2 a 600 °C e (f) TiG2 a 700 °C. ....	63
Figura 4.4 – Espectros de deslocamento Raman das fases rutilo e anatásio. ....	64
Figura 4.5 – Espectros de deslocamento Raman normalizados para as amostras de Ti com oxidação térmica a 600 °C e 700 °C por (a) 12 h e sem tratamento e (b) 60 h. ....	64
Figura 4.6 – Espectros de deslocamento Raman normalizados para as amostras de TiG2 com oxidação térmica a 600 °C e 700 °C por (a) 12 h e sem tratamento e (b) 60 h. ....	66
Figura 4.7 – Espectros de deslocamento Raman normalizados para as amostras de TiG5 com oxidação térmica (a) 600 °C e 700 °C por 12 h e (b) sem tratamento e 600 °C por 60 h. ....	67
Figura 4.8 – Comparação dos espectros de deslocamento Raman para as amostras de Ti, TiG2 e TiG5 após 12 h de tratamento de oxidação térmico a (a) 600 °C e (b) 700 °C. ....	68
Figura 4.9 – Sinal fotoacústico medido pela OPC para as amostras de Ti, TiG2 e TiG5 após tratamento de oxidação térmico por 12h a (a) 600 °C e (b) 700 °C. ....	71
Figura 4.10 – Sinal fotoacústico medido pela OPC para as amostras de Ti, TiG2 e TiG5 após tratamento de oxidação térmico por 60h a (a) 600 °C e (b) 700 °C. ....	72
Figura 4.11 – Sinal Fotoacústico para amostra de Ti sem tratamento e após a oxidação térmica a 700 °C por 12 h, 36h e 60h. ....	73
Figura 4.12 – Ajuste do sinal fotoacústico medido para a amostra de TiG5 após tratamento a 600 °C por 12 h pelo modelo combinado de difusão térmica e flexão termoelástica. ....	73
Figura 4.13 – Comparação entre os comportamentos da difusividade térmica efetiva e a razão das áreas para as amostras de Ti após tratamento de oxidação térmico a 600 °C e 700 °C. ....	76
Figura 4.14 - Comparação entre os comportamentos da difusividade térmica efetiva e a razão das áreas para as amostras de TiG2 após tratamento de oxidação térmico a 600 °C e 700 °C. ....	77
Figura 4.15 – Comparação entre os comportamentos da difusividade térmica efetiva e a razão das áreas para as amostras de TiG5 após tratamento de oxidação térmico a 600 °C e 700 °C. ....	77
Figura 5.1 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-II após polimento com lixa 80 com aproximação (a) 200× e (b) 500×. ....	82

Figura 5.2 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 80 para a amostra AISI304-II para duas regiões da amostra. (a) Riscos intermediários e (b) maior risco. .....	83
Figura 5.3 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-V após polimento com lixa 180 com aproximação (a) 200× e (b) 500×. ....	84
Figura 5.4 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 180 para a amostra AISI304-V. (a) Maior risco e (b) riscos intermediários. ....	84
Figura 5.5 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-III após polimento com lixa 320 com aproximação (a) 500× e (b) 2000×. ....	85
Figura 5.6 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 320 para a amostra AISI304-III em duas regiões da amostra. (a) Maiores riscos e (b) riscos intermediários. ....	86
Figura 5.7 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-VI após polimento com lixa 400 com aproximação (a) 500× e (b) 2000×. ....	87
Figura 5.8 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 400 para a amostra AISI304-VI em duas regiões da amostra. (a) Riscos intermediários e (b) maiores riscos . ....	87
Figura 5.9 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-V após polimento com lixa 600 com aproximação (a) 500× e (b) 2000×. ....	88
Figura 5.10 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 600 para a amostra AISI304-V em duas regiões da amostra (a) primeira região e (b) segunda região. ...	89
Figura 5.11 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-V após polimento com lixa 1000 com aproximação (a) 500× e (b) 2000×. ....	89
Figura 5.12 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 1000 para a amostra AISI304-V em duas regiões da amostra (a) primeira região e (b) segunda região. .	90
Figura 5.13 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-III após polimento com lixa 2000 com aproximação (a) 500× e (b) 2000×. ....	91
Figura 5.14 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 2000 para a amostra AISI304-III em duas regiões da amostra (a) primeira região e (b) segunda região. 92	92
Figura 5.15 – Comportamento da espessura media dos riscos criados pelo polimento em função da granulação da lixa em escala (a) linear e (b) logarítmica, com regressão linear. ....	93
Figura 5.16 – Padrões de difração normalizado após cada etapa de polimentos mecânico para a amostra AISI304-I com a fase austenita ( $\gamma$ ) em 43,6° e a fase martensita ( $\alpha'$ ) em 44,5°. ....	94
Figura 5.17 – Padrões de difração normalizado após cada etapa de polimentos mecânico para a amostra AISI304-II com a fase austenita ( $\gamma$ ) em 43,6° e a fase martensita ( $\alpha'$ ) em 44,5°. ....	95

Figura 5.18 – Padrões de difração normalizado após cada etapa de polimentos mecânico para a amostra AISI304-III com a fase austenita ( $\gamma$ ) em $43,6^\circ$ e a fase martensita ( $\alpha'$ ) em $44,5^\circ$ ....	96
Figura 5.19 – Padrões de difração normalizado após cada etapa de polimentos mecânico para a amostra AISI34-IV com a fase austenita ( $\gamma$ ) em $43,6^\circ$ e a fase martensita ( $\alpha'$ ) em $44,5^\circ$ . ....	97
Figura 5.20 – Padrões de difração normalizado após cada etapa de polimentos mecânico para a amostra AISI34-V com a fase austenita ( $\gamma$ ) em $43,6^\circ$ e a fase martensita ( $\alpha'$ ) em $44,5^\circ$ .....	97
Figura 5.21 – Padrões de difração normalizado após cada etapa de polimentos mecânico para a amostra AISI34-VI com a fase austenita ( $\gamma$ ) em $43,6^\circ$ e a fase martensita ( $\alpha'$ ) em $44,5^\circ$ . ....	98
Figura 5.22 – Quantidade relativa de martensita criada por polimento nas amostras de aço AISI304 em função da granulação da lixa. (a) Comportamento em escala linear e (b) em escala logarítmica. ....	100
Figura 5.23 – Resultados experimentais obtidos pela técnica OPC para as amostras de AISI 304 após o polimento com lixa (a) 80 e (b) 2000. ....	102
Figura 5.24 – Exemplo de ajuste de um resultado de OPC medido na amostra AISI304-III após polimento em lixa 2000, sendo que $l_s = 365 \mu\text{m}$ .....	104
Figura 5.25 – Difusividade térmica efetiva em função da espessura da amostra e da quantidade relativa de martensita. ....	108
Figura 5.26 – Expoente b do parâmetro C2 em função da espessura. ....	111
Figura I.1 – Fluxo de calor unidimensional sobre um elemento de volume. ....	125
Figura II.1 – Esquema de incidência traseira da OPC para solução das equações de difusão de calor.....	127
Figura II.2 – Atenuação da temperatura na célula fotoacústica. ....	132
Figura III.1 – Esquema geométrico exemplificando a flexão termoelástica em uma amostra com incidência traseira.....	135
Figura IV.1 – Esquema da célula e incidência traseira para uma amostra com dupla camada considerado por Tominaga e Ito. ....	143

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Nome e espessura das amostras de alumínio.....	54
Tabela 3.2 – Resultado Experimentais obtidos pela técnica OPC.....	55
Tabela 4.1 – Espessura das amostras de titânio para cada conjunto em $10^{-6}$ m. ....	58
Tabela 4.2 – Composição das ligas medidas pela técnica de fluorescência de Raios-X. ....	58
Tabela 4.3 – Razão das áreas das amostras do conjunto I, tratamento a 600 °C.....	69
Tabela 4.4 – Razão das áreas das amostras do conjunto II, tratamento a 700 °C.....	69
Tabela 4.5 – Difusividade térmica calculada, com os valores das grandezas obtidos das referências[32,85] em $10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s.. ....	70
Tabela 4.6 – Resultados experimentais para difusividade térmica efetiva em $10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s. ....	74
Tabela 5.1 – Espessura das amostras de AISI 304 após cada etapa de polimento. O erro da medida da espessura é de 5 µm. ....	81
Tabela 5.2 – Resumo dos resultados das espessura dos riscos obtidos por MEV após cada etapa de polimento.....	92
Tabela 5.3 – Fração de volume de martensita com relação a austenita ( $V_{\alpha}/V_{\gamma}$ ) criada por polimento mecânico.....	99
Tabela 5.4 – Coeficientes $a$ e $b$ obtidos da regressão linear da quantidade relativa de martensita para cada amostra.....	101
Tabela 5.5 - Resultados para difusividade térmica $\alpha_s$ ( $\times 10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s), e para do parâmetro $C_2$ ( $\times 10^5$ m <sup>-2</sup> .s <sup>1/2</sup> ) obtido dos ajustes do sinal fotoacústico. Também são inclusos os valores para espessura $l_s$ ( $\times 10^{-6}$ m) e quantidade relativa de martensita $V_{\alpha}/V_{\gamma}$ , representada nessa tabela por $\alpha/\gamma$ .....	105
Tabela 5.6 – Resultados do parâmetro $C_2$ obtido dos ajustes. O parâmetro $C_2$ é dado em $10^5$ m <sup>-2</sup> .s <sup>1/2</sup> enquanto que a espessura em $10^{-6}$ m.....	110
Tabela 5.7 – Expoentes $b$ ajustados para a dependência do parâmetro $C_2$ com a espessura..	111
Tabela 5.8 – Resultados para o coeficiente de expansão térmica obtidos da regressão linear do parâmetro $C_2$ pela espessura.....	112

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

PAS - *Photoacoustic Spectroscopy* – Espectroscopia fotoacústica

OPC – *Open Photoacoustic Cell* – Fotoacústica de célula aberta

DRX – Difração de Raios-X

FRX – Fluorescência de Raios-X

MEV –Microscopia Eletrônica de Varredura.

FET – *Field Effect transistor* – Transistor de efeito de campo

TTL – *Transistor Transistor Logic*

UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa

CLABMU -Complexo de Laboratórios Multi-Usuários

## LISTA DE SÍMBOLOS

$l_j$  – espessura:  $j = s, g, b, 1, 2$

$s$  – amostra,  $g$  – gás,  $b$  – suporte, 1 – primeira camada, 2 – segunda camada

$r, z, \theta, t$  – são as coordenadas radial, azimutal, angular e temporal, respectivamente

$T_j(z, t)$  – temperatura no meio  $j$

$\theta_j(z)$  – temperatura no meio  $j$  independente do tempo

$\alpha_j(z)$  – difusividade térmica do meio  $j$

$k_j$  – condutividade térmica

$\rho_j(z)$  – densidade

$c_j(z)$  – calor específico

$F(z, t)$  – fonte de calor na equação de difusão

$\beta$  – coeficiente de absorção óptico

$I_0$  – intensidade da radiação incidente

$\omega$  – frequência angular

$f$  – frequência de modulação da radiação

$\mu_j$  – comprimento de difusão térmico

$a_j$  – coeficiente de difusão

$\sigma_j$  – coeficiente de difusão complexo

$S$  – sinal fotoacústico

$S_D$  – sinal fotoacústico por difusão de calor

$S_{TE}$  – sinal fotoacústico por flexão termoelástica

$\gamma$  – razão entre os calores específicos a pressão e volume constantes para o ar

$P_0$  – pressão atmosférica

$T_0$  – temperatura ambiente

$f_c$  – frequência de corte ou característica

$R$  – raio da amostra

$R_c$  – raio da célula

$\sigma_{ii}$  – tensão ortogonal

$\sigma_{ij}$  – tensão de cisalhamento

$u_i$  – deslocamento

$u_{ij}$  – deformações

$E$  – módulo de Young

$\nu$  – razão de Poisson

$\alpha_T$  – coeficiente de dilatação térmico linear

$M_T$  – gradiente de temperatura

$N_T$  – temperatura média

$\delta P$  – variação de pressão na célula fotoacústica

$\delta P_D$  – variação de pressão devido à difusão de calor

$\delta P_{TE}$  – variação de pressão devido à flexão termoelástica

$C_1$  – constante peso da difusão de calor no sinal fotoacústico

$C_2$  – constante peso da flexão termoelástica no sinal fotoacústico

$f_1$  – frequência de corte para a camada 1

$f_2$  – frequência de corte para a camada 2

$R$  – resistência térmica

$R_1$  – resistência térmica da camada 1

$R_2$  – resistência térmica da camada 2

$A$  – área da amostra

$V$  – volume

$e$  – na seção do modelo de flexão termoelástica é a soma das deformações

$e$  – nas demais: efusividade térmica

$x$  – razão entre a espessura de uma camada e a espessura total da amostra

$\gamma_{jk}$  – função que depende das efusividade térmica de meios diferentes

$\alpha$  – nos modelos teóricos de dupla camada: difusividade térmica efetiva

$\alpha_s$  – nos resultados experimentais: difusividade térmica e difusividade térmica efetiva

$\alpha_{nT}$  – coeficiente de dilatação térmico linear para o meio  $n$

$n$  – camada 1 ou 2 para o modelo de Pichardo-Molina e colaboradores

$R$  – em materiais e métodos: resistência elétrica em que é medida a tensão no microfone

$C$  – capacitor

$V^+$  – tensão de alimentação do circuito

$V_{out}$  – medida da tensão sobre a resistência elétrica

$\chi(f)$  – função de calibração do microfone

$S_{med}$  – sinal fotoacústico medido

$S_{amostra}$  – sinal fotoacústico calibrado para uma amostra

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>1 TEORIAS DA GERAÇÃO DO SINAL FOTOACÚSTICO.....</b>	<b>20</b>
1.1 Modelo de difusão térmica .....	22
1.2 Modelo de flexão termoelástica .....	26
1.3 Modelo combinado de difusão térmica e flexão termoelástica.....	29
1.4 Modelos de dupla camada .....	33
1.4.1 Difusividade Térmica Efetiva .....	33
1.4.2 Normalização do Sinal Fotoacústico .....	37
1.4.3 Flexão termoelástica no sinal fotoacústico em amostras de dupla camada .....	41
<b>2 MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
2.1 Célula Fotoacústica Aberta (OPC) .....	46
2.1.1 Calibração da célula fotoacústica .....	48
2.2 Técnicas Complementares.....	52
2.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	52
2.2.2 Fluorescência de Raios X (FRX).....	52
2.2.3 Espectroscopia Raman.....	53
2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
<b>3 MÉTODO DE AUTO-VERIFICAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA.....</b>	<b>54</b>
3.1 Preparação das amostras e técnicas utilizadas .....	54
3.2 Resultados Experimentais .....	55
3.3 Conclusões .....	56
<b>4 EFEITO DA ADIÇÃO DE CAMADA SUPERFICIAL DE ÓXIDO SOBRE A DIFUSIVIDADE TÉRMICA.....</b>	<b>57</b>
4.1 Preparação das amostras e técnicas utilizadas .....	58
4.2 Resultados Experimentais .....	60
4.2.1 Análise visual .....	60
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
4.2.3 Espectroscopia Raman.....	63
4.2.4 Difusividade Térmica pela Técnica OPC .....	70
4.3 Conclusões .....	78
<b>5 EFEITO DA MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL SUPERFICIAL SOBRE A DIFUSIVIDADE TÉRMICA.....</b>	<b>79</b>

<b>5.1</b>	<b>Preparação das amostras e técnicas utilizadas .....</b>	<b>80</b>
<b>5.2</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>82</b>
5.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	82
5.2.2	Difração de Raios-X .....	93
5.2.3	Difusividade Térmica pela Técnica OPC .....	102
5.2.4	Método de verificação da difusividade térmica e coeficiente de expansão térmico 109	
<b>5.3</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>113</b>
	<b>CONCLUSÕES FINAIS.....</b>	<b>115</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>117</b>
	<b>APÊNDICE I – EQUAÇÃO DE DIFUSÃO DE CALOR.....</b>	<b>125</b>
	<b>APÊNDICE II – MODELO DE DIFUSÃO DE CALOR PARA OPC .....</b>	<b>127</b>
	<b>APÊNDICE III – MODELO DE FLEXÃO TERMOELÁSTICA PARA OPC .....</b>	<b>135</b>
	<b>APÊNDICE IV – DIFUSIVIDADE TÉRMICA EFETIVA .....</b>	<b>143</b>
	<b>IV.A – Definição através da frequência de corte (Tominaga 1988) .....</b>	<b>143</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>146</b>

## Introdução

O efeito fotoacústico foi primeiramente observado por Alexandre Gran Bell em 1880. Consiste na geração de uma onda sonora, no interior em uma câmara fechada, por uma amostra devido à absorção de radiação modulada[1,2]. O efeito fotoacústico têm sido de grande interesse na área dos fenômenos fototérmicos devido à variedade de técnicas que o utilizam. Dentre as quais podem ser citadas: Espectroscopia Fotoacústica (*PAS - Photoacoustic Spectroscopy*), a Tomografia Fotoacústica e a Técnica de Célula Fotoacústica Aberta (*OPC – Open Photoacoustic Cell*) [3].

As técnicas que utilizam o efeito fotoacústico obtiveram grande avanço nas últimas décadas devido ao melhoramento da sensibilidade nos métodos de medida e detecção de sinal, bem como na computação. Esta última possibilitando uma análise mais acurada do sinal fotoacústico e ajuste pelos modelos teóricos.

Há diversos fenômenos que contribuem para a geração desta variação de pressão no interior da câmara fechada, também chamada de célula fotoacústica, como: difusão de calor, expansão térmica, flexão termoelástica, efeito fotobárico, contribuição por pares elétron-buraco fotoexcitados, entre outras. Alguns podem ser predominantes, variando de acordo com o material analisado e das condições experimentais. O processo de difusão de calor pela amostra é considerado como o principal mecanismo de geração do sinal acústico no modelo proposto por Rosencwaig e Gersho em 1976[2].

Contudo, tornou-se evidente que a contribuição termoelástica deve ser levada em consideração no sinal fotoacústico, principalmente quando obtido pela técnica OPC, e não deve ser negligenciada devido às configurações geométricas da mesma [4]. Já em 1983, Rousset e colaboradores chamaram a atenção para este efeito, calculando a contribuição e mostrando experimentalmente esta contribuição para uma amostra de aço [5]. Desde então o modelo proposto por Rousset vem sendo usado na análise do sinal fotoacústico principalmente em amostras metálicas [6–11].

Em especial, a técnica OPC vem sendo, nos últimos anos, utilizada na caracterização de propriedades térmicas de diversos tipos de materiais como: metais, cerâmicas, polímeros e materiais orgânicos. Em 2013, Pinheiro e co-autores caracterizaram vidros preparados com composições simuladas de solos lunares, cuja difusividade térmica foi mensurada pela técnica OPC [12]. Astrath e colaboradores, em 2012 [6], e Vieyra Pincel e colaboradores, em 2014

[13], estudaram as propriedades térmicas de resinas usadas em tratamentos dentários. Recentemente, em 2011, com a utilização da OPC, Velasco e colaboradores mediram a difusividade térmica da periderme de tomates em três estágios de maturação. O valor da difusividade térmica de alimentos tem sido de grande auxílio nos processos de esterilização, pasteurização, controle de transporte e armazenamento de alimentos [14]. Em 2014, Dias e co-autores mediram a difusividade térmica de filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados em substratos de vidros [15], Faraji e colaboradores aplicaram a OPC para medida da efusividade térmica de nanoflúidos CdS [16], Abosheiasha e colaboradores estudaram as propriedades térmicas de nanopartículas Co–Ni–Li ferrita [17] e Siqueira et. al. estudaram as propriedades térmicas da liga GaSe<sub>9</sub> na forma amorfa [7].

É importante destacar os estudos realizados em amostras não homogêneas. Essas amostras são constituídas de dupla ou múltiplas camadas, compostas por dois ou mais materiais homogêneos, mas que apresentam uma interface bem definida entre os materiais. Exemplos comuns são amostras caracterizadas como substrato com filme superficial. Nestes casos específicos as contribuições de cada parte da amostra devem ser levadas em conta quanto ao ajuste teórico do resultado experimental obtido. Há diversos trabalhos experimentais [9,11,13–16,18–22] e teóricos [23–29] com aplicações da técnica OPC em amostras com filmes, dupla e múltiplas camadas. Todos confirmando que estas camadas influenciam diretamente nas propriedades térmicas das amostras.

Com relação aos trabalhos teóricos, especificamente para amostras com dupla camada para técnica OPC, o primeiro foi realizado por Tominaga e Ito em 1988. Neste, os autores, introduziram o conceito de difusividade térmica combinada entre duas camadas, a qual foi calculada a partir do atraso de fase e da frequência de corte [24]. Em 1990, Mansanares e colaboradores, propuseram o conceito de difusividade térmica efetiva, que foi sistematizada considerando um modelo de resistências térmicas [23]. Salazar e colaboradores, em 1998, aplicaram o conceito da difusividade térmica efetiva para diversos perfis de feixe de excitação [29].

Um modelo que pode ser utilizado para normalização do sinal fotoacústico para amostras de camada dupla e múltiplas camadas, calculado pela difusão de calor pela amostra, foi proposto por Balderas-López e Mandelis em dois trabalhos, publicados em 2001 e 2002 [25,26].

Pichardo-Molina e Alvarado-Gil, em 2004, consideraram o sinal fotoacústico gerado, num sistema de dupla camada, pelos processos de difusão de calor e pela flexão termoelástica

[27]. Em 2013, Todorocic e co-autores calcularam a contribuição da flexão termoelástica no sinal fotoacústico em amostras compostas de um filme sobre um substrato. Na flexão termoelástica acrescentaram uma dependência com a densidade de pares elétron-buraco fotoexcitados [28].

A maioria dos trabalhos trata-se da difusividade térmica efetiva da amostra, ou seja, considera-se que a amostra é composta por um único material composto de certa difusividade térmica. Isto é muito utilizado para que a amostra possa ser analisada pelos modelos teóricos de uma única camada. Esta difusividade térmica efetiva depende de alguns fatores físicos de cada camada, como espessura, condutividade térmica e difusividade térmica. Entretanto, os modelos matemáticos existentes que explicam o sinal fotoacústico para amostras que possuem estas características trazem, em muitos casos, apenas a contribuição térmica negligenciando a contribuição termoelástica. Outro fator essencial que se obtém dos modelos apresentados, é que pequenas alterações estruturais ou finas camadas não são capazes de alterar a difusividade térmica efetiva das amostras.

Também vale ressaltar o fato de que existem amostras que não se enquadram nas considerações anteriores porque apresentam apenas uma alteração superficial. Esta pode ser devido a um gradiente não homogêneo de densidade próxima a superfície, ou a modificações estruturais em uma segunda camada muito fina, ou ainda apenas uma alteração estrutural na superfície de uma amostra. Faz-se necessário destacar que estes casos são desconsiderados nos modelos matemáticos citados anteriormente.

O objetivo desta tese é a comprovação experimental de que alterações estruturais superficiais influenciam na geração do sinal fotoacústico e na difusividade térmica mensurada pela técnica OPC, sejam elas em camadas uniformes ou apenas alterações estruturais.

Visando alcançar tal objetivo o trabalho foi dividido em cinco capítulos, sendo que o primeiro capítulo traz uma revisão bibliográfica dos modelos matemáticos pertinentes à técnica OPC, desde o primeiro modelo proposto por Rosencwaig em 1976 até os modelos mais recentes de 2013, tratando dos efeitos de difusão de calor, flexão termoelástica, e difusividade térmica efetiva.

A descrição da técnica OPC é apresentada no segundo capítulo. Neste capítulo também são apresentados todas as demais técnicas auxiliares utilizadas na caracterização das amostras; como DRX (Difração de Raios-X), FRX (Fluorescência de Raios-X) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Vale ressaltar que os métodos de preparação das amostras não são apresentados neste capítulo, os quais são descritos nos capítulos referentes

aos resultados de cada conjunto de amostra, para que facilite a leitura e compreensão dos resultados expostos.

O terceiro capítulo traz uma revisão do trabalho de dissertação, na qual foi demonstrada a importância da flexão termoelástica em metais, quantificando a contribuição termoelástica em função da espessura de amostras de alumínio. Com isso foi possível propor um método de auto-verificação da medida da difusividade térmica que pode ser utilizado no caso de uma amostra com parâmetros desconhecidos.

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos por MEV, Espectroscopia Raman e OPC, para três tipos de amostras de ligas titânio as quais foram submetidas a tratamento de oxidação térmico. Estes tratamentos foram realizados a duas temperaturas, 600 °C e 700 °C, o que fornece diferentes fases estruturais preferenciais da camada de óxido criada, rutilo ou anatásio. É demonstrado que finas camadas podem alterar a difusividade térmica efetiva de amostras de metais e que alterações estruturais na superfície influenciam a difusividade térmica.

O quinto capítulo traz resultados obtidos por MEV, DRX e OPC, que demonstram a influência de alterações estruturais superficiais na medida da difusividade térmica, realizada pela técnica OPC. Foram realizados polimentos com diferentes granulações de lixa de carbonato de silício em amostras de aço inoxidável AISI 304. Este procedimento altera a fase estrutural superficial deste aço, de austenita para martensita. Variações na difusividade térmica atribuídas a estas alterações estruturais são constatadas.

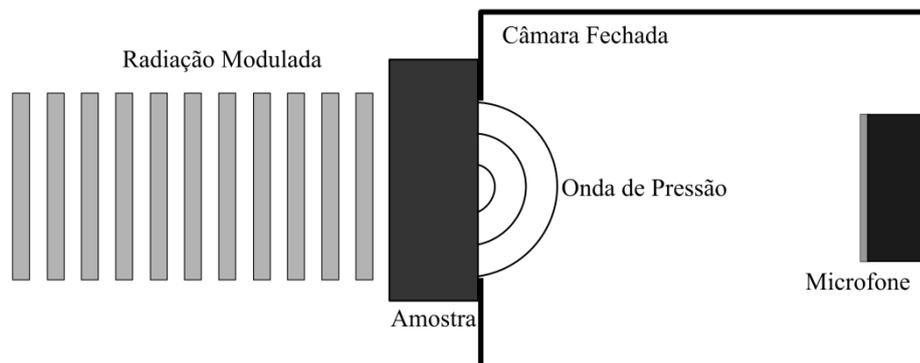
Assim, as amostras estudadas podem ser classificadas, em alguns casos, como sendo um sistema de dupla camada (ou filme-substrato). Com dois casos distintos, amostras com substratos com modificações estruturais superficiais, e também em outro caso substrato com filme superficial, no qual modificações estruturais são observadas. É mostrado que, ao contrário do que se é esperado teoricamente, filmes finos ou alterações superficiais são capazes de alterar a difusividade térmica efetiva.

# 1 Teorias da Geração do Sinal Fotoacústico

Este primeiro capítulo traz as teorias e modelos matemáticos que explicam a geração do efeito fotoacústico que são pertinentes a este trabalho.

O efeito fotoacústico é gerado a partir do processo de absorção de radiação periodicamente modulada por um material, o qual, para o caso da OPC, está fixo a uma câmara fechada (Figura 1.1). Este absorve tal radiação e têm seus níveis de energia eletrônicos excitados que ao decaírem de forma não radioativa causam um aquecimento periódico local [1,3]. O calor originado do aquecimento propaga-se ao longo da amostra gerando alguns efeitos, que dependem das propriedades físicas e geométricas como por exemplo, porosidade. No interior desta câmara é detectada, por um microfone, uma variação de pressão periódica devido a esses efeitos [2]. Dentre eles estão a Difusão de Calor, Expansão Térmica, Flexão Termoelástica, Efeito Fotobárico e Pares Elétron-Buraco Fotoexcitados. O Efeito Fotobárico ocorre, geralmente, em amostras que apresentam porosidade, enquanto que a contribuição por Pares Elétron-Buraco Fotoexcitados se dá basicamente em semicondutores.

**Figura 1.1 – Efeito Fotoacústico em uma câmara fechada. Representa esquematicamente a configuração da técnica OPC (*Open Photoacoustic Cell* – Célula fotoacústica aberta) na qual a própria amostra fecha a abertura da câmara fotoacústica.**



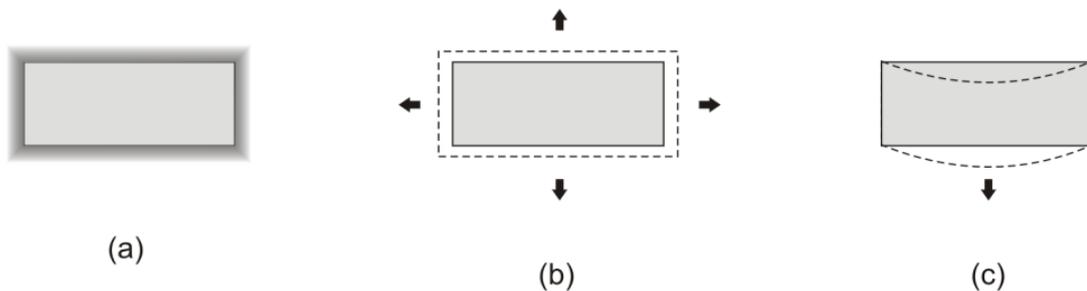
Fonte: O autor.

Assim, para os demais tipos de materiais, a geração da variação de pressão na célula se dá, basicamente, de três maneiras: pelo fenômeno de difusão térmica pela amostra (Figura 1.2(a)) [2] pela expansão da amostra (Figura 1.2(b)) [30]; e pela flexão termoelástica, este ultimo surge devido a um gradiente de temperatura na direção radial da amostra (Figura

1.2(c)) [5]. Os mecanismos de geração ocorrem simultaneamente: difusão e expansão; difusão e flexão termoelástica, mas sobre certas condições algum modo torna-se dominante.

Tem-se também que a variação de pressão na célula é diretamente proporcional a quantidade de calor gerado no material. Portanto, a intensidade do sinal fotoacústico está diretamente relacionada com a quantidade de radiação absorvida e com a propagação da onda térmica pela amostra.

**Figura 1.2- Modos de geração do sinal fotoacústico: a) Difusão térmica; b) Expansão térmica; c) Flexão Termoelástica**



Fonte: SOMER, A. **Influência da flexão termoelástica na medida da difusividade térmica de amostras de alumínio**. 2012, 79 f. (Mestrado em Ciências/Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

No processo de difusão de calor, Figura 1.2(a), após a absorção de luz pela amostra, ocorre transferência de energia térmica. O calor gerado na absorção de luz pela amostra é transferido até a interface em que é realizada a medida da variação de pressão na câmara fotoacústica. Este processo também é denominado de “pistão térmico”, devido ao seu caráter modulado. A difusão de calor foi proposta por A. Rosecwaig e A. Gersho em 1976, sendo o primeiro efeito considerado como gerador da onda de pressão no interior da câmara fotoacústica para amostras sólidas [2]. O efeito de difusão de calor é predominante em baixas frequências de modulação [1,3]. Este intervalo de frequência depende das propriedades térmicas e ópticas da amostra, em suma a difusividade térmica a espessura e coeficiente de absorção óptico. Mas para uma mesma amostra pode-se comparar os intervalos de frequência como baixo, intermediário e alto.

No segundo modo de geração do sinal, a expansão térmica representada pela Figura 1.2(b), o aquecimento periódico faz com que toda a amostra sofra uma expansão e posteriormente contração. Assim, sua superfície passa a funcionar como um “pistão vibratório” [3]. A expansão térmica foi proposta por F. A. McDonald e G. C. Wetsel em 1978. Esse efeito é dominante em materiais com baixo coeficiente de absorção óptico, e não depende do comprimento de difusão, já que toda a absorção deve contribuir para a expansão

[30]. Em outras palavras, se uma amostra possui baixo coeficiente de absorção ela é transparente ou translúcida, assim a temperatura é aumentada uniformemente na amostra, favorecendo a expansão. Este efeito é predominante para altas frequências de modulação. É importante destacar que é necessário a amostra estar livre na interface de medida para que ocorra a expansão térmica. Na técnica OPC (*Open Photoacoustic Cell* - Célula Fotoacústica Aberta) este efeito é minimizado devido à configuração geométrica da técnica, a qual não permite que haja livre expansão da amostra para o interior da câmara.

O terceiro processo de geração do sinal fotoacústico mais utilizado é a flexão termoelástica, representado na Figura 1.2(c). Neste efeito, temos que para um aquecimento não homogêneo da amostra, os gradientes de temperatura fazem com que ondas elásticas sejam geradas e propagadas por toda a sua extensão [5]. Como as bordas da amostra estão presas a flexão termoelástica assemelha-se ao efeito de um tambor, no qual uma batida no centro provoca vibrações no plano. Este efeito se torna preponderante em frequências intermediárias e altas [3,5].

Sendo assim, serão apresentados os dois modelos relevantes para a técnica OPC em amostras uniformes e sete para amostras de dupla camada. Inicialmente, na seção 1.1, é apresentado o primeiro modelo matemático que descreve o sinal fotoacústico proposto por Rosencwaig e Gersho. Na sequência o segundo modelo matemático fundamental nas medidas da técnica OPC, o modelo de flexão termoelástica proposto por Rousset e colaboradores é apresentado na seção 1.2. Por fim são estudados os modelos que consideram a onda de pressão gerada por amostras com dupla camada.

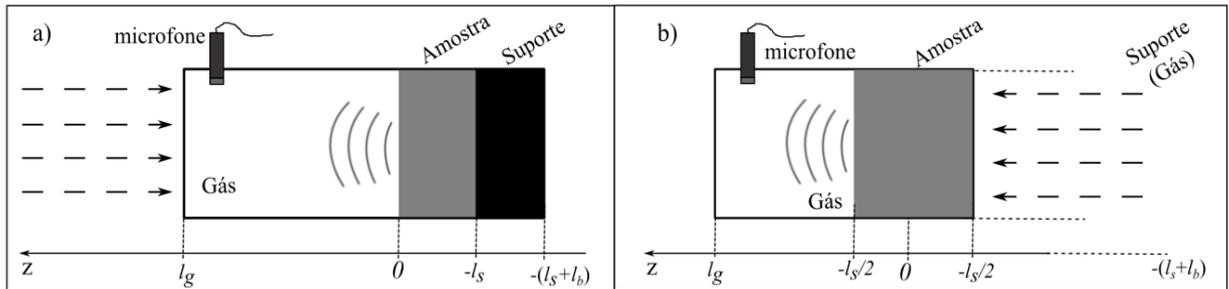
### **1.1 Modelo de difusão térmica**

O modelo matemático proposto por Rosencwaig e Gersho, publicado em 1976, considera a geração do sinal fotoacústico pelo processo de difusão de calor pela amostra[2]. Neste modelo, é considerado que apenas a amostra absorve a radiação incidente na célula, com isso somente a mesma contribui para o sinal fotoacústico.

O modelo foi proposto para explicar a geração do sinal em uma célula fotoacústica na qual a variação de pressão é medida na mesma superfície da amostra em que a luz incide. Também chamada de configuração de incidência dianteira, Figura 1.3(a). Outro fator importante no modelo original é que a amostra pode ser transparente, translúcida ou opaca, sendo assim deve-se considerar o coeficiente de absorção óptico.

No caso da OPC a medida da variação de pressão ocorre na face oposta a da incidência de luz, sendo esta chamada de configuração de incidência traseira, representada na Figura 1.3b. Para este estudo serão consideradas amostras opacas. Assim pode-se considerar a absorção de luz pela amostra apenas em sua superfície.

**Figura 1.3 – Configurações de célula fotoacústica para incidência de luz a) dianteira e b) traseira. Em ambas as configurações são adicionadas a coordenada azimutal e a referência (zero) que é utilizada nos modelos. Sendo  $l_s$  a espessura da amostra,  $l_b$  a espessura do suporte e  $l_g$  a espessura do gás.**



Fonte: O autor.

Em ambos os casos, o problema se resume em encontrar a variação de pressão na célula fotoacústica, representada pela câmara de gás onde está localizado o microfone. Esta variação de pressão é consequência da variação de temperatura do gás em contato com a amostra, ou seja, é produzida pela variação de temperatura na amostra  $T_s(z, t)$ , já que apenas a amostra absorve a radiação.

A variação de temperatura pode ser encontrada resolvendo as equações de difusão<sup>1</sup> para os três meios: amostra (representada pelo índice  $s$ ), suporte ( $b$ ) e gás ( $g$ ). Para a OPC, na configuração de incidência traseira, representada na Figura 1.3b, o suporte é o próprio ar na superfície de incidência. Assim, o conjunto de três equações que descrevem a temperatura no sistema suporte – amostra – gás é dada por:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial z^2} T_b(z, t) - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial}{\partial t} T_b(z, t) &= 0, & -\infty < z < -\frac{l_s}{2}, \\
 \frac{\partial}{\partial z^2} T_s(z, t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} T_s(z, t) &= -\frac{F(z, t)}{k_s}, & -\frac{l_s}{2} < z < \frac{l_s}{2}, \\
 \frac{\partial}{\partial z^2} T_g(z, t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} T_g(z, t) &= 0, & \frac{l_s}{2} < z < \frac{l_s}{2} + l_g.
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

<sup>1</sup> A dedução da equação de difusão através do fluxo de calor são apresentadas no anexo I.

Na qual  $T_g$  é a temperatura na célula fotoacústica e  $T_b$  a temperatura no suporte.  $\alpha_j$  é a difusividade térmica definida como  $\alpha_j = k_j / \rho_j c_j$ , sendo  $k$  a condutividade térmica,  $\rho$  a densidade e  $c$  o calor específico, em que  $j=s, g, b$ .

Na equação (1.1)  $F(z, t)$  é o termo referente à fonte de calor produzida pela luz periodicamente modulada, com frequência angular  $\omega = 2\pi f$ , e frequência  $f$ . O termo de fonte pode ser escrito na forma:

$$F(z, t) = I_0 \beta e^{-\beta \left( z + \frac{l_s}{2} \right)} e^{i\omega t}, \quad (1.2)$$

onde  $I_0$  é a intensidade luz incidente e  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptico da amostra. Como a solução temporal da temperatura nos meios deve seguir a mesma modulação da fonte de calor, a temperatura pode ser escrita na forma:

$$T_j(z, t) = \theta_j(z) e^{i\omega t}. \quad (1.3)$$

Com isso o conjunto de equações diferenciais pode ser reescrito na forma:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz^2} \theta_b(z) - \frac{i\omega}{\alpha_g} \theta_b(z) &= 0, & -\infty < z < -\frac{l_s}{2}, \\ \frac{d}{dz^2} \theta_s(z) - \frac{i\omega}{\alpha_s} \theta_s(z) &= -\frac{I_0 \beta e^{-\beta \left( z + \frac{l_s}{2} \right)}}{k_s}, & -\frac{l_s}{2} < z < \frac{l_s}{2}, \\ \frac{d}{dz^2} \theta_g(z, t) - \frac{i\omega}{\alpha_g} \theta_g(z) &= 0, & \frac{l_s}{2} < z < \frac{l_s}{2} + l_g, \end{aligned} \quad (1.4)$$

sendo que  $\alpha_b = \alpha_g$  por ser ar. As condições de contorno para a solução deste problema são referentes à temperatura nos limites da célula, e à continuidade da temperatura e fluxo de calor nas interfaces (suporte– amostra e amostra – gás)

$$\theta_b(z \rightarrow -\infty) = 0, \quad (1.5)$$

$$\theta_g(z \rightarrow \infty) = 0, \quad (1.6)$$

$$\theta_b(z = -l_s/2) = \theta_s(z = -l_s/2), \quad (1.7)$$

$$\theta_s(z = l_s/2) = \theta_g(z = l_s/2), \quad (1.8)$$

$$k_g \frac{d}{dz} \theta_b(z) \Big|_{z=-\frac{l_s}{2}} = k_s \frac{d}{dz} \theta_s(z) \Big|_{z=-\frac{l_s}{2}}, \quad (1.9)$$

$$k_s \frac{d}{dz} \theta_s(z) \Big|_{z=\frac{l_s}{2}} = k_g \frac{d}{dz} \theta_g(z) \Big|_{z=\frac{l_s}{2}}. \quad (1.10)$$

Resolvendo as equações diferenciais (1.4) e utilizando as condições de contorno (1.5) a (1.10) encontra-se a temperatura nos três meios. É importante destacar que a resolução do problema está desenvolvida no Anexo II. Para amostras opacas,  $\beta \rightarrow \infty$  e para a temperatura na amostra obtém-se

$$\theta_s(z, t) = \frac{I_0}{2k_s \sigma_s} \frac{\cosh(\sigma_s(z - l_s/2))}{\sinh(\sigma_s l_s)}. \quad (1.11)$$

A partir do resultado da temperatura do gás na câmara, conclui-se que apenas uma fina camada de gás, de espessura  $2\pi\mu_g$ , adjacente a amostra que contribui para a geração do sinal fotoacústico na célula. No qual  $\mu_j = \sqrt{2\alpha_j/\omega}$  é o comprimento de difusão térmico. Este resultado foi demonstrado por Rosencwaig e Gersho em seu trabalho original e está desenvolvido no Anexo II.

Com isso, basta calcular a temperatura da amostra na interface amostra-gás, em  $z = l_s/2$ , que fornece:

$$T_s(l_s/2, t) = \frac{I_0}{k_s \sigma_s} \frac{1}{\sinh(\sigma_s l_s)} e^{i\omega t}, \quad (1.12)$$

sendo  $\sigma_j = (1+i)/\mu_j$  definido como o coeficiente de difusão térmico complexo. Com a variação de temperatura na interface amostra-gás é possível calcular a variação de pressão na célula fotoacústica, que deriva da variação de volume do gás devido ao incremento de temperatura médio na fina camada em contato com a amostra. O sinal fotoacústico é a parte não temporal da variação de pressão. Assim, considerando uma compressão adiabática obtém-se o sinal fotoacústico devido ao processo de difusão de calor pela amostra ( $S_D$ ):

$$S_D = \frac{\gamma P_0 I_0}{2\pi l_g k_s T_0} \frac{\sqrt{\alpha_s \alpha_g}}{f} \frac{1}{\sinh(\sigma_s l_s)} e^{-i\frac{\pi}{4}}, \quad (1.13)$$

na qual  $\gamma$  é a razão entre calor específico a pressão e volume constante,  $P_0$  é a pressão ambiente e  $T_0$  é a temperatura ambiente.<sup>2</sup>

A grandeza  $\mu_s$ , comprimento de difusão térmico da amostra, define dois casos especiais para a equação (1.13), a partir da frequência de modulação da luz incidente. Uma frequência de corte  $f_c$ , ou frequência crítica é definida a partir da relação de igualdade entre

---

<sup>2</sup> A resolução detalhada do modelo para obtenção da equação (1.13) é apresentada no anexo II.

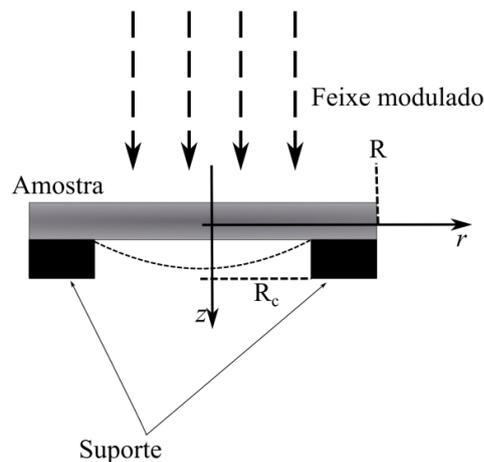
o comprimento de difusão térmico e espessura da amostra  $\mu_s = l_s$ . Nesse caso tem-se  $f_c = \alpha_s / \pi l_s^2$ . Para o caso em que  $\mu_s \gg l_s$ , ou seja,  $f \ll f_c$  tem-se o regime termicamente fino. Quando  $\mu_s \ll l_s$ , ou seja,  $f \gg f_c$  chama-se de regime termicamente grosso.

## 1.2 Modelo de flexão termoelástica

A contribuição termoelástica para uma amostra homogênea foi proposta por Rousset e colaboradores em 1983 e é devida à existência de um gradiente de temperatura na direção perpendicular ao plano da amostra (eixo  $z$ ) [5]. Com o gradiente a expansão térmica da amostra passa a depender da profundidade  $z$  e da coordenada radial, fazendo com que haja uma flexão da amostra, chamada de flexão termoelástica, conforme ilustrado na Figura 1.4.

No modelo proposto por Rousset e colaboradores é que o perfil de temperatura na amostra não é influenciado pelas deformações termoelásticas, ou seja, a temperatura na amostra é obtida a partir da equação de difusão térmica convencional independente das equações termoelásticas [17].

**Figura 1.4 – Esquema geométrico exemplificando a flexão termoelástica em uma amostra com incidência traseira.**



Fonte: O autor.

Na Figura 1.4 o raio da amostra é indicado por  $R$  e o raio de abertura da célula fotoacústica por  $R_c$ ,  $r$  e  $z$  são as coordenadas radial e azimutal, respectivamente. Seguindo a notação realizada por Rousset, temos que  $\sigma_{ii}$  representa a tensão ortogonal,  $\sigma_{ij}$  representa a tensão de cisalhamento,  $u_i$  são os deslocamentos e  $u_{ij}$  as deformações, na qual  $i, j = r, z, \theta$ .

Uma simplificação realizada por Rousset e colaboradores vem da simetria radial em torno de  $z$ , a qual implica que os deslocamentos  $u_\theta$  são nulos e que todas as tensões e deformações são independentes de  $\theta$ . As equações termoelásticas, relações entre tensão-deformação, para o presente caso são representadas por [17]:

$$\sigma_{ii} = \frac{E}{1+\nu} \left( u_{ii} + \frac{\nu}{1-2\nu} e - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha_T T_s \right), \quad (1.14)$$

$$\sigma_{rz} = \frac{E}{1+\nu} u_{rz}, \quad (1.15)$$

sendo  $E$  o modulo de Young,  $\nu$  é a razão de Poisson e  $\alpha_T$  é o coeficiente de dilatação linear.

Em que

$$e = u_{rr} + u_{\theta\theta} + u_{zz}. \quad (1.16)$$

As deformações e os deslocamentos são relacionados por

$$u_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad (1.17)$$

$$u_{\theta\theta} = \frac{u_r}{r}, \quad (1.18)$$

$$u_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z}, \quad (1.19)$$

$$u_{rz} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right). \quad (1.20)$$

As equações das forças de equilíbrio locais projetadas sobre  $Oz$  e  $Or$  são:

$$\nabla^2 u_r - \frac{u_r}{r^2} + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial r} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0, \quad (1.21)$$

$$\nabla^2 u_z + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial z} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0. \quad (1.22)$$

A flexão termoelástica é gerada pelo gradiente de temperatura ao longo do eixo  $z$  de acordo com o modelo unidimensional de difusão de calor. Sob esta condição

$$\sigma_{rz} = \sigma_{zz} = 0.. \quad (1.23)$$

Usando as condições (1.23), e as equações (1.21) e (1.22) obtém-se<sup>3</sup>:

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} = 0, \quad (1.24)$$

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} = 0, \quad (1.25)$$

---

<sup>3</sup> Ver Apêndice III.

$$\frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T T_s + \frac{\nu}{1-\nu} \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right), \quad (1.256)$$

$$\frac{\partial u_z}{\partial r} = -\frac{\partial u_r}{\partial z}. \quad (1.27)$$

As condições de contorno para a solução do problema são referentes ao ponto de apoio da amostra que não deve se mover, e a força e momentos radiais em  $r = R$ , ou seja, na borda da amostra. Para as bordas,

$$u_z \left( r = R, z = \pm \frac{l_s}{2} \right) = 0, \quad (1.28)$$

para a força

$$\int_{-l_s/2}^{l_s/2} \sigma_{rr} dz = 0, \quad (1.29)$$

e para os momentos da força

$$\int_{-l_s/2}^{l_s/2} z \sigma_{rr} dz = 0. \quad (1.30)$$

Resolvendo o conjunto de equações diferenciais de (1.24) a (1.27) com auxílio das condições de contorno obtém-se os deslocamentos  $u_r(r, z)$  e  $u_z(r, z)$ :

$$u_r(r, z) = r \alpha_T \left( \frac{12M_T z}{l_s^3} + \frac{N_T}{l_s} \right), \quad (1.31)$$

$$u_z(r, z) = \alpha_T \frac{6(R^2 - r^2)}{l_s^3} M_T + \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T \int_{l_s/2}^z T_s(z') dz' - \frac{\nu}{1-\nu} \times \\ \times \left( \frac{12M_T}{l_s^3} \left( z^2 - \frac{l_s^2}{4} \right) + \frac{2N_T}{l_s} \left( z - \frac{l_s}{2} \right) \right), \quad (1.32)$$

Sendo  $M_T$  e  $N_T$  definidos como gradiente de temperatura e a temperatura média, respectivamente [5]

$$M_T = \int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} z T_s(z) dz, \quad (1.33)$$

$$N_T = \int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} T_s(z) dz. \quad (1.34)$$

Assim, substituindo a temperatura encontrada pelo problema de difusão de calor, resolvendo as integrais e substituindo para superfície da amostra, encontra-se:

$$u_z \left( r, \frac{l_s}{2} \right) = \frac{3I_0 \alpha_T (R^2 - r^2)}{k_s \sigma_s^3 l_s^3 \sinh[\sigma_s l_s]} \left( \cosh[\sigma_s l_s] - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh[\sigma_s l_s] - 1 \right) \quad (1.36)$$

A variação de pressão na célula pode ser encontrada a partir do deslocamento na superfície  $u_z(r, l_s/2)$ , considerando uma compressão adiabática. O sinal fotoacústico é diretamente proporcional à variação do volume da célula, que por sua vez é proporcional ao deslocamento<sup>4</sup>. Assim a contribuição termoelástica para o sinal fotoacústico  $S_{TE}$  é

$$S_{TE} = \frac{3\gamma P_0 I_0 \alpha_T R^4 \alpha_s^{3/2}}{4\sqrt{2} k_s l_g R_c^2 l_s^3 \pi^{3/2}} \frac{1}{f^{3/2} \sinh[\sigma_s l_s]} \left( \cosh[\sigma_s l_s] - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh[\sigma_s l_s] - 1 \right) \quad (1.37)$$

A equação mostra que a contribuição da flexão termoelástica para o sinal fotoacústico depende, além das propriedades do ambiente e da radiação incidente, de propriedades geométricas como o raio da célula ( $R_c$ ), da amostra ( $R$ ) e com o inverso do cubo da espessura da amostra ( $l_s$ ). Isso nos leva a conclusão de que quanto maior a espessura da amostra menor será a influência da flexão termoelástica na geração do sinal fotoacústico.

### 1.3 Modelo combinado de difusão térmica e flexão termoelástica

Esta seção traz o modelo combinado de difusão e flexão termoelástica, bem como alguns resultados importantes para o comportamento do sinal fotoacústico. A partir dos resultados teóricos apresentados se produziu uma série de simulações em que são consideradas diferentes características de amostras. Esses resultados são de suma importância uma vez que auxiliam no entendimento dos resultados experimentais esperados para uma amostra ou um conjunto de amostras.

Usando o modelo de pistão composto proposto por McDonald e Wetsel [30], e de acordo com Rousset et. al.[5], a variação de pressão na célula é a soma das contribuições térmica e termoelástica  $\delta P = \delta P_D + \delta P_{TE}$ . Como o sinal fotoacústico é a parte não temporal da variação de pressão, obtém-se:

$$S = \frac{1}{f} \frac{C_1 (\alpha_s)^{1/2}}{\sinh(\sigma_s l_s)} + \frac{1}{f^{3/2}} \frac{C_1 C_2 (\alpha_s)^{3/2}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \left[ \cosh(\sigma_s l_s) - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh(\sigma_s l_s) - 1 \right], \quad (1.38)$$

em que o primeiro termo provém do resultado do modelo de difusão térmico, equação (1.13), e o segundo termo é o resultado dos efeitos da flexão termoelástica, equação (1.37). Na expressão (1.38) acrescentaram-se as constantes  $C_1$  e  $C_2$  definidas como segue:

$$C_1 = \frac{\gamma P_0 I_0 \sqrt{\alpha_g}}{2\pi l_g k_s T_0}, \quad (1.39)$$

<sup>4</sup> Detalhado no final do apêndice III.

$$C_2 = \frac{3\alpha_r T_0 R^4}{2\sqrt{2}\pi^{1/2}\alpha_g^{1/2}R_c^2 l_s^3}, \quad (1.40)$$

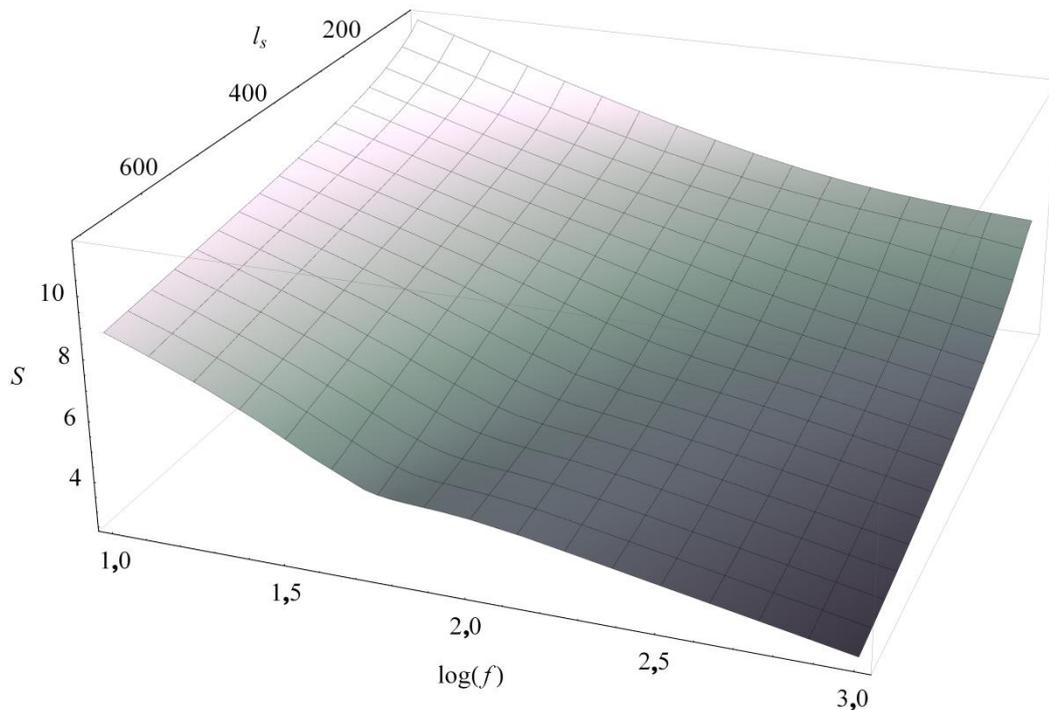
onde suas unidades podem ser escritas como  $[C1] = \text{Pa}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$  e de  $[C2] = \text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{1/2}$ . Lembrando que o coeficiente de difusão complexo é definido por

$$\sigma_s = (1+i)\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}. \quad (1.41)$$

O sinal fotoacústico pode ser escrito em termos da parte real e complexa, ou do módulo e de um atraso de fase ( $S = |S|e^{i\phi}$ ). Experimentalmente mede-se a amplitude (módulo) e fase do sinal fotoacústico. Assim, a análise da equação (1.38) pode ser feita, tomando o módulo do sinal fotoacústico  $|S|$ , fixando valores de difusividade térmica e variando a espessura da amostra. Com isso é possível ter um comportamento esperado para amostras que apresentem os fenômenos de difusão térmica e flexão termoelástica como predominantes na geração do sinal fotoacústico.

Na Figura 1.5 é apresentado o sinal fotoacústico, em função da frequência de modulação, para uma amostra de aço AISI 304, que possui difusividade térmica de  $\alpha_s = 4,05 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , para espessuras de 100  $\mu\text{m}$  a 700  $\mu\text{m}$ .

**Figura 1.5 – Simulação do sinal fotoacústico para uma amostra com difusividade térmica  $4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  em função da frequência de modulação e da espessura dada em  $\mu\text{m}$ .**



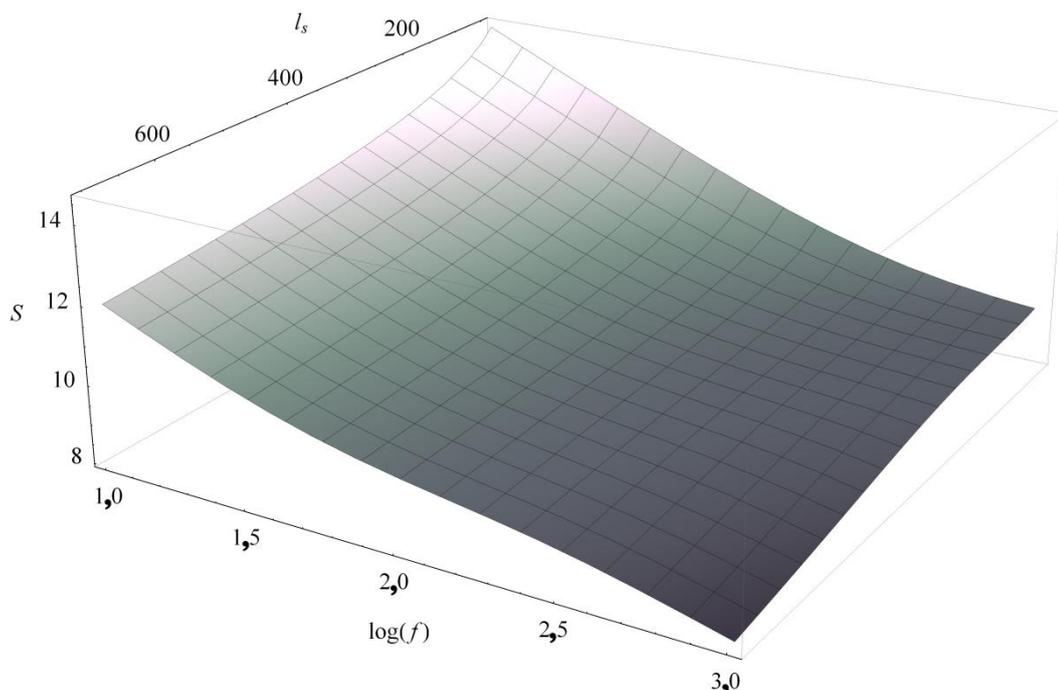
Fonte: O autor.

Para a simulação foi isolado  $C_2/l_s^3$ , sendo utilizado o coeficiente de expansão térmico linear do aço  $\alpha_T = 1,73 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [31–33]. O raio da célula é  $R_c = 1,5\text{mm}$ , o raio da amostra  $R = 5\text{mm}$ , a temperatura ambiente  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ , e a difusividade térmica do ar  $\alpha_g = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  [6]. Com isso  $C_2/l_s^3 = 1,29 \times 10^5 \text{ m}^{-5} \cdot \text{s}^{1/2}$ . O parâmetro  $C_1$  é uma constante que multiplica toda a equação. Foi utilizado  $C_1 = 10^8$  para o sinal fotoacústico ter valores acima da unidade.

Da Figura 1.5 é possível observar que há uma região, que será chamada de inflexão, variando a frequência em que ocorre de acordo com a espessura da amostra. Para amostras mais espessas a inflexão tem início em torno de 13 Hz e desloca-se para frequências maiores que 1000 Hz para amostras com menos de 100  $\mu\text{m}$  de espessura. A frequência de corte para essas amostras varia de  $f_c = 3\text{Hz}$  para amostra com 700  $\mu\text{m}$  para  $f_c = 14\text{Hz}$  para uma amostra com 300  $\mu\text{m}$  e  $f_c = 130\text{Hz}$  para uma amostra com 100  $\mu\text{m}$ . Com isso pode-se afirmar que a inflexão não está relacionada à frequência de corte.

Para melhor analisar o sinal fotoacústico, na Figura 1.6 é mostrada a simulação do sinal em função da frequência de modulação e da espessura para uma amostra de alumínio.

**Figura 1.6 – Simulação do sinal fotoacústico para uma amostra com difusividade térmica  $86 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  em função da frequência de modulação e da espessura dada em  $\mu\text{m}$ .**



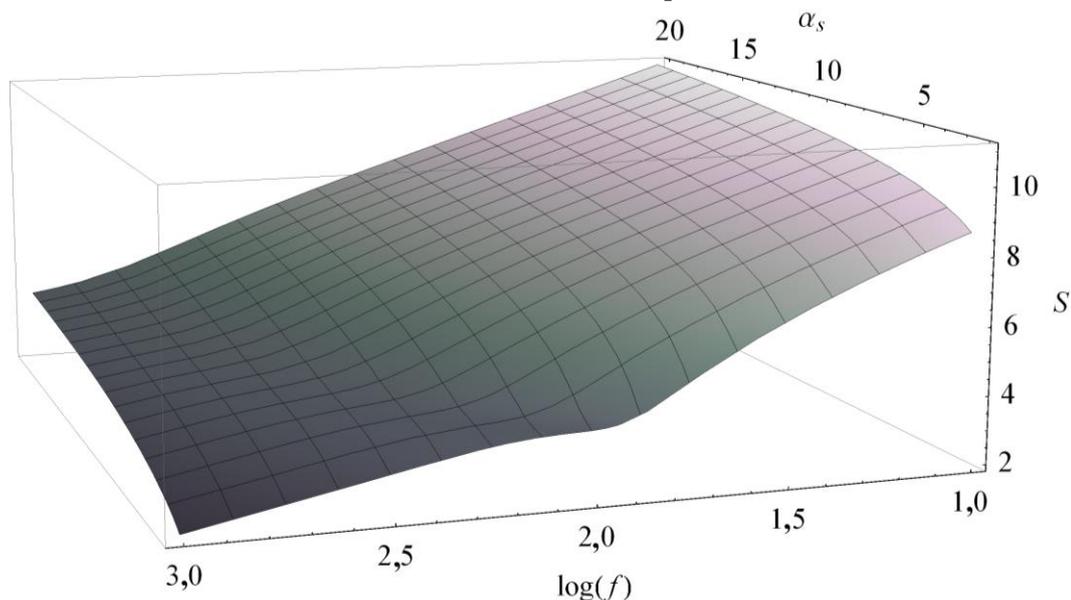
Fonte: O autor.

A difusividade térmica do alumínio puro é  $\alpha_s = 86 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  e coeficiente de expansão.  $\alpha_T = 2,4 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  [31,32]. Para a simulação foram usados os mesmos valores para as constantes na simulação da Figura 1.5. Assim encontra-se  $C_2/l_s^3 = 1,78 \times 10^5 \text{ m}^{-5} \cdot \text{s}^{1/2}$ .

Neste caso, para  $\alpha_s = 86 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , a inflexão também é notada, mas menos acentuada do que para a simulação do aço. Também há o deslocamento para maiores frequências com a diminuição da espessura. A frequência de corte varia de  $f_c = 55 \text{ Hz}$  para amostra com  $700 \text{ }\mu\text{m}$  para  $f_c = 300 \text{ Hz}$  para uma amostra com  $300 \text{ }\mu\text{m}$  e  $f_c = 2740 \text{ Hz}$  para uma amostra com  $100 \text{ }\mu\text{m}$ .

Na Figura 1.7 é mostrada a simulação do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação e da difusividade térmica. Para tanto, a espessura foi mantida fixa a  $400 \text{ }\mu\text{m}$  e  $C_2 = 0,5 \times 10^{-5} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2}$ .

**Figura 1.7 - Simulação do sinal fotoacústico para uma amostra de espessura  $400 \text{ }\mu\text{m}$  em função da difusividade térmica e da frequência.**



Fonte: O autor.

Nota-se que quanto menor a difusividade térmica da amostra, a região de inflexão desloca-se para frequências baixas. Esses resultados, apresentados da Figura 1.5 a Figura 1.7, podem auxiliar em uma análise prévia quando comparados resultados entre amostras com diferentes espessuras ou difusividade térmica diferentes.

## 1.4 Modelos de dupla camada

Após o desenvolvimento do modelo matemático por Rosencwaig e Gersho em 1976 diversos trabalhos teóricos surgiram com intuito de analisar a geração do sinal fotoacústico em amostras não homogêneas [11,23–25,27–29,34–41]. Mas dos modelos para dupla e múltiplas camadas, poucos tratam da geração do sinal devido à incidência traseira, empregada na técnica de Célula Fotoacústica Aberta (OPC). Isto é devido aos diversos tipos de técnicas que utilizam o efeito fotoacústico, das quais poucas utilizam esta configuração.

Esta seção traz os modelos matemáticos pertinentes a este estudo que tratam do sinal fotoacústico na configuração de incidência traseira. São apresentados em ordem cronológica, sendo primeiramente os que definem a difusividade térmica efetiva [23,24,29,34], posteriormente um modelo que trata da normalização do sinal fotoacústico em duas ou três camadas [25,26], seguido de dois modelos que calculam a contribuição térmica e termoelástica das duas camadas na geração do sinal fotoacústico [27,28].

### 1.4.1 *Difusividade Térmica Efetiva*

Na maioria dos casos os materiais investigados não são perfeitamente homogêneos, ou seja, não são compostos de uma única camada bem definida. Muitas vezes são formados de dupla camada bem definida como, por exemplo, uma amostra com uma camada de tintura ou deposição em sua superfície. Em outros casos há uma camada não uniforme com um gradiente de composição, controlado ou não, depositado ou induzido, criado sobre uma amostra. Ou também apenas pelas características do próprio material o qual pode, sob exposição ambiente ocorrer a formação de uma camada de óxido superficial, por exemplo, em metais.

Em todo caso, pela OPC, não é possível medir separadamente a difusividade térmica de cada camada. Mas pode-se tratar da amostra composta como se fosse uma amostra com uma camada única com certa difusividade térmica. Neste caso chama-se de difusividade térmica efetiva, a qual depende das difusividades térmicas das diversas camadas que compõe a amostra, assim como de outras propriedades físicas das camadas como espessura e condutividade térmica.

Tais dependências da difusividade térmica efetiva são bem exploradas e os quatro trabalhos principais que estudaram tais aplicações calculam a difusividade térmica efetiva através: da frequência de corte[24]; do cálculo das resistências térmicas [23]; da dedução em

meios não homogêneos pela equação de difusão [34]; e também para diferentes perfis de excitação [29].

#### 1.4.1.1 Definição pela frequência de corte

Em seu trabalho da teoria da medida fotoacústica da difusividade térmica de amostras de dupla camada Tominaga e Ito, publicado em 1988, [24] chegaram a uma fórmula geral do atraso de fase em função da frequência, para incidência traseira. Vide Apêndice IV.A.

Do atraso de fase foi definida a frequência crítica como:

$$\frac{1}{\sqrt{f_c}} = \frac{1}{\sqrt{f_1}} + \frac{1}{\sqrt{f_2}}, \quad (1.42)$$

em que  $f_1$  e  $f_2$  são as frequências de corte para a camada 1 e camada 2, respectivamente. Com isso, pela definição da frequência crítica, obtém-se a difusividade térmica efetiva  $\alpha$  da amostra na forma

$$\frac{l_1 + l_2}{\sqrt{\alpha}} = \frac{l_1}{\sqrt{\alpha_1}} + \frac{l_2}{\sqrt{\alpha_2}}, \quad (1.43)$$

que pode ser reescrita como:

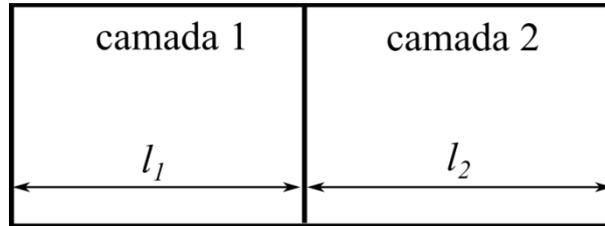
$$\frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \frac{l_1/(l_1 + l_2)}{\sqrt{\alpha_1}} + \frac{l_2/(l_1 + l_2)}{\sqrt{\alpha_2}}. \quad (1.44)$$

Um caso especial do trabalho de Tominaga e Ito, relevante para esta tese é o caso (iii) onde  $f_1 \gg f_2$ . Para este caso  $\alpha = \alpha_1$ . Uma aplicação deste caso é quando a espessura da segunda camada é muito menor que da primeira ( $l_2 \ll l_1$ ). Neste caso o segundo termo da equação (1.44) tende a zero e com isso a difusividade térmica efetiva tende ao valor da camada 1.

#### 1.4.1.2 Resistências térmicas

Mansanares e colaboradores, em 1990, em seu trabalho sobre a medida de propriedades térmicas de sistemas com dupla camada definiram a difusividade térmica efetiva a partir da analogia entre resistências térmicas e elétricas [23]. Para o modelo é utilizado o esquema apresentado na Figura 1.8.

**Figura 1.8 – Esquema de uma amostra com dupla camada para resistência térmica.**



Fonte: MANSANARES, A. M. et al. Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer systems. **Physical Review B**, v. 42, n.7, p. 4477-4486, set. 1990.

As propriedades físicas de cada camada levam como índice o número da camada. A difusividade térmica de cada camada bem como a difusividade térmica efetiva é dada pela definição:

$$\alpha_j = \frac{k_j}{\rho_j c_j}. \quad (1.45)$$

Considerando a resistência térmica dada por  $R = l/Ak$  e analogamente às resistências elétricas tem-se que:

$$R = \frac{l}{k} = R_1 + R_2, \quad (1.46)$$

sendo  $k$  a condutividade térmica efetiva e  $l$  a espessura total. Com isso,

$$k = \frac{l k_1 k_2}{l_1 k_2 + l_2 k_1}. \quad (1.47)$$

A capacidade térmica, é a soma das capacidades térmicas de cada camada, assim,

$$V\rho c = V_1 \rho_1 c_1 + V_2 \rho_2 c_2. \quad (1.48)$$

Substituindo as equações (1.47) e (1.48) na definição de difusividade térmica, obtém-se,

$$\alpha = \frac{1}{\frac{x^2}{\alpha_1} + \frac{(1-x^2)}{\alpha_2} + x(1-x) \left( \frac{\lambda}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda \alpha_2} \right)}, \quad (1.49)$$

na qual  $x = l_1/l$  e  $\lambda = k_1/k_2$ , obtendo assim uma dependência da difusividade térmica efetiva com relação às condutividades térmicas das duas amostras. Outra grandeza importante é a efusividade térmica ( $e$ ), que é definida por:

$$e = (k\rho c)^{1/2}. \quad (1.50)$$

Para o caso em que as efusividades térmicas<sup>5</sup> são iguais,  $e_1=e_2$ , a difusividade térmica se reduz a forma:

$$\frac{l}{\sqrt{\alpha}} = \frac{l_1}{\sqrt{\alpha_1}} + \frac{l_2}{\sqrt{\alpha_2}}, \quad (1.51)$$

que é a definição dada por Tominaga [24], descrita na seção anterior (eq(1.43)).

Um caso pertinente a este trabalho é quando a espessura da camada 2 é muito pequena, assim  $x = l_1/l \approx 1$ . Usando esta aproximação na equação (1.49), o segundo e o terceiro termo vão a zero, e com isso  $\alpha = \alpha_1$ . Portanto, se um filme é depositado sobre a superfície de uma amostra este não influencia na difusividade térmica efetiva de acordo com o modelo, tanto de Mansanares quanto de Tominaga e Ito.

Em 1996, Marín e colaboradores [42] chegaram à mesma expressão resolvendo as equações de difusão com o mesmo esquema de dupla camada e para a comparação do atraso de fase para a aproximação em que as duas camadas encontram-se no regime termicamente grosso. Quando eles analisaram a aproximação no sinal fotoacústico encontraram dependência com a efusividade térmica, dada por

$$\frac{l_1+l_2}{\sqrt{\alpha}} = \frac{l_1}{\sqrt{\alpha_1}} + \frac{l_2}{\sqrt{\alpha_2}} + \left(\frac{2}{\omega}\right)^{1/2} \ln\left(\frac{e_1+e_2}{2e}\right). \quad (1.52)$$

Nota-se outra vez que quando aplicada a aproximação realizada por Mansanares referente à igualdade das efusividades térmicas a equação retorna a forma apresentada por Tominaga e Ito.

Dramicanin em 1998 [34] deduziu uma equação para difusividade térmica efetiva, e também para a condutividade térmica efetiva, considerando várias camadas com resistências térmicas finitas entre as mesmas. As quais são dadas por,

$$\alpha = \frac{l}{\sum_{i=1}^m \frac{l_i}{k_i} + \left[ l_i + k_i \left( \sum_{j=1, j \neq i}^m \frac{l_j}{k_j} \right) + \sum_{j=1}^m R_j \right]}, \quad (1.53)$$

$$k = \frac{l}{\sum_{i=1}^m \frac{l_i}{k_i} + \sum_{i=1}^m R_i}, \quad (1.54)$$

---

<sup>5</sup> A efusividade térmica mede a impedância à transferência de calor. Assim, é uma propriedade que depende principalmente da superfície.

sendo  $R$  a resistência térmica de contato entre cada camada. Os autores mostraram que, para um sistema de duas camadas, quando  $R=0$  a equação retorna ao modelo de Mansanares de resistências térmicas.

#### 1.4.1.3 Perfil de Excitação

Salazar e colaboradores em seu trabalho publicado em 1998 sobre difusividade térmica efetiva de materiais em camadas, medida por técnicas fototérmicas moduladas, apresentaram previsões teóricas para excitação planar e puntual [29]. Para uma material de dupla camada e com uma excitação planar no regime termicamente fino a difusividade térmica efetiva é dada por:

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{(l_1/l)^2}{\alpha_1} + \frac{(l_2/l)^2}{\alpha_2} + \frac{l_1 l_2}{l} \frac{2k_2}{k_1 \alpha_2}. \quad (1.55)$$

Para o regime termicamente grosso e excitação planar os autores encontraram a mesma expressão apresentada por Tominaga e Ito.

Para o caso em que a espessura da segunda é muito pequena com relação à espessura total, tem-se que  $l_1/l \rightarrow 1$  e  $l_2/l \rightarrow 0$ . Com isso novamente encontra-se  $\alpha = \alpha_1$ .

Já para a excitação puntual, no regime termicamente fino a difusividade térmica efetiva é dada por:

$$\alpha = \frac{l_1 k_1 + l_2 k_2}{l_1 \frac{k_1}{\alpha_1} + l_2 \frac{k_2}{\alpha_2}}. \quad (1.56)$$

Para a aproximação de um filme superficial, ou seja, uma segunda camada muito fina a difusividade térmica efetiva novamente retorna que  $\alpha = \alpha_1$ . Para o regime termicamente grosso novamente a difusividade térmica se reduz a equação apresentada por Tominaga e Ito.

#### 1.4.2 Normalização do Sinal Fotoacústico

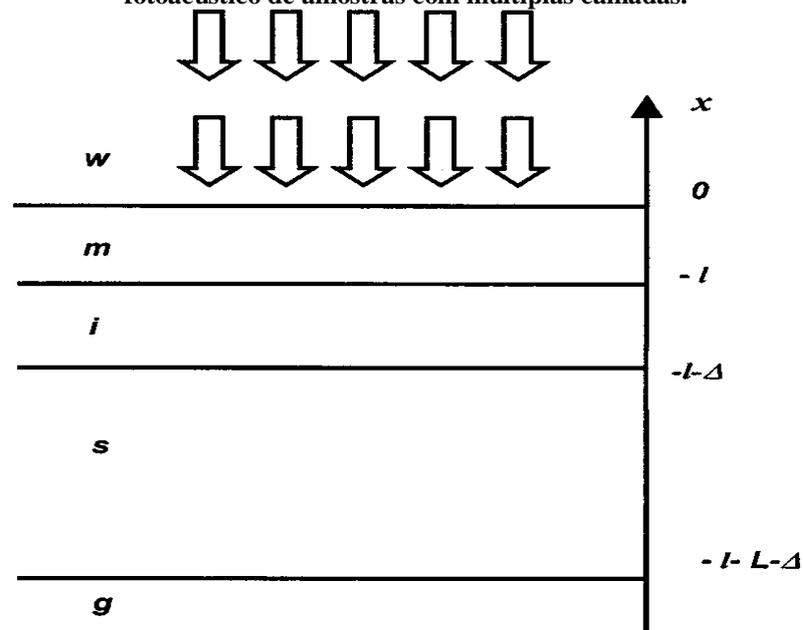
Balderas-López e Mandelis em 2001 [25] publicaram um trabalho com modelo teórico e verificações experimentais de um problema muito utilizado por pesquisadores na técnica OPC. Em muitos trabalhos um fino filme metálico (geralmente folha de alumínio) é colocado sobre determinados tipos de amostras. Este filme é utilizado como absorvedor e gerador do calor que se difunde pela amostra. É utilizado em amostras transparentes, pós, amostras porosas e em materiais orgânicos [8,14,43]. Em muitos casos o filme é considerado

fino e não contribui para alterar a difusividade térmica, sendo trabalhado apenas como uma superfície absorvedora.

Os autores realizaram uma análise baseada em um modelo envolvendo o problema da difusão de calor unidimensional para dupla camada (o metal absorvedor e a amostra). Como resultado os autores apresentam dois procedimentos de normalização do sinal fotoacústico. Uma destas metodologias envolve a divisão do sinal fotoacústico de duas amostras do mesmo material.

Em um segundo trabalho, Balderas-López, Mandelis e Garcia, determinaram o sinal fotoacústico para amostras não homogêneas contendo uma camada de metal absorvedor[26]. Eles realizaram uma extensão do trabalho anterior para o caso de uma pilha de três camadas (sendo a primeira o metal absorvedor), como mostrado na Figura 1.9. Este modelo, que também trata da difusão de calor unidimensional, consiste de três camadas ( $m$ ,  $i$  e  $s$ ) incorporadas entre dois meios semi-infinitos ( $w$  e  $g$ ) não absorvedores. A luz incide sobre o meio  $m$  o qual absorve a luz. Para encontrar o sinal fotoacústico, os autores, resolveram as equações de difusão convencionais para os cinco meios, considerando que apenas o metal na superfície da amostra absorve a radiação incidente. Os autores estendem ainda mais o trabalho realizando o cálculo da difusividade térmica efetiva para um sistema de multicamadas.

Figura 1.9 – diagrama utilizado por Balderas-López, Mandelis e Garcia para normalização do sinal fotoacústico de amostras com múltiplas camadas.



Fonte: BALDERAS-LÓPEZ, J. A.; MANDELIS, A.; GARCÍA, J. A. Normalized photoacoustic techniques for thermal diffusivity measurements of buried layers in multilayered systems. **Journal of Applied Physics**, v.92, n. 6, p. 3047-3055, set. 2002.

Para manter a notação será utilizada a coordenada  $z$ . As equações são:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial z^2} T_w(z,t) - \frac{1}{\alpha_w} \frac{\partial}{\partial t} T_w(z,t) &= 0, & 0 \leq z, \\
\frac{\partial}{\partial z^2} T_b(z,t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} T_b(z,t) &= -\frac{\beta I_0 \delta(z)}{2k_m} (1 + e^{i\omega t}), & -l < z < 0, \\
\frac{\partial}{\partial z^2} T_i(z,t) - \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial}{\partial t} T_i(z,t) &= 0, & -l - \Delta < z < -l, \\
\frac{\partial}{\partial z^2} T_s(z,t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} T_s(z,t) &= 0, & -l - \Delta - L < z < -l - \Delta, \\
\frac{\partial}{\partial z^2} T_g(z,t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} T_g(z,t) &= 0, & -\infty < z < -l - \Delta - L,
\end{aligned} \tag{1.57}$$

Resolvendo esse conjunto de equações com as apropriadas condições de contorno, da continuidade da temperatura e do fluxo de calor, chega-se a variação de pressão no gás  $\delta P_3(f, t)$  devido às três camadas:

$$\delta P_3(f, t) = \frac{\gamma P_0 I_0 \beta d G(f)}{4\sqrt{2} T_0 l_g k_m a_g \sigma_m} \frac{(1 + \gamma_{wm})(1 + \gamma_{mi})(1 + \gamma_{is})(1 + \gamma_{sg}) e^{-\sigma_m l} e^{-\sigma_i \Delta} e^{-\sigma_s L} e^{i\omega t}}{D_3} \tag{1.58}$$

Em que  $\gamma_{jk} = (1 - e_j/e_k)/(1 + e_j/e_k)$ , onde  $e_j = k_j/\alpha_j^{1/2}$  é a efusividade térmica do meio  $j$ , lembrando que  $\alpha_j$  é a difusividade térmica e  $k_j$  a condutividade térmica.  $G(f)$  é a influência da função de transferência instrumental e  $d$  é a camada infinitesimal do material  $m$  que absorveu luz. Tem-se que  $D_3$  é dado por:

$$\begin{aligned}
D_3 = & 1 + \gamma_{is} \gamma_{sg} e^{-2\sigma_s L} + \gamma_{mi} \gamma_{is} e^{-2\sigma_i \Delta} + \gamma_{mi} \gamma_{sg} e^{-2\sigma_i \Delta} e^{-2\sigma_s L} + \gamma_{wm} \gamma_{mi} e^{-2\sigma_m l} \\
& + \gamma_{wm} \gamma_{mi} \gamma_{is} \gamma_{sg} e^{-2\sigma_s L} e^{-2\sigma_m l} + \gamma_{wm} \gamma_{is} e^{-2\sigma_i \Delta} e^{-2\sigma_m l} + \gamma_{wm} \gamma_{sg} e^{-2\sigma_m l} e^{-2\sigma_i \Delta} e^{-2\sigma_s L}.
\end{aligned} \tag{1.59}$$

Assumindo que os três meios ( $m$ ,  $i$  e  $s$ ) são idênticos, tendo espessura total  $l$ ,  $\gamma_{sg} = \gamma_{is} = 0$ , e a equação simplifica-se a

$$\delta P_1(f, t) = \frac{\gamma P_0 I_0 \beta d G(f)}{4\sqrt{2} T_0 l_g k_m a_g \sigma_m} \frac{(1 + \gamma_{wm}) e^{-\sigma_m l} e^{i\omega t}}{(1 + \gamma_{wm} \gamma_{mg} e^{-2\sigma_m l})}, \tag{1.60}$$

da qual pode ser escrito

$$D_1 = (1 + \gamma_{wm} \gamma_{mg} e^{-2\sigma_m l}) \tag{1.61}$$

Assumindo que  $\gamma_{wm} = \gamma_{mg} \cong 1$ , uma usual suposição nos experimentos de fotoacústica, que equivale a  $g \cong 0$  no modelo de uma camada apresentado na seção 1.1, a

expressão (1.60) é reduzida a equação (1.13) de uma camada simples escrita em função do coeficiente de difusão complexo:

$$\delta P_1(f, t) = \frac{\gamma P_0 I_0 \beta d G(f)}{2\sqrt{2} T_0 l_g k_m a_g \sigma_m} \frac{e^{i\omega t}}{\sinh(\sigma_s l)}. \quad (1.62)$$

Se o meio  $s$  e  $g$  forem iguais, o sistema de três camadas torna-se de dupla camada. Nessa situação  $\gamma_{sg} = 0$  e a variação de pressão retorna à equação apresentada no primeiro trabalho publicado por Balderas-López e Mandelis em 2001:

$$\delta P_2(f, t) = \frac{\gamma P_0 I_0 \beta d G(f)}{4\sqrt{2} T_0 l_g k_m a_g \sigma_m} \frac{(1 + \gamma_{wm})(1 + \gamma_{mi})(1 + \gamma_{ig}) e^{-\sigma_m l} e^{-\sigma_i \Delta} e^{i\omega t}}{(1 + \gamma_{mi} \gamma_{ig} e^{-2\sigma_i \Delta} + \gamma_{wm} \gamma_{mi} e^{-2\sigma_m l} + \gamma_{wm} \gamma_{ig} e^{-2\sigma_m l} e^{-2\sigma_i \Delta})}, \quad (1.63)$$

em que pode ser escrito

$$D_2 = \left(1 + \gamma_{mi} \gamma_{ig} e^{-2\sigma_i \Delta} + \gamma_{wm} \gamma_{mi} e^{-2\sigma_m l} + \gamma_{wm} \gamma_{ig} e^{-2\sigma_m l} e^{-2\sigma_i \Delta}\right) \quad (1.64)$$

Uma importante afirmação dos autores, analisando a equação (1.63), que a difusividade térmica efetiva em amostras empilhadas independe de qualquer simetria direcional, ou seja, independe de qual camada está na interface com o gás ou com a incidência de luz.

A difusividade térmica efetiva para amostras com múltiplas camadas, a partir da equação (1.58), é dada por:

$$\frac{L_n}{\sqrt{\alpha}} = \sum_{j=1}^n \frac{l_j}{\sqrt{\alpha_j}}, \quad (1.65)$$

sendo  $L_n$  a espessura total da amostra. Para um sistema de dupla camada, este resultado também retorna que para uma segunda camada muito fina a difusividade térmica efetiva é igual à difusividade térmica da camada mais espessa.

Com esses resultados, e dos dois trabalhos, os autores apresentam uma técnica de normalização para obtenção da difusividade térmica de alguma camada da amostra. Para medir a difusividade térmica da camada inferior em uma amostra com três camadas, basta tomar a razão das equações (1.58) pela (1.63), que fornece

$$\frac{\delta P_3}{\delta P_2} = \frac{D_2}{D_3} \frac{(1 + \gamma_{is})(1 + \gamma_{sg}) e^{-\sigma_s L}}{(1 - \gamma_{ig})}. \quad (1.66)$$

Com isso é possível medir a difusividade térmica da camada  $s$ , fazendo ajustes lineares da relação de dados experimentais expressas pela equação (1.66). Para medir a difusividade térmica efetiva de duas camadas basta tomar a razão entre as equações (1.58) e (1.60), que fornece:

$$\frac{\delta P_3}{\delta P_1} = \frac{D_1}{D_3} \frac{(1 + \gamma_{mi})(1 + \gamma_{is})(1 + \gamma_{sg}) e^{-\sigma_s L} e^{-\sigma_i \Delta}}{(1 - \gamma_{mg})}. \quad (1.67)$$

A difusividade térmica efetiva, para estes trabalhos já foi apresentada na equação (1.65). Os autores ainda realizam algumas aproximações para regime termicamente fino e regime termicamente grosso, para ambas as normalizações.

Mas estes resultados são limitados devido à necessidade das amostras apresentarem apenas o processo de difusão de calor como gerador do sinal fotoacústico.

### ***1.4.3 Flexão termoelástica no sinal fotoacústico em amostras de dupla camada***

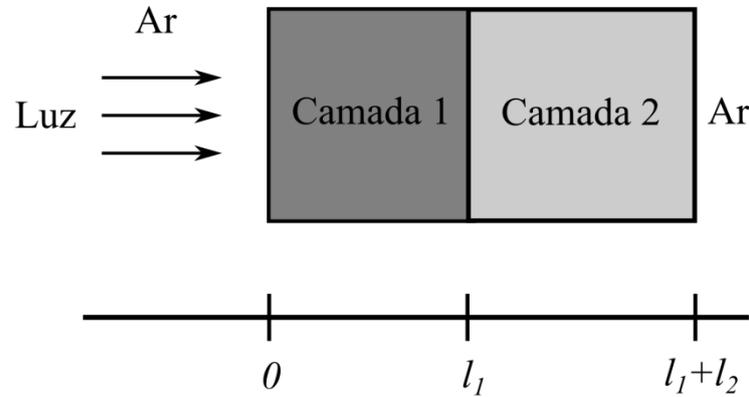
#### *1.4.3.1 Dupla camada: difusão e flexão termoelástica*

O primeiro trabalho que traz um modelo matemático da geração do sinal fotoacústico por difusão térmica e flexão termoelástica em amostras de dupla camada foi publicado em 2004 por Pichardo-Molina e Alvarado-Gil[27]. Segundo os autores, as teorias apresentadas que tratam da difusividade térmica efetiva são boas aproximações quando a difusividade térmica dos materiais que compõe cada camada possuem valores parecidos.

O trabalho aponta o estudo do acoplamento da difusão térmica e flexão termoelástica em um sistema de dupla camada. É importante destacar que cada camada apresenta significativa contribuição na flexão termoelástica, e que o modelo só é válido para o caso em que os coeficientes de expansão térmica e propriedades mecânicas das camadas são similares.

Neste modelo as contribuições térmica e termoelástica são calculadas separadamente, de maneira similar ao que é feito para um sistema de camada única. O sinal fotoacústico é a soma das duas contribuições. Assim, resolvem-se as equações de difusão de calor unidimensionais e equações termoelásticas para a configuração geométrica utilizada é mostrada na Figura 1.10.

Figura 1.10 – Configuração geométrica utilizada por Pichardo-Molina e Alvarado Gil.



Fonte: O autor.

É necessário, primeiramente encontrar a temperatura nas duas camadas resolvendo as equações de difusão e posteriormente calcular a contribuição termoelástica, da mesma maneira que para uma camada. O sistema de equações de difusão de calor é dado por:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial z^2} T_b(z,t) - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial}{\partial t} T_b(z,t) &= 0, & -\infty < z < 0, \\
 \frac{\partial}{\partial z^2} T_1(z,t) - \frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial}{\partial t} T_1(z,t) &= -\frac{\beta I_0 e^{-\beta z}}{2k_1} (1 + e^{i\omega t}), & 0 < z < l_1, \\
 \frac{\partial}{\partial z^2} T_2(z,t) - \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial}{\partial t} T_2(z,t) &= 0, & l_1 < z < l_1 + l_2, \\
 \frac{\partial}{\partial z^2} T_g(z,t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} T_g(z,t) &= 0, & l_1 + l_2 < z < l_1 + l_2 + l_g.
 \end{aligned} \tag{1.68}$$

Resolvendo as equações, considerando amostras opacas, com as condições de contorno da continuidade da temperatura e do fluxo de calor, encontra-se a temperatura nos meios. Na camada 1 a temperatura é dada por

$$T_1(z,t) = \zeta \frac{\cosh[\sigma_2 l_2] \cosh[\sigma_1 (z - l_1)] - s \sinh[\sigma_2 l_2] \sinh[\sigma_2 (z - l_1)]}{\sinh[\sigma_1 l_1] \cosh[\sigma_2 l_2] + s \cosh[\sigma_1 l_1] \sinh[\sigma_2 l_2]} e^{i\omega t}. \tag{1.69}$$

Para a temperatura na camada 2:

$$T_2(z,t) = \zeta \frac{\cosh[\sigma_2 (z - l_1 - l_2)]}{\sinh[\sigma_1 l_1] \cosh[\sigma_2 l_2] + s \cosh[\sigma_1 l_1] \sinh[\sigma_2 l_2]} e^{i\omega t}, \tag{1.70}$$

em que  $\zeta = I_0/2k_1\sigma_1$  e  $s = k_2\sigma_2/k_1\sigma_1$ . As equações termoelásticas para o problema são

$$\sigma_{ii}^n = \frac{E_n}{1+\nu_n} \left( u_{ii}^n + \frac{\nu_n}{1-2\nu_n} e_n - \frac{1+\nu_n}{1-2\nu_n} \alpha_{nT} T_n \right), \tag{1.71}$$

sendo  $n=1,2$ , sendo que 1 denota a camada 1 e 2 a camada 2.

$$\sigma_{rz}^n = \frac{E_n}{1+\nu_n} u_{rz}^n, \quad (1.72)$$

sendo  $E_n$  o modulo de Young,  $\nu_n$  é a razão de Poisson e  $\alpha_{nT}$  é o coeficiente de dilatação linear. Sendo  $e_n = u_{rr}^n + u_{\theta\theta}^n + u_{zz}^n$ . As deformações e os deslocamentos são relacionados por

$$u_{rr}^n = \frac{\partial u_r^n}{\partial r}, \quad (1.73)$$

$$u_{\theta\theta}^n = \frac{u_r^n}{r}, \quad (1.74)$$

$$u_{zz}^n = \frac{\partial u_z^n}{\partial z}, \quad (1.75)$$

$$u_{rz}^n = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_r^n}{\partial z} + \frac{\partial u_z^n}{\partial r} \right). \quad (1.76)$$

As equações das forças de equilíbrio locais projetadas sobre  $Oz$  e  $Or$  são:

$$\nabla^2 u_r^n - \frac{u_r^n}{r^2} + \frac{1}{1-2\nu_n} \frac{\partial e_n}{\partial r} - \frac{2(1+\nu_n)}{1-2\nu_n} \alpha_{nT} \frac{\partial T_n(z,t)}{\partial r} = 0, \quad (1.77)$$

$$\nabla^2 u_z^n + \frac{1}{1-2\nu_n} \frac{\partial e_n}{\partial z} - \frac{2(1+\nu_n)}{1-2\nu_n} \alpha_{nT} \frac{\partial T_n(z,t)}{\partial z} = 0. \quad (1.78)$$

A flexão termoelástica é gerada pelo gradiente de temperatura ao longo do eixo  $z$  de acordo com o modelo unidimensional de difusão de calor. Sob esta condição  $\sigma_{rz}^n = \sigma_{zz}^n = 0$ .

As condições de contorno para a solução do problema são referentes ao ponto de apoio da amostra que não deve se mover,

$$u_z^2(r=R, z=l_1+l_2) = 0. \quad (1.79)$$

Os deslocamentos no eixo  $z$  são contínuos na interface:

$$u_z^1(r, z=l_1) = u_z^2(r, z=l_1). \quad (1.80)$$

A primeira derivada dos deslocamentos é contínua:

$$\left. \frac{\partial u_z^1(r, z)}{\partial z} \right|_{z=l_1} = \left. \frac{\partial u_z^2(r, z)}{\partial z} \right|_{z=l_1}. \quad (1.81)$$

Em  $r=R$ , ou seja, na borda da amostra a força é:

$$\int_0^{l_1} \sigma_{rr}^1 dz + \int_{l_1}^{l_1+l_2} \sigma_{rr}^2 dz = 0. \quad (1.82)$$

E para os momentos (torque)

$$\int_0^{l_1} z \sigma_{rr}^1 dz + \int_{l_1}^{l_1+l_2} z \sigma_{rr}^{21} dz = 0. \quad (1.83)$$

A contribuição termoelástica é devido ao deslocamento  $u_z$  na interface amostra gás. Assim basta calcular o deslocamento  $u_z^2(r, z = l = l_1 + l_2)$ . Para esse deslocamento os autores obtiveram:

$$u_z^2(r, z = l) = -\left(\frac{R^2 - r^2}{2}\right) \left(\frac{12}{l^4}\right) \times \left\{ -\frac{l^2}{2} \left( \alpha_{1T} \int_0^{l_1} T_1 dz + \alpha_{2T} \int_{l_1}^l T_2 dz \right) + l \left( \alpha_{1T} \int_0^{l_1} z T_1 dz + \alpha_{2T} \int_{l_1}^l z T_2 dz \right) \right\}. \quad (1.84)$$

O sinal fotoacústico é resultante da soma das duas contribuições,  $\delta P = \delta P_D + \delta P_{TE}$ , sendo:

$$\delta P_D = \frac{\zeta \gamma P_0}{l_g \sigma_g (\sinh[\sigma_1 l_1] \cosh[\sigma_2 l_2] + s \cosh[\sigma_1 l_1] \sinh[\sigma_2 l_2])}, \quad (1.85)$$

$$\delta P_{TE} = \left( \frac{\zeta \gamma P_0 R^4}{4R_c^2 l_g \sigma_g} \right) \times \left\{ \alpha_{1T} \left[ \frac{l}{2} \left( \frac{\cosh[\sigma_2 l_2] \sinh[\sigma_1 l_1]}{\sigma_1} - \frac{s}{\sigma_1} \sinh[\sigma_2 l_2] + \frac{s}{\sigma_1} \sinh[\sigma_2 l_2] \cosh[\sigma_1 l_1] \right) - \left( -\frac{l_1 s \sinh[\sigma_2 l_2]}{\sigma_1} - \frac{\cosh[\sigma_2 l_2]}{\sigma_1^2} + \frac{\cosh[\sigma_1 l_1] \cosh[\sigma_2 l_2]}{\sigma_1^2} + s \frac{\sinh[\sigma_1 l_1] \sinh[\sigma_2 l_2]}{\sigma_1^2} \right) \right] + \alpha_{2T} \left( \frac{l \sinh[\sigma_2 l_2]}{2\sigma_2} + \frac{1}{\sigma_2^2} - \frac{\cosh[\sigma_2 l_2]}{\sigma_2^2} - \frac{l_1 \sinh[\sigma_2 l_2]}{\sigma_2^2} \right) \right\} \frac{1}{(\sinh[\sigma_1 l_1] \cosh[\sigma_2 l_2] + s \cosh[\sigma_1 l_1] \sinh[\sigma_2 l_2])}. \quad (1.86)$$

Em 2005, em um segundo trabalho, os autores publicaram algumas modificações na equação termoelástica [21].

Para este modelo, tomando a espessura da camada 2 muito pequena, ou seja,  $l_1 \gg l_2$ , implica em  $l_1 \approx l$  e  $l_2/l \approx 0$ . Aplicando essas aproximações as equações, tanto de difusão quanto de flexão termoelástica retornam a situação de uma camada. Com isso, uma segunda camada muito fina não influencia geração do sinal fotoacústico.

### 1.4.3.2 *Camada e Filme*

Outro modelo matemático, proposto por Todorovic, Rabasovic e Markushev [28] em 2013, considera a contribuição termoelástica em filmes sobre substratos. Mas este trabalho traz a contribuição dos portadores de cargas na flexão termoelástica, já que tratam de filmes sobre semicondutores. Portanto, o modelo em si, não comporta as situações do estudo desta tese.

Entretanto é o primeiro estudo que pondera relevante a contribuição no sinal fotoacústico de filmes sobre substratos, levando ainda em consideração a flexão termoelástica. Uma suposição, que pode ser importante para a análise dos resultados deste trabalho, foi utilizada na solução da flexão termoelástica da amostra substrato-filme. Os autores consideram que, como a espessura do filme é muito fina com relação ao substrato, apenas este contribui para a flexão termoelástica. Isso se deve ao fato de que a flexão termoelástica é gerada por um gradiente de temperatura ao longo do eixo azimutal da amostra. Como o filme é fino, o gradiente de temperatura é muito pequeno, não gerando deformação plástica considerável pelo filme.

Essa afirmação pode vir a ser utilizada para o cálculo da contribuição termoelástica em filme-substrato, que não possuem características semicondutoras.

## 2 Métodos

Neste capítulo são detalhadas as técnicas utilizadas nesta tese. A técnica de Célula Fotoacústica Aberta (OPC) recebe especial atenção devido a ser a técnica base desta tese, a qual permite a obtenção da difusividade térmica de uma amostra. Na seção 2.1 é apresentado o arranjo experimental da técnica OPC bem como suas características. Nas demais seções são apresentadas as técnicas complementares que foram utilizadas na caracterização estrutural e superficial das amostras, que são: Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados obtidos por essas técnicas permitiram fazer correlações com os resultados da técnica OPC e/ou auxiliaram na confirmação dos mesmos.

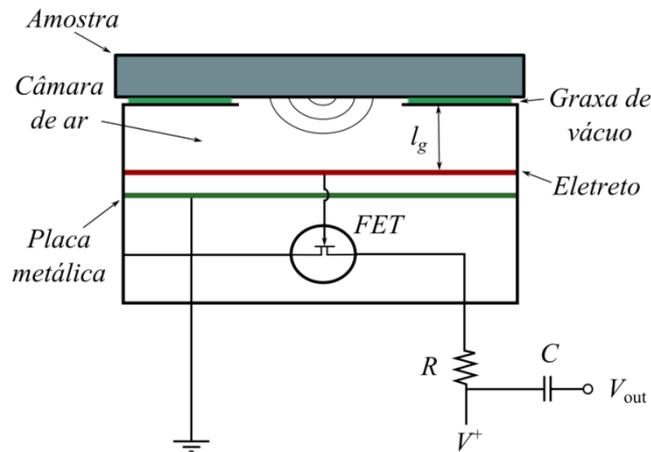
Por fim, é importante ressaltar que, com o intuito de facilitar a compreensão dos trabalhos, a preparação de todas as amostras são apresentadas em cada capítulo antes dos resultados referente às mesmas.

### 2.1 Célula Fotoacústica Aberta (OPC)

A técnica Fotoacústica de Célula Aberta - OPC, é muito utilizada devido à sua montagem simples e de baixo custo [1,3,4,6,8,9,44–46]. A técnica foi proposta por Silva e colaboradores em 1987, na qual a célula fotoacústica é a câmara de ar do microfone [45]. A vedação da célula fotoacústica é feita pela própria amostra, como mostrado na Figura 2.1.

O microfone de eletreto é um microfone capacitivo, ou “condenser”, composto por uma placa fixa muito próxima ao diafragma e uma membrana de eletreto pré-polarizada. Quando a membrana se move sob a influência das ondas de pressão, a voltagem entre a membrana e a placa varia da mesma forma. Um amplificador FET (*Field Effect transistor* – Transistor de efeito de campo) é utilizado para amplificação do sinal gerado pela membrana de eletreto, como descrito nas referências [4,44]. O circuito de alimentação da célula, mostrado na Figura 2.1, é composto por um resistor de 1 k $\Omega$ , ligado em série com o microfone. Sobre esse resistor é realizada medida a variação de tensão, que é proporcional ao sinal fotoacústico. Para filtrar flutuações de corrente alternada é utilizado um capacitor de 1  $\mu$ F na saída.

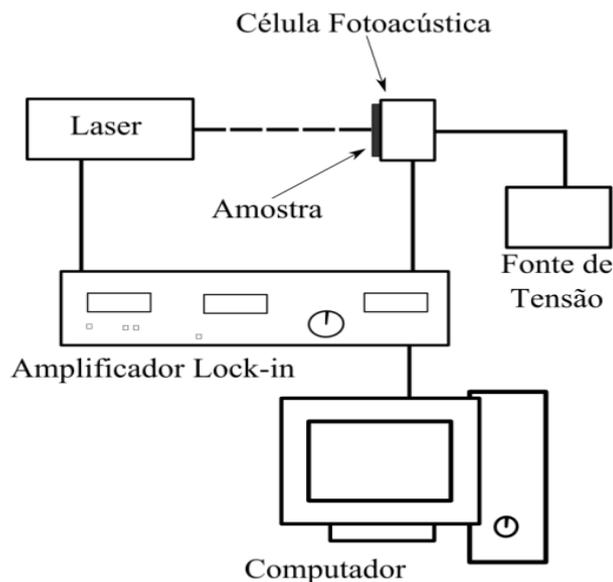
**Figura 2.1 – Esquema de uma célula fotoacústica aberta (OPC) com circuito de alimentação,  $R$  é resistência elétrica em que é medida a tensão no microfone,  $C$  é um capacitor,  $V^+$  a tensão de alimentação do circuito e  $V_{out}$  a medida da tensão sobre a resistência elétrica.**



Fonte: O autor.

Na montagem experimental, é utilizado um microfone comercial de eletreto. Para a vedação é espalhada uma fina camada de graxa de silicone (vácuo) sobre a carcaça superior do microfone, e sobre esta é fixada a amostra. O arranjo experimental utilizado é apresentado na Figura 2.2.

**Figura 2.2 – Esquema experimental da OPC.**



Fonte: O autor.

A luz proveniente do laser de diodo (modelo DHOM-T-473-200 com comprimento de onda de 473 nm e 200 mW de potência) incide sobre a amostra, a onda térmica gerada na superfície da amostra pela absorção da luz atravessa o material, é transmitida para a câmara

fotoacústica (alimentada por uma fonte de tensão, 8 V), produzindo uma variação de pressão no gás. O microfone de eletreto detecta esta variação de pressão, a transforma num sinal elétrico amplificado, o qual é medido por meio de um aparelho *lock-in* (SR830-Stanford Research System). Este aparelho também controla a frequência do laser pulsado via porta TTL (*Transistor Transistor Logic*). O computador comunica-se com o aparelho *lock-in*, que por meio de um programa desenvolvido por Prandel [44] gerencia a frequência de modulação desejada e faz a aquisição dos dados (amplitude e fase do sinal fotoacústico). Para cada frequência é realizada a média de 10 valores obtidos da amplitude e fase do sinal fotoacústico. Essa média é salva em um arquivo de extensão .dat para posterior tratamento dos dados.

### 2.1.1 Calibração da célula fotoacústica

Como comentado na seção 1.4.2, que trata da normalização do sinal fotoacústico, a tensão medida pode ter influência tanto dos instrumentos utilizados, como cabos e microfone. Essa influência depende da frequência, assim uma função  $\chi(f)$  pode ser utilizada para representar a influência de transferência instrumental. Com isso, o sinal medido  $S_{med}(f)$  pode ser expresso em termos do sinal fotoacústico  $S(f)$  como:

$$S_{med}(f) = \chi(f)S(f). \quad (2.1)$$

Assim, a função que descreve a influência do microfone na medida pode ser escrita como:

$$\chi(f) = \frac{S_{med}(f)}{S(f)}. \quad (2.2)$$

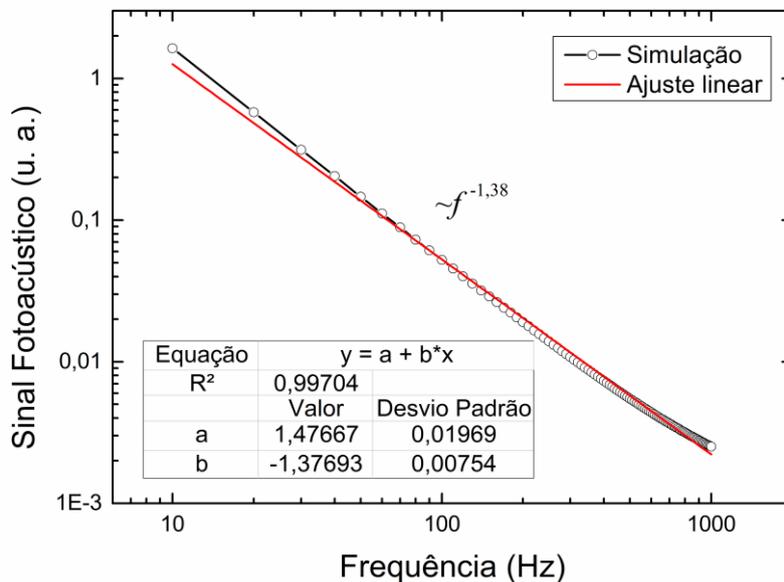
A contribuição do microfone pode ser encontrada medindo o sinal fotoacústico para um resultado de um material conhecido e utilizada para calibração da célula fotoacústica. Uma aproximação muito utilizada é para uma amostra com alta difusividade térmica e muito fina, ou seja, no regime termicamente fino. Nesse caso, toma-se a difusão térmica como predominante e a contribuição da flexão termoelástica como nula. Desse modo, no regime termicamente fino espera-se uma dependência do sinal fotoacústico com  $f^{3/2}$ .

Um material conhecido que se encaixa nesse caso em específico são folhas de alumínio. O alumínio puro possui alta difusividade térmica,  $\alpha_s = 86 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , se comparado com outros materiais. A espessura de folhas de alumínio é em torno de 10  $\mu\text{m}$ . Assim, como na seção 1.3, a aproximação para o regime termicamente fino pode ser verificada realizando a simulação do sinal fotoacústico pela equação (1.38):

$$S = \frac{1}{f} \frac{C_1(\alpha_s)^{1/2}}{\sinh(l_s \sigma_s)} + \frac{1}{f^{3/2}} \frac{C_1 C_2 (\alpha_s)^{3/2}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \left[ \cosh(\sigma_s l_s) - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh(\sigma_s l_s) - 1 \right], \quad (1.38)$$

sendo  $C_2 = 3\alpha_T T_0 R^4 / 2\sqrt{2}\pi^{1/2} \alpha_g^{1/2} R_c^2 l_s^3$ . O parâmetro  $C_1$  multiplica a equação toda, assim utilizou-se  $10^8$ . Para o parâmetro  $C_2$  foi utilizado coeficiente de expansão do alumínio  $\alpha_T = 2,4 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [31,32], o raio da célula é  $R_c = 1,5\text{mm}$ , o raio da amostra  $R = 6\text{mm}$ , a temperatura ambiente  $T_0 = 30^\circ\text{C}$ , e a difusividade térmica do ar  $\alpha_g = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  [6]. Calculando, obtém-se  $C_2 = 8,88 \times 10^{10}$ . A simulação para esses parâmetros é mostrada na Figura 2.3.

**Figura 2.3 – Simulação do sinal fotoacústico para uma folha de alumínio.**



Fonte: O autor.

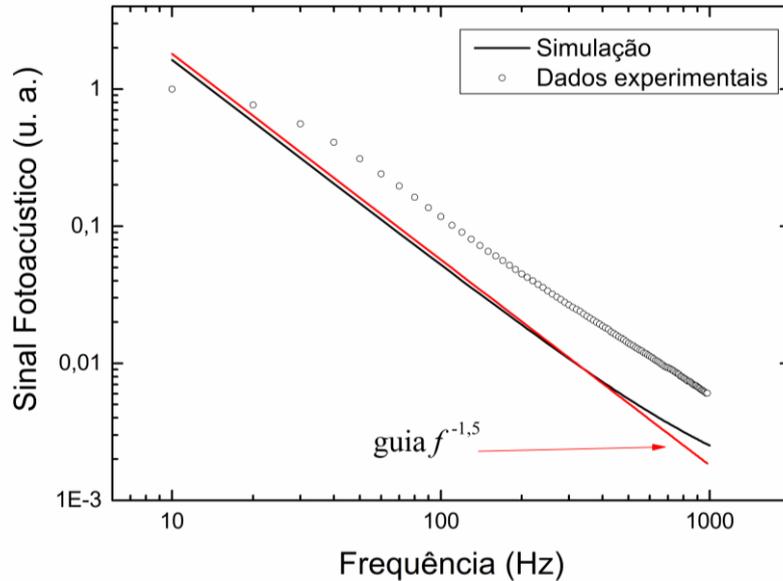
Com a simulação, utilizando parâmetros reais para o cálculo da contribuição da flexão termoelástica, nota-se que a dependência do sinal fotoacústico com a frequência de modulação aproxima-se de  $f^{-1,5}$ . Entretanto é calculada uma dependência com a frequência para o papel alumínio de  $f^{-1,38}$ , diferindo por um fator 0,12 da aproximação do regime termicamente fino.

Ainda, mesmo com um bom ajuste ( $R^2 = 0,997$ ), é possível notar que há discrepâncias entre o ajuste linear e a curva simulada para o sinal fotoacústico. Esse valor de  $R^2$  também é devido ao número de pontos na curva. Contudo, observa-se que a curva gerada pela simulação não é linear. Existem distinções na curva principalmente abaixo de 100 Hz e também para valores acima de 700 Hz, devido a contribuição termoelástica.

Experimentalmente, uma amostra, com as condições apresentadas na Figura 2.3, é facilmente obtida de folhas de alumínio. Um resultado para uma amostra de folha de alumínio

é mostrado na Figura 2.4, representado pelos círculos abertos. Para comparação é mostrada a simulação com os parâmetros da Figura 2.3, denotada pela linha preta. A linha vermelha é um guia para a inclinação que é esperada pelo modelo de difusão de calor  $f^{-1,5}$ . Todas as curvas foram normalizadas para possibilitar comparação.

**Figura 2.4 – Sinal fotoacústico normalizado para uma amostra de papel alumínio de 10  $\mu\text{m}$  (círculos), simulação normalizada apresentada na Figura 2.3 (linha preta) e guia do sinal para o modelo de difusão de calor no regime termicamente fino (linha vermelha).**



Fonte: O autor.

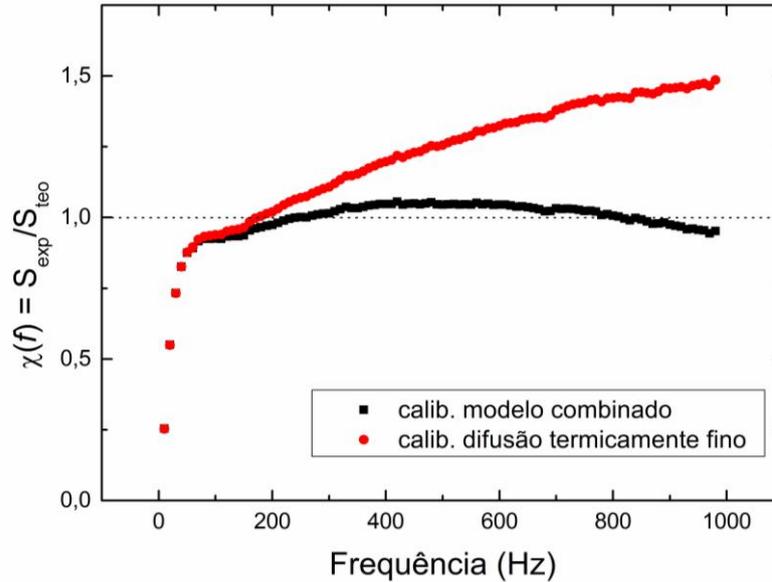
As três curvas apresentam discrepâncias. O sinal experimental apresenta uma curva não linear para frequências menores que 80 Hz, indicando influência do aparato experimental.

Para que fosse possível realizar a calibração utilizando o regime termicamente fino, com a contribuição apenas da difusão, era esperado que a simulação do sinal fotoacústico apresentasse dependência com a frequência  $f^{-1,5}$ . Como a dependência encontrada foi  $f^{-1,38}$  a calibração do sistema experimental com a aproximação no regime termicamente fino pode não oferecer a calibração correta para a faixa de frequências deste trabalho.

Esse resultado reforça a hipótese levantada por Balderas-López e colaboradores, em seus dois trabalhos [25,26] apresentados na seção 1.4.2. Nesses trabalhos os autores chamam a atenção de que para a normalização do sinal fotoacústico deve-se levar em conta a contribuição sem aproximações. Mas nesses trabalhos foi levada em consideração apenas a difusão de calor. Da simulação com a flexão termoelástica nota-se que a mesma tem contribuição no sinal fotoacústico para amostra fina. Esse resultado mostra que a flexão termoelástica pode ser utilizada na calibração do aparato experimental.

Da equação (2.2) a curva de calibração pode ser obtida tomando a razão entre o sinal medido e o sinal teórico para uma folha de alumínio. Na Figura 2.5 são mostradas duas curvas de calibração. A calibração realizada com a simulação pelo modelo combinado, equação (1.38) é representada pelos quadrados pretos e pela aproximação do regime termicamente fino apenas com a difusão de calor,  $f^{-1,5}$ , são os círculos vermelhos.

**Figura 2.5 – Calibração da célula fotoacústica.**



Fonte: O autor.

Da Figura 2.5, obtém-se que as curvas de calibração realizadas são diferentes. Assim, evidencia-se a necessidade da utilização do modelo combinado para a calibração da célula fotoacústica.

Dessa maneira o sinal fotoacústico de uma amostra desconhecida pode ser isolado tomando a razão entre o sinal medido e a curva de calibração realizada por uma folha de alumínio:

$$S_{amostra}(f) = \frac{S_{med}(f)}{\chi(f)}. \quad (2.3)$$

Da Figura 2.5 observa-se que para a região entre 80-1000 Hz o microfone responde quase que linearmente com a frequência. A influência do microfone é em torno de 0,04 em torno da unidade para a calibração com o modelo combinado. Se uma medida for realizada nesse intervalo não há necessidade de realizar a calibração. Um erro sistemático de 4% torna-se aceitável, em certos casos, em medidas experimentais, já que erros aleatórios aceitáveis obtidos de repetição de medidas podem chegar até 10%.

## 2.2 Técnicas Complementares

Nesta seção são apresentadas as técnicas que foram utilizadas para auxiliar nas análises e resultados obtidos pela técnica OPC.

### 2.2.1 *Difração de Raios X (DRX)*

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X é bastante utilizada para a determinação das fases cristalinas presentes em materiais sólidos. Isto é possível porque, na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes originando o fenômeno de difração. As vantagens da técnica de DRX para a caracterização de fases são: i) a confiabilidade dos resultados obtidos; ii) a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases; e iii) uma análise quantitativa destas fases [47].

Para as medidas de DRX foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku modelo Ultima-IV, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG (C-LABMU – UEPG). Foi utilizada geometria Bragg-Bretano com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), e fonte de raios X operando sob 40 kV e 30 mA, com velocidade de varredura no modo contínuo de 1°/min com passo de 0,02° e 5 s de tempo de contagem.

Esta técnica foi utilizada na caracterização das fases estruturais da superfície das amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas a diferentes polimentos mecânicos.

### 2.2.2 *Fluorescência de Raios X (FRX)*

A FRX é usualmete utilizada para determinar a concentração de diferentes elementos em uma amostra com vantagens de boa sensibilidade, por ser não destrutiva e possuir uma relação simples de interação da radiação com os átomos. O equipamento utilizado para a realização das medidas é um espectrômetro de fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDX – 700) da Shimadzu. As medidas podem ser realizadas tanto em atmosfera de ar bem como em vácuo em amostras que podem ser sólidas, líquidas ou pó. O equipamento utilizado é um equipamento pertencente ao Laboratório de Física Ambiental da Universidade Estadual de Ponta Grossa [48].

### 2.2.3 *Espectroscopia Raman*

A Espectroscopia Raman será aplicada neste trabalho para analisar materiais que possuem diferentes estruturas superficiais como é o caso das amostras de titânio submetidas a tratamento de oxidação térmico.

Os espectros de Micro-Raman foram realizados usando um espectrometro Senterra (Brüker) com comprimento de onda de excitação em 532 nm, grade 1200 ranhuras/mm. A intensidade do laser sobre a superfície das amostras utilizado é de 2 mW com tempo de integração de aquisição de 5 s com 3 de co-adiacões usando uma objetiva com ganho de magnitude de 20 X e fenda de 50 X 1000 µm. Foram efetuadas medidas em cinco regiões diferentes da amostra. Este equipamento pertence ao CLABMU-UEPG.

### 2.2.4 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

O princípio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um diâmetro menor que 4 nm [48].

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Para as imagens obtidas por MEV foi utilizado um microscópio da Shimadzu, modelo VEGA3 do C-LABMU-UEPG.

Essa técnica foi utilizada na caracterização das superfícies das amostras de titânio submetidas a tratamento de oxidação térmico e para as amostras de aço inoxidável AISI 304 submetidas a diferentes polimentos mecânicos.

### 3 Método de auto-verificação da difusividade térmica

Neste terceiro capítulo é apresentado um método para verificação quando o valor medido da difusividade térmica de um determinado material pela técnica OPC está coerente. Este método foi proposto com o auxílio dos resultados obtidos para amostras de alumínio utilizadas durante a dissertação de mestrado [4].

A necessidade deste método surge do próprio ajuste teórico, uma vez que é realizado pela equação (1.38) que possui três parâmetros desconhecidos:  $C_1$  que pode ser tomado como o “peso” da contribuição do processo de difusão térmico;  $C_2$  o “peso” da contribuição termoelástica; e  $\alpha_s$  a difusividade térmica do material. Sendo assim, o ajuste, que é feito pelo método de Levenberg-Marquadt, pode assumir infinitas soluções. Avaliando a certeza de um dos parâmetros, é possível verificar a certeza do ajuste.

Assim, foi criado o método semi-empírico utilizando esta dependência para auto-quebrar o valor da difusividade térmica medido para um determinado material.

#### 3.1 Preparação das amostras e técnicas utilizadas

Foram produzidas cinco amostras de alumínio, as quais foram cortadas de um cilindro de alumínio comercial. As amostras passaram por desgaste em lixa de carvão de silício com granulação 600 até a espessura desejada e o polimento final foi realizado em lixa 1200. As espessuras e os nomes das amostras são listados na tabela 3.1.

**Tabela 3.1 – Nome e espessura das amostras de alumínio.**

<b>Amostra</b>	<b>Espessura (<math>10^{-6}</math> m)</b>
Al300	$300 \pm 5$
Al440	$440 \pm 5$
Al465	$465 \pm 5$
Al740	$740 \pm 5$
Al890	$890 \pm 5$

Fonte: SOMER, A. **Influência da flexão termoelástica na medida da difusividade térmica de amostras de alumínio**. 2012, 79 f. (Mestrado em Ciências/Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

Para analisar a composição das amostras foi realizado FRX, que forneceu: 97,927% de Al, 1,606% de Si, 0,277% de S, 0,135% de Fe e 0,055% de outros compostos.

As medidas pela técnica OPC foram realizadas utilizando a configuração apresentada na seção 2.1, no intervalo de frequência de 80 a 1000 Hz.

### 3.2 Resultados Experimentais

O modelo combinado de difusão térmica e flexão termoelástica apresentado na seção 1.3 foi utilizado para encontrar os valores de  $C_1$ ,  $C_2$  e  $\alpha_s$ . A equação para tal modelo é a equação (1.38), pode ser reescrita na forma:

$$S = \frac{1}{f} \frac{C_1 \alpha_s^{1/2}}{\sinh(l_s \sigma_s)} + \frac{1}{f^{3/2}} \frac{C_2 \alpha_s^{3/2}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \left[ \cosh(\sigma_s l_s) - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh(\sigma_s l_s) - 1 \right]. \quad (1.38)$$

Os valores experimentais para a difusividade térmica  $\alpha_s$ ,  $C_1$  e  $C_2$  foram obtidos utilizando o algoritmo Levenberg-Marquardt, sendo a espessura um parâmetro fixo. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.2.

**Tabela 3.2 – Resultado Experimentais obtidos pela técnica OPC.**

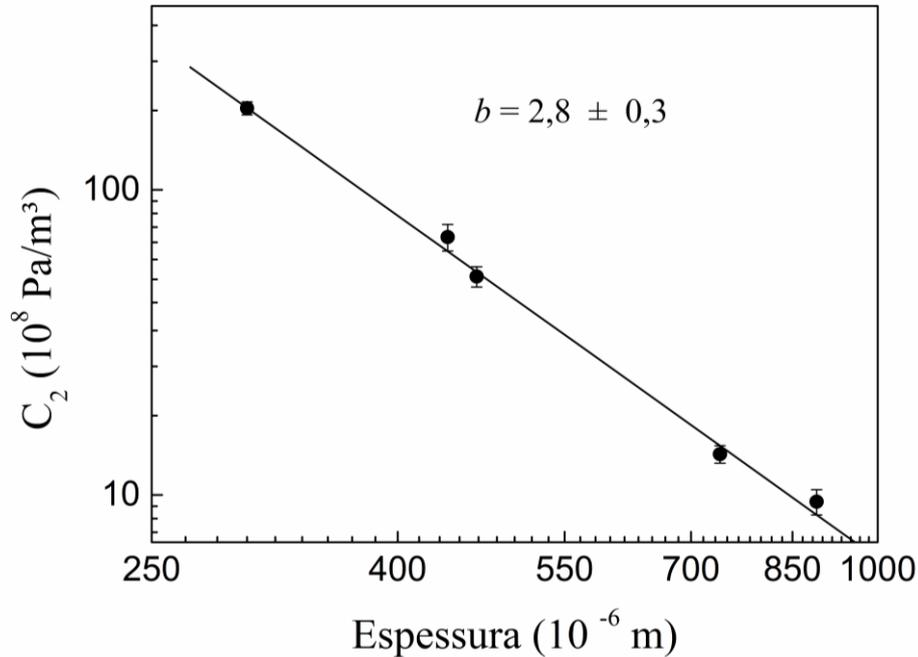
<i>Amostra</i>	<i>Difusividade térmica</i> ( $\times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ )	$C_1$ ( $\times 10^4 \text{ Pa/s}^{1/2} \text{ m}$ )	$C_2$ ( $\times 10^8 \text{ Pa/s}^{1/2} \text{ m}^3$ )
<b>Al300</b>	8,8 ± 0,2	2,1 ± 0,1	185 ± 9
<b>Al440</b>	8,6 ± 0,8	1,80 ± 0,09	70 ± 7
<b>Al465</b>	8,7 ± 0,8	1,59 ± 0,08	52 ± 4
<b>Al740</b>	8,2 ± 0,9	1,35 ± 0,06	13,6 ± 0,9
<b>Al890</b>	7,6 ± 0,9	1,51 ± 0,07	9,5 ± 0,9

Fonte: SOMER, A. **Influência da flexão termoelástica na medida da difusividade térmica de amostras de alumínio**. 2012, 79 f. (Mestrado em Ciências/Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

Os valores da difusividade térmica para todas as amostras permaneceram constantes, considerando o desvio padrão, sendo a difusividade térmica teórica  $8,6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ . O parâmetro  $C_1$  referente à contribuição da difusão térmica também se mantém constante com relação à espessura da amostra. Quando analisado o parâmetro  $C_2$  referente à flexão termoelástica nota-se uma diminuição em função da espessura da amostra.

Na Figura 3.1 é mostrada a dependência do parâmetro de flexão com a espessura,  $C_2 \times l_s$ . É importante ressaltar que é esperada uma dependência com  $C_2 \propto l_s^{-b}$ , sendo  $b=3$ . Assim com o expoente  $b$  ajustado dos resultados experimentais, é possível avaliar a coerência dos ajustes da difusividade térmica.

Figura 3.1 – Dependência do parâmetro  $C_2$  com a espessura para as amostras de alumínio.



Fonte: SOMER, A. **Influência da flexão termoelástica na medida da difusividade térmica de amostras de alumínio**. 2012, 79 f. (Mestrado em Ciências/Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

Realizando o ajuste linear, na escala logarítmica, do parâmetro  $C_2$  em função da espessura é possível encontrar o expoente  $b$ . Para as amostras de alumínio foi obtido um expoente  $b = 2,8 \pm 0,3$ , um valor bem próximo ao valor esperado.

A difusividade térmica teórica do alumínio é  $8,6 \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s. O valor médio encontrado para as amostras foi de  $(8,4 \pm 0,5) \times 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s, que pode ser considerado um bom resultado se comparado com o valor teórico.

Este resultado demonstra que a avaliação do parâmetro  $C_2$  em função da espessura da amostra pode ser utilizada para confirmação dos demais ajustes obtidos, ou seja, para a confirmação da difusividade térmica medida, principalmente nos casos em que não se tem um valor teórico para este parâmetro.

### 3.3 Conclusões

Os resultados encontrados para a difusividade térmica do alumínio metálico pela técnica OPC estão bem próximos do esperado pelo valor teórico. O valor do expoente  $b$  da dependência do parâmetro  $C_2$  com a espessura ( $l_s$ ) da amostra também está similar ao esperado teoricamente. Com isso demonstrou-se que a avaliação deste expoente torna-se uma ferramenta para validar a difusividade térmica encontrada pelo ajuste do sinal fotoacústico experimental gerado pelos processos de difusão térmico e flexão termoelástica.

## 4 Efeito da adição de camada superficial de óxido sobre a difusividade térmica

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes ao efeito que uma fina camada de óxido tem sobre a difusividade térmica efetiva em amostras de titânio. Além disso é avaliada a influência do tipo de estrutura desta camada na difusividade térmica, já que variando a temperatura do tratamento de oxidação é possível alterar a fase estrutural do óxido. Foram estudados três tipos de titânio: titânio pureza grau 1 (99,5% de pureza) nomeado Ti, titânio grau 2 (98,8% de pureza) nomeado TiG2 e a liga Ti-6Al-4V nomeada TiG5.

Além do estudo relacionado ao efeito da camada de óxido e de sua estrutura sobre a difusividade térmica que está relacionada à sensibilidade da técnica OPC, também é possível avaliar outro aspecto da contribuição científica dos resultados, a aplicação na indústria, principalmente quanto a implantes.

Estas ligas de titânio são amplamente utilizadas nas áreas da indústria automotiva, aeroespacial, naval, química, processamento de alimentos e biomédica, devido à excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão [49–54]. No que diz respeito as suas aplicações biomédicas, o titânio comercialmente puro grau 1 (Ti), grau 2 (TiG2) e a liga Ti-6Al-4V grau 5 (TiG5) são comumente usados em diferentes implantes, tais como, dental, osso e próteses articulares, e ainda cateteres, válvulas cardíacas e endopróteses [51–53,55–61].

A biocompatibilidade do titânio é, em grande parte, relacionada à camada de óxido  $\text{TiO}_2$  superficial que cresce espontaneamente em meios oxidantes. Em comparação com outros materiais, como por exemplo, aço inoxidável a reconstrução da camada de óxido é 100 vezes mais rápida. [49–52,62–67].

A oxidação térmica é um método simples e de baixo custo que promove o desenvolvimento de um filme de óxido de titânio cristalino e bioinerte em biomateriais à base de titânio. Com a variação do tempo de oxidação e temperatura uma variação na espessura e estrutura da camada é observada [49,62,68]. A resistência ao desgaste é melhorada, em torno de 25 vezes mais elevada para a liga TiG5, com relação à uma amostra não tratada[49], dentre outros fatores. Com isso uma camada mais espessa de titânia ( $\text{TiO}_2$ ) assegura implantes bioinertes.

Além das propriedades mecânicas, também se espera que, em alguns casos que há contato, os materiais utilizados em implante apresentem boa transferência de calor a fim de

assegurar baixas temperaturas[64]. O aumento localizado de temperatura em tecidos vivos é uma questão de grande preocupação nos processos de implantes cirúrgicos e na concepção de biomateriais, uma vez que o aquecimento pode levar à desnaturação de componentes biológicos, a liberação de água, degradação térmica e, eventualmente, a morte celular. Tais eventos indesejados podem causar atrasos na recuperação de pacientes ou de danos, a longo prazo, para o local do implante [69,70].

A difusividade térmica é um parâmetro diretamente relacionado com variações microestruturais, composição e condição de processamento da amostra [71]. Portanto um estudo dos efeitos da oxidação térmica na difusividade térmica, em amostras de titânio, deve ser levado em consideração.

#### 4.1 Preparação das amostras e técnicas utilizadas

Para o estudo foram produzidos dois conjuntos, I e II, de amostras de cada material, Ti, TiG2 e TiG5. O conjunto I foi submetido a um tratamento de oxidação térmico a temperatura de 600 °C e o conjunto II a temperatura de 700 °C. As amostras foram cortadas de placas de titânio e polidas com lixa de SiC de granulação 600 até obter uma espessura menor que 500 µm. Após a redução da espessura cada amostra foi submetida a um processo de polimento final com lixa de SiC de granulação 1200 e posteriormente de 2000. As espessuras das amostras de cada conjunto são resumidas na tabela 4.1.

**Tabela 4.1 – Espessura das amostras de titânio para cada conjunto em 10<sup>-6</sup> m.**

<i>Tratamento térmico</i>	<i>600°C</i>	<i>700°C</i>
Ti	340 ± 5	480 ± 5
TiG2	320 ± 5	470 ± 5
TiG5	320 ± 5	450 ± 5

Fonte: O autor.

Finalizado o processo de polimento, um exemplar de amostra de cada tipo de titânio foi submetido à fluorescência de Raios-X para avaliar a composição. Os resultados estão na tabela 4.2. Da tabela conclui-se que os resultados obtidos estão dentro dos limites aceitáveis de pureza para as amostras de Ti e TiG2 e também para a porcentagem dos componentes na liga TiG5.

**Tabela 4.2 – Composição das ligas medidas pela técnica de fluorescência de Raios-X.**

	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>C</i>	<i>V</i>	<i>O</i>	<i>Outros</i>
Ti	99,524	-	0,185	-	-	-	0,291
TiG2	98,885	-	0,3	0,08	-	0,25	0,485
TiG5	89,236	6,284	0,2	-	3,852	0,2	0,228

Fonte: O autor.

Cada amostra do conjunto I foi então submetida a um tratamento de oxidação térmico, em atmosfera ambiente à pressão de  $10^5$  Pa, sendo aquecidas a uma taxa de  $30^\circ/\text{min}$  até a temperatura de  $600^\circ\text{C}$  permanecendo por 12 h, e em seguida resfriadas lentamente a temperatura ambiente. Com isso é produzida uma camada de óxido de titânio em uma das superfícies da amostra.

Posteriormente, as amostras foram submetidas à análises por Espectroscopia Raman para identificar as fases estruturais do óxido formado e OPC para determinação da difusividade térmica. Realizadas as análises todas as amostras foram levadas novamente a tratamento de oxidação térmico por um período de mais 12 h. Sendo novamente resfriadas lentamente e submetidas às análises por Espectroscopia Raman e OPC. Todo o procedimento repetiu-se até completar 60h.

O conjunto de amostras II foi submetido a tratamento térmico a  $700^\circ\text{C}$  sob as mesmas condições aplicadas ao conjunto I. Também foram realizados os mesmos procedimentos de medidas. As temperaturas e os tempos de tratamento de oxidação térmico seguem as referências [49,62], nas quais foram encontradas melhorias nas propriedades mecânicas após estes tratamentos.

Para ambos os conjuntos I e II a espessura das amostras não teve alterações mensuráveis após o tratamento de oxidação térmico. A espessura das amostras foi mensurada com um micrômetro da marca Microprecs de precisão  $5\ \mu\text{m}$ . Encerrados os estudos por espectroscopia Raman e OPC as amostras foram analisadas por MEV com objetivo de obter uma análise morfológica superficial.

Os equipamentos utilizados para as técnicas de Espectroscopia Raman, OPC e MEV estão descritos no segundo capítulo. As medidas pela técnica OPC foram realizadas no intervalo  $80 - 1000\ \text{Hz}$ . Em cada medida a superfície de detecção do sinal fotoacústico foi a camada de óxido, sendo a incidência de luz no titânio metálico. Nas técnicas OPC e Espectroscopia Raman, para cada etapa de tratamento de oxidação térmico, foram realizadas cinco medidas em diferentes pontos da amostra e calculada a média aritmética.

## 4.2 Resultados Experimentais

### 4.2.1 *Análise visual*

Logo de início, após o primeiro tratamento de oxidação térmico a 12 h, foi possível notar diferença visual significativa entre as amostras do conjunto I e II. Na superfície das amostras do conjunto I (600 °C) foi formada uma camada de óxido de coloração amarelada enquanto que para o conjunto II (700 °C) uma coloração cinza escura (cinza).

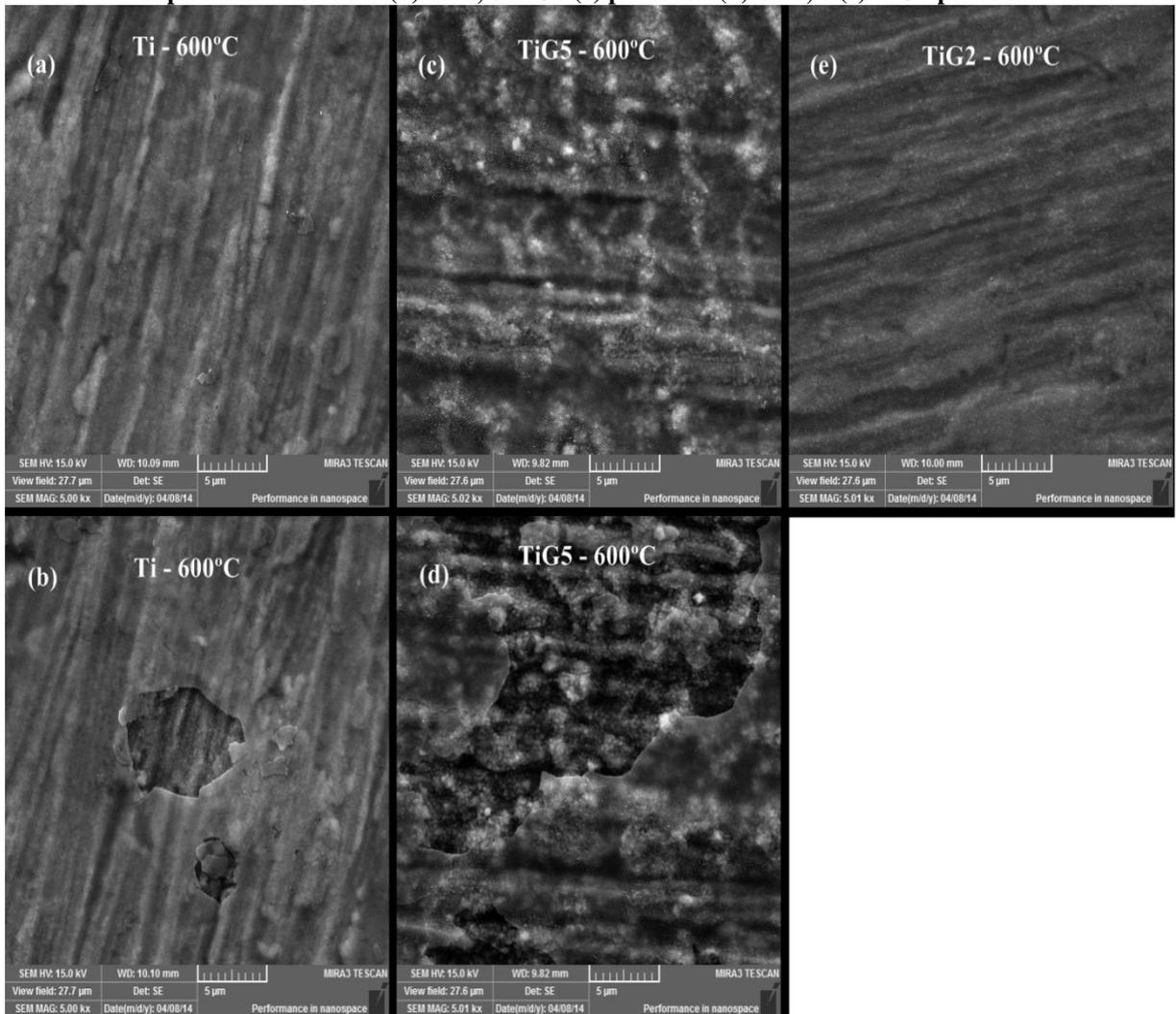
Com o avanço temporal do tratamento de oxidação térmico, para a amostra de TiG5 do conjunto II, a superfície de óxido ficou quebradiça após o tratamento térmico de 36 h a 700 °C, ocorrendo o desprendimento da camada de óxido. Portanto, para esta amostra, foram obtidos resultados para medidas anteriores a 36 h a 700 °C.

### 4.2.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Na Figura 4.1 são mostradas as imagens superficiais das camadas de óxido obtidas por MEV com magnificação de 5000× para as amostras do conjunto I. Observam-se pequenos “buracos” onde uma película superficial com aderência menor do que a base do óxido desprende-se da superfície. Destaca-se que Güleriyüz [49] obteve os mesmos resultados de desprendimento desta película. Assim, o óxido será tratado com duas partes, a base onde é observado o crescimento das estruturas do óxido e a película superficial. É importante ressaltar que o que se desprende das amostras TiG5 do conjunto II (700 °C) não foi a película e sim a camada de óxido. Para ambos os conjuntos I e II, todas as imagens foram feitas após o último tratamento de oxidação térmico (60h), com exceção da amostra de TiG5 a 700 °C que foi a 36 h.

As Figuras 4.1 (a), (c) e (e) mostram as imagens da película para as amostras Ti, TiG5 e TiG2, respectivamente. Para este tratamento, a 600 °C, a película predomina quase em toda a área da amostra. A amostra TiG2 a 600 °C não apresentou, em nenhum ponto, desprendimento da película superficial. Já para a amostra de Ti ocorreram pequenos buracos de desprendimento da película como observado na Figura 4.1 (b). Para o TiG5 maiores áreas de desprendimento podem ser observadas com relação a amostra de Ti, como pode ser visto na Figura 4.1(d).

**Figura 4.1 – Imagens de MEV das camadas de óxido após tratamento por 600 °C para: o Ti (a) película superficial de óxido e (b) base; o TiG5 (c) película e (d) base; e (e) TiG2 película.**



Fonte: O autor.

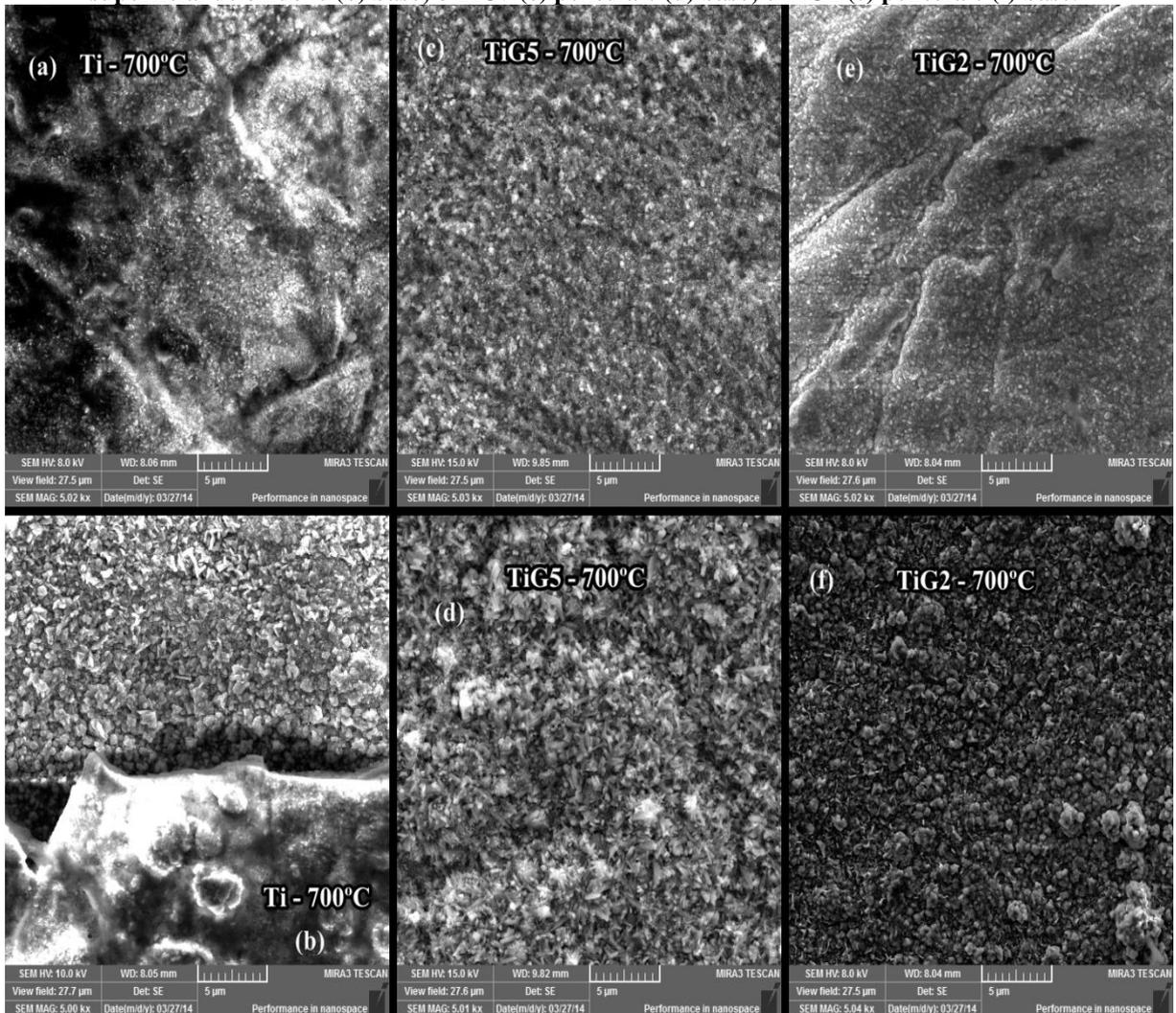
Por fim, analisando as Figuras 4.1 (a), (c) e (e), é possível notar uma grande diferença entre as amostras de Ti e TiG2 em relação a liga TiG5. As amostras de Ti e TiG2 formam camada de óxido mais uniforme do que a de TiG5.

Na Figura 4.2 são mostradas as imagens obtidas por MEV (5000× de ampliação) para as amostras do conjunto II, tratadas a 700 °C. São mostradas as imagens da película para as amostras Ti (Figura 4.2 (a)), TiG5 (Figura 4.2 (c)) e TiG2 (Figura 4.2 (e)), e na mesma ordem as imagens da base.

Distinto do tratamento a 600 °C em que a amostra de TiG2 não apresentou desprendimento da película, para o tratamento de oxidação a 700 °C a amostra de TiG2 apresentou desprendimento da película superficial em algumas regiões da amostra. Para a amostra de Ti a 700 °C a área de desprendimento desta película foi maior do que a 600°. E lembrando que para a TiG5 do conjunto II não só a película, mas a camada toda de óxido se

desprende após 36h de tratamento de oxidação. Com isso é possível verificar que a camada de óxido criada pelo tratamento de oxidação térmico a 700 °C possui menor aderência que a criada pelo tratamento a 600 °C.

**Figura 4.2 – Imagens de MEV das camadas de óxido após tratamento por 700 °C para: o Ti (a) película superficial de óxido e (b) base; o TiG5 (c) película e (d) base; e TiG2 (e) película e (f) base.**



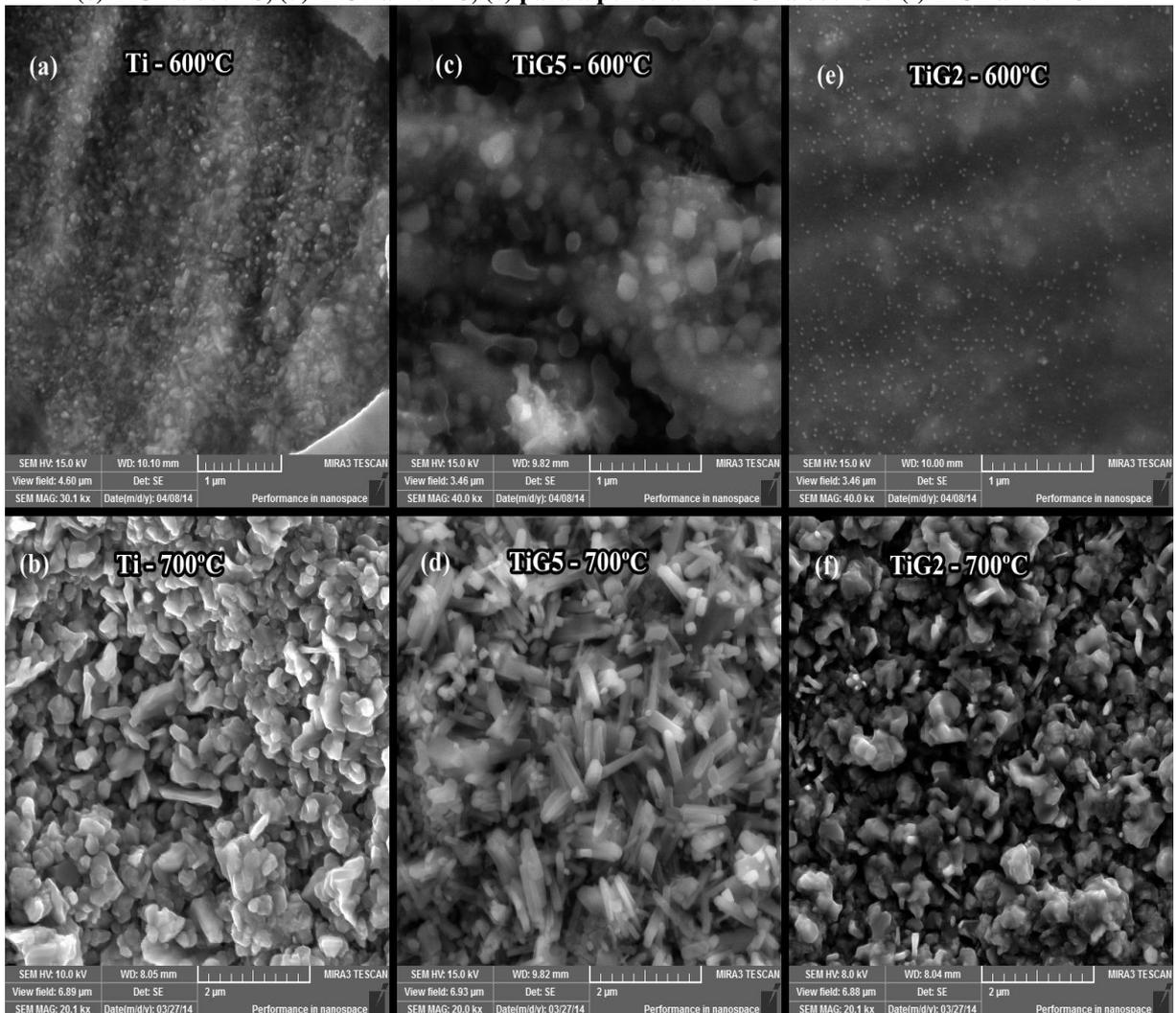
Fonte: O autor.

Para o conjunto II a diferença entre as camadas de óxido entre as amostras é ainda mais evidente que no conjunto I, tanto para película quanto para a base. Uma melhor análise dessa diferença é obtida a partir das imagens apresentadas na Figura 4.3. São imagens com maiores ampliações das áreas da base (30000×) para todos os tratamentos de oxidação, com exceção da amostra de TiG2 do conjunto I que não apresentou desprendimento da película. Para TiG2, neste caso, é mostrada uma imagem da película na mesma ampliação.

Comparando a Figura 4.3 (a) com a (b), entre os tratamentos no Ti a 600 °C e 700 °C pode ser notado, tomando cuidado com as escalas, que o tamanho das estruturas é maior com o tratamento a 700 °C do que a 600 °C. Este comportamento também se repete no TiG5.

Analisando as imagens em função do tratamento pode ser notado que as estruturas da liga TiG5 após tratamento a 700 °C são mais uniformemente alongadas geometricamente do que as das amostras de Ti e TiG2, para o mesmo tratamento. No comparativo entre Ti e TiG2 a 700 °C podem ser notadas diferenças quanto a forma. As estruturas de óxido do Ti são um pouco mais alongadas do que no TiG2.

**Figura 4.3 –** Imagens de MEV ampliadas da região da base para a amostra (a) Ti a 600 °C, (b) Ti a 700 °C, (c) TiG5 a 600 °C, (d) TiG5 a 700 °C, (e) para a película de TiG2 a 600 °C e (f) TiG2 a 700 °C.



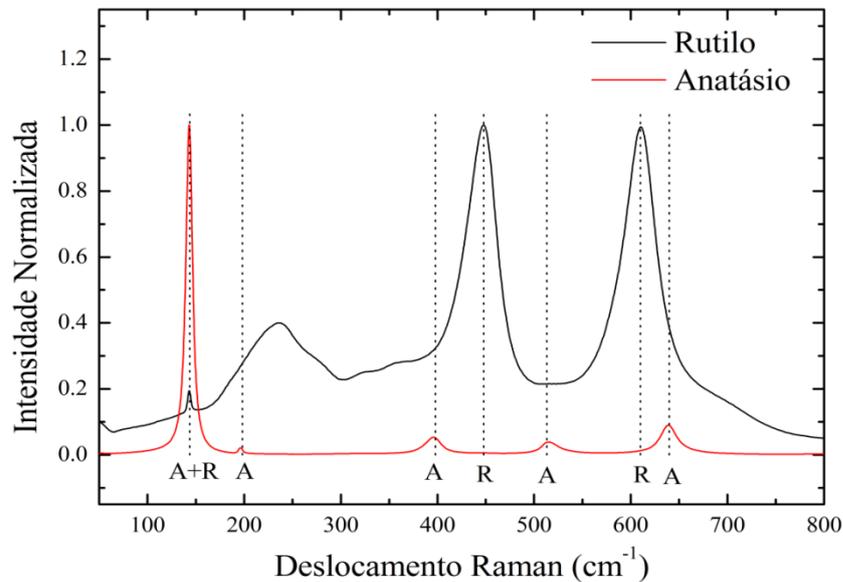
Fonte: O autor.

### 4.2.3 Espectroscopia Raman

Para melhor análise da estrutura do óxido crescido a superfície de cada amostra foi analisada por Espectroscopia Raman, após cada tratamento de oxidação. É bem conhecido que as fases cristalinas do óxido  $\text{TiO}_2$  crescido na superfície em atmosfera ambiente a altas temperaturas são rutilo e anatásio [72–74]. O anatásio (A) possui seis modos de vibração da rede ativos no Raman  $A_{1g}(515 \text{ cm}^{-1})$ ;  $2B_{1g}(398 \text{ cm}^{-1}, 519 \text{ cm}^{-1})$ ; e  $3E_g(144 \text{ cm}^{-1}, 198 \text{ cm}^{-1},$

640  $\text{cm}^{-1}$ ) enquanto que o rutilo (R) possui quatro modos ativos  $A_{1g}$ (610  $\text{cm}^{-1}$ );  $B_{1g}$ (144  $\text{cm}^{-1}$ );  $B_{2g}$ (826  $\text{cm}^{-1}$ ); e  $E_g$ (448  $\text{cm}^{-1}$ ) [73–78]. Por fim há ainda o modo 235  $\text{cm}^{-1}$  que é atribuído a combinação de vários processos de segunda ordem [73,78,79]. Na figura 4.4 são mostrados os espectros para as duas fases puras de  $\text{TiO}_2$ , rutilo e anatásio. São marcadas por linhas pontilhadas as posições dos picos dos modos vibracionais apresentados pela literatura para o rutilo (indexado pela letra R) e para o anatásio (indexado pela letra A).

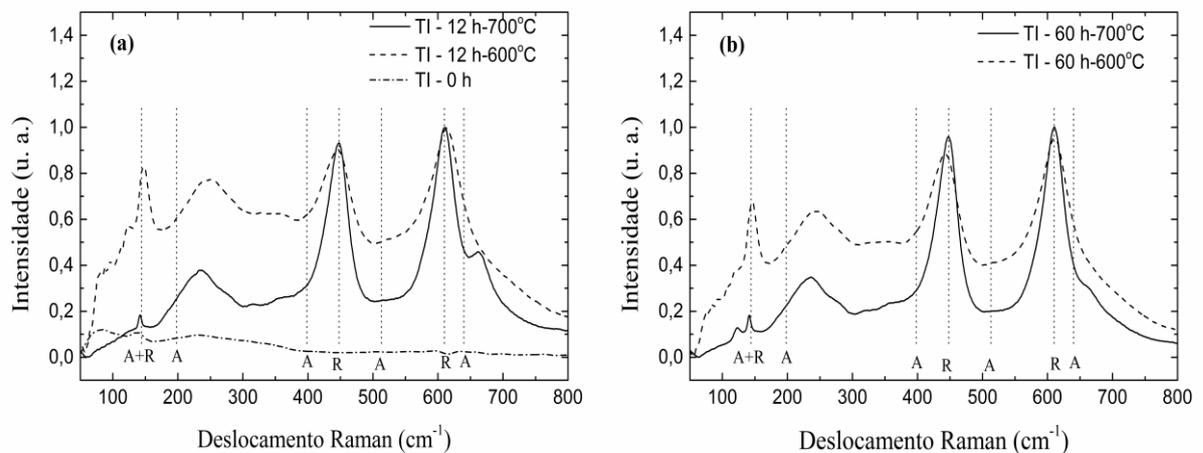
**Figura 4.4 – Espectros de deslocamento Raman das fases rutilo e anatásio.**



Fonte: O autor.

A Figura 4.5 apresenta os espectros normalizados<sup>6</sup> de deslocamento Raman das amostras de Ti do conjunto I e II.

**Figura 4.5 – Espectros de deslocamento Raman normalizados para as amostras de Ti com oxidação térmica a 600 °C e 700 °C por (a) 12 h e sem tratamento e (b) 60 h.**



Fonte: O autor.

<sup>6</sup> A normalização dos espectros de deslocamento Raman, neste e em todos os casos que se segue, foi realizada de 0-1.

Na Figura 4.5 (a) estão os espectros obtidos para uma amostra sem tratamento (amostra de referência) e para os tratamentos de oxidação térmicos a 600 °C e 700 °C por 12 h. Na Figura 4.4 (b) estão os espectros para os tratamentos de oxidação térmicos a 600 °C e 700 °C após 60 h.

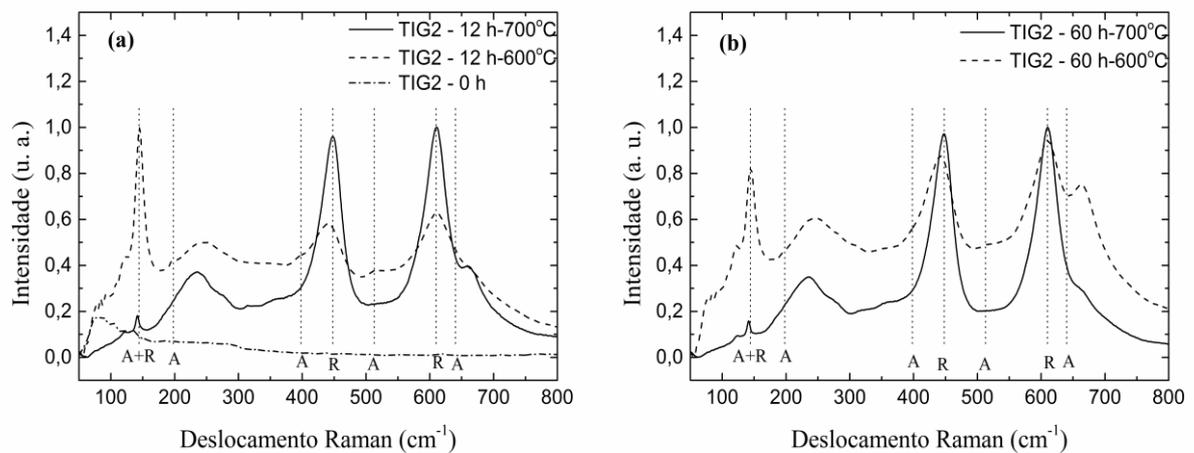
Da Figura 4.5(a) conclui-se que para a amostra de Ti 0h (titânio metálico – amostra de referência) o espectro de deslocamento Raman é característico de um material metálico. É possível observar diferença considerável entre os tratamentos a 600 °C e 700 °C. Com o tratamento a 700 °C por 12 h é evidente que a forma estrutural predominante é o rutilo, devido à intensidade dos modos  $A_{1g}(610\text{ cm}^{-1})$  e  $E_g(448\text{ cm}^{-1})$ . Após a sequência do tratamento (60 h) nota-se uma diminuição do anatásio indicado no pico  $640\text{ cm}^{-1}$ . O modo  $144\text{ cm}^{-1}$ , que pertence tanto ao rutilo quanto ao anatásio, possui pouca intensidade indicando que para o rutilo ele é um modo fraco. De acordo com a literatura sabe-se que este é um modo de baixa intensidade para o rutilo [82,83].

Para o tratamento a 600 °C o modo  $144\text{ cm}^{-1}$  possui intensidade maior que os modos  $A_{1g}(610\text{ cm}^{-1})$  e  $E_g(448\text{ cm}^{-1})$  do rutilo, levando a conclusão que este modo tem contribuição majoritária do anatásio. Assim, para este tratamento a estrutura predominante é o anatásio. Após 60 h nota-se um aumento na intensidade dos picos do rutilo.

A coexistência de ambas as microestruturas pode ser entendida pela cinética de transição entre as formas alotrópicas de  $\text{TiO}_2$ . A transformação de anatásio para rutilo é um processo de nucleação e crescimento, ocorrendo sob energias térmicas que são atingidas nas regiões de temperatura de estudo (600-700 °C). Para que ocorra esta mudança a temperatura não é bem definida, uma vez que o processo é fortemente dependente da morfologia e das condições de fluxo de calor [80]. O importante é que os resultados aqui apresentados estão de acordo com resultados prévios anteriores para tratamentos térmicos de materiais à base de Ti, como verificado por análise Raman [75,77,78] e difração de Raios-X [49,81].

Na Figura 4.6 são apresentados os resultados para o espectro normalizados de deslocamento Raman das amostras de TiG2 do conjunto I e II. Em 4.6(a) foi acrescido o espectro para uma amostra sem tratamento de oxidação térmico (amostra de referência) para os tratamentos de oxidação de 600 °C e 700 °C por 12 h. Em 4.6(b) os espectros para os tratamentos de 600 °C e 700 °C por 60 h das mesmas amostras. Como mencionado anteriormente, são marcadas por linhas pontilhadas as posições dos picos dos modos indexados das fases de rutilo e anatásio.

**Figura 4.6 – Espectros de deslocamento Raman normalizados para as amostras de TiG2 com oxidação térmica a 600 °C e 700 °C por (a) 12 h e sem tratamento e (b) 60 h.**



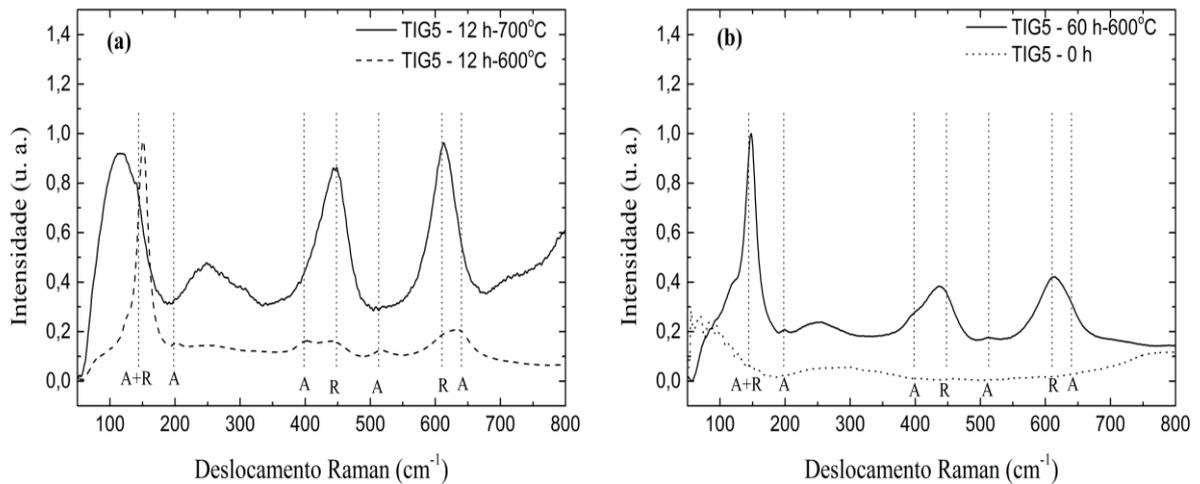
Fonte: O autor.

A amostra TiG2 apresenta o mesmo comportamento da Ti para 0h (TiG2 0h - amostra de referência). Um espectro Raman característico de amostra metálica. Da mesma maneira que nas amostras de Ti, a 700 °C a fase predominante é o rutilo e com o tratamento por 60 h é possível notar uma diminuição do anatásio, relacionado ao pico centrado em 144 cm<sup>-1</sup>. Entretanto as amostras de Ti e TiG2 diferem significativamente sob o tratamento de oxidação térmico a 600 °. No TiG2 é observado menor intensidade relativa dos modos A<sub>1g</sub>(610 cm<sup>-1</sup>) e E<sub>g</sub>(448 cm<sup>-1</sup>) do rutilo com relação ao mesmo tratamento das amostras de Ti.

Na mesma Figura 4.6(a) há um indicativo de crescimento na formação da fase anatásio a 600 °C comparado com 700 °C. Esse crescimento aparece com o aumento da intensidade do modo em 144 cm<sup>-1</sup> relacionado ao aparecimento majoritário da fase anatásio após tratamento de oxidação térmico a 600 °C por 12h. Com o aumento do tempo de tratamento (60 h) a 600 °C nota-se um aumento de intensidade relativa dos modos A<sub>1g</sub>(610 cm<sup>-1</sup>) e E<sub>g</sub>(448 cm<sup>-1</sup>) da fase rutilo.

A Figura 4.7 apresenta os resultados para o espectro normalizado de deslocamento Raman das amostras de TiG5. A Figura 4.7 (a) mostra os espectros para os tratamentos de oxidação de 600 °C e 700 °C por 12 h. São apresentados na Figura 4.7 (b) os espectros para o tratamento de 600 °C por 60 h e para uma amostra sem tratamento. Como já citado a camada de óxido despreendeu-se da superfície da amostra de TiG5 do conjunto II após o tratamento de oxidação térmico por 36 h. O mesmo processo de indexação foi utilizado e são marcadas por linhas pontilhadas as posições dos modos de ambas as fases.

**Figura 4.7 – Espectros de deslocamento Raman normalizados para as amostras de TiG5 com oxidação térmica (a) 600 °C e 700 °C por 12 h e (b) sem tratamento e 600 °C por 60 h.**



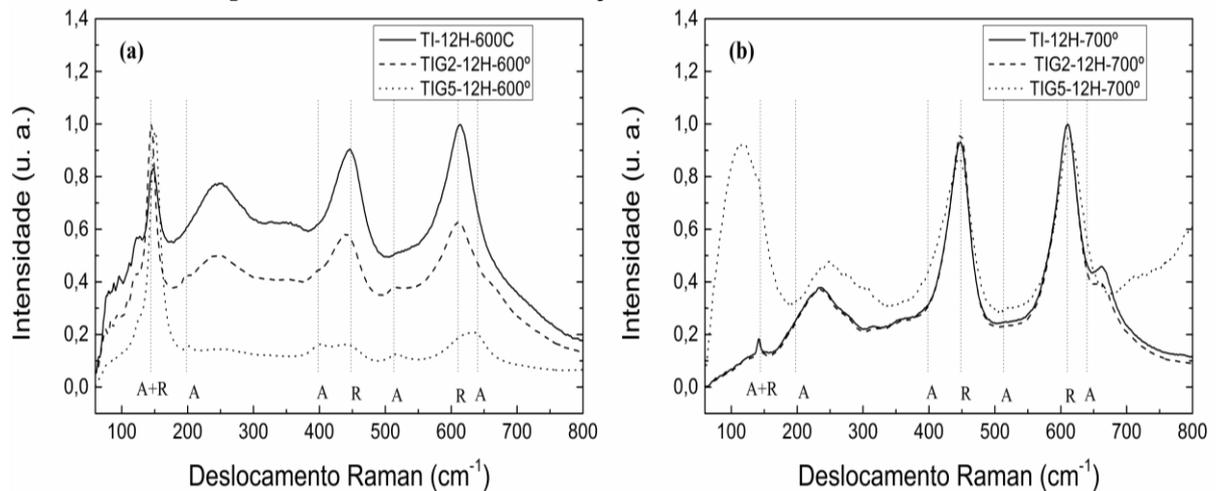
Fonte: O autor.

O resultado do espectro Raman para o TiG5 metálico (TiG5 0 h - amostra de referência) apresenta comportamento similar que as amostras de referência para o Ti e TiG2. São observadas significativas diferenças entre os espectros das amostras de TiG5 com relação a Ti e TiG2, para ambas as temperaturas de tratamento de oxidação térmico após 12 h. Para esse mesmo tempo de tratamento de oxidação térmico é notado que a intensidade relativa dos modos  $A_{1g}(610\text{ cm}^{-1})$  e  $E_g(448\text{ cm}^{-1})$  da fase rutilo é maior para o tratamento a 700 °C do que a 600 °C.

Para melhor comparar os resultados entre os diferentes tipos de amostras, na Figura 4.8(a) são comparados espectros de deslocamento Raman das amostras Ti, TiG2 e TiG5 para o tratamento a 600 °C a pós 12 h de tratamento de oxidação térmico e na Figura 4.8(b) a 700 °C para o mesmo tempo.

Na Figura 4.8(a) é observado que os espectros de todas as amostras diferem, sendo a que apresenta maior intensidade relativa dos modos  $A_{1g}(610\text{ cm}^{-1})$  e  $E_g(448\text{ cm}^{-1})$  da fase rutilo a amostra de Ti seguida de TiG2, para o tratamento de oxidação térmico a 600 °C. Nota-se para a amostra de TiG5 uma pequena intensidade nos mesmos modos indicando pouca quantidade de rutilo.

**Figura 4.8 – Comparação dos espectros de deslocamento Raman para as amostras de Ti, TiG2 e TiG5 após 12 h de tratamento de oxidação térmico a (a) 600 °C e (b) 700 °C.**



Fonte: O autor.

Destaca-se, na Figura 4.8(b), que os espectros para as amostras Ti e TiG2 após tratamento de oxidação térmico a 700 °C por 12 h apresentam o mesmo comportamento. Percebe-se um crescimento expressivo na intensidade do modo 144  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra de TiG5, com relação as demais para este mesmo tratamento. Esse modo é atribuído tanto a fase rutilo como a fase anatásio. Entretanto, sabe-se que, para o rutilo, esse é um modo de baixa intensidade [82,83]. Deslocamento para maiores ou menores energias de até  $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$  tanto para a fase anatásio quanto para o rutilo são descritos na [76,82–84], que tem sido atribuídos a desvios estequiométricos do  $\text{TiO}_2$  e na razão O/Ti nas superfícies das amostras.

Após o tratamento a 700 °C observa-se predominância do rutilo, mas não tão acentuado quanto nas demais amostras. Com o tratamento a 600 °C nota-se que a fase predominante é o anatásio como visto no TiG2 e que esta fase aumenta com o tempo de tratamento térmico, mas com uma intensidade relativa menor que o TiG2, indicando uma presença maior de anatásio.

Para explorar melhor os resultados obtidos do espectro Raman foi calculada a razão das intensidades relativas de rutilo por anatásio. Esta foi definida como a razão das áreas dos picos dos modos  $A_{1g}(610 \text{ cm}^{-1})$  e  $E_g(448 \text{ cm}^{-1})$  do rutilo pela área do pico em  $144 \text{ cm}^{-1}$  (indexado como  $E_g$  do anatásio e  $B_{1g}$  do rutilo), definidos como  $R_{610/144}$  e  $R_{488/144}$ . Estas razões nos fornecerão a quantidade de rutilo relativa à de anatásio no óxido criado. A tabela 4.3 fornece os valores das razões para as amostras do conjunto I, tratamento a 600 °C.

Tabela 4.3 – Razão das áreas das amostras do conjunto I, tratamento a 600 °C.

<i>Tempo</i>	<b>Ti</b>		<b>TiG2</b>		<b>TiG5</b>	
	<i>R488/144</i>	<i>R610/144</i>	<i>R488/144</i>	<i>R610/144</i>	<i>R488/144</i>	<i>R610/144</i>
<b>12</b>	2,5±0,2	2,6±0,2	1,9±0,3	2,0±0,3	0,71±0,06	0,77±0,05
<b>24</b>	3,1±0,2	3,1±0,2	1,9±0,2	2,1±0,2	1,0±0,1	1,1±0,1
<b>36</b>	3,1±0,8	3,1±0,8	2,5±0,3	2,7±0,4	1,0±0,2	1,1±0,2
<b>48</b>	2,9±0,7	2,9±0,7	2,3±0,3	2,5±0,3	1,3±0,3	1,5±0,3
<b>60</b>	3,6±0,7	3,7±0,7	2,8±0,4	3,2±0,6	1,3±0,2	1,4±0,2

Fonte: O autor.

Os valores confirmam o observado nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 que a quantidade relativa de rutilo na camada de óxido é decrescente a partir da amostra de Ti, após TiG2 e por fim na de TiG5 para esta temperatura de tratamento. Com relação ao tempo de tratamento de oxidação térmico nota-se que há variação considerável nas amostras de Ti e TiG2. Já para a amostra de TiG5 é observada uma variação apenas entre os tratamentos de 12 h para 24 h, permanecendo quase constante a quantidade de rutilo em relação ao anatásio após 24 h.

Na tabela 4.4 são apresentados os valores para as razões das amostras do conjunto II, oxidação térmica a 700 °C. Nota-se que a razão para o tratamento de oxidação térmica a 700 °C são cerca de cinco vezes maior do que as obtidas para o tratamento de oxidação térmica a 600 °C. É um forte indicativo de que aumentou relativamente à quantidade de rutilo, como já observado nos espectros Raman.

Tabela 4.4 – Razão das áreas das amostras do conjunto II, tratamento a 700 °C.

<i>Tempo</i>	<b>Ti</b>		<b>TiG2</b>		<b>TiG5</b>	
	<i>R488/144</i>	<i>R610/144</i>	<i>R488/144</i>	<i>R610/144</i>	<i>R488/144</i>	<i>R610/144</i>
<b>12</b>	10,7±0,2	10,1±0,2	10,9±0,7	10,2±0,6	0,96±0,09	0,9±0,15
<b>24</b>	13,5±0,6	12,4±0,5	14,1±0,6	12,8±0,5	1,1±0,1	1,2±0,1
<b>36</b>	12,6±0,1	11,6±0,1	12±1	11±1	-	-
<b>48</b>	13,5±0,6	12,4±0,7	13±1	12±1	-	-
<b>60</b>	10±1	9,8±0,1	12,5±0,6	11,4±0,5	-	-

Fonte: O autor.

Observa-se que para a amostra de Ti, a quantidade de rutilo aumenta após o tratamento de 12 h. Fica constante até o tratamento de 48 h e torna a diminuir para o valor inicial após 60 h. Para a amostra de TiG2 a razão aumenta após o tratamento de oxidação térmico de 12 h até 24 h, diminui no tratamento de 36 h e posteriormente permanecendo constante até a etapa final.

#### 4.2.4 Difusividade Térmica pela Técnica OPC

Inicialmente foram calculados os valores da difusividade térmica teórica para cada tipo de titânio. Para isso utilizou-se a definição de difusividade térmica apresentada na equação (2.1):

$$\alpha_s^{\text{teórico}} = \frac{k_s}{\rho_s c_s}. \quad (2.1)$$

Os valores da condutividade térmica  $k_s$ , calor específico  $c_s$  e densidade  $\rho_s$  de titânio puro (Ti), TiG2 e TiG5 foram obtidos das referências [32,85]. Estes valores, bem como o valor teórico da difusividade dos titânios são mostrados na tabela 4.5.

**Tabela 4.5 – Difusividade térmica calculada, com os valores das grandezas obtidos das referências[32,85] em  $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ .**

	Ti	TiG2	TiG5
$k(\text{W/m } ^\circ\text{C})$	17	16,4	6,7
$\rho(\text{Kg/m}^3)$	4500	4510	4430
$C(\text{J/Kg } ^\circ\text{C})$	528	523	526
Difusividade Térmica Teórica	<b>7,15</b>	<b>6,95</b>	<b>2,87</b>

Fonte: O autor.

Percebe-se que os dois tipos de titânios Ti e TiG2 possuem difusividade térmica parecidas enquanto que a liga TiG5 tem difusividade cerca de 2,5 vezes menor do que os outros materiais.

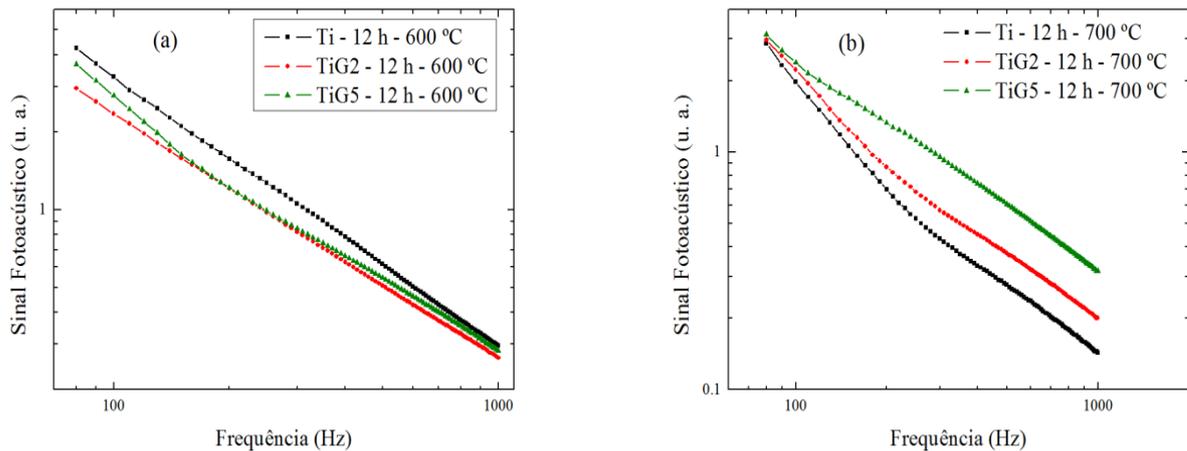
Para a obtenção da difusividade térmica via OPC deve-se lembrar que os conjuntos de amostras de titânio podem ser caracterizados como sendo de dupla camada: o volume de titânio sendo uma camada e o óxido crescido pela oxidação térmica a segunda camada. Outro ponto a destacar é que essas amostras foram produzidas com dois objetivos: (i) testar a influência de uma fina camada na geração do sinal fotoacústico, uma vez que essa camada possui espessura menor que  $5 \mu\text{m}$ ; (ii) avaliar a influência devido a modificações estruturais de uma camada superficial muito fina depositada sobre a superfície do volume do material na difusividade térmica.

Essas duas possibilidades investigativas levam aos limites dos modelos teóricos de dupla camada citados e evidenciados no primeiro capítulo, que prevêem que uma fina camada não altera os valores da difusividade térmica efetiva. Esse é o motivo que leva ao tratamento de dados a partir da difusividade térmica efetiva

É importante ressaltar que a superfície de medida foi à camada de óxido, ou seja, a luz incide primeiramente no titânio metálico gerando calor e posteriormente se propaga para o óxido sendo a variação de temperatura detectada na superfície do óxido.

A Figura 4.9 apresenta os resultados do sinal fotoacústico obtidos após tratamento por 12 h. Em 4.9(a) são apresentados os resultados do sinal fotoacústico para as amostras após tratamento de oxidação térmica por 12h a 600 °C e em 4.9(b) para 700 °C.

**Figura 4.9 – Sinal fotoacústico medido pela OPC para as amostras de Ti, TiG2 e TiG5 após tratamento de oxidação térmica por 12h a (a) 600 °C e (b) 700 °C.**



Fonte: O autor.

Todas as amostras desse conjunto possuem espessura em torno de 330  $\mu\text{m}$ . Segundo o modelo combinado de difusão e flexão termoelástica apresentado na seção 1.3, espessuras parecidas permitem avaliar as regiões de inflexão da curva do sinal fotoacústico apenas em função da difusividade térmica. Dos modelos de dupla camada apresentados, espera-se que a difusividade térmica das amostras não varie, devido a aproximação de uma segunda camada muito fina finas camadas. Assim, segundo o apresentado teoricamente na seção 1.3 na Figura 1.6, espera-se que a região de inflexão das amostras de Ti e TiG2 possuam valores próximos, enquanto que para TiG5 espera-se a região de inflexão em frequências menores.

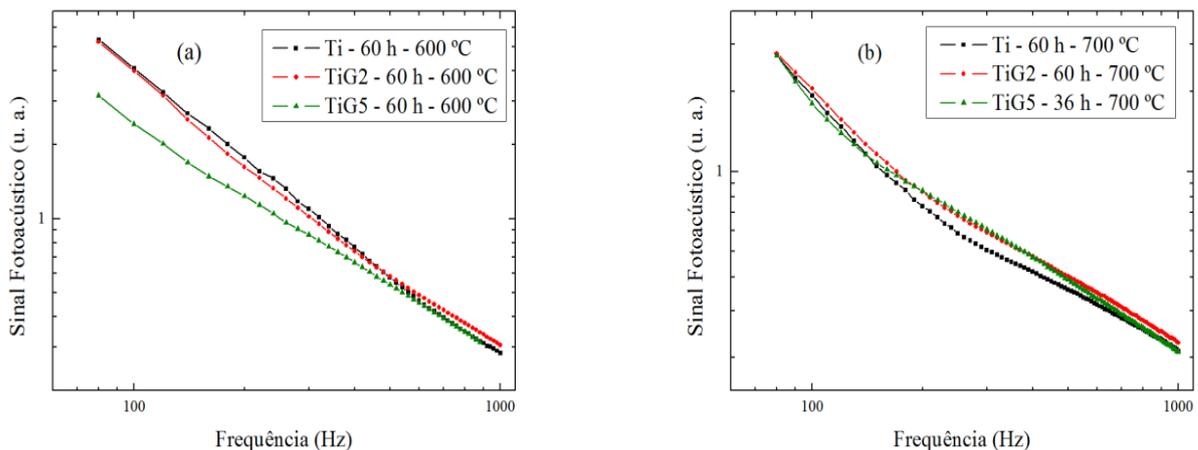
Entretanto, observa-se que a região de inflexão de cada curva varia para cada amostra. É um indicativo de que a difusividade térmica para cada uma das amostras é diferente. A inflexão para a TiG2 e TiG5 são aproximadamente iguais sendo a desta última mais definida. Por outro lado a amostra de Ti apresenta duas regiões distintas não sendo possível definir com clareza sua região de inflexão. Esses resultados não estão de acordo com o esperado teoricamente. Isto se deve as amostras não possuir apenas uma única camada. Dessa forma, pode-se concluir que a fina camada de óxido influencia diretamente a geração do sinal fotoacústico.

Na Figura 4.9(b) são mostrados os resultados do sinal fotoacústico para cada amostra após oxidação térmica por 12 h a 700 °C. Nota-se uma maior diferença na região de inflexão

após tratamento a 700 °C do que a 600 °C. A amostra de Ti apresenta inflexão para maiores frequências indicando uma maior difusividade térmica efetiva das três amostras. O TiG5, devido a inflexão estar a frequências menores, deve possuir menor difusividade térmica efetiva, que está de acordo com o esperado teoricamente conforme apresentado na seção 1.3 e também com o previsto na Tabela 4.5.

A Figura 4.10 traz os resultados após 60 h de tratamento de oxidação térmica para 600 °C (mostrado na Figura 4.10(a)) e a 700 °C (Figura 4.10(b)). Foi incluído, para comparação, o resultado obtido após 36 h de tratamento térmico a 700 °C para a amostra de TiG5. Esse foi o último resultado obtido para essa amostra. Novamente, para o tratamento a 600 °C não é possível definir com clareza as regiões de inflexão, já para 700 °C ocorre melhor discrepância entre as regiões de inflexão.

**Figura 4.10 – Sinal fotoacústico medido pela OPC para as amostras de Ti, TiG2 e TiG5 após tratamento de oxidação térmico por 60h a (a) 600 °C e (b) 700 °C.**

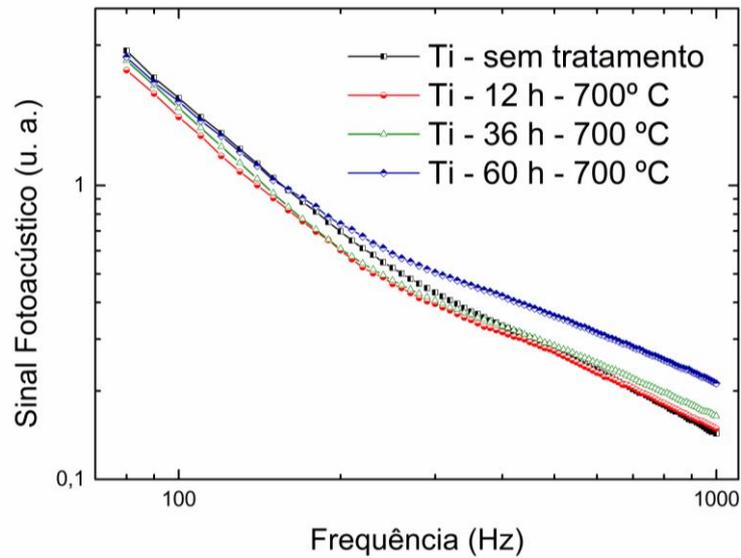


Fonte: O autor.

Um resultado comparativo é apresentado na Figura 4.11. São apresentados os resultados obtidos pela OPC para a amostra de Ti e após submetida ao tratamento de oxidação térmico a 700 °C.

Dos resultados é perceptível uma variação na posição da inflexão das curvas. O que se percebe, e é evidente, é a variação na inclinação das curvas na região de altas frequências. Observa-se o deslocamento da região de inflexão para menores frequências após um tempo de tratamento de 60 h, indicando uma diminuição na difusividade térmica efetiva. Esse deslocamento é uma evidência experimental de que a camada de óxido, mesmo sendo fina com relação ao volume da amostra, influencia a geração do sinal fotoacústico. Para as demais amostras são observados comportamentos similares.

**Figura 4.11 – Sinal Fotoacústico para amostra de Ti sem tratamento e após a oxidação térmica a 700 °C por 12 h, 36h e 60h.**



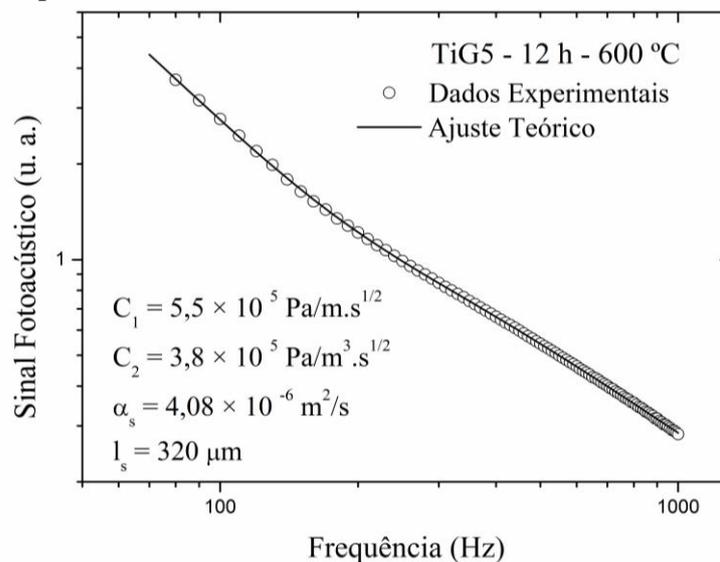
Fonte: O autor.

Para a análise e determinação da difusividade térmica efetiva foi utilizado o modelo combinado de difusão e flexão termoelástica (seção 1.3), descrito pela equação (1.38)

$$S = \frac{1}{f} \frac{C_1 \alpha_s^{1/2}}{\sinh(l_s \sigma_s)} + \frac{1}{f^{3/2}} \frac{C_1 C_2 \alpha_s^{3/2}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \left[ \cosh(\sigma_s l_s) - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh(\sigma_s l_s) - 1 \right]. \quad (1.38)$$

Os valores experimentais para a difusividade térmica efetiva, C1 e C2 foram obtidos utilizando o algoritmo Levenberg-Marquardt. A espessura da amostra foi mantida como parâmetro fixo. A Figura 4.12 traz um exemplo de ajuste do sinal fotoacústico pelo modelo combinado para uma medida na amostra de TiG5 após tratamento térmico a 600 °C por 12h .

**Figura 4.12 – Ajuste do sinal fotoacústico medido para a amostra de TiG5 após tratamento a 600 °C por 12 h pelo modelo combinado de difusão térmica e flexão termoelástica.**



Fonte: O autor.

Os círculos abertos representam os pontos experimentais e a linha sólida o melhor ajuste. Na figura, também são apresentados os valores do melhor ajuste.

Para todas as medidas foram obtidos ajustes, com  $R^2 = 0,99$ , similares ao exemplo aqui apresentado. Após a determinação da difusividade térmica efetiva das cinco medidas realizadas, foi calculada a média aritmética e desvio padrão para cada amostra. Todos os resultados são sumarizados na tabela 4.6.

Os valores medidos para a difusividade térmica das amostras não tratadas seguem o mesmo comportamento esperado da difusividade térmica calculada para estes materiais. É cerca de 2,5 vezes maior para as amostras de Ti e TiG2 do que para o TiG5. Entretanto os valores medidos são aproximadamente 2 vezes maiores do que o esperado. Por exemplo, para o Ti  $\alpha_s^{teorico} \cong 7 \times 10^{-6} m^2/s$  e o medido é  $\alpha_s \cong 12 \times 10^{-6} m^2/s$ .

**Tabela 4.6 – Resultados experimentais para difusividade térmica efetiva em  $10^{-6} m^2/s$ .**

Tempo (horas)	Ti		TiG2		TiG5	
	600°C	700°C	600°C	700°C	600°C	700°C
(*)	12,0 ± 0,7	11,5 ± 0,5	10,1 ± 0,1	11,1 ± 0,6	3,9 ± 0,1	4,09 ± 0,04
12	15 ± 3	10,3 ± 0,5	10,9 ± 0,6	10,8 ± 0,1	4,1 ± 0,2	3,7 ± 0,1
24	15 ± 1	9,4 ± 0,4	11,5 ± 0,4	8,6 ± 0,2	4,4 ± 0,3	3,85 ± 0,03
36	15 ± 1	9,5 ± 0,4	12,2 ± 0,5	8,3 ± 0,7	4,2 ± 0,2	-
48	14 ± 1	9,7 ± 0,5	12,4 ± 0,3	8,8 ± 0,3	4,0 ± 0,2	-
60	14 ± 2	8,5 ± 0,5	12,2 ± 0,9	8,4 ± 0,2	4,1 ± 0,2	-
**	7,15		6,95		2,87	

(\*) sem tratamento de oxidação térmico.

(\*\*) difusividade térmica calculada.

Fonte: O autor.

Uma possível explicação para essas discrepâncias pode ser atribuídas ao fato de que na difusividade térmica calculada pela definição leva-se em consideração somente as propriedades físicas do titânio metálico, desconsiderando o  $TiO_2$  superficial. As ligas a base de titânio estudadas são altamente reativas ao oxigênio possuindo tempo de repassivação muito pequeno ( $\sim 50$  ms) levando a criação, no ambiente (ar) e a temperatura ambiente, de uma camada de óxido de titânio de poucos nanômetros a qual não foi possível detectar por espectroscopia Raman [49,55,62–67,86–88].

Quanto ao tratamento térmico, é possível notar diferença na difusividade térmica entre os dois tratamentos (a 600 °C e 700 °C). Em todas as amostras com o tratamento a 600

°C há um aumento na difusividade térmica efetiva enquanto que a 700 °C ocorre uma diminuição.

Com relação às amostras nota-se que o Ti e TiG2 são mais susceptíveis a variação na difusividade térmica efetiva do que o TiG5. Na amostra de Ti, com tratamento a 600 °C, há um aumento de  $\alpha_s \cong 12 \times 10^{-6} m^2/s$  para  $\alpha_s \cong 14 \times 10^{-6} m^2/s$  estabilizando após o tratamento de 24 h. Já para o tratamento a 700 °C  $\alpha_s$  diminui gradativamente até  $\alpha_s \cong 8,5 \times 10^{-6} m^2/s$ .

A amostra de TiG2 com tratamento a 600 °C apresenta comportamento similar ao Ti a 600 °C. A difusividade térmica efetiva aumenta de  $\alpha_s \cong 10,5 \times 10^{-6} m^2/s$  para  $\alpha_s \cong 12 \times 10^{-6} m^2/s$  estabilizando após 24 h de tratamento de oxidação. O comportamento similar também é observado no tratamento a 700 °C, com a difusividade térmica efetiva diminuindo gradativamente até  $\alpha_s \cong 8,4 \times 10^{-6} m^2/s$ .

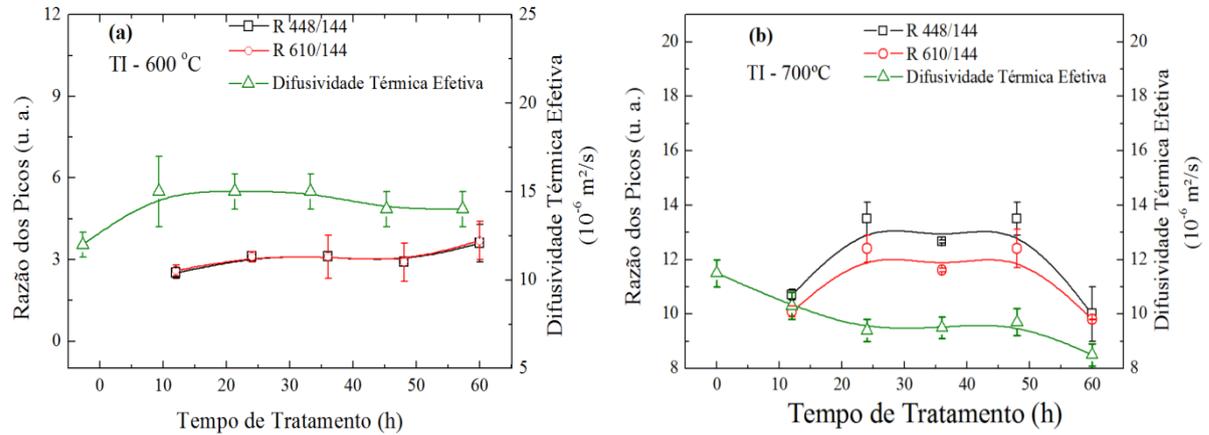
Para as amostras de TiG5 não são observadas grandes variações na difusividade térmica efetiva. Para o tratamento térmico a 600 °C a variação permaneceu dentro do desvio padrão. Para o tratamento a 700 °C é notada uma diminuição de  $\alpha_s \cong 4,1 \times 10^{-6} m^2/s$  para  $\alpha_s \cong 4,8 \times 10^{-6} m^2/s$ .

Uma explicação para esta diferença no comportamento entre os dois tratamentos está relacionada com a fase estrutural preferencial do TiO<sub>2</sub> criado na superfície pelos diferentes tratamentos de oxidação. Como já mostrado, a fase preferencial após o tratamento a 700 °C foi rutilo, enquanto que após o tratamento a 600 °C a fase preferencial é o anatásio. Assim, pode-se concluir que a fase da camada de óxido anatásio contribui para que a difusividade térmica efetiva aumente enquanto que o rutilo diminui.

Na Figura 4.13 são apresentadas as razões das áreas juntamente com a difusividade térmica efetiva para as amostras de Ti. Na Figura 4.13 (a) são mostradas as razões para o tratamento a 600 °C.

Nota-se que com a criação da camada de óxido com fase preferencial de anatásio, a 12 h, a difusividade térmica efetiva aumenta. O comportamento das curvas é similar com o tempo de tratamento. É importante ressaltar que há uma tendência no aumento da quantidade de rutilo com o tratamento a 60 h, e com isso há uma diminuição da difusividade térmica efetiva. Assim, neste caso já se pode adiantar uma sensibilidade da OPC com a fase estrutural superficial.

**Figura 4.13 – Comparação entre os comportamentos da difusividade térmica efetiva e a razão das áreas para as amostras de Ti após tratamento de oxidação térmico a 600 °C e 700 °C.**

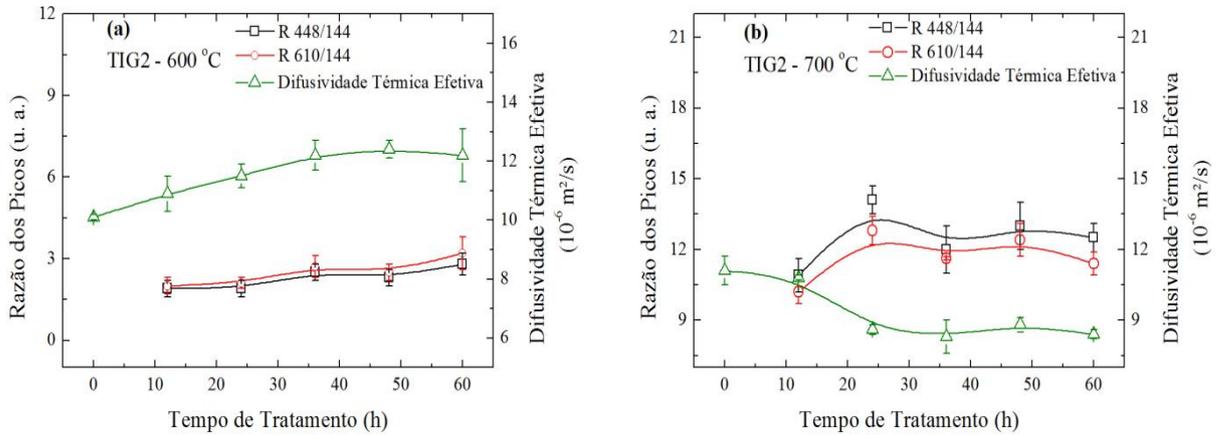


Fonte: O autor.

Na Figura 4.13 (b) são comparadas as curvas da difusividade térmica efetiva para a amostra de Ti após tratamento a 700 °C. Nota-se que com criação da camada de óxido após tratamento por 12 h a 700 °C, sendo preferencialmente a fase rutilo, há uma diminuição na difusividade térmica efetiva. Com o aumento da razão, indicando maior presença de rutilo há nova diminuição na difusividade térmica efetiva. Com a estabilização da razão também há estabilidade de  $\alpha_s$ . Há uma aparente contradição após 60 h de tratamento a quantidade de rutilo diminui, mas  $\alpha_s$  diminui ao invés de aumentar. Isto pode estar relacionado à modificação da superfície do óxido apresentado nos resultados de MEV onde é observado, no tratamento a 700 °C um desprendimento da ‘película’ superficial do óxido. Assim essa diminuição em  $\alpha_s$  pode não estar relacionada às questões estruturais, mas sim ao fato do desprendimento de parte da camada de óxido, alterando o modo com que o calor é transferido da amostra para a câmara fotoacústica.

A Figura 4.14 mostra as razões das áreas juntamente com a difusividade térmica efetiva para as amostras de TiG2. Na Figura 4.14 (a) são mostradas as razões para o tratamento a 600 °C, com um comportamento similar para o Ti. É observado um aumento na difusividade após tratamento por 12 h devido ao anatásio. Como não há muita alteração na razão a difusividade térmica efetiva permanece constante após 24 h de tratamento.

**Figura 4.14 - Comparação entre os comportamentos da difusividade térmica efetiva e a razão das áreas para as amostras de TiG2 após tratamento de oxidação térmico a 600 °C e 700 °C.**

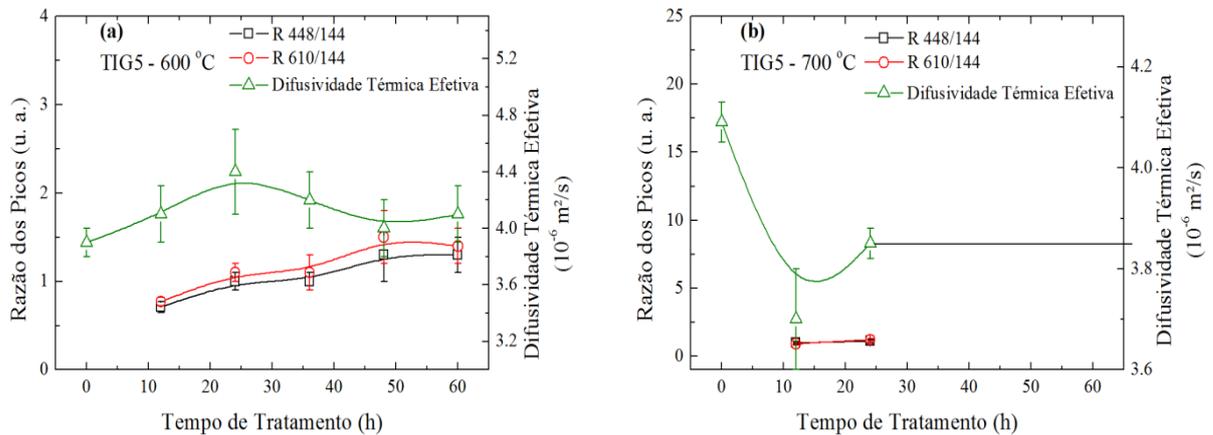


Fonte: O autor.

A Figura 4.14(b) mostra a comparação entre as razões e  $\alpha_s$  para o tratamento de oxidação a 700 °C. Nota-se, também, comportamento similar com Ti. Após oxidação térmica por 12 h há uma diminuição da difusividade térmica devido à fase preferencial do óxido ser o rutilo. Com incremento na quantidade relativa de rutilo há nova diminuição da difusividade térmica efetiva. Ocorrendo estabilização da difusividade térmica efetiva após tratamento por 24h devido a quantidade relativa de rutilo permanecer constante.

Na Figura 4.15 são apresentados os resultados para as razões das áreas juntamente com a difusividade térmica efetiva para as amostras de TiG5.

**Figura 4.15 – Comparação entre os comportamentos da difusividade térmica efetiva e a razão das áreas para as amostras de TiG5 após tratamento de oxidação térmico a 600 °C e 700 °C.**



Fonte: O autor.

Na Figura 4.15 (a) são mostradas as razões para o tratamento a 600 °C. A difusividade térmica efetiva aumenta após o tratamento a 12 h e permanece constante de acordo com o desvio padrão. Este resultado demonstra que o TiG5 não é tão sensível às

modificações estruturais como o Ti e TiG2. Para o tratamento a 700 °C, Figura 4.15(b), não é possível observar um comportamento devido à camada de óxido ter ficado quebradiça.

Por fim, nota-se que o comportamento da difusividade térmica efetiva acompanhou o comportamento das razões dos picos para todas as amostras e em ambas as temperaturas. Estes resultados levam à conclusão de que a difusividade térmica efetiva é um parâmetro sensível a variações nas microestruturas camada de óxido superficial.

Em resumo, para os materiais de titânio estudados foi verificado que a camada fina de óxido formada na superfície influencia fortemente a difusividade térmica efetiva e esta está correlacionada com a proporção rutilo e anatásio e a técnica OPC é susceptível para detectar estas variações. Da mesma forma, a técnica OPC é não só sensível à camada fina confrontando os modelos teóricos existentes, mas também a sua microestrutura.

Quanto à aplicação dos materiais estudados, que são amplamente utilizados em implantes, quando o aquecimento local não é desejado ou quando a sensibilidade térmica é necessária; os resultados indicaram que, o revestimento com uma fase predominante anatásio melhorara o desempenho de propriedades térmicas.

### **4.3 Conclusões**

Neste capítulo foi investigada a correlação de difusividade térmica e microestrutura em camadas de óxido crescidos termicamente sobre Ti, TiG2 e TiG5, os quais são aplicados a muitas situações diferentes em biomateriais e instrumentação.

De acordo com a investigação da espectroscopia Raman, foi possível identificar duas fases de TiO<sub>2</sub> formadas por tratamento térmico a 600 e 700 °C. Também foi verificado que em 700 °C a fase principal foi rutilo, enquanto a 600 °C a fase predominante obtida foi de anatásio. A microestrutura das camadas de óxido de TiO<sub>2</sub> crescidas nas superfícies de todos os materiais estudados influenciou a difusividade térmica efetiva. Os valores da difusividade térmica efetiva aumentaram quando o anatásio foi predominante e diminuiu se foi rutilo. Também é importante destacar que a difusividade térmica efetiva foi sensível as variações da quantidade relativa de rutilo/anatásio.

## 5 Efeito da modificação estrutural superficial sobre a difusividade térmica

Neste quinto capítulo desenvolvem-se os resultados obtidos para as amostras de aço inoxidável AISI304. Estes aços inoxidáveis são bem estudados e amplamente utilizados na indústria em: reatores nucleares, implantes biomédicos, bem como em componentes para indústria química e alimentícia. Este aço é utilizado em larga escala devido a rede cúbica de face centrada (cfc) de sua estrutura austenítica ( $\gamma$ ) proporcionar propriedades mecânicas desejáveis com sua elevada resistência à oxidação e resistência à corrosão [89,90]. Entretanto, a transformação para uma rede cúbica de corpo centrada (ccc) da estrutura martensítica ( $\alpha'$ ) altera estas propriedades.

A transformação austenita-martensita pode ser iniciada por deformação plástica devido à ativação mecânica da superfície durante a fricção. Muitos estudos têm sido realizados quanto às transformações de fase induzidas por deformação, sendo que parte tem se preocupado com a TRIP (*transformation-induced plasticity* - plasticidade induzida por transformação) [91]. Esta cinética de transformação é significativamente influenciada por fatores tais como o estado de tensão e temperatura [92]. A deformação plástica impulsiona a transformação pela geração de sítios de nucleação através de interseções de banda de cisalhamento [93]. Assim, a transformação martensítica ocorre por cisalhamento da rede como na geração de falhas de empilhamento (SF) [94,95]. Durante a deformação plástica a densidade de discordâncias aumenta e em consequência, também a densidade de falha por empilhamento. Na rede cfc as falhas de empilhamento possuem simetria hexagonal, como a fase  $\epsilon$ -martensita. Assim, um número  $n$  de falhas de empilhamento ( $nSF$ ) podem formar um cristal  $\epsilon$ -martensita hexagonal. A transformação de austenita para martensita segue os seguintes passos [90,94]:



É bem conhecido que o aço inoxidável AISI 304, quando polido mecanicamente, produz em sua superfície uma alteração de fase estrutural, da fase austenita ( $\gamma$ ) para martensita ( $\alpha'$ ) [96,97]. Essas duas estruturas possuem propriedades tanto mecânicas quanto térmicas diferentes entre si. As propriedades mecânicas de ambas as fases são extensivamente estudadas, e é bem conhecido que a fase martensita apresenta maior dureza que a austenita

[95]. Por outro lado não há estudos referentes à influência da geração de martensita por deformação plástica sobre as propriedades térmica, do aço.

Com a martensita induzida na superfície, a amostra torna-se um sistema volume-superfície. Nem toda superfície tem sua estrutura modificada, mas apenas certa quantidade. Assim, este tipo de amostra se constitui um sistema que apresenta condições para a verificação da influência de pequenas alterações superficiais na difusividade térmica efetiva. Para tanto, amostras de várias espessuras de aço inoxidável austenítico AISI 304 foram polidas com diversas granulações de lixa de carbetto de Silício (SiC) para a produção de diferentes quantidades de martensita induzida por deformação.

Assim, são apresentados os resultados da difusividade térmica efetiva e coeficiente de expansão térmico obtidos pela técnica OPC em função da espessura da amostra e proporção martensita/austenita obtidas do DRX.

## **5.1 Preparação das amostras e técnicas utilizadas**

De uma placa de aço inoxidável AISI 304 foram cortadas seis amostras nas dimensões (10 × 10 × 2) mm e polidas mecanicamente com lixa de carbetto de silício (SiC). As amostras passaram por diferentes etapas de polimento com diferentes granulações de lixa para induzir diferentes quantidades de martensita na superfície. Primeiramente, para desgaste, as amostras foram polidas mecanicamente com lixa SiC de granulação 80, até a espessura desejada. Todas as amostras possuem espessuras diferentes, sendo a mais fina com 200 µm, e as demais com um passo de 100 µm, conforme mostrado na tabela 5.1. Posteriormente cada amostra passou por mais seis etapas de polimento, com lixas de granulação 180, 320, 400, 600, 1000 e por fim 2000. As espessuras após cada etapa de polimento e o nome dado às amostras são mostradas na tabela 5.1. É importante destacar que o polimento foi realizado até a completa remoção dos riscos do polimento anterior, observado visualmente, para cada etapa do polimento.

Para todas as granulações a espessura removida das amostras no polimento foi entre 5 µm a 10 µm. Resultando em uma variação do polimento inicial (lixa 80) ao final (lixa 2000) de aproximadamente 45 µm em cada amostra.

**Tabela 5.1 – Espessura das amostras de AISI 304 após cada etapa de polimento. O erro da medida da espessura é de 5  $\mu\text{m}$ .**

<b>Granulação da lixa de SiC</b>	<b>AISI304-I (10<sup>-6</sup> m)</b>	<b>AISI304-II (10<sup>-6</sup> m)</b>	<b>AISI304-III (10<sup>-6</sup> m)</b>	<b>AISI304-IV (10<sup>-6</sup> m)</b>	<b>AISI304-V (10<sup>-6</sup> m)</b>	<b>AISI304-VI (10<sup>-6</sup> m)</b>
80	200	300	400	500	600	700
180	195	295	390	495	590	690
320	190	290	385	490	585	685
400	185	280	380	480	575	680
600	180	275	375	475	565	670
1000	170	270	370	470	560	660
2000	165	260	365	460	550	655

Fonte: O autor.

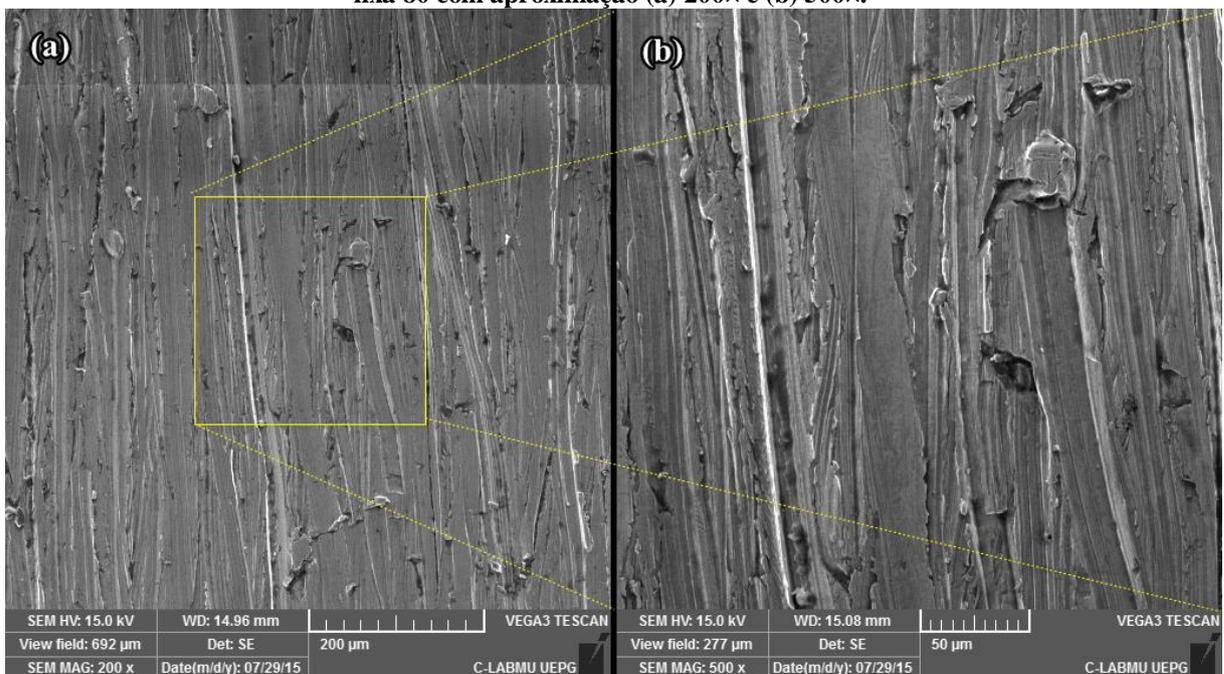
Após cada etapa de polimento foram realizadas medidas de MEV para análise da espessura dos riscos superficiais, DRX para identificação da fase estrutural da superfície e OPC para medida da difusividade térmica efetiva. Informações sobre a técnica de DRX e OPC foram apresentadas no segundo capítulo. As medidas de DRX foram realizadas entre  $30^\circ \leq 2\theta < 55^\circ$  enquanto que as da técnica OPC foram obtidas no intervalo de 80 a 800 Hz.

## 5.2 Resultados

### 5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com as medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível medir a largura dos riscos criados pelos polimentos. A Figura 5.1 traz as imagens realizadas por MEV após o primeiro polimento realizado com lixa 80 de SiC na amostra AISI304-II. Na Figura 5.1(a) é mostrada uma imagem panorâmica, aproximação de 200×. Observa-se boa uniformidade na orientação dos riscos. Isso facilita o polimento posterior (lixa SiC 180) para observação da completa remoção das ranhuras criadas pela lixa atual, pois o próximo polimento foi feito perpendicular aos riscos desse polimento. A Figura 5.1(b) mostra uma ampliação de 500× na região central da imagem anterior.

**Figura 5.1 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-II após polimento com lixa 80 com aproximação (a) 200× e (b) 500×.**

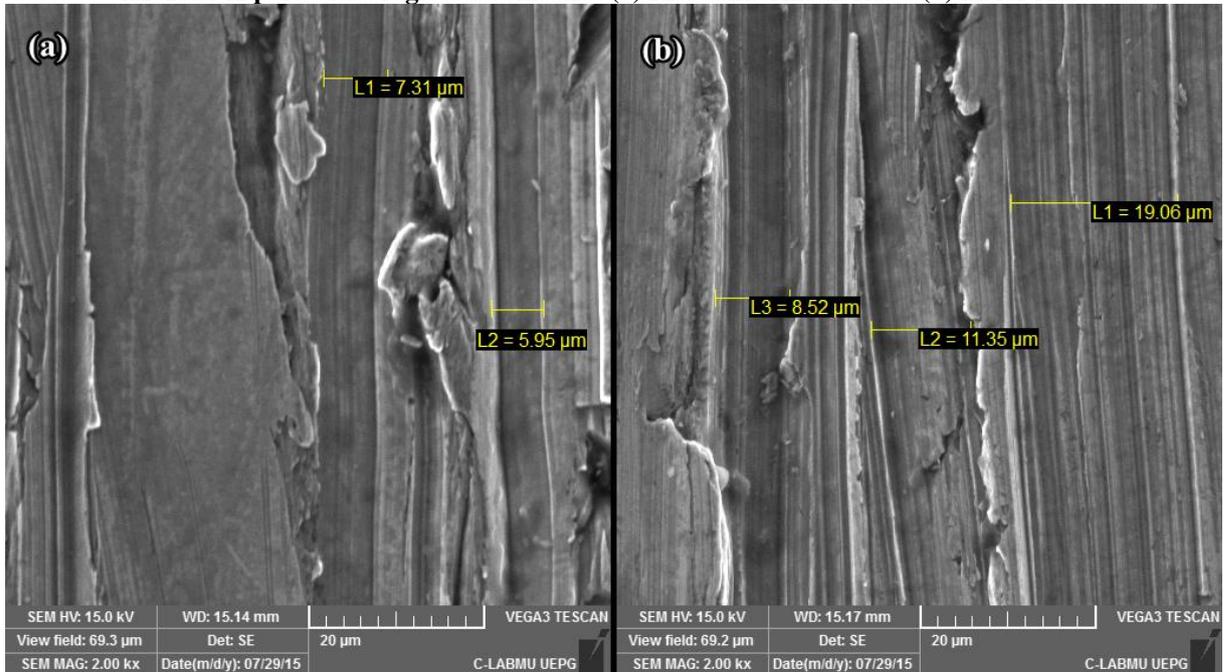


Fonte: O autor.

A Figura 5.2 mostra as medidas da largura das ranhuras criadas pelo polimento com lixa SiC 80 na amostra AISI304-II. Para essas medidas foi utilizada aproximação de 2000×. Na Figura 5.2 (a) são mostradas medidas da largura de riscos de espessura intermediária encontrados na amostra. Esse tipo de riscos ocorre na maioria das regiões da amostra como observado na Figura 5.1(a). A Figura 5.2(b) apresenta uma imagem com a medida da espessura do maior risco encontrado na amostra, com largura de 19 µm. Portanto largura dos riscos está compreendida entre 5,95 µm a 19,06 µm. Vale ressaltar que, pelas imagens

realizadas pelo MEV, é apenas possível verificar a espessura dos riscos e não a profundidade dos mesmos.

**Figura 5.2 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 80 para a amostra AISI304-II para duas regiões da amostra. (a) Riscos intermediários e (b) maior risco.**

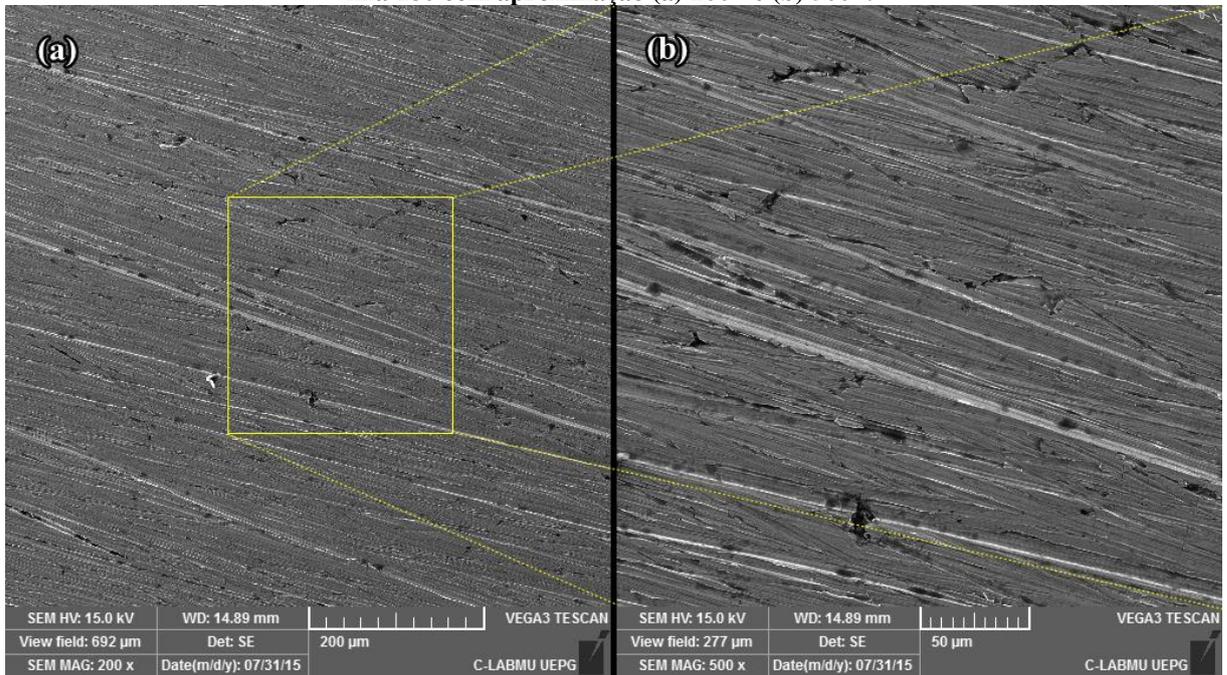


Fonte: O autor.

A Figura 5.3 traz imagens obtidas por MEV para a amostra AISI304-V após o polimento com lixa SiC 180. A Figura 5.3(a) traz uma imagem panorâmica, com aproximação de 200×. É possível verificar uma diminuição na espessura dos riscos após o polimento com lixa 180 com relação ao polimento anterior (lixa 80).

Na Figura 5.3(b) é mostrada uma ampliação de 500× da região central da imagem da Figura 5.3(a). Dessas imagens observa-se que todos os riscos são paralelos, não sendo observados riscos perpendiculares devido ao polimento anterior. Isso é um fator importante, pois sustenta que todos os riscos do polimento com a lixa 80, bem como as alterações estruturais criadas por esse polimento, foram removidos com o novo polimento. Assim, também é possível concluir que os riscos anteriores a este polimento possuíam profundidades menores do que 10 μm.

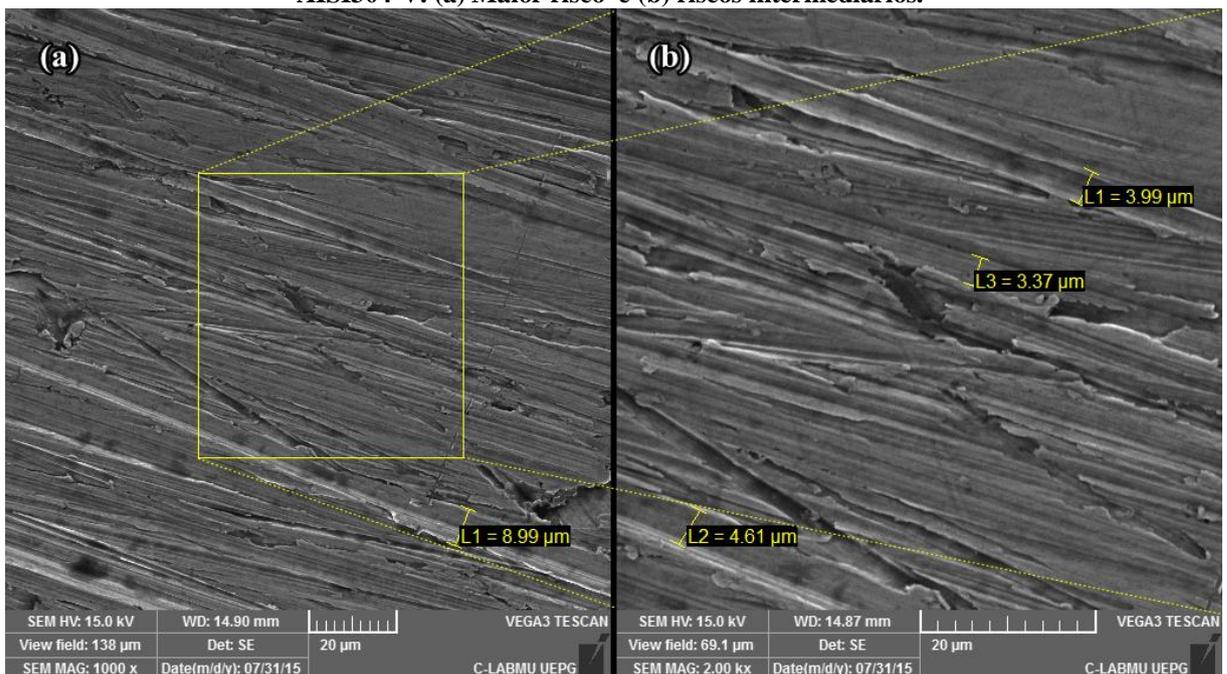
**Figura 5.3 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-V após polimento com lixa 180 com aproximação (a) 200× e (b) 500×.**



Fonte: O autor.

A Figura 5.4 traz as medidas da largura das ranhuras criadas pelo polimento com lixa SiC 180 na amostra AISI304-V. A Figura 5.4(a) apresenta uma imagem com aproximação 1000× de uma região da amostra que apresenta o maior risco, e a Figura 5.4(b) uma aproximação de 2000× da região central desta mesma imagem.

**Figura 5.4 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 180 para a amostra AISI304-V. (a) Maior risco e (b) riscos intermediários.**

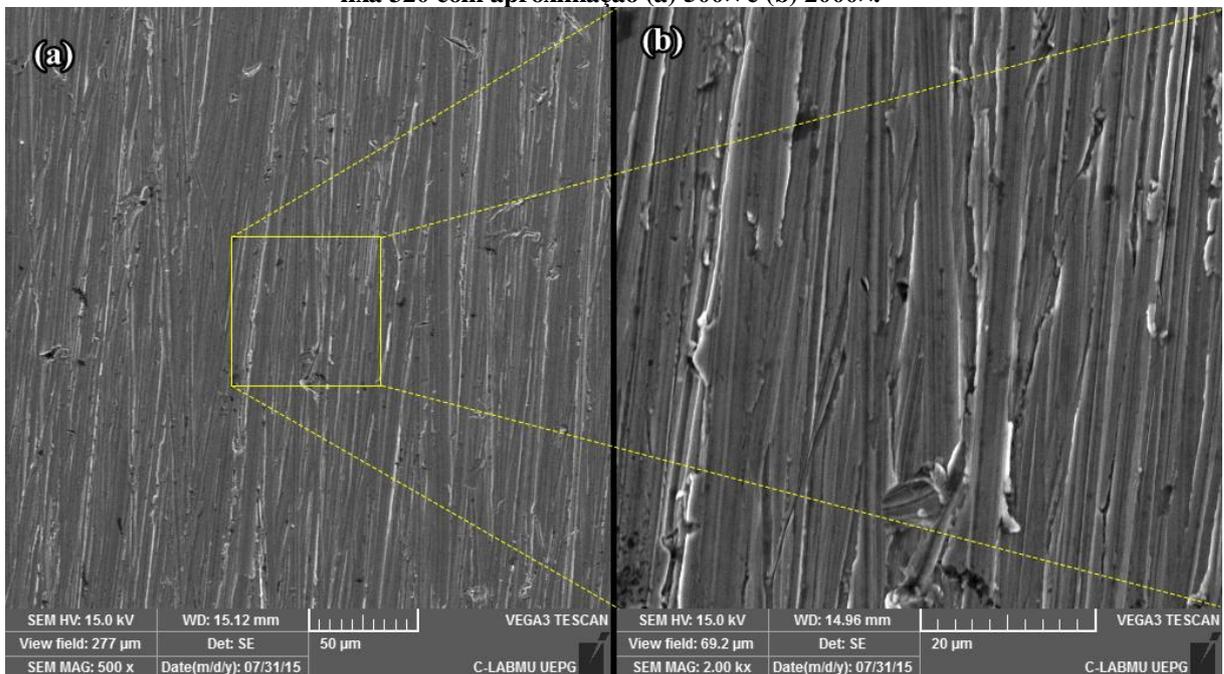


Fonte: O autor.

A espessura do maior risco criado pelo polimento com lixa SiC 180 na amostra AISI304-V, tem espessura aproximada de 9  $\mu\text{m}$ . Os riscos intermediários, conforme Figura 5.4(b) possuem espessura compreendida entre 3,37  $\mu\text{m}$  a 4,61  $\mu\text{m}$ . Assim, a espessura dos riscos criados pelo polimento com lixa SiC 180 apresentam a metade da espessura dos riscos do polimento com lixa SiC 80.

A Figura 5.5 apresenta imagens obtidas por MEV para a amostra AISI304-III após o polimento com lixa SiC 320. Devido aos riscos serem menores que no polimento anterior, uma aproximação de 200 $\times$ , não traz informações conclusivas. Assim, a imagem panorâmica para esse polimento foi realizada com aproximação 500 $\times$  (Figura 5.5(a)). Na Figura 5.5(b) é mostrada uma ampliação de 2000 $\times$  da região central dessa mesma imagem. Dessas imagens é possível observar que após o polimento com lixa 320 todas as ranhuras do polimento anterior foram removidas. Lembrando que a diminuição da espessura após esse polimento, em todas as amostras foi de 5  $\mu\text{m}$ . Da mesma forma que no polimento anterior torna-se possível afirmar que as modificações estruturais na superfície causadas pelo polimento anterior (lixa 180) foram removidas após o polimento com a lixa 320.

**Figura 5.5 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-III após polimento com lixa 320 com aproximação (a) 500 $\times$  e (b) 2000 $\times$ .**



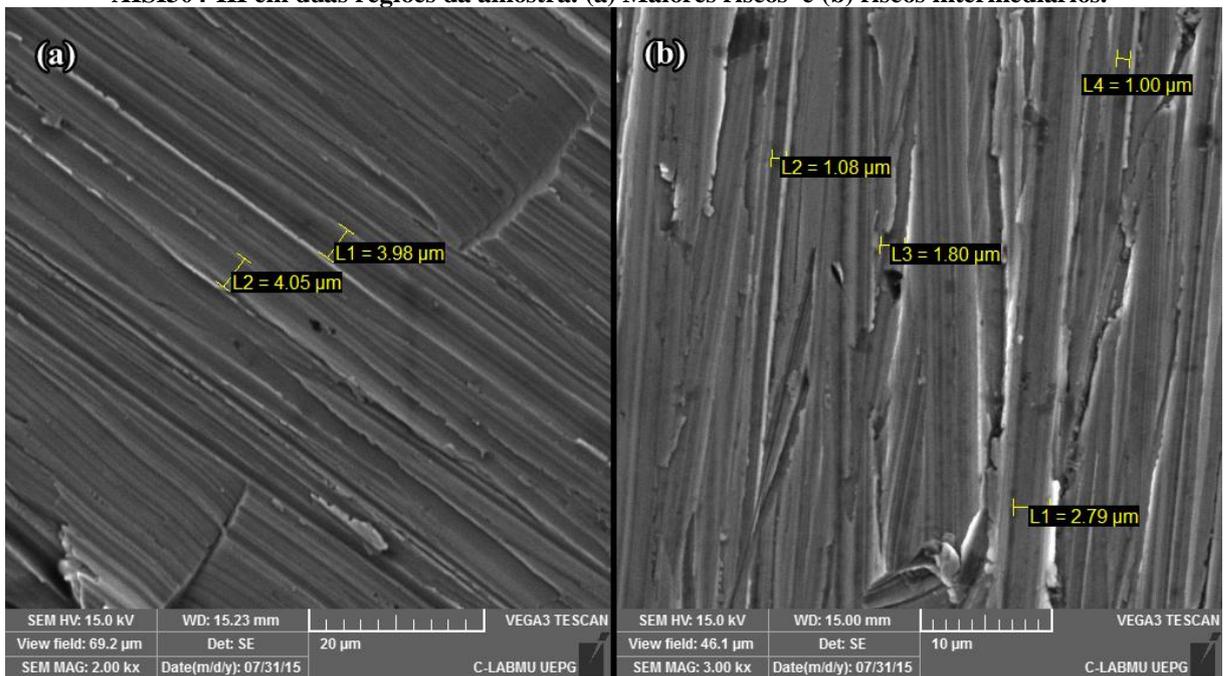
Fonte: O autor.

Na Figura 5.6 são mostradas imagens obtidas por MEV com a medida da espessura dos riscos em duas regiões diferentes da amostra AISI304-III. A Figura 5.6(a), com uma ampliação de 2000 $\times$ , fornece a espessura dos dois maiores riscos. Enquanto que a Figura 5.6(b), com ampliação 3000 $\times$ , contém as espessuras dos riscos intermediários que são

observados em toda a área da amostra. Vale ressaltar que Figura 5.6(b) é uma ampliação da área central mostrada na Figura 5.5 (b).

As espessuras dos maiores riscos são em torno de 4  $\mu\text{m}$ . As maiores ranhuras do polimento com lixa SiC 320 possuem a metade da espessura dos maiores riscos do polimentos do polimento anterior, lixa SiC 180. Esse comportamento também é observado nos riscos intermediários, sendo a espessura destes após o polimento com lixa 320 compreendida entre 1  $\mu\text{m}$  e 2,79  $\mu\text{m}$ .

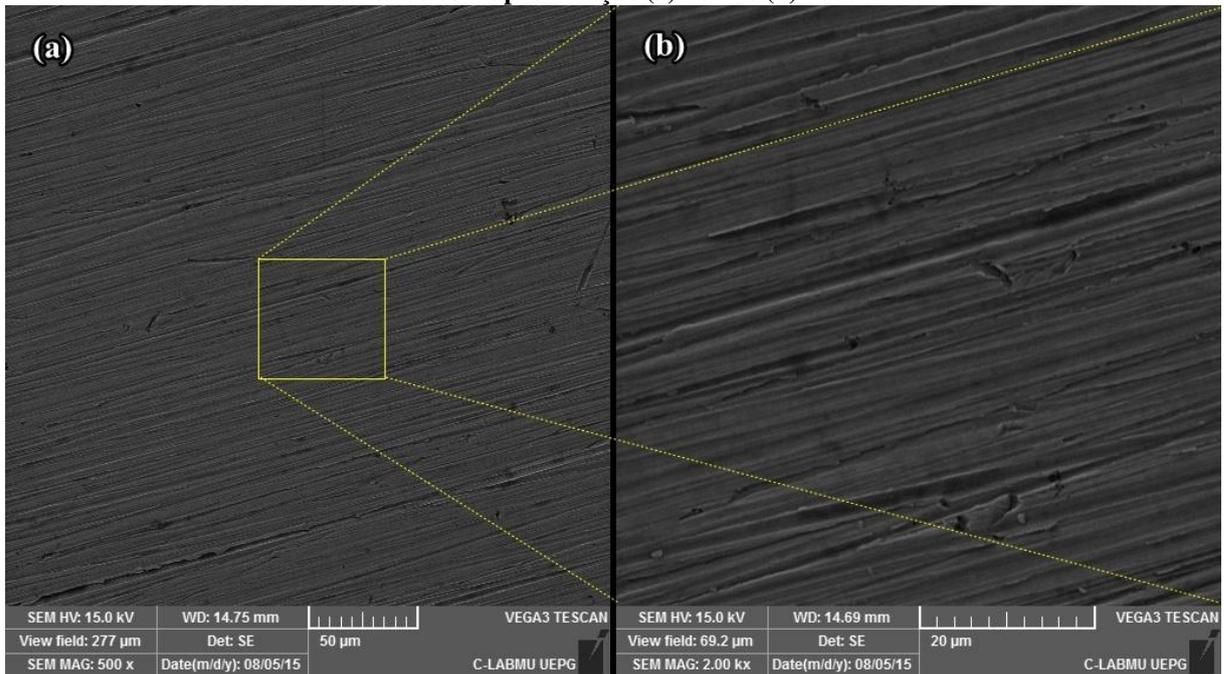
**Figura 5.6 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 320 para a amostra AISI304-III em duas regiões da amostra. (a) Maiores riscos e (b) riscos intermediários.**



Fonte: O autor.

Na Figura 5.7 são apresentadas imagens obtidas por MEV para a amostra AISI304-VI após o polimento com lixa 400. A Figura 5.7(a) traz uma imagem panorâmica, com aproximação 500 $\times$ , da região central da amostra. Dessa imagem, comparando com a imagem de mesma ampliação apresentada na Figura 5.5(a), referente ao polimento com lixa SiC320, nota-se que houve diminuição na espessura dos riscos. A Figura 5.7(b) traz uma ampliação dessa mesma imagem, mas com aproximação 2000 $\times$ . Observa-se boa uniformidade dos riscos após o polimento com a lixa SiC 400, sendo todos paralelos. Isso demonstra que os riscos criados pelo polimento anterior foram removidos.

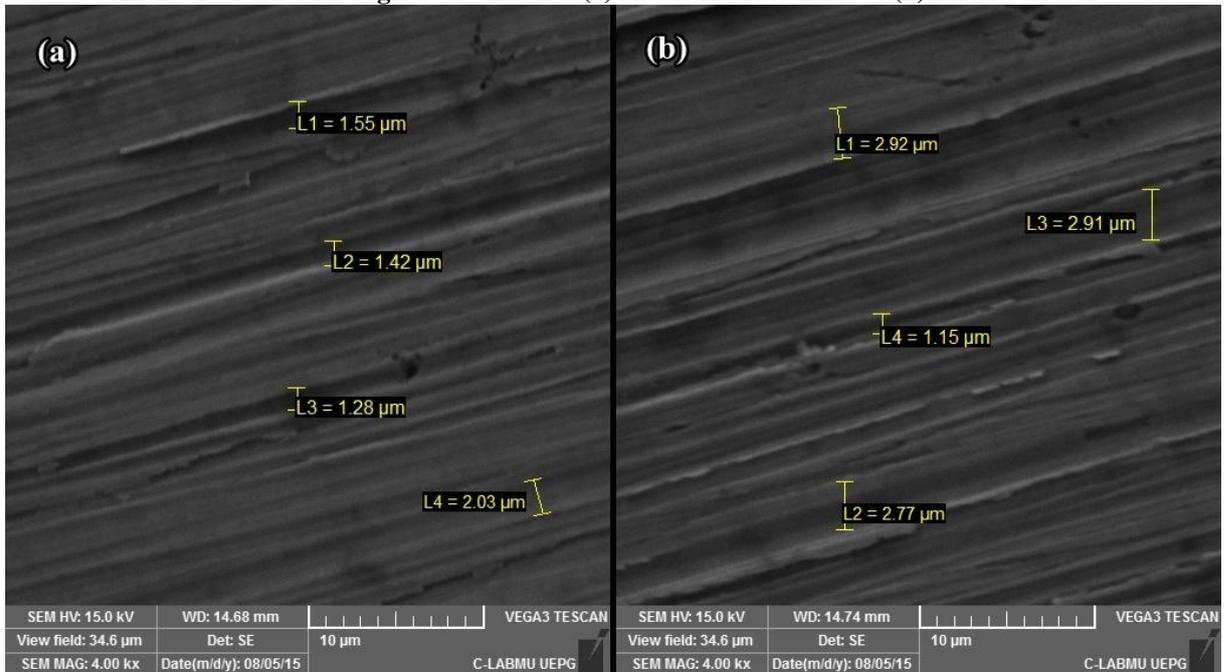
**Figura 5.7 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-VI após polimento com lixa 400 com aproximação (a) 500× e (b) 2000×.**



Fonte: O autor.

Na Figura 5.8 são mostradas duas imagens com aproximação 4000× de duas regiões diferentes da amostra, com a medida dos riscos criados pelo polimento com lixa SiC 400.

**Figura 5.8 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 400 para a amostra AISI304-VI em duas regiões da amostra. (a) Riscos intermediários e (b) maiores riscos .**



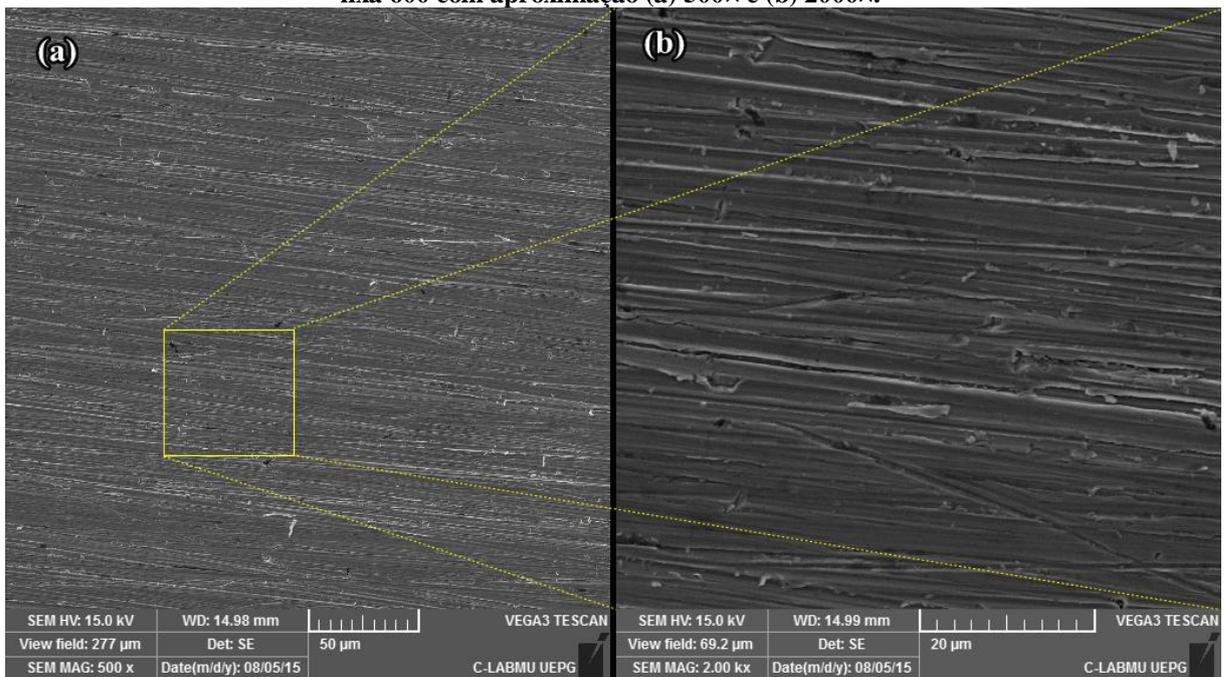
Fonte: O autor.

Os riscos criados pelo polimento com lixa 400 não apresentam espessuras muito diferentes como nos polimentos anteriores. Não são observados riscos muito mais espessos

que outros, sendo possível observar boa uniformidade nas espessuras dos riscos. As espessuras dos riscos estão compreendidas entre  $1,15\ \mu\text{m}$  e  $2,91\ \mu\text{m}$ . Com relação aos passos de polimento anteriores não houve grande diminuição na espessura dos riscos. Havia sido observada uma diminuição da espessura em torno de 50% aos polimentos anteriores. A principal diferença do polimento com a lixa 400 e da lixa 320 é a uniformidade dos riscos.

A Figura 5.9 traz imagens obtidas pelo MEV para a amostra AISI304-V após o polimento com lixa SiC 600. A Figura 5.9(a) apresenta uma imagem panorâmica com aproximação de  $500\times$  para a região central da amostra. Nota-se que a amostra não apresenta riscos muito espessos como observado no canto inferior esquerdo da Figura 5.7(a), referente ao polimento com lixa 400. A Figura 5.9(b) mostra uma ampliação, com aproximação  $2000\times$  da imagem da Figura 5.9(a). Com relação à mesma aproximação na lixa 400 (Figura 5.9(b)) não são observadas alterações significativas.

**Figura 5.9 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-V após polimento com lixa 600 com aproximação (a)  $500\times$  e (b)  $2000\times$ .**

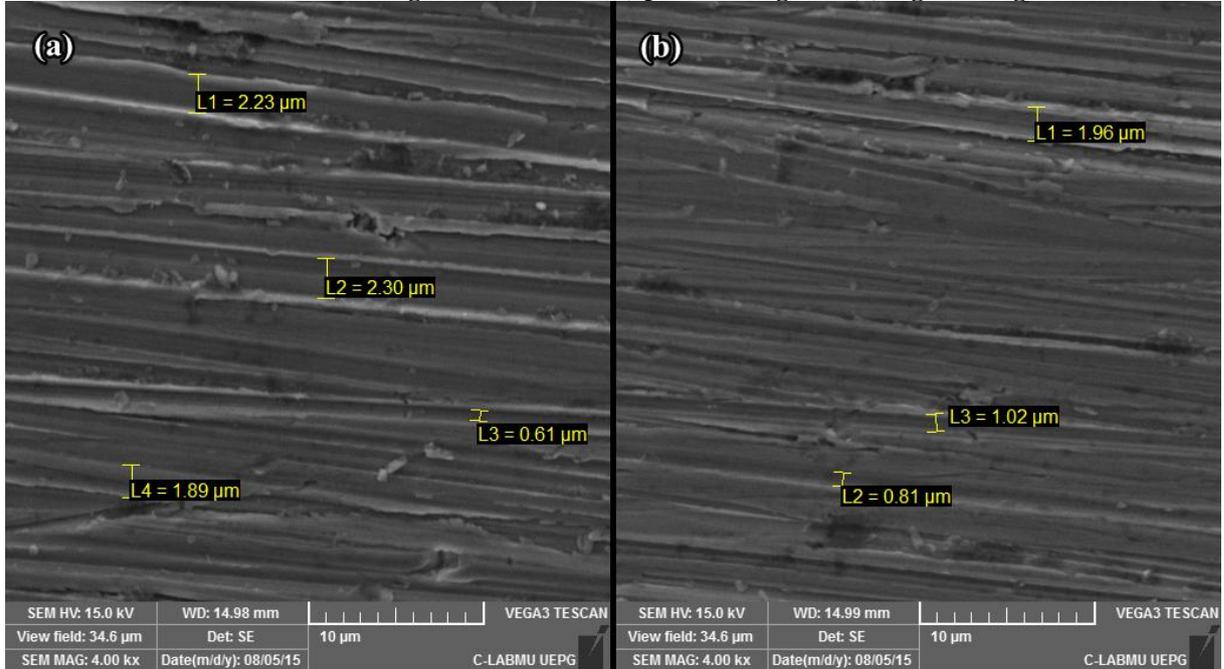


Fonte: O autor.

Na Figura 5.10 são mostradas as medidas de duas regiões das espessuras dos riscos criados pelo polimento com lixa SiC 600, com aproximação de  $4000\times$ . Na primeira região, Figura 5.10(a) são medidas as espessuras dos maiores riscos visualizados. Enquanto que uma segunda região com riscos intermediários, bem como as medidas das espessuras, são mostrados na Figura 5.10(b). As espessuras dos maiores riscos estão em torno de  $2,3\ \mu\text{m}$ , um pouco menor que no polimento com lixa 400 ( $\sim 2,9\ \mu\text{m}$ ). As espessuras dos riscos estão

compreendidas entre  $0,61\ \mu\text{m}$  e  $2,3\ \mu\text{m}$ . Novamente houve diminuição na espessura dos riscos, mas não foi significativa como nas primeiras etapas de polimento.

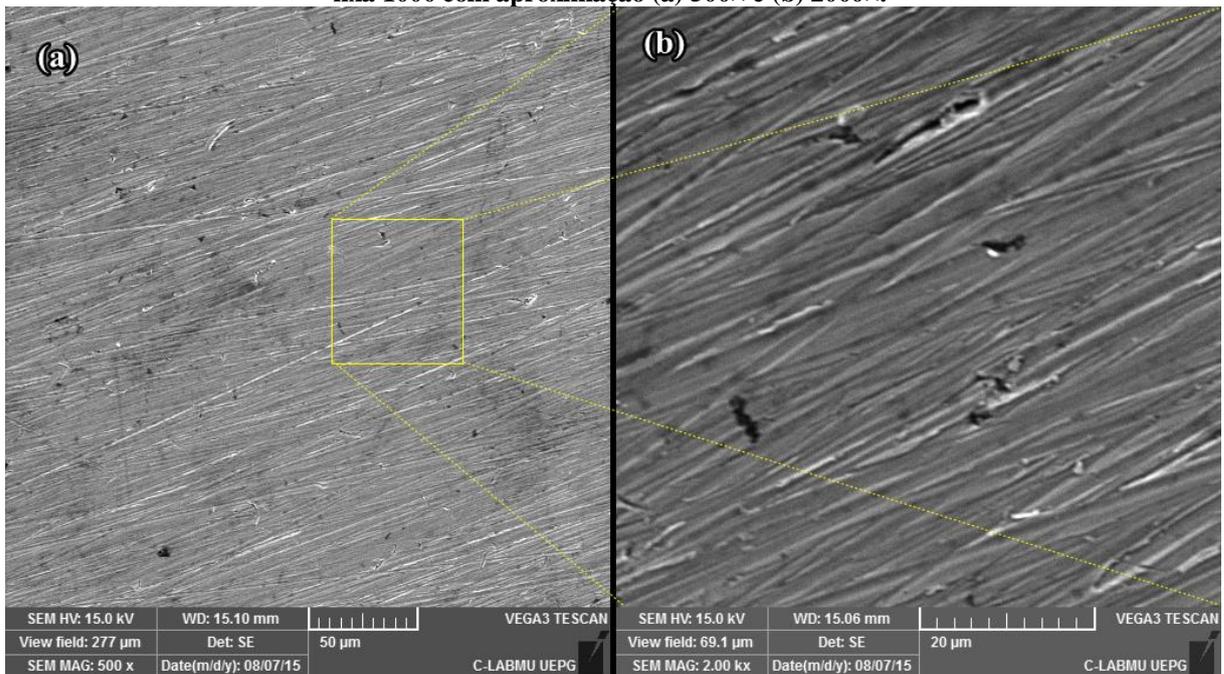
**Figura 5.10 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 600 para a amostra AISI304-V em duas regiões da amostra (a) primeira região e (b) segunda região.**



Fonte: O autor.

Na Figura 5.11 são apresentadas imagens obtidas por MEV para a amostra AISI304-V após o polimento com lixa 1000.

**Figura 5.11 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-V após polimento com lixa 1000 com aproximação (a) 500× e (b) 2000×.**



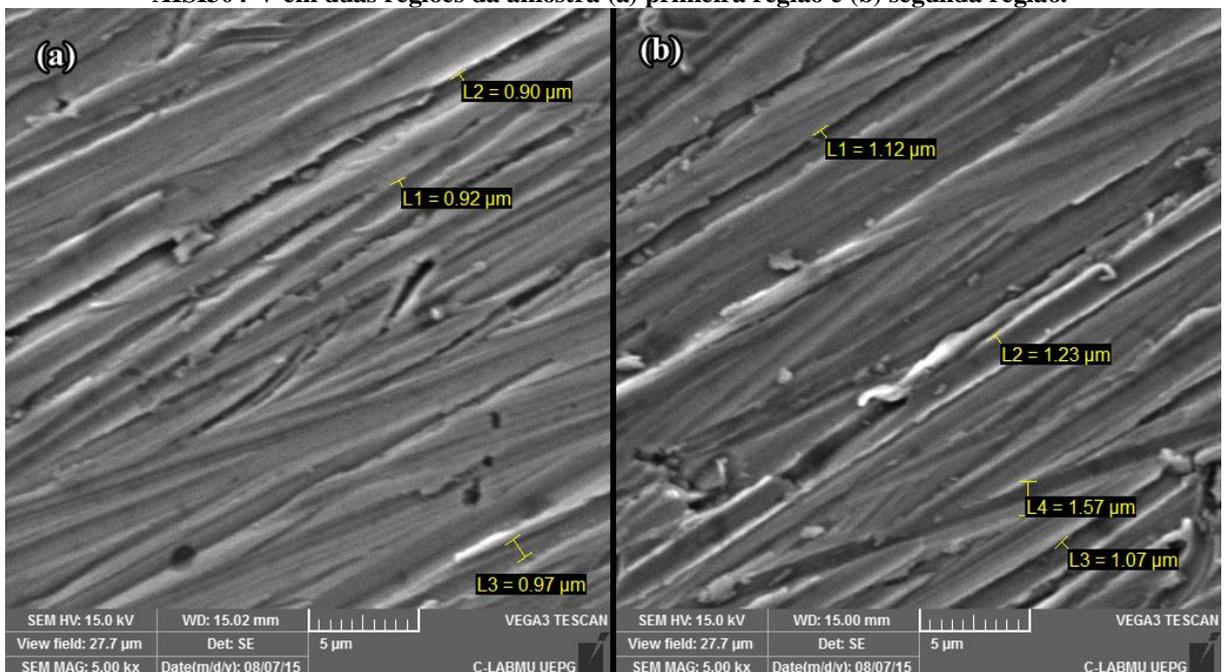
Fonte: O autor.

A Figura 5.11(a) traz uma imagem panorâmica, com aproximação 500 $\times$ , da região central da amostra. Dessa imagem, comparando com a imagem de mesma ampliação apresentada na Figura 5.9(a), referente ao polimento com lixa SiC 600, já não é possível avaliar se há diferenças entre os polimentos como entre os polimentos anteriores. A Figura 5.11(b) traz uma ampliação dessa mesma imagem, mas com aproximação 2000 $\times$ . Observa-se boa uniformidade dos riscos após o polimento com a lixa SiC 1000, sendo todos paralelos. Isso demonstra que os riscos criados pelo polimento anterior foram removidos.

Alguns pontos pretos apareceram na imagem e são atribuídos a uma possível contaminação por resíduos na superfície. Estes resíduos não apresentam propriedades metálicas, ou seja, boa condução elétrica, assim eles aparecem como pontos escuros para o MEV.

A Figura 5.12 traz a medida das espessuras dos riscos em duas regiões da amostra AISI304-V após o polimento com lixa 1000, realizada nas imagens obtidas por MEV para aproximação 5000 $\times$ .

**Figura 5.12 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 1000 para a amostra AISI304-V em duas regiões da amostra (a) primeira região e (b) segunda região.**



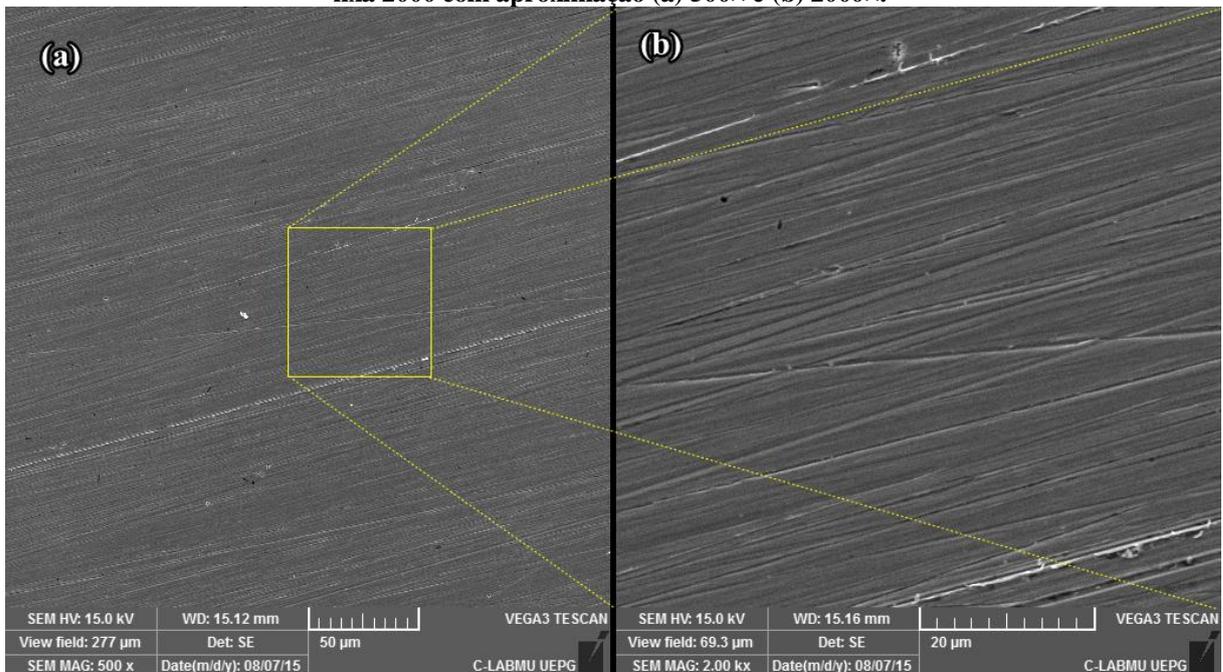
Fonte: O autor.

Com aproximação de 5000 $\times$  (Figuras 5.12) e as medidas das espessuras dos riscos criados após o polimento com lixa 1000 na amostra AISI304-V, é possível verificar que há diminuição da espessura dos riscos, com relação ao polimento anterior. As espessuras dos riscos estão compreendidas entre 0,9  $\mu\text{m}$  e 1,57  $\mu\text{m}$ . Com relação aos passos de polimento

anteriores a maior diminuição está relacionada aos riscos mais espessos, que no polimento com lixa 600 eram de  $2,3 \mu\text{m}$ .

A Figura 5.13 traz imagens obtidas pelo MEV para a amostra AISI304-III após o polimento com lixa SiC 2000. A Figura 5.13(a) apresenta uma imagem panorâmica com aproximação de  $500\times$  para a região central da amostra. Nota-se que a amostra apresenta riscos muito menores se comparados com o polimento com lixa 1000 (Figura 5.11(a)). A Figura 5.13(b) mostra uma ampliação, com aproximação  $2000\times$  da região central da imagem da Figura 5.13(a). Com relação à mesma aproximação na lixa 1000 (Figura 5.9(b)) são observadas alterações significativas na espessura e uniformidade dos riscos produzidos pelo polimento produzido pela lixa 2000.

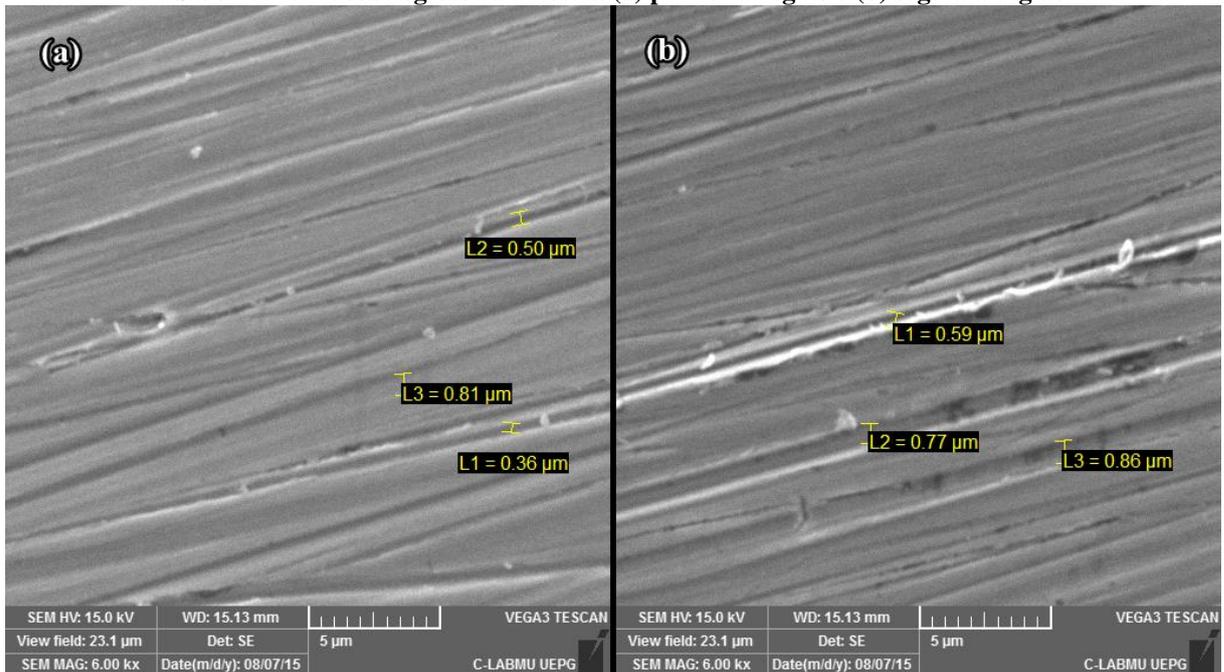
**Figura 5.13 – Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra AISI304-III após polimento com lixa 2000 com aproximação (a)  $500\times$  e (b)  $2000\times$ .**



Fonte: O autor.

Na Figura 5.14 são mostradas as medidas das espessuras dos riscos de duas regiões criados pelo polimento com lixa SiC 2000, com aproximação de  $6000\times$ . A espessura do maior risco é de  $0,81 \mu\text{m}$ , houve uma diminuição significativa se comparado com o maior risco do polimento com lixa 1000 ( $\sim 1,57 \mu\text{m}$ ).

**Figura 5.14 – Medida da espessura dos riscos por MEV para o polimento com lixa 2000 para a amostra AISI304-III em duas regiões da amostra (a) primeira região e (b) segunda região.**



Fonte: O autor.

As espessuras dos riscos estão compreendidas entre 0,36  $\mu\text{m}$  e 0,81  $\mu\text{m}$ . Houve, mais uma vez, a diminuição na espessura dos riscos, mas agora uma diminuição significativa se comparada com os últimos polimentos.

Para melhor analisar a diminuição das espessuras dos riscos com a espessura das lixas, a tabela 5.2 sumariza os resultados para maior espessura, intervalos e media aritmética das espessuras dos riscos (com o desvio padrão) obtidos após cada etapa de polimento.

**Tabela 5.2 – Resumo dos resultados das espessura dos riscos obtidos por MEV após cada etapa de polimento.**

Granulação da Lixa	Espessura dos riscos ( $\mu\text{m}$ )		
	<i>Maior</i>	<i>Intervalo</i>	<i>Media</i>
80	19,06	5,95-19,06	10 $\pm$ 5
180	8,99	3,37-8,99	5 $\pm$ 2
320	4,05	1,00-4,05	2 $\pm$ 1
400	2,91	1,15-2,91	2,0 $\pm$ 0,7
600	2,30	0,61-2,30	1,5 $\pm$ 0,7
1000	1,57	0,90-1,57	1,1 $\pm$ 0,2
2000	0,86	0,50-0,86	0,6 $\pm$ 0,1

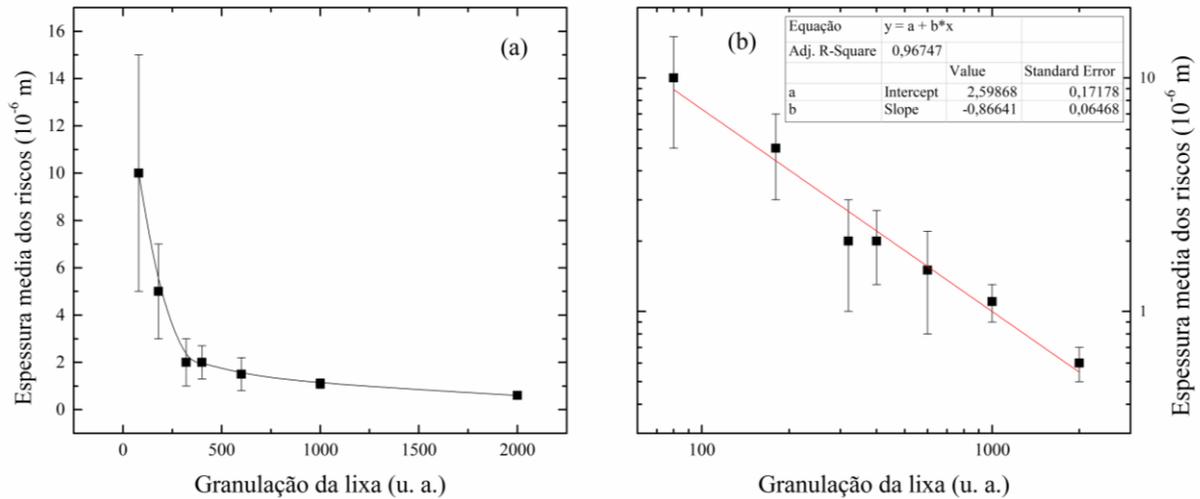
Fonte: O autor.

Com o cálculo da media das espessuras dos riscos é possível verificar melhor a diminuição da espessura dos riscos com a granulação da lixa de SiC usada para o polimento.

Para explorar os resultados da espessura dos riscos criados pelo polimento, a Figura 5.15 apresenta um esboço do comportamento da espessura media dos riscos. Na Figura

5.15(a) é mostrada a espessura média dos riscos em função da granulação da lixa. Também são mostradas as barras de erro, provenientes do desvio padrão da média. A linha sólida é apenas uma linha guia. A Figura 5.15(b) traz a espessura média dos riscos em função da granulação da lixa em escala logarítmica.

**Figura 5.15 – Comportamento da espessura média dos riscos criados pelo polimento em função da granulação da lixa em escala (a) linear e (b) logarítmica, com regressão linear.**



Fonte: O autor.

Como pode ser visto na Figura 5.15(a) o comportamento da espessura média dos riscos segue uma função exponencial ou de potência. Para avaliar o comportamento, a espessura dos riscos foi avaliada em escala logarítmica, Figura 5.15(b). Com isso, pode-se observar um comportamento linear. Isso leva a afirmar que a espessura dos riscos ( $L$ ) em função da granulação da lixa ( $X$ ), segue a seguinte relação:

$$L = \frac{10^a}{X^b}. \quad (5.1)$$

Como  $a \approx 2,6$  e  $b = -0,87$ , a espessura média dos riscos, para o aço AISI304 é dada por:

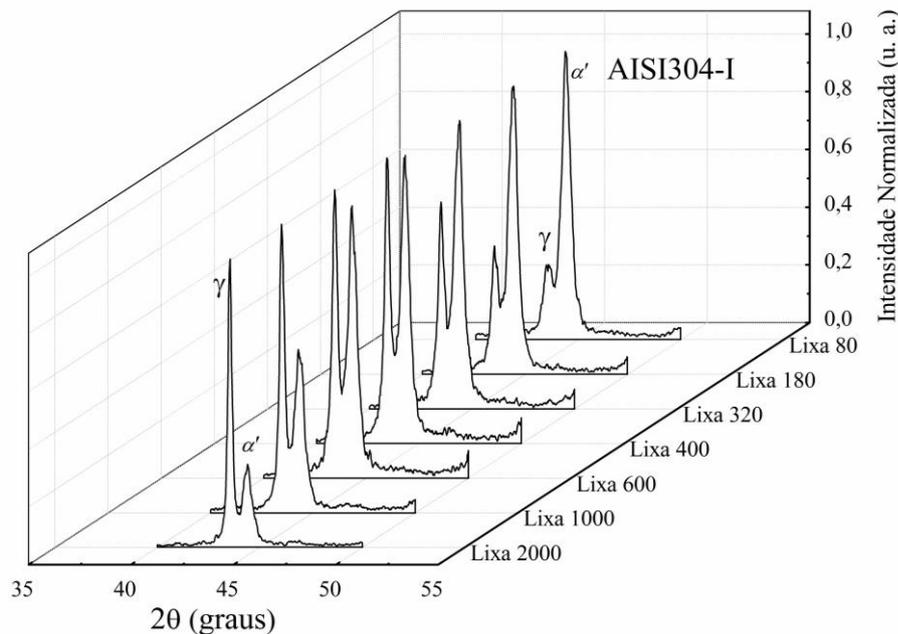
$$L = \frac{10^{2,6}}{X^{-0,87}}. \quad (5.2)$$

### 5.2.2 Difração de Raios-X

O aço inoxidável AISI 304 possui estrutura austenítica. Nesse aço a fase estrutural pode mudar de austenita ( $\gamma$ ) para martensita ( $\alpha'$ ) quando aplicado tensões. Por esse motivo as amostras passaram por diferentes tipos de polimento, variando a granulação da lixa para gerarem diferentes tensões superficiais sobre a superfície da amostra. Como isso foram

criadas diferentes quantidades de martensita na superfície da amostra. Com o auxílio da Difração de Raios-X pode-se avaliar a variação da martensita criada na superfície das amostras em função da granulação da lixa de SiC. Para indexação das fases da estrutura superficial do aço inoxidável AISI 304 foram utilizados dois picos bem definidos pela literatura. O pico em  $43,6^\circ$  indexa a estrutura principal do aço, a fase Austenita ( $\gamma$ ) e é relativo ao plano (111) e o pico em  $44,5^\circ$  é devido à fase Martensita ( $\alpha'$ ) relativo ao plano (110). [89,96–99]. A Figura 5.16 apresenta os resultados dos padrões de difração normalizados de raios-x obtidos por DRX entre  $35^\circ < 2\theta < 50^\circ$  para a amostra AISI304-I para cada uma das etapas de polimento.

**Figura 5.16 – Padrões de difração normalizado após cada etapa de polimentos mecânico para a amostra AISI304-I com a fase austenita ( $\gamma$ ) em  $43,6^\circ$  e a fase martensita ( $\alpha'$ ) em  $44,5^\circ$ .**



Fonte: O autor.

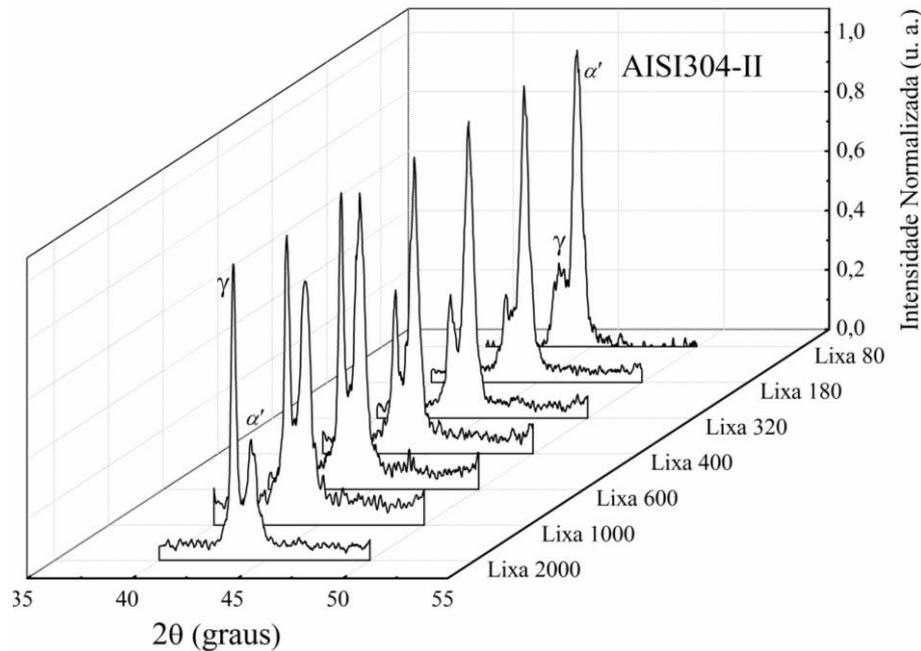
Os resultados indicam que após cada polimento mecânico realizado há presença da fase martensita na superfície das amostras. Para o polimento com a lixa 80 a fase martensita ( $\alpha'$ ) possui intensidade cinco vezes maior do que o pico de difração da fase austenita ( $\gamma$ ). Isso indica que há grande quantidade de martensita formada pelo polimento mecânico com a lixa 80.

Ainda, observa-se que a intensidade do pico da austenita aumenta com o aumento da granulação da lixa, ou seja, a quantidade de martensita criada pelo polimento na superfície diminui. Tal diminuição é esperada porque menores grãos de carbeto de silício tendem a gerar menores tensões na amostra. Isso é devido à área de contato entre a amostra e a lixa ser maior para grãos pequenos. Para a amostra AISI304-I com o polimento com a lixa 400 os dois picos

apresentam intensidades similares. Observa-se, por fim, que mesmo após o polimento com a lixa 2000 há presença de martensita na superfície do aço.

A Figura 5.17 traz os padrões de difração normalizados obtidos pelo DRX entre  $35^\circ < 2\theta < 50^\circ$  para a amostra AISI304-II para os polimentos com as lixas 80, 180, 320, 400, 600, 1000 e 2000. As fases são identificadas no gráfico pelos símbolos: austenita ( $\gamma$ ) e martensita ( $\alpha'$ ).

**Figura 5.17 – Padrões de difração normalizado após cada etapa de polimentos mecânico para a amostra AISI304-II com a fase austenita ( $\gamma$ ) em  $43,6^\circ$  e a fase martensita ( $\alpha'$ ) em  $44,5^\circ$ .**

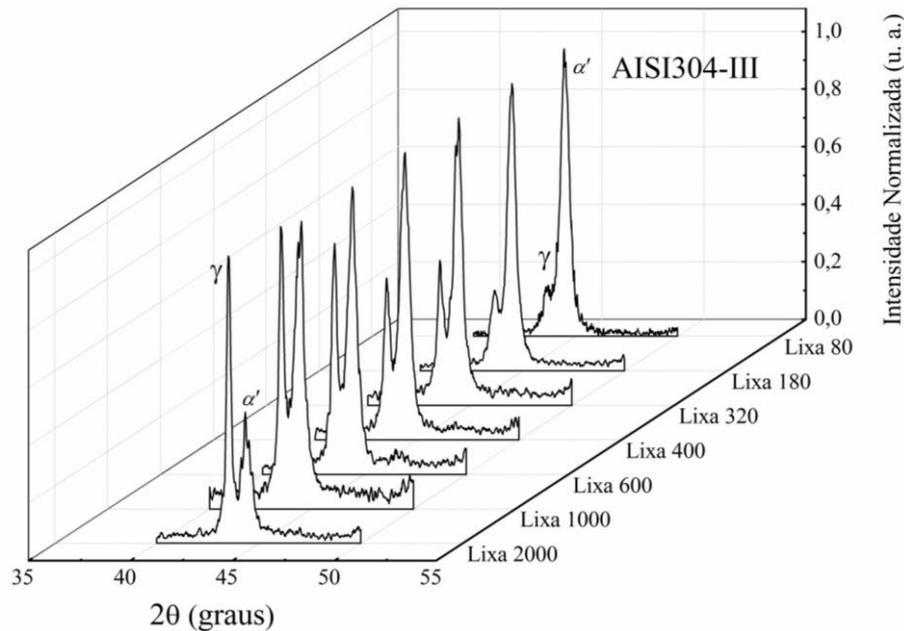


Fonte: O autor.

O comportamento dos picos de difração para amostra AISI304-II, Figura 5.17, é similar ao da amostra AISI304-I. A martensita diminui com a granulação da lixa utilizada no polimento. Para este caso, os picos da martensita e da austenita apresentam intensidades relativamente parecidas após o polimento com lixa 600. Os padrões de difração não apresentam grande diferença entre as intensidades após os polimentos com a lixa 80 e 180. Da mesma maneira uma menor quantidade de martensita é observada após o polimento com a lixa 2000. Comparativa a amostra AISI304-I, o pico da martensita para a amostra AISI304-II, após o polimento com lixa 2000, possui maior intensidade.

Na Figura 5.18 são apresentados os padrões de difração normalizados obtidos para a amostra AISI304-III, após os polimentos com as lixas 80, 180, 320, 400, 600, 1000 e 2000. No gráfico são identificadas as fases austenita ( $\gamma$ ) e martensita por ( $\alpha'$ ).

**Figura 5.18 – Padrões de difração normalizado após cada etapa de polimentos mecânico para a amostra AISI304-III com a fase austenita ( $\gamma$ ) em  $43,6^\circ$  e a fase martensita ( $\alpha'$ ) em  $44,5^\circ$ .**



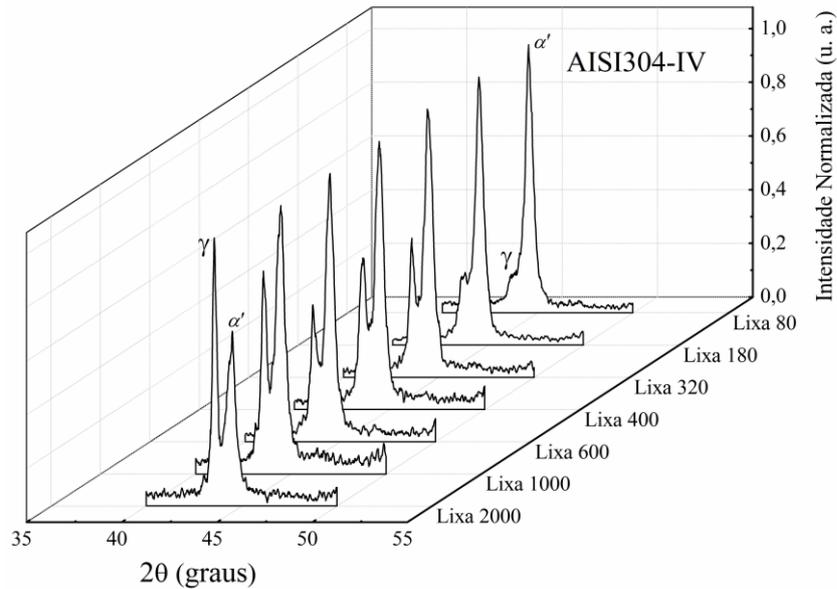
Fonte: O autor.

Para a amostra AISI304-III os padrões de difração apresentam comportamento similar aos anteriores. O pico referente à austenita ( $\gamma$ ) aumenta com a granulagem da lixa, indicando uma diminuição da fase martensita ( $\alpha'$ ) na superfície da amostra. Após os polimentos com a lixa 400 e lixa 600, os picos dos padrões de difração não apresentam diferenças significativas. Para essa amostra a intensidade dos picos tem intensidades similares após o polimento com a lixa 1000.

Na Figura 5.19 são mostrados os padrões de difração normalizados para a amostra AISI304-IV, após os polimentos com as lixas 80, 180, 320, 400, 600, 1000 e 2000, identificando as fases austenita ( $\gamma$ ) e martensita ( $\alpha'$ ).

Semelhantemente observa-se o mesmo comportamento para a amostra AISI304-IV. O aumento da intensidade do pico referente à austenita indica uma diminuição da quantidade de martensita criada pelas tensões geradas pelo polimento. Entre os polimentos com as lixas 320, 400 e 600, o comportamento estabiliza as intensidades, voltando a aumentar após o polimento com a lixa 1000. Para essa amostra não se observa, para nenhum polimento, igualdade entre as intensidades dos picos. Da mesma maneira que nos polimentos anteriores, após o polimento com a lixa 2000 há menor quantidade de martensita. Comparando com os resultados dos padrões de difração das amostras anteriores, após o polimento com a lixa 2000, essa amostra apresenta uma maior quantidade de martensita.

**Figura 5.19 – Padrões de difração normalizado após cada etapa de polimentos mecânico para a amostra AISI34-IV com a fase austenita ( $\gamma$ ) em  $43,6^\circ$  e a fase martensita ( $\alpha'$ ) em  $44,5^\circ$ .**

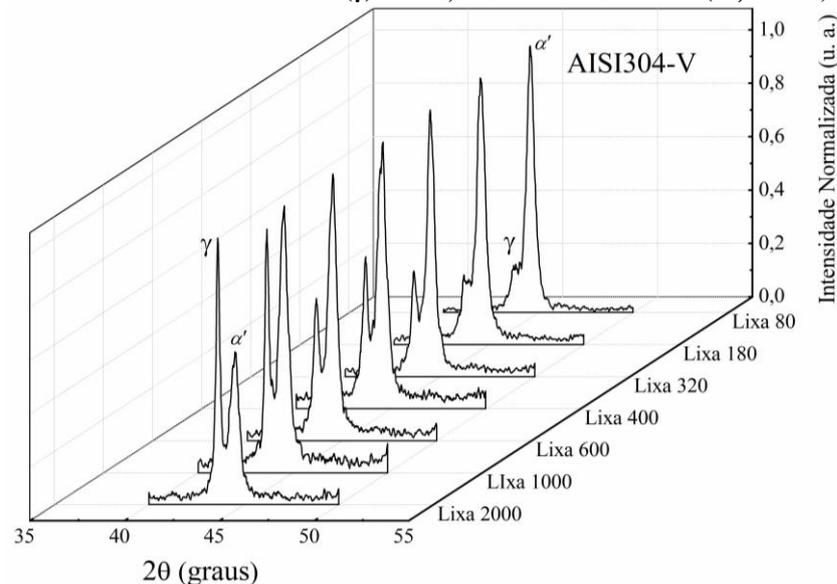


Fonte: O autor.

A Figura 5.20 traz os padrões de difração normalizados obtidos para a amostra AISI304-II, após os polimentos com as lixas 80, 180, 320, 400, 600, 1000 e 2000. As fases são identificadas no gráfico para austenita ( $\gamma$ ) e martensita ( $\alpha'$ ).

A amostra AISI304-V apresenta comportamento similar a amostra AISI304-IV. Alta intensidade do pico de martensita tanto para o polimento com lixa 80 e 2000, com relação aos polimentos anteriores. Não apresenta muitas diferenças entre as intensidades dos picos após o polimento com lixa 400 e 600.

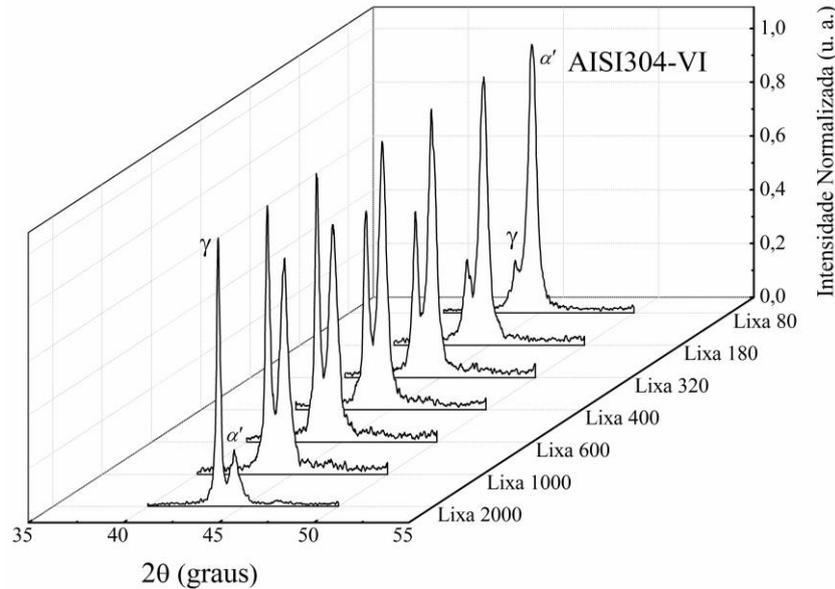
**Figura 5.20 – Padrões de difração normalizado após cada etapa de polimentos mecânico para a amostra AISI34-V com a fase austenita ( $\gamma$ ) em  $43,6^\circ$  e a fase martensita ( $\alpha'$ ) em  $44,5^\circ$ .**



Fonte: O autor.

A Figura 5.21 traz os padrões de difração normalizados obtidos para a amostra AISI304-VI, após os polimentos com as lixas 80, 180, 320, 400, 600, 1000 e 2000, identificando as fases austenita ( $\gamma$ ) e martensita ( $\alpha'$ ) sobre os referentes picos.

**Figura 5.21 – Padrões de difração normalizado após cada etapa de polimentos mecânico para a amostra AISI34-VI com a fase austenita ( $\gamma$ ) em  $43,6^\circ$  e a fase martensita ( $\alpha'$ ) em  $44,5^\circ$ .**



Fonte: O autor.

Para a amostra AISI304-VI observa-se comportamento similar aos demais padrões de difração. Grande intensidade do pico da martensita após polimento com lixa 80, indicando maior quantidade de martensita com relação às amostras anteriores. Com o aumento da granulação da lixa há um aumento do pico da austenita, indicando uma diminuição da quantidade de martensita criada pelo polimento. A inversão entre as intensidades dos picos ocorre após o polimento com lixa 600, e estabilizando as intensidades no polimento com a lixa 1000. Nessa amostra, após o polimento com a lixa 2000, nota-se uma acentuada diminuição do pico da martensita.

Dos padrões de Difração de Raios-X possível estimar quantitativamente a martensita criada pelo polimento [98–100]. Esse método baseia-se no princípio de que a intensidade integrada de todos os picos de difração para cada fase, quando se tem mistura de fases, é proporcional ao volume da fração de fase  $V_i$  [99]. A intensidade integrada  $I_i$  do pico de uma fase ' $i$ ' ( $\gamma$  para austenita e  $\alpha'$  para martensita) é dada por [98]

$$I_i = \frac{KR_{hkl}V_i}{2\mu}, \quad (5.3)$$

sendo,  $\mu$  o coeficiente de absorção óptica,  $K$  uma constante que depende apenas de fatores instrumentais [98–100] e

$$R_{hkl} = \frac{1}{v^2} |F|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M}, \quad (5.4)$$

na qual  $\theta$  é o ângulo de espalhamento do referente pico,  $v$  o volume da célula unitária,  $F$  é o fator de estrutura para o plano de reflexão ( $hkl$ ),  $p$  é o fator de multiplicidade e  $e^{-2M}$  é o fator de temperatura.

A razão das intensidades integradas entre dos picos da martensita ( $I_{\alpha'}$ ) do plano (110) e da austenita ( $I_{\gamma}$ ) referente ao plano (111), fornece

$$\frac{I_{\alpha'}}{I_{\gamma}} = \frac{R_{\alpha'(110)} V_{\alpha'}}{R_{\gamma(111)} V_{\gamma}}. \quad (5.5)$$

Por fim, é possível quantificar a razão do volume da fração de fase martensita pelo volume da fração de fase austenita  $V_{\alpha'}/V_{\gamma}$ , que é dado por:

$$\frac{V_{\alpha'}}{V_{\gamma}} = \frac{R_{\gamma(111)} I_{\alpha'}}{R_{\alpha'(110)} I_{\gamma}}. \quad (5.6)$$

Os valores de  $R$  para esses picos são conhecidos, sendo dados por  $R_{\gamma(111)} = 138,4$   $R_{\alpha'(110)} = 206,2$  [100]. Calculando a intensidade integrada, que é a área sob os picos, pode-se quantificar o volume de martensita produzido em cada etapa de polimento para cada amostra.

Para a mensuração das áreas dos picos foi realizada uma integração sob os mesmos intervalos para todas as amostras para cada polimento. Para a área do pico  $I_{\gamma}$  foi realizada a integral de  $43^\circ - 44^\circ$  enquanto que para  $I_{\alpha'}$  foi realizada a integral no intervalo de  $44^\circ$  a  $45,2^\circ$ . Na tabela 5.3 são apresentados os valores obtidos, com auxílio da equação (5.6), para o volume da fração de fase martensita com relação à austenita para todas as amostras após cada etapa de polimento.

**Tabela 5.3 – Fração de volume de martensita com relação a austenita ( $V_{\alpha'}/V_{\gamma}$ ) criada por polimento mecânico.**

Lixa	AISI304-I	AISI304-II	AISI304-III	AISI304-IV	AISI304-V	AISI304-VI
80	3,70	3,95	4,69	5,32	4,20	4,99
180	2,29	2,63	2,56	2,97	2,64	2,40
320	1,32	2,02	1,82	1,96	2,27	1,60
400	0,96	1,62	1,71	1,54	1,72	1,20
600	0,92	0,92	1,21	1,52	1,59	0,89
1000	0,61	0,87	1,14	1,28	1,22	0,79
2000	0,35	0,47	0,46	0,80	0,69	0,27

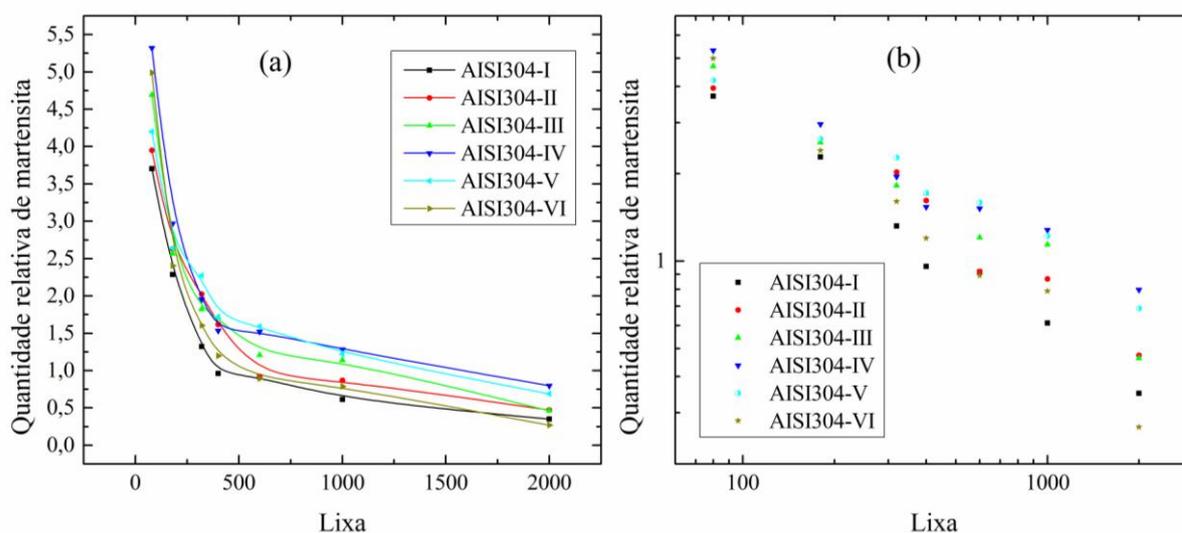
Fonte: O autor.

Para o polimento mecânico com lixa de SiC de granulação 80 a razão  $V_{\alpha'}/V_{\gamma} > 1$ , indicando maior quantidade de martensita com relação a austenita. Observa-se assim, que a quantidade relativa de martensita diminui com a diminuição da granulação da lixa.

Os resultados apresentados na tabela 5.3 confirmam algumas afirmações realizadas quando analisadas as intensidades dos picos dos padrões de difração de raios-X das amostras. As amostras AISI304-III e AISI304-VI apresentam a maior quantidade relativa de martensita após o polimento com lixa 80. As amostras que possuem menor quantidade relativa de martensita após o polimento final com lixa 2000 são as amostras AISI304-I e AISI304-VI. A amostra AISI304-IV, além de apresentar a maior quantidade relativa de martensita após o polimento com a lixa 2000, possui a mesma quantidade relativa de martensita após os polimentos com lixa 400 e 600. Esse comportamento também foi observado na intensidade dos picos da amostra AISI304-III após o polimento com lixa 320 e 400.

Na Figura 5.22 (a) são mostrados os comportamentos das quantidades relativas de martensita para todas as amostras em função da granulação da lixa. Percebe-se que para todas as amostras o comportamento é semelhante. Na Figura 5.22 (b) são apresentados os mesmos resultados em escala logarítmica.

**Figura 5.22 – Quantidade relativa de martensita criada por polimento nas amostras de aço AISI304 em função da granulação da lixa. (a) Comportamento em escala linear e (b) em escala logarítmica.**



Fonte: O autor.

Perceber-se que o mesmo comportamento aqui apresentado é observado na dependência entre a espessura das ranhuras em função da granulação da lixa. Todas as curvas apresentam comportamento linear, indicando que a quantidade relativa de martensita ( $V_{\alpha'}/V_{\gamma}$ )

criada pelo polimento, assim como a espessura dos riscos, também segue uma função polinomial do tipo:

$$\frac{V_{\alpha'}}{V_{\gamma}} = \frac{10^a}{X^b}. \quad (5.7)$$

Realizando o ajuste por regressão linear em escala logarítmica em todas as amostras, é possível obter os coeficientes  $a$  e  $b$  que são o coeficiente linear e angular, respectivamente, da regressão. Na tabela 5.4 são apresentados os valores encontrados para os coeficientes linear ( $a$ ) e angular ( $b$ ), bem como a média e desvio padrão para todas as amostras de aço.

**Tabela 5.4 – Coeficientes  $a$  e  $b$  obtidos da regressão linear da quantidade relativa de martensita para cada amostra.**

<b>Amostra</b>	<b><math>a</math></b>	<b><math>b</math></b>
<i>AISI304-I</i>	$1,9 \pm 0,1$	$-0,73 \pm 0,04$
<i>AISI304-II</i>	$1,9 \pm 0,1$	$-0,67 \pm 0,05$
<i>AISI304-III</i>	$1,9 \pm 0,1$	$-0,66 \pm 0,05$
<i>AISI304-IV</i>	$1,7 \pm 0,1$	$-0,56 \pm 0,05$
<i>AISI304-V</i>	$1,6 \pm 0,1$	$-0,54 \pm 0,04$
<i>AISI304-VI</i>	$2,3 \pm 0,1$	$-0,85 \pm 0,06$
<i>Media</i>	$1,9 \pm 0,1$	$-0,67 \pm 0,05$
<i>Espessura dos riscos</i>	$2,6$	$-0,87$

Fonte: O autor.

Todas as amostras apresentam valores similares para os dois coeficientes, com exceção da amostra AISI304-VI. Essa amostra apresentou maior quantidade relativa de martensita para o polimento com lixa 80 e menor quantidade relativa de martensita após o polimento com lixa 2000.

O comportamento apresentado pela quantidade relativa de martensita em função da granulação da lixa é similar ao comportamento dos riscos criados pelo polimento. A amostra que mais se aproxima do comportamento dos riscos é a amostra AISI304-VI. Entretanto, esses resultados indicam que há correlação entre a espessura dos riscos e a quantidade de martensita criada após cada polimento.

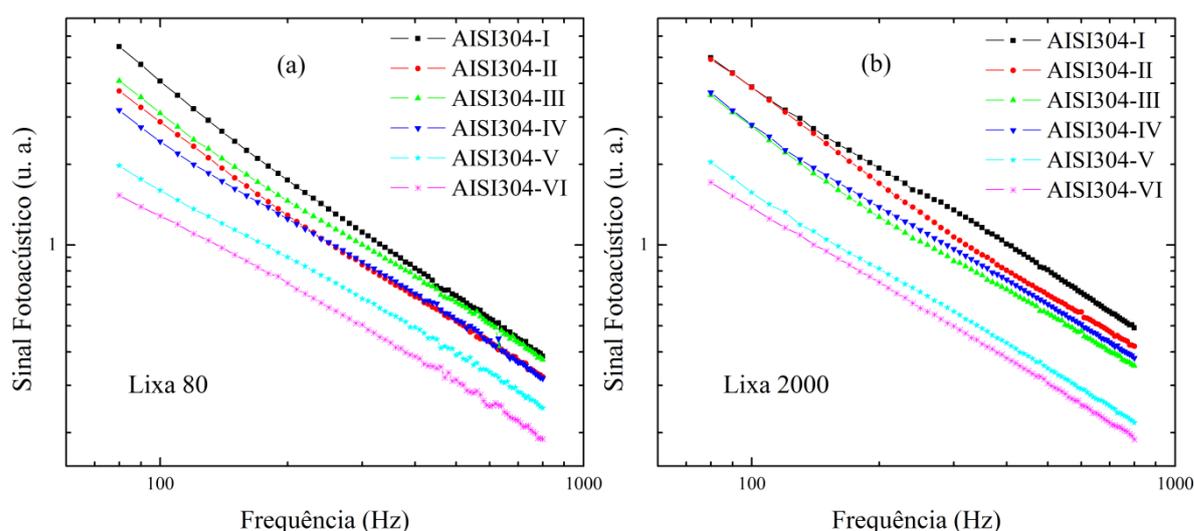
Esse resultado, porém, não permite afirmar como é a distribuição de martensita sobre a área polida. Contudo, ele auxilia na compreensão da criação de martensita, e permite confirmar que toda a martensita criada pelo polimento anterior foi removida. Assim a quantidade relativa de martensita criada é devida apenas ao polimento em execução. Em outras palavras, todos os polimentos criaram martensita na superfície, inclusive o polimento com a lixa 2000.

Por fim, os resultados de DRX tornam possível confirmar a coexistência das duas fases na superfície do aço AISI304. Permitindo estimar a quantidade relativa entre as fases austenita e martensita, bem como o comportamento da mesma com relação à granulação da lixa utilizada no polimento mecânico. Com as comparações realizadas é possível avaliar a influência destas modificações estruturais superficiais nas difusividade térmica efetiva em cada amostra.

### 5.2.3 Difusividade Térmica pela Técnica OPC

A Figura 5.23 apresenta alguns resultados experimentais para o sinal fotoacústico obtidos pela técnica OPC para as amostras de AISI 304. A Figura 5.23(a) apresenta uma medida de cada amostra após o polimento com lixa de SiC granulação 80. Por meio de simulação, foi demonstrado (seção 1.3) que para um mesmo tipo de amostra, se a espessura aumentar, espera-se um deslocamento da região de inflexão para menores frequências. É observado que a região de inflexão para as amostras de AISI 304 está em torno de 200 Hz para espessuras pequenas, e diminui para frequências abaixo de 100 Hz para amostras mais espessas, enquanto que teoricamente para espessuras muito pequenas a região de inflexão tende para valores maiores que 1000 Hz.

**Figura 5.23 – Resultados experimentais obtidos pela técnica OPC para as amostras de AISI 304 após o polimento com lixa (a) 80 e (b) 2000.**



Fonte: O autor.

A Figura 5.23(b) apresenta os resultados para todas as amostras após o polimento mecânico com a lixa 2000. Nesta figura o comportamento não é observado, não podendo ser definida uma variação da região de inflexão com a espessura da amostra.

Para os demais polimentos são observados comportamentos similares a um dos dois casos. Baseado nesse resultado já é possível afirmar que a difusividade térmica não é a mesma para todas as amostras. De antemão, podemos dizer que a superfície modificada, a qual contém martensita está influenciando a difusividade térmica da amostra. Portanto devemos adotar o termo *difusividade térmica efetiva*, uma vez que há contribuição do volume da amostra (austenítico) e de sua superfície (contendo martensita) na difusão de calor através da amostra.

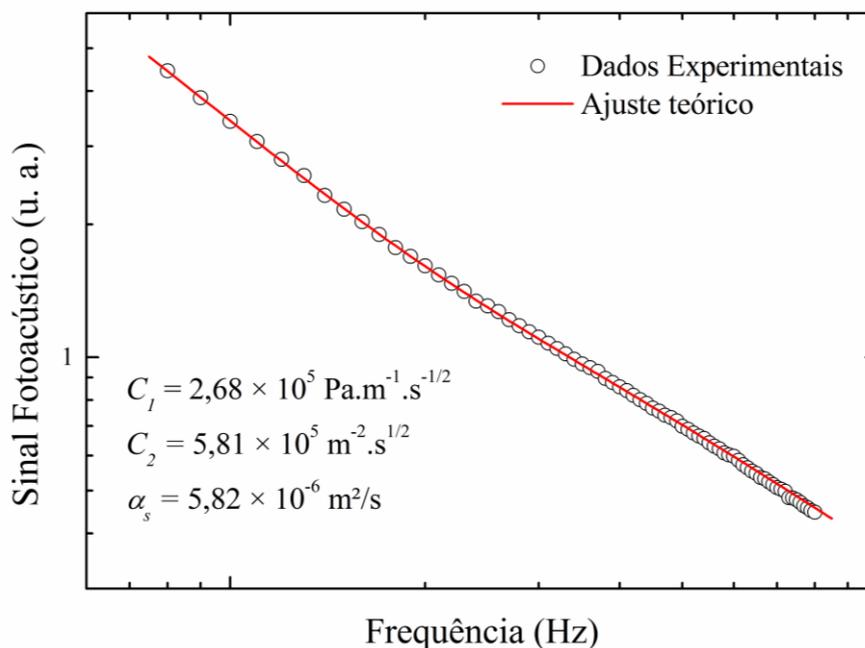
Como explanado nas seções anteriores, para a medida da difusividade térmica efetiva pode-se utilizar o modelo matemático para camada simples. O modelo matemático utilizado para obter a difusividade térmica foi o modelo combinado de difusão térmica e flexão termoelástica apresentado na seção 1.3. Este modelo permite encontrar a difusividade térmica efetiva no caso em que há alteração estrutural superficial, como já aplicado no quarto capítulo, com a diferença que neste conjunto de amostra há apenas a alteração estrutural. A equação para o modelo combinado é a (1.38)

$$S = \frac{1}{f} \frac{C_1 \alpha_s^{1/2}}{\sinh(l_s \sigma_s)} + \frac{1}{f^{3/2}} \frac{C_1 C_2 \alpha_s^{3/2}}{\sinh(\sigma_s l_s)} \left[ \cosh(\sigma_s l_s) - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh(\sigma_s l_s) - 1 \right]. \quad (1.38)$$

Os valores experimentais para a difusividade térmica efetiva, C1 e C2 foram obtidos utilizando o algoritmo Levenberg-Marquardt. Para isso é utilizada a espessura como parâmetro fixo.

A Figura 5.24 mostra um exemplo de resultado da técnica OPC, representados pelos círculos abertos, para a amostra AISI304-III após polimento com lixa 2000. A espessura da amostra após esse polimento foi de 365  $\mu\text{m}$ . A linha sólida representa o melhor ajuste pela equação (1.38), sendo os parâmetros encontrados por este ajuste mostrados na Figura 5.24. O coeficiente de correlação foi de 0.999, considerado um bom ajuste.

**Figura 5.24 – Exemplo de ajuste de um resultado de OPC medido na amostra AISI304-III após polimento em lixa 2000, sendo que  $l_s = 365 \mu\text{m}$ .**



Fonte: O autor.

Em cada amostra, após cada etapa do polimento mecânico, foram realizadas cinco medidas em diferentes pontos e repetido o mesmo procedimento de análise. Em todas as outras medidas os ajustes obtidos foram bons como exemplificado na Figura 5.24.

A média aritmética e o desvio padrão dos resultados obtidos pelos ajustes para a difusividade térmica ( $\alpha_s$ ) e para o parâmetro que mede o peso da flexão termoelástica ( $C_2$ ) são mostrados na tabela 5.5. Também estão inclusos os valores para a razão austenita/martensita ( $V_{\alpha'}/V_{\gamma}$ ) e da espessura da amostra.

Outro parâmetro importante para comparação com os resultados obtidos pela técnica OPC é o valor teórico da difusividade térmica que pode ser obtido através da definição de difusividade térmica apresentado na equação (2.1)

$$\alpha_s^{\text{teórico}} = \frac{k_s}{\rho_s c_s} \quad (2.1)$$

Os valores da condutividade térmica  $k_s$ , calor específico  $c_s$  e densidade  $\rho_s$  do aço inoxidável AISI 304 foram obtidos das referências [33,101]. A condutividade térmica para o aço AISI 304, na fase austenita é  $k_s = 16,2 \text{ W m}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}$ , a densidade é  $\rho = 8000 \text{ kg m}^{-3}$  e o calor específico  $c = 500 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}$ . Com esses valores a difusividade térmica teórica pode ser calculada  $\alpha_s^{\text{teórico}} = 4,05 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Tabela 5.5 - Resultados para difusividade térmica  $\alpha_s$  ( $\times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s), e para do parâmetro  $C_2$  ( $\times 10^5$  m<sup>-2</sup>.s<sup>1/2</sup>) obtido dos ajustes do sinal fotoacústico. Também são inclusos os valores para espessura  $l_s$  ( $\times 10^{-6}$  m) e quantidade relativa de martensita  $V_\alpha/V_\gamma$ , representada nessa tabela por  $\alpha'/\gamma$ .

Amostra	Lixa 80				Amostra	Lixa 180			
	$l_s$	$\alpha'/\gamma$	$C_2$	$\alpha_s$		$l_s$	$\alpha'/\gamma$	$C_2$	$\alpha_s$
<i>AISI304-I</i>	200	3,70	10 ± 1	9,1 ± 0,7	<i>AISI304-I</i>	195	2,29	11,0 ± 0,6	6,9 ± 0,2
<i>AISI304-II</i>	300	3,95	7,2 ± 0,5	6,5 ± 0,9	<i>AISI304-II</i>	295	2,63	6,6 ± 0,2	5,5 ± 0,3
<i>AISI304-III</i>	400	4,69	4,8 ± 0,2	8,8 ± 0,8	<i>AISI304-III</i>	390	2,56	3,6 ± 0,3	5,9 ± 0,6
<i>AISI304-IV</i>	500	5,32	3,9 ± 0,9	7,1 ± 0,9	<i>AISI304-IV</i>	495	2,97	2,4 ± 0,3	5,7 ± 0,4
<i>AISI304-V</i>	600	4,20	1,6 ± 0,5	5,5 ± 0,1	<i>AISI304-V</i>	590	2,64	1,6 ± 0,5	5,8 ± 0,1
<i>AISI304-VI</i>	700	4,99	1,1 ± 0,4	7,1 ± 0,9	<i>AISI304-VI</i>	690	2,40	1,7 ± 0,8	5,8 ± 0,1

Amostra	Lixa 320				Amostra	Lixa 400			
	$l_s$	$\alpha'/\gamma$	$C_2$	$\alpha_s$		$l_s$	$\alpha'/\gamma$	$C_2$	$\alpha_s$
<i>AISI304-I</i>	190	1,32	13,8 ± 0,7	6,5 ± 0,4	<i>AISI304-I</i>	185	0,96	14,8 ± 0,6	6,2 ± 0,3
<i>AISI304-II</i>	290	2,02	6,9 ± 0,5	5,3 ± 0,3	<i>AISI304-II</i>	280	1,62	7,8 ± 0,5	5,3 ± 0,2
<i>AISI304-III</i>	385	1,82	3,9 ± 0,2	5,9 ± 0,1	<i>AISI304-III</i>	380	1,71	4,3 ± 0,6	5,6 ± 0,4
<i>AISI304-IV</i>	490	1,96	2,2 ± 0,6	5,4 ± 0,4	<i>AISI304-IV</i>	480	1,54	4,3 ± 0,3	4,6 ± 0,4
<i>AISI304-V</i>	585	2,27	1,6 ± 0,5	6,3 ± 0,7	<i>AISI304-V</i>	575	1,72	2,1 ± 0,1	7,0 ± 0,4
<i>AISI304-VI</i>	685	1,60	2,0 ± 0,8	7,7 ± 0,8	<i>AISI304-VI</i>	680	1,20	1,7 ± 0,2	7,1 ± 0,2

Amostra	Lixa 600				Amostra	Lixa 1000			
	$l_s$	$\alpha'/\gamma$	$C_2$	$\alpha_s$		$l_s$	$\alpha'/\gamma$	$C_2$	$\alpha_s$
<i>AISI304-I</i>	180	0,92	18,4 ± 0,8	6,0 ± 0,2	<i>AISI304-I</i>	170	0,61	24 ± 3	4,6 ± 0,3
<i>AISI304-II</i>	275	0,92	8,3 ± 0,5	5,2 ± 0,1	<i>AISI304-II</i>	270	0,87	8,5 ± 0,3	6,2 ± 0,5
<i>AISI304-III</i>	375	1,21	4,4 ± 0,4	5,4 ± 0,3	<i>AISI304-III</i>	370	1,14	5,0 ± 0,2	5,8 ± 0,6
<i>AISI304-IV</i>	475	1,52	2,2 ± 0,1	5,4 ± 0,1	<i>AISI304-IV</i>	470	1,28	3,2 ± 0,5	6,0 ± 0,8
<i>AISI304-V</i>	565	1,59	1,8 ± 0,4	6,6 ± 0,6	<i>AISI304-V</i>	560	1,22	2,6 ± 0,5	7,5 ± 0,3
<i>AISI304-VI</i>	670	0,89	1,8 ± 0,8	7,4 ± 0,2	<i>AISI304-VI</i>	660	0,79	1,8 ± 0,8	9,0 ± 0,2

Amostra	Lixa 2000			
	$l_s$	$\alpha'/\gamma$	$C_2$	$\alpha_s$
<i>AISI304-I</i>	170	0,35	25 ± 3	4,4 ± 0,4
<i>AISI304-II</i>	260	0,47	8,6 ± 0,5	5,3 ± 0,5
<i>AISI304-III</i>	365	0,46	6,1 ± 0,5	5,4 ± 0,3
<i>AISI304-IV</i>	460	0,80	3,5 ± 0,3	6,0 ± 0,7
<i>AISI304-V</i>	550	0,69	3,0 ± 0,3	8,1 ± 0,7
<i>AISI304-VI</i>	655	0,27	2,7 ± 0,1	9,2 ± 0,2

Fonte: O autor.

Primeiramente serão analisados os valores obtidos para a difusividade térmica efetiva. Com os resultados apresentados da difusividade térmica efetiva medida pela OPC, verifica-se que há influência da martensita criada pelo polimento mecânico na superfície da amostra sobre as propriedades térmicas do aço AISI 304. Para o polimento com lixa 80, o maior valor da difusividade térmica efetiva foi medido para a amostra mais fina (AISI304-I).

Esse resultado, juntamente com o valor medido para a amostra AISI304-VI (mais espessa) após o polimento com lixa 2000, são os maiores valores medidos da difusividade térmica efetiva, considerando o desvio padrão, em torno de  $9 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, cerca de 2 vezes o valor teórico.

Os menores valores medidos para a difusividade térmica foram  $4,5 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s para a amostra AISI304-I após os polimentos com lixa 1000 e 2000, e para a amostra AISI304-IV após o polimento com lixa 400. Essas medidas ainda são maiores que o valor teórico calculado. Esses resultados já vão contra o que era esperado pelos modelos teóricos apresentados no capítulo 1, de que uma fina camada superficial não influencia a difusividade térmica efetiva de uma amostra. Esse fato corrobora o resultado apresentado no quarto capítulo, no qual constatou-se que a estrutura da camada de óxido (rutilo ou anatásio) formada influencia na variação das propriedades térmicas da amostra.

No caso das amostras de AISI 304, não há uma dupla camada bem definida como no capítulo 4. Apenas a estrutura superficial é alterada, gerando uma fina camada de alteração estrutural que diminui em área/volume com granulação da lixa utilizada.

Espera-se que haja uma relação entre a difusividade térmica efetiva, a quantidade relativa de martensita criada na superfície e a espessura da amostra. Essa contribuição da espessura é esperada devido ao aumento da quantidade de austenita com o aumento da espessura. Com isso, uma convergência ao valor teórico é esperada com o aumento da espessura, uma vez que aumenta a contribuição do volume austenítico da amostra. A mesma tendência é esperada com a diminuição da quantidade relativa de martensita.

Analisando, a primeira vista, não se pode obter um comportamento da difusividade térmica efetiva em função da espessura, quanto menos com relação à quantidade relativa de martensita criada na superfície. Se analisado individualmente a difusividade térmica efetiva para qualquer polimento não se observa um comportamento linear com a espessura, nem com a quantidade relativa de martensita.

Para a lixa 80, nota-se uma oscilação no intervalo  $(9 - 5,5) \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s do valor da difusividade térmica efetiva com a espessura. Para o polimento com lixa 180 a difusividade térmica diminui de  $7 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s e estabiliza em  $5,8 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s. Para o polimento com lixa 320 diminui de  $6,5 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s para  $5,4 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, tornando a aumentar, chegando a  $7,7 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s. Após os polimentos com lixa 400 e 600 observa-se comportamentos similares ao da lixa 320. Para os polimentos com lixa 1000 e 2000 há uma inversão no comportamento, a difusividade térmica efetiva aumenta de  $4,5 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s para  $9 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s.

Alguns comportamentos, como a oscilação na difusividade térmica efetiva, no polimento com lixa 80, e estabilização na lixa 180, podem ser atribuídos a combinação entre a contribuição do volume da amostra que é austenítico e a variação da quantidade relativa de martensita. Valores grandes de quantidade de martensita tendem a aumentar a difusividade térmica, enquanto que maiores espessuras (contribuição da austenita) tendem a diminuir a difusividade térmica efetiva, como comentado.

Com essa hipótese é possível explicar alguns resultados, mas ela falha a partir da amostra AISI304-V e VI após o polimento com lixa 320. Tanto a espessura quanto a quantidade relativa de martensita diminuem, mas a difusividade térmica efetiva aumenta. Isso também se observa nos polimentos posteriores (lixa 400 a 2000), a quantidade relativa de martensita vai diminuindo com o polimento e a difusividade térmica aumenta.

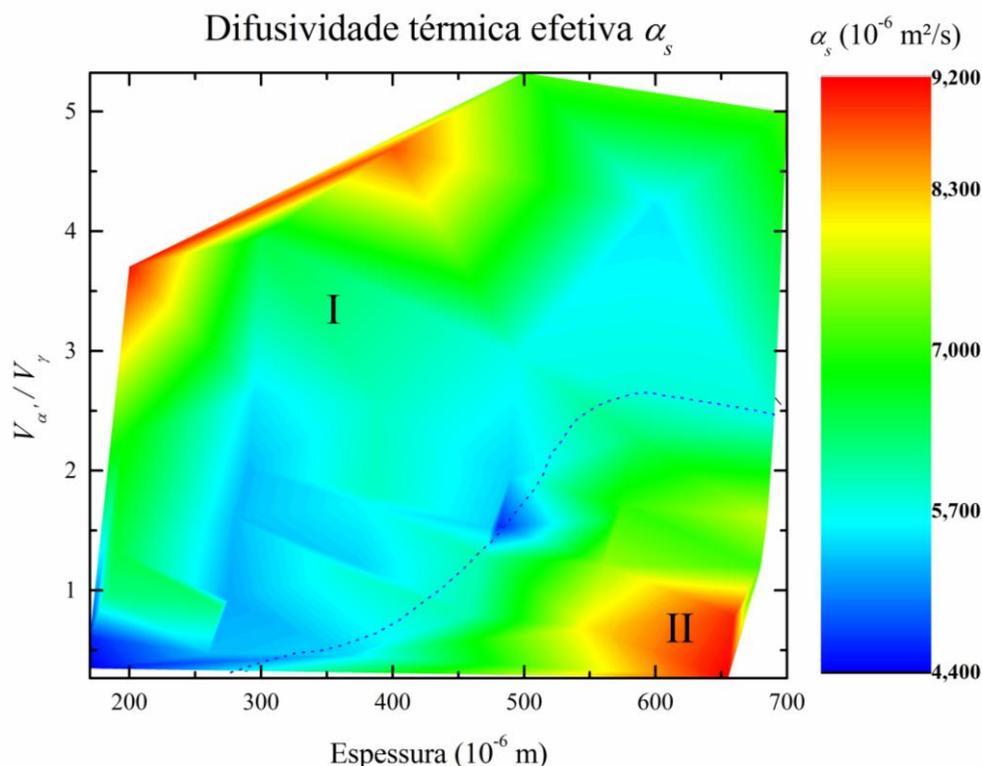
Antecipadamente, esse comportamento inverso, aparenta ser válido para as amostras mais espessas, com espessura acima de 500  $\mu\text{m}$ . Mas observando a amostra AISI304-IV, nota-se que a ela também apresenta esse comportamento. Diminui a difusividade térmica efetiva até um mínimo, com quantidade relativa de martensita de 1,54 e espessura 480  $\mu\text{m}$ , e torna a aumentar a difusividade térmica efetiva.

Com isso demonstra-se que há uma influência ainda maior da superfície quando se tem pouca martensita na superfície em amostras mais espessas.

Para melhor avaliar o comportamento da influência da quantidade relativa de martensita e da espessura é esboçada a difusividade térmica efetiva em função dessas duas grandezas na Figura 5.25. Na figura, representa-se pelas cores do espectro do visível a difusividade térmica efetiva. Tendendo ao vermelho têm-se os maiores valores de difusividade térmica efetiva, enquanto que no azul os menores.

Da figura é possível notar um vale central e duas regiões de maior intensidade. A primeira região de maior intensidade ocorre para espessuras  $l_s < 450\mu\text{m}$ , no intervalo compreendido entre  $300\mu\text{m} < l_s < 450\mu\text{m}$ ,  $V_{\alpha'}/V_{\gamma} > 4$  e  $200\mu\text{m} < l_s < 300\mu\text{m}$ ,  $V_{\alpha'}/V_{\gamma} > 3$ . A segunda região de maior intensidade aparece para  $l_s > 550\mu\text{m}$ ,  $V_{\alpha'}/V_{\gamma} < 1$ .

Figura 5.25 – Difusividade térmica efetiva em função da espessura da amostra e da quantidade relativa de martensita.



Fonte: O autor.

Um comportamento padrão, ou esperado é observado na primeira região (I). Com a diminuição da quantidade de martensita há uma diminuição da difusividade térmica efetiva. Também apresenta uma dependência com a espessura, para amostras mais finas esse decréscimo é mais lento, apresentando maior influência da martensita, mesmo em menor quantidade, criada na superfície. Com o aumento da espessura essa influência da martensita é menor.

É observada uma inversão deste comportamento, delimitado pela linha pontilhada em azul. A difusividade térmica efetiva apresenta um vale na região de inversão do comportamento situada em torno do ponto em  $l_s > 550 \mu\text{m}$  e  $V_{\alpha'}/V_{\gamma} < 3$ . Na inversão do comportamento a difusividade térmica efetiva apresenta um acréscimo com a diminuição da quantidade relativa de martensita e também com a espessura.

O comportamento inverso é destacado na segunda região (II), no intervalo  $450 \mu\text{m} > l_s > 550 \mu\text{m}$  e  $1 < V_{\alpha'}/V_{\gamma} < 3$ . Essa é a região que ocorre a inversão do comportamento esperado da difusividade térmica efetiva com a diminuição da martensita e aumento da espessura (região I).

Por fim os resultados indicam uma forte influência da superfície sobre a difusividade térmica efetiva. Era esperado uma diminuição da contribuição da superfície para diminuição

da quantidade de martensita e aumento da espessura, convergindo para o valor teórico do aço AISI304 com estrutura austenítica. Essa tendência foi observada na região I, até o centro da região III. O comportamento de inversão observado na região II, que não era esperado, ressalta um novo acréscimo na difusividade térmica efetiva com a diminuição da quantidade relativa de martensita e com o aumento de espessura.

Esse aumento pode ser atribuído a efeitos não lineares na propagação de calor ou a efeitos de contorno de grão, já que o calor propaga-se nos metais preferencialmente por elétrons. O calor proveniente do volume é atenuado pela espessura da amostra, propaga-se até a interface (superfície). Como há pouca variação de tipo de grãos ou pouca quantidade de martensita, o calor que chega a superfície tende preferencialmente a se propagar pelos contornos dos grão e não pelo volume do grão, gerando um incremento em determinados locais de transferência de calor da superfície para a câmara fotoacústica, e conseqüentemente um aumento na difusividade térmica efetiva.

Finalmente os resultados destacam primeiramente que a criação de martensita na superfície aumenta a difusividade térmica efetiva. Com a alteração da espessura da amostra e da razão austenita/martensita foi possível avaliar a influência das duas contribuições na difusividade térmica efetiva e mostrar que para menores espessuras a influência da alteração estrutural superficial é maior que em amostras grossas. Por fim os resultados permitem afirmar que uma pequena modificação estrutural superficial é capaz de alterar o valor da difusividade térmica efetiva de uma amostra.

#### **5.2.4 Método de verificação da difusividade térmica e coeficiente de expansão térmico**

No terceiro capítulo foi apresentado um modo de auto-verificação do valor encontrado para a difusividade térmica. Mostrou-se que o parâmetro da flexão termoelástica  $C_2$  depende da espessura da amostra por  $C_2 \propto l_s^{-b}$ , em que  $b = -3$  teoricamente. O método é baseado pela análise do expoente  $b$  experimental da dependência desse parâmetro  $C_2$  com a espessura da amostra. Para tanto é necessário possuir um conjunto de amostras de um mesmo material, mas com espessuras diferentes. Isso já foi demonstrado com sucesso em amostras de alumínio. Aqui o método será aplicado com outra finalidade: o de demonstrar que a difusividade térmica muda em função da alteração superficial. Adiante também ver-se-á que é possível a determinação do coeficiente de expansão térmico a partir do coeficiente linear da mesma análise.

Na tabela 5.6 são mostrados, novamente, os valores do coeficiente da flexão termoelástica  $C_2$  obtidos dos ajustes do sinal fotoacústico.

**Tabela 5.6 – Resultados do parâmetro  $C_2$  obtido dos ajustes. O parâmetro  $C_2$  é dado em  $10^5 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2}$  enquanto que a espessura em  $10^{-6} \text{ m}$ .**

Amostra	LIXA							
	80		180		320		400	
	$l_s$	$C_2$	$l_s$	$C_2$	$l_s$	$C_2$	$l_s$	$C_2$
<i>AISI304-I</i>	200	$10 \pm 1$	195	$11,0 \pm 0,6$	190	$13,8 \pm 0,7$	185	$14,8 \pm 0,6$
<i>AISI304-II</i>	300	$7,2 \pm 0,5$	295	$6,6 \pm 0,2$	290	$6,9 \pm 0,5$	280	$7,8 \pm 0,5$
<i>AISI304-III</i>	400	$4,8 \pm 0,2$	390	$3,6 \pm 0,3$	385	$3,9 \pm 0,2$	380	$4,3 \pm 0,6$
<i>AISI304-IV</i>	500	$3,9 \pm 0,9$	495	$2,4 \pm 0,3$	490	$2,2 \pm 0,6$	480	$4,3 \pm 0,3$
<i>AISI304-V</i>	600	$1,6 \pm 0,5$	590	$1,6 \pm 0,5$	585	$1,6 \pm 0,5$	575	$2,1 \pm 0,1$
<i>AISI304-VI</i>	700	$1,1 \pm 0,4$	690	$1,7 \pm 0,8$	685	$2,0 \pm 0,8$	680	$1,7 \pm 0,2$

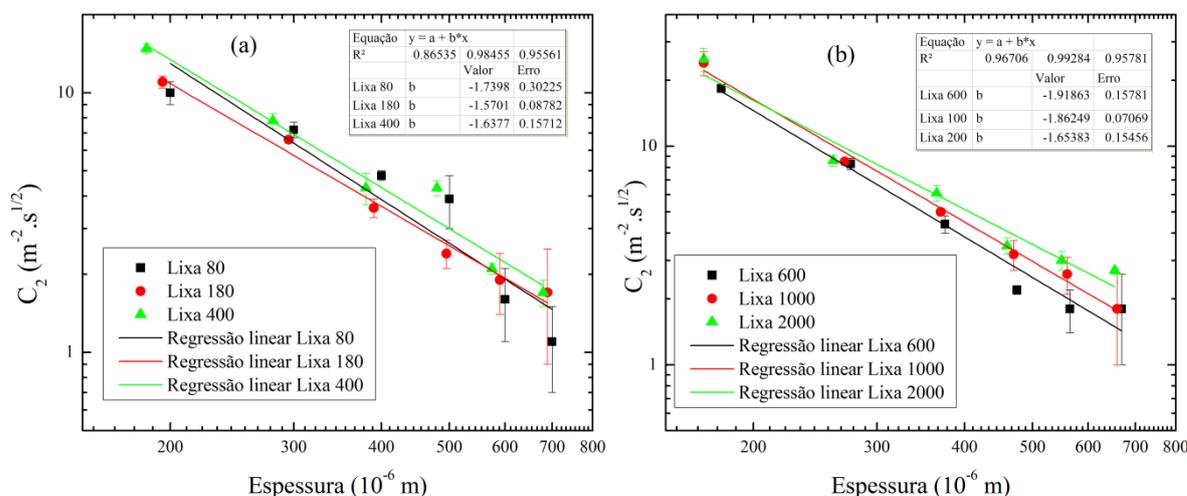
Amostra	Lixa					
	600		1000		2000	
	$l_s$	$C_2$	$l_s$	$C_2$	$l_s$	$C_2$
<i>AISI304-I</i>	180	$18,4 \pm 0,8$	170	$24 \pm 3$	170	$25 \pm 3$
<i>AISI304-II</i>	275	$8,3 \pm 0,5$	270	$8,5 \pm 0,3$	260	$8,6 \pm 0,5$
<i>AISI304-III</i>	375	$4,4 \pm 0,4$	370	$5,0 \pm 0,2$	365	$6,1 \pm 0,5$
<i>AISI304-IV</i>	475	$2,2 \pm 0,1$	470	$3,2 \pm 0,5$	460	$3,5 \pm 0,3$
<i>AISI304-V</i>	565	$1,8 \pm 0,4$	560	$2,6 \pm 0,5$	550	$3,0 \pm 0,3$
<i>AISI304-VI</i>	670	$1,8 \pm 0,8$	660	$1,8 \pm 0,8$	655	$2,7 \pm 0,1$

Fonte: O autor.

O parâmetro  $C_2$ , como esperado, diminui com a espessura da amostra. Para as amostras finas, AISI304-I e II, ocorre um aumento do parâmetro  $C_2$  com a granulação da lixa utilizada no polimento. Para as demais amostras não é observado um comportamento regular para o peso da flexão termoelástica.

Com isso, na Figura 5.26 são mostrada dependência do parâmetro  $C_2$  com a espessura da amostra para todas as lixas através expoentes  $b$ , medido através do coeficiente angular da curva em escala logarítmica. Observa-se que há diferentes inclinações para cada polimento, tendo uma maior inclinação para o polimento com a lixa 600 e menor para a lixa 400 e 2000.

Figura 5.26 – Expoente  $b$  do parâmetro  $C_2$  em função da espessura.



Fonte: O autor.

Os expoentes encontrados são apresentados na tabela 5.7. Também são mostrados os coeficientes alineares ( $a$ ) do ajuste.

Tabela 5.7 – Expoentes  $b$  ajustados para a dependência do parâmetro  $C_2$  com a espessura.

	$a$	$b$	$R^2$
<i>Lixa 80</i>	$5,1 \pm 0,7$	$-1,7 \pm 0,3$	0,86535
<i>Lixa 180</i>	$4,6 \pm 0,2$	$-1,57 \pm 0,08$	0,98455
<i>Lixa 320</i>	$5,0 \pm 0,4$	$-1,7 \pm 0,1$	0,94058
<i>Lixa 400</i>	$4,8 \pm 0,4$	$-1,6 \pm 0,1$	0,95561
<i>Lixa 600</i>	$5,5 \pm 0,4$	$-1,9 \pm 0,1$	0,96706
<i>Lixa 1000</i>	$5,4 \pm 0,1$	$-1,86 \pm 0,07$	0,99284
<i>Lixa 2000</i>	$5,0 \pm 0,3$	$-1,6 \pm 0,1$	0,95781

Fonte: O autor.

Em todos os casos os expoentes diferem do valor teórico esperado. Essa discordância é uma comprovação de que o material em estudo não apresenta a principal característica exigida para a dependência do parâmetro com  $l_s^{-3}$ . Ou seja, a amostra em estudo não é homogênea. Isso ocorre porque a estrutura superficial está mudando, mesmo a composição do volume não.

Estes resultados para o parâmetro  $C_2$  confirmam os resultados obtidos para a difusividade térmica efetiva apresentada na seção 5.2.3. Sendo assim, demonstra-se que há influência da estrutura superficial sobre a geração do sinal fotoacústico alterando as propriedades térmicas da amostra.

Em um trabalho recente proposto por A. Bedoya e colaboradores, que cita o método proposto nesta tese, os autores utilizam do comportamento da flexão termoelástica para calcular o coeficiente de expansão térmica da amostra em estudo [102].

Lembrando que o coeficiente  $C_2$  da flexão termoelástica é dado por:

$$C_2 = \frac{3\alpha_T T_0 R^4}{2\sqrt{2}\pi^{1/2}\alpha_g^{1/2}R_c^2 l_s^3}. \quad (1.40)$$

Em função da espessura pode ser escrito na forma:

$$C_2 = \frac{A}{l_s^3}, \quad (5.8)$$

E de forma linear:

$$\log C_2 = \log A - 3\log l_s, \quad (5.9)$$

sendo

$$A = \frac{3\alpha_T T_0 R^4}{2\sqrt{2}\pi^{1/2}\alpha_g^{1/2}R_c^2}. \quad (5.10)$$

Dessa forma o coeficiente de expansão térmico pode ser estimado pelo coeficiente linear ( $a$ ) da regressão do comportamento do  $C_2$  pela espessura apresentado na tabela 5.7. Como  $a = \log A$ , o coeficiente de expansão pode ser escrito como

$$\alpha_T = \frac{2\sqrt{2}\pi^{1/2}\alpha_g^{1/2}R_c^2}{3T_0R^4} 10^a, \quad (5.11)$$

em que  $R_c = 1,5mm$  e  $R = 5mm$ . A temperatura ambiente  $T_0 = 20^\circ C$ , e a difusividade térmica do ar  $\alpha_g = 2 \times 10^{-5} m^2/s$  [6]. A partir desses resultados podem-se estimar os valores para o coeficiente de expansão térmico após cada etapa de polimento. Os valores encontrados são apresentados na tabela 5.8.

**Tabela 5.8 – Resultados para o coeficiente de expansão térmica obtidos da regressão linear do parâmetro  $C_2$  pela espessura.**

<b>Lixa</b>	<b>Coefficiente de expansão (<math>10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}</math>)</b>
80	0,639
180	2,27
320	0,786
400	1,58
600	0,156
1000	0,284
2000	1,66

Fonte: O autor.

O valor teórico para o coeficiente de expansão térmico do aço AISI 304 é  $\alpha_T = 1,73 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [31–33]. Nota-se que há discrepância entre os valores experimentais com o valor teórico. Atribui-se essa discrepância ao modelo utilizado que não considera a segunda camada (alteração estrutural da superfície), e as influências que esta alteração estrutural gera nas propriedades térmicas da amostra.

O valor que mais se aproxima do valor teórico é para o polimento com lixa 2000. Isso se deve ao fato que após esse polimento é encontrada a menor quantidade relativa de martensita nas amostras. Contudo para o caso em questão, conclui-se que quando há alteração estrutural na superfície do material, este método de medida do coeficiente de expansão térmico não pode ser utilizado.

### 5.3 Conclusões

Neste capítulo da tese foi investigado o efeito da alteração estrutural superficial sobre a difusividade térmica efetiva em amostras de aço inoxidável AISI 304. As amostras foram polidas com lixas 80, 180, 320, 400, 600, 1000 e 2000. Após cada polimento mecânico foram medidas as espessuras dos riscos criados pelo polimento (por MEV); identificadas as fases martensita e austenita pela técnica de DRX e por fim quantificado a quantidade relativa de martensita. Através dos comportamentos dos riscos e da quantidade relativa de martensita em função da granulação da lixa, pode-se afirmar que a martensita criada foi criada pelo polimento devido à possuírem o mesmo comportamento.

Com a técnica OPC foi possível observar que a fase martensita induz um aumento na difusividade térmica efetiva. Esta influencia depende tanto da quantidade relativa de martensita na superfície quanto da espessura da amostra. A difusividade térmica efetiva diminui para menores quantidades de martensita e maiores espessuras até espessura aproximadamente de 500  $\mu\text{m}$  e quantidade relativa de martensita de aproximadamente 3. Para valores maiores, tanto de espessura quanto de quantidade de martensita, é observado um comportamento inverso. A difusividade térmica torna a aumentar com o aumento da espessura e diminuição da quantidade de martensita. Esse comportamento foi atribuído à propagação do calor que ocorre preferencialmente pelos contornos de grão.

Pelo método de confirmação da difusividade térmica foi comprovada a alteração da difusividade térmica devido a criação da martensita. Esse método também foi utilizado para

testar a medida do coeficiente de expansão demonstrando que o modelo teórico não se adequa ao experimento, fornecendo valores bem discrepantes do esperado teoricamente.

Por fim, é possível afirmar que pequenas alterações estruturais na superfície de amostras podem afetar a medida da difusividade térmica realizada pela técnica OPC. Por outro lado confirma-se a acurácia da técnica, já que ela é sensível para detectar tais variações.

## Conclusões finais

Nessa tese foram verificadas se pequenas modificações estruturais superficiais em metais têm influência sobre a difusividade térmica da amostra mensurada pela técnica OPC. Para isso foram testados dois tipos de modificações estruturais superficiais: a de uma camada de óxido crescido por oxidação térmica em volume de amostra metálica e a da superfície do próprio volume metálico da amostra. No primeiro caso utilizou-se amostras de titânio metálico sobre as quais foi crescido por meio de um tratamento de oxidação térmica um filme de  $\text{TiO}_2$ . Esse filme é criado na parte exterior da superfície sendo alterada a proporção entre as fases estruturais rutilo e anatásio do óxido. No segundo caso foram criadas diferentes concentrações da fase estrutural martensita por polimento mecânico em amostras de aço AISI 304 de volume austenítico.

Foi constatado que, modificações na concentração da fase estrutural na superfície de amostras metálicas geram variações na difusividade térmica efetiva das amostras, e que a técnica OPC é sensível para detectar tais modificações. Ainda, constatou-se que nenhum modelo teórico presente na literatura prevê que pequenas alterações superficiais possam alterar a difusividade térmica efetiva de amostras metálicas.

Em relação ao estudo das amostras de Ti metálico mostrou-se uma correlação da difusividade térmica efetiva com a microestrutura da camada crescida por tratamento de oxidação térmica. Os estudos foram realizados em amostras de Ti, TiG2 e TiG5 a 600 °C e 700 °C para diferentes tempos de tratamento. Com análise por Espectroscopia Raman foi possível identificar a proporção das fases rutilo e anatásio presentes no óxido de  $\text{TiO}_2$  crescido na superfície. Verificou-se que para o tratamento de oxidação térmica a 700 °C a fase principal foi rutilo, enquanto a 600 °C a fase predominante obtida foi de anatásio. A difusividade térmica efetiva medida pela técnica OPC foi correlacionada com a proporção rutilo/anatásio e é diretamente proporcional a quantidade de anatásio presente no filme de óxido de  $\text{TiO}_2$ .

Com relação às modificações estruturais da superfície do aço AISI304, foram produzidas seis amostras de diferentes espessuras e todas polidas mecanicamente com lixas de carbetto de silício de granulação 80, 180, 320, 400, 600, 1000 e por fim 2000. Cada granulação criou diferentes concentrações da fase estrutural martensita na superfície da amostra. A concentração de martensita com relação a austenita foi mensurada por, pela razão entre as intensidades integradas dos picos do padrão de Difração de Raios-X para cada fase. Para lixas

grossas foi observada maior quantidade relativa de martensita. Para lixas mais finas observou-se uma diminuição da quantidade de martensita. A difusividade térmica efetiva teve influência tanto da razão martensita/austenita quanto da espessura do volume da amostra. Esperava-se uma queda do valor da difusividade térmica efetiva com a diminuição da quantidade de martensita na superfície e com o aumento da espessura do volume da amostra. Esse foi parcialmente observado na denominada região I, mas para pequenas proporções de martensita e maiores espessuras a difusividade térmica efetiva tornou a aumentar, na região II. Esse comportamento pode ser associado a possíveis efeitos não lineares ou a propagação de calor pelos contornos de grãos da martensita.

Em adição também foi proposto um método semi-empírico de confirmação para os valores da difusividade térmica medida pela técnica OPC. Esse método é baseado na dependência entre o parâmetro da flexão termoelástica  $C_2$ , e a espessura da amostra. Se a dependência medida estiver próxima a  $C_2 \alpha l_s^{-3}$  confirma-se os valores da difusividade térmica. O método foi testado para amostras de alumínio com êxito.

Esse método foi aplicado às amostras de aço AISI 304 após cada polimento, e permitiu confirmar que há variação da difusividade térmica efetiva com a proporção de martensita na superfície.

Por fim, como conclusão geral esta tese confirma a hipótese que pequenas camadas e modificações estruturais superficiais em superfícies metálicas alteram a difusividade térmica e podem ser detectadas pela técnica OPC.

## Referências

- [1] MANSANARES, A. M. **Caracterização Fotoacústica de Materiais: Difusividade Térmica e Perfil de Profundidade**. 1991, 170 f. Tese. (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991
- [2] ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids **Journal of Applied Physics** v. 47, n. 1, p.64-69, jan. 1976.
- [3] BENTO, A. C. **Caracterização de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais por Espectroscopia Fotoacústica**. 1990, 130 f. (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990
- [4] SOMER, A. **Influência da flexão termoelástica na medida da difusividade térmica de amostras de alumínio**. 2012, 79 f. (Mestrado em Ciências/Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.
- [5] ROUSSET, G.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals. **Journal of Applied Physics** v. 54, n. 5, p. 2383-2391, jan. 1983.
- [6] ASTRATH, F. B. G. et al. Open photoacoustic cell for thermal diffusivity measurements of a fast hardening cement used in dental restoring. **Journal of Applied Physics**. v. 111, n. 1, p. 01470-1-5, jan. 2012.
- [7] SIQUEIRA, M. C. et al. Determination of thermal and photothermal properties of an amorphous GaSe<sub>9</sub> alloy. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 8, p. 083514-1-6, ago. 2014.
- [8] PERONDI, L. F.; MIRANDA L. C. M. Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: Effect of thermoelastic sample bending. **Journal of Applied Physics**, v. 62, n. 7, p. 2955-2959, mai. 1987.
- [9] ASTRATH, N. G. C. et al. An open-photoacoustic-cell method for thermal characterization of a two-layer system **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 4, p. 04351-1-5, fev. 2010.
- [10] PICHARDO, J. L. et al. Photoacoustic study of the effect of aluminium content on thermal and thermomechanical properties of AlyGal-yAs on GaAs in the range (0<y<1) **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 11, p. 7740-1-5, fev. 2000.
- [11] MOTA, L. et al. On the use of photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of lanthanum strontium cobalt ferrite–yttria stabilized zirconia two-layer systems **Thin Solid Films**, v. 519, n. 2, p. 938–942, ago. 2010.
- [12] PINHEIRO, A. S. et al. Thermal characterization of glasses prepared from simulated compositions of lunar soil JSC-1A **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 359, p. 56–59, jan. 2013.
- [13] PINCEL, P. V. et al. Photoacoustic study of curing time by UV laser radiation of a

- photoresin with different thickness. **Thermochimica Acta**, v. 606, p. 53–57, abr. 2015.
- [14] VELASCO, D. S. et al. Thermal diffusivity of periderm from tomatoes of different maturity stages as determined by the concept of the frequency-domain open photoacoustic cell. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 3, p. 034703-1-9, fev. 2011.
- [15] DIAS, D. T. et al. Photoacoustic spectroscopy and thermal diffusivity measurement on hydrogenated amorphous carbon thin films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 48, p. 1–5, set. 2014.
- [16] FARAJI, N. et al. Open Photoacoustic Cell Configuration Applied to the Thermal Characterization of Liquid CdS Nanocomposites. **International Journal of Thermophysics**, v. 35, n. 1, p. 53–61, jan. 2014.
- [17] ABOSHEIASHA, H. F.; ASSAR, S. T.; EL NIMR, M. K. Photoacoustic Measurement of Thermal Properties of Co–Ni–Li Ferrite Nanoparticles. **International Journal of Thermophysics**, v. 34, n.6, p. 1080–1090, jun. 2013.
- [18] CALDERÓN, A. et al. Method for measurement of the thermal diffusivity in solids: Application to metals, semiconductors and thin materials **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 11, p. 6327–6329, ago. 1998.
- [19] OLENKA, L. et al. Evaluation of the thermophysical properties of modified and dyed poly(ethylene terephthalate) films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 34, n. 15, p. 2248-2254, jul. 2001.
- [20] PICHARDO, J. L.; ALVARADO-GIL, J. J. Open photoacoustic cell determination of the thermal interface resistance in two layer systems. **Journal of Applied Physics**, v. 89, n. 7, p. 4070–4075, abr. 2001.
- [21] PICHARDO-MOLINA, J. L. et al. Open Photoacoustic Cell Technique as a Tool for Thermal and Thermo-Mechanical Characterization of Teeth and Their Restorative Materials. **International Journal of Thermophysics**, v. 26, n. 1, p. 243–253, jan. 2005.
- [22] TODOROVIĆ, D. M. et al. Photoacoustic elastic bending in thin film–substrate system: Experimental determination of the thin film parameters. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 5, p. 053506-1-9, ago. 2014.
- [23] MANSANARES, A. M. et al. Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer systems. **Physical Review B**, v. 42, n.7, p. 4477-4486, set. 1990.
- [24] TOMINAGA, T.; ITO, K. Theory of Photoacoustic Measurements of the Thermal Diffusivity of Two-Layer Samples. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 27, n. 12, 2392-2397, dez. 1988.
- [25] BALDERAS-LÓPEZ, J. A.; MANDELIS, A. Thermal diffusivity measurements in the photoacoustic open-cell configuration using simple signal normalization techniques. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 5, p. 2273–2279, set. 2001.
- [26] BALDERAS-LÓPEZ, J. A.; MANDELIS, A.; GARCÍA, J. A. Normalized

- photoacoustic techniques for thermal diffusivity measurements of buried layers in multilayered systems. **Journal of Applied Physics**, v.92, n. 6, p. 3047-3055, set. 2002.
- [27] PICHARDO-MOLINA, J. L.; ALVARADO-GIL, J. J. Heat diffusion and thermolastic vibration influence on the signal of an open photoacoustic cell for two layer systems. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n.11, p. 6450–6456, jun. 2004.
- [28] TODOROVIĆ, D. M.; RABASOVIĆ, M. D.; MARKUSHEV, D. D. Photoacoustic elastic bending in thin film—Substrate system. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 21, p. 213510-1-11, dez. 2013.
- [29] SALAZAR, A.; SÁNCHEZ-LAVEGA, A.; TERRÓN, J. M. Effective thermal diffusivity of layered materials measured by modulated photothermal techniques. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n. 6, p. 3031-3041, set. 1998.
- [30] MCDONALD, F. A.; WETSEL, G. C. Generalized theory of the photoacoustic effect. **Journal of Applied Physics**, v. 49, n. 4, p. 2313-2322, abr. 1978.
- [31] WEAST, R. C. e ASTLE, M. J. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**: a ready-reference book of chemical and physical data. 62. ed. Cleveland: CRC Press, 1981, 2332 p.
- [32] WOSS, R. B. **Metallic Materials Specification Handbook** 4. ed. London: Champman & Hall, 1992, 687 p.
- [33] PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. **Handbook of Stainless Steels**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1977, 800 p.
- [34] DRAMIĆANIN, M. D. Conduction of heat in inhomogeneous solids. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 3, p. 321-323, jul. 1998.
- [35] HU, H.; WANG, X.; XU, X. Generalized theory of the photoacoustic effect in a multilayer material. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 7, p. 3953-3958, out. 1999.
- [36] MANDELIS, A.; PERALTA, S. B.; THOEN, J. Photoacoustic frequency-domain depth profiling of continuously inhomogeneous condensed phases: Theory and simulations for the inverse problem. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 3, p. 1761-1770, ago. 1991.
- [37] CAO, J. N. Interferential formulization and interpretation of the photoacoustic effect in multi-layered cells. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 3, p. 200–206, fev. 2000.
- [38] DIEBOLD, G. J. Theory of thin layer photoacoustic cells for determination of volume changes in solution. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 27, p. 5404–5408, 1998.
- [39] YAMANAKA, K. et al. Theory of photoacoustic effect in multilayered structures. **Journal of Mechanical Engineering Laboratory**, v. 45, p. 178–193, 1991.
- [40] FUJII, Y.; MORITANI, A.; NAKAI, J. Photoacoustic Spectroscopy Theory for Multi-Layered Samples and Interference Effect. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.

- 20, n. 2, p. 361-368, fev. 1981.
- [41] OPSAL, J.; ROSENWAIG, A. Thermal-wave depth profiling: Theory. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 6, p. 4240-4246, jun. 1982.
- [42] MARÍN, E. et al. On the thermal characterization of two-layer systems by means of the photoacoustic effect. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 29, n. 4, p. 981-986, abr. 1996.
- [43] BRIBIESCA, S. et al. Photoacoustic Thermal Characterization of Electrical Porcelains: Effect of Alumina Additions on Thermal Diffusivity and Elastic Constants. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 11, p. 1979-1985, set. 1999.
- [44] PRANDEL, L. V. **Implementação da técnica fotoacústica de célula aberta para obtenção da difusividade térmica de metais**. 2009, 57 f. (Mestrado em Ciências/Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2009.
- [45] DA SILVA, M. D.; BANDEIRA, I. N.; MIRANDA, L. C. M. Open-cell photoacoustic radiation detector. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 20, n.12, p. 1476-1478, dez. 1987.
- [46] TRICHÊS D. M. et al. Mechanical alloying of Co and Sb: Structural, thermal, optical and photoacoustic studies. **Journal of Applied Physics**, v. 110, n. 8, p. 83528-1-9, out. 2011.
- [47] VELASCO, D. S. **Caracterização de Materiais Luminescentes: Estudo de Blendas Poliméricas PC/PMMA Dopadas com Complexos de Terras-Raras e Compósitos de Copolímeros Acrílicos PEGDA/TEGDMA com nanopartículas de Zn**. 2010, 169 f. (Doutorado em Física), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.
- [48] PRANDEL, L. V. **Integração de métodos de caracterização mineralógica de solos cauliniticos**. 2015, 139 f. (Mestrado em Ciências/Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2015.
- [49] GÜLERYÜZ, H.; ÇIMENOGLU, H. Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion-wear behavior of Ti-6Al-4V alloy. **Biomaterials**, v. 25, n. 16, p. 3325-3333, jun. 2004.
- [50] ATAR, E.; KAYALI, E. S.; CIMENOGLU, H. Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, n. 19, p. 4583-4590, jun. 2008.
- [51] ASK, M.; LAUSMAA, J.; KASEMO, B. Preparation and Surface Spectroscopic Characterization of Oxide-Films on Ti6Al4V. **Applied Surface Science**, v. 35, n. 3, p. 283-301, jan. 1989.
- [52] LAUSMAA, J. Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 81, n. 3, p. 343-361, set. 1996.
- [53] LUO, Y.; YANG, L.; TIAN, M. C. Influence of Bio-Lubricants on the Tribological

- Properties of Ti6Al4V Alloy. **Journal of Bionic Engineering**, v. 10, n. 1, p. 84–89, jan. 2013.
- [54] DONACHIE, M. J. **Titanium: A Technical Guide**. 2. ed. Ohio: ASM International, 2000, 380 p.
- [55] COSTAN, A. et al. Thermal properties of a Ti-6Al-4V alloy used as dental implant material. **Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications**, v. 5, n. 1, p. 92–5, jan. 2011.
- [56] DOSTALOVA, T. et al. Osseointegration of loaded dental implant with KrF laser hydroxylapatite films on Ti6Al4V alloy by minipigs. **Journal of Biomedical Optics**, v. 6, n. 2, p. 239–243, jan. 2001.
- [57] GEETHA, M. et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 3, p. 397–425, mai. 2009.
- [58] LARSSON, C. et al. Bone Response to Surface-Modified Titanium Implants - Studies on Electropolished Implants with Different Oxide Thicknesses and Morphology. **Biomaterials**, v. 15, n. 13, p. 1062–1074, out. 1994.
- [59] GÖRANSSON, A. et al. Bone formation after 4 weeks around blood-plasma-modified titanium implants with varying surface topographies: an in vivo study. **Biomaterials**, v. 24, n. 2, p. 197–205, jan. 2003.
- [60] LI, J. et al. Surface-dimpled commercially pure titanium implant and bone ingrowth. **Biomaterials**, v. 18, n. 9, p. 691–696, 1997.
- [61] PARK, J. W. et al. Osteoconductivity of hydrophilic microstructured titanium implants with phosphate ion chemistry. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 6, p. 2311–2321, jul. 2009.
- [62] BORGIOLI, F. et al. Improvement of wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by means of thermal oxidation. **Materials Letters**, v. 59, n. 17, p. 2159–2162, jul. 2005.
- [63] LIU, X. Y.; CHU, P. K.; DING, C. X. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 47, n. 3-4, p. 49–121, dez. 2004.
- [64] MANDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Improving the biocompatibility of medical implants with plasma immersion ion implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 156, n. 1-3, p. 276–283, jul. 2002.
- [65] LAUSMAA, J.; KASEMO, B.; HANSSON, S. Accelerated oxide growth on titanium implants during autoclaving caused by fluorine contamination. **Biomaterials**, v. 6, n. 1, p. 23–27, jan. 1985.
- [66] SUTHERLAND, D. S. et al. Surface analysis of titanium implants. **Biomaterials**, v. 14, , p. 893–899, 1993.
- [67] SCHLEGEL, K. A.; EPPENEDER, S.; WILTFANG, J. Soft tissue findings above submerged titanium implants—a histological and spectroscopic study. **Biomaterials**, v. 23, n. 14, p. 2939–2944, jul. 2002.

- [68] LEINENBACH, C.; EIFLER, D. Influence of oxidation treatment on fatigue and fatigue-induced damage of commercially pure titanium. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. , p. 2810–9, 2009.
- [69] KUBISZ, L.; MIELCAREK, S. Differential scanning calorimetry and temperature dependence of electric conductivity in studies on denaturation process of bone collagen. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 7, p. 2935–2939, set. 2005.
- [70] LEUCHT, P. et al. Accelerated bone repair after plasma laser corticotomies. **Annals of Surgery**, v. 246, n.1 , p. 140–150, jul. 2007.
- [71] RAVEENDRANATH, K. et al. Thermal diffusivity measurement on LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its de-lithiated form(L-MnO<sub>2</sub>) using photoacoustic technique. **Materials Science and Enginry B**, v. 131, n. 1-3, p. 210–215, jul. 2006.
- [72] WANG, X. X. et al. Apatite deposition on thermally and anodically oxidized titanium surfaces in a simulated body fluid. **Biomaterials**, v. 24, n. 25, p. 4631–4637, nov. 2003.
- [73] MANDL, S. et al. Raman study of titanium oxide layers produced with plasma immersion ion implantation. **Surface & Coatings Technology**, v. 125, n. 1-3, p. 84–88, mar. 2000.
- [74] ZHOU, B. et al. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> thin film by thermal oxidation of sputtered Ti film. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 2, p. 513–519, abr. 2013.
- [75] PARKER, J. C.; SIEGEL, R. W. Raman Microprobe Study of Nanophase TiO<sub>2</sub> and Oxidation-Induced Spectral Changes. **Journal of Materials Research**, v. 5, n. 6, p. 1246–1252, jun. 1990.
- [76] PARKER, J. C.; SIEGEL, R. W. Calibration of the Raman-Spectrum to the Oxygen Stoichiometry of Nanophase TiO<sub>2</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 9, p. 943–945, ago. 1990.
- [77] MELENDRES, C. A. et al. Raman-Spectroscopy of Nanophase TiO<sub>2</sub>. **Journal of Materials Research**, v. 4, n. 5, p. 1246–1250, out. 1989.
- [78] BALACHANDRAN, U.;EROR, N. G. Raman Spectra of Titanium Dioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 42, n.3, p. 276–282, mai. 1982.
- [79] CAO, X. et al. Structural characteristics and resistive switching properties of thermally prepared TiO<sub>2</sub> thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 486, n. 1-2, p. 458–461, nov. 2009.
- [80] HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, fev. 2011.
- [81] PARK, Y. J. et al. Surface characteristics and bioactivity of oxide film on titanium metal formed by thermal oxidation. **Journal of Materials Science-Materials in Medicine**, v. 18, n. 4, p. 565–575, abr. 2007.

- [82] LUKAČEVIĆ, I. et al. Lattice dynamics and Raman spectrum of rutile TiO<sub>2</sub>: The role of soft phonon modes in pressure induced phase transition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 137, n. 1, p. 282–289, nov. 2012.
- [83] ROBERT, T. D. et al. Micro-Raman spectroscopy study of surface transformations induced by excimer laser irradiation of TiO<sub>2</sub>. **Thin Solid Films**, v. 440, n. 1-2, p. 268–277, set. 2003.
- [84] SAMARA, G. A.; PEERCY, P. S. Pressure and Temperature Dependence of the Static Dielectric Constants and Raman Spectra of TiO<sub>2</sub> (Rutile). **Physical Review B**, v. 7, n. 3, p. 1131–1148, fev. 1973.
- [85] BOYER, R.; WELSCH, G.; COLLINGS, E. W. **Materials Properties Handbook: Titanium Alloys**. 1. ed. United States of America: ASM International, 1994, 1176 p.
- [86] SONG, D. P.; et al. Adsorption of tripeptide RGD on rutile TiO<sub>2</sub> nanotopography surface in aqueous solution. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 2, p. 684–694, fev. 2010.
- [87] BARRANCO, V.; ESCUDERO, M. L.; GARCIA-ALONSO, M. C. Influence of the microstructure and topography on the barrier properties of oxide scales generated on blasted Ti6Al4V surfaces. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 6, p. 2716–2725, jun. 2011.
- [88] YEN, S. K. Retardation effects of thermally grown oxide films on the hydrogen embrittlement of commercial pure titanium. **Corrosion Science**, v. 41, n. 10, p. 2031–2051, out. 1999.
- [89] NASCIMENTO, F. C. et al. Structural, mechanical, and tribological properties of AISI 304 and AISI 316L steels submitted to nitrogen–carbon glow discharge. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 4, p. 1045–1053, jan. 2009.
- [90] HÜBNER, W. Phase transformations in austenitic stainless steels during low temperature tribological stressing. **Tribology International**, v. 34, n. 4, p. 231–236, abr. 2001.
- [91] PERDAHČIOĞLU, E. S.; GEIJSELAERS, H. J. M.; GROEN, M. Influence of plastic strain on deformation-induced martensitic transformations. **Scripta Materialia**, v. 58, n. 11, p. 947–950, jun. 2008.
- [92] PERDAHČIOĞLU, E. S.; GEIJSELAERS, H. J. M.; HUÉTINK, J. Influence of stress state and strain path on deformation induced martensitic transformations. **Materials Science and Engineering: A**, v. 481-482, p. 727–731, mai. 2008.
- [93] OLSON, G. B.; COHEN, M. Kinetics of strain-induced martensitic nucleation. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, n. 4, p. 791–795, 1975.
- [94] HÜBNER, W. et al. Phase stability of AISI 304 stainless steel during sliding wear at extremely low temperatures. **Wear**, v. 255, n. 1-6, p. 476–480, ago.–set. 2003.
- [95] ZANDRAHIMI, M. et al. The formation of martensite during wear of AISI 304 stainless steel. **Wear**, v. 263, n. 1-6, p. 674–678, set. 2007.
- [96] FOERSTER, C. E. et al. Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless

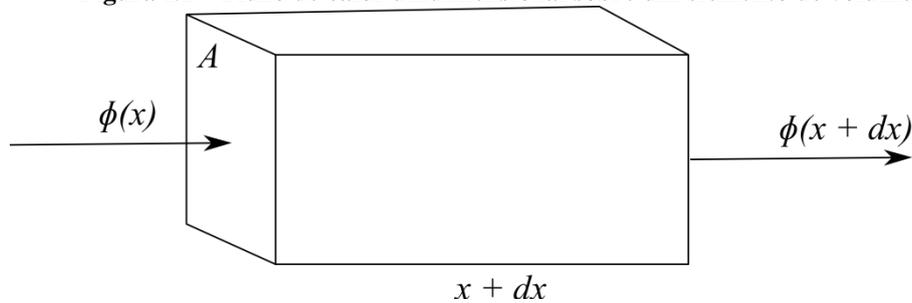
- steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 257, n. 1-2, p. 732–736, abr. 2007 .
- [97] FOERSTER, C. E. et al. AISI 304 nitrocarburized at low temperature: Mechanical and tribological properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 18-19, p. 3004–3008, jun. 2010.
- [98] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. 2. ed. Massachusetts: Addison-Wesley, 1978, 514 p.
- [99] DE, A. K. et al. Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by X-ray diffraction. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 12, p. 1445–1449, jun. 2004.
- [100] TALONEN, J.; ASPEGREN, P.; HÄNNINEN, H. Comparison of different methods for measuring strain induced  $\alpha$ -martensite content in austenitic steels. **Materials Science and Technology**, v. 20, n. 12, p. 1506–1512, dez. 2004.
- [101] A. I. H. COMMITTEE. **Properties and Selection: Irons, Steels, and High-performance Alloys**. 1. ed. ASM International, 1990, 1063 p.
- [102] BEDOYA, A. et al . On the thermal characterization of solids by photoacoustic calorimetry: thermal diffusivity and linear thermal expansion coefficient. **Thermochimica Acta**, v. 614, , p. 52–58, ago. 2015.

## APÊNDICE I – Equação de difusão de calor

Uma importante discussão para quem trabalha com transferência de calor ou variação de temperatura em uma amostra é saber como relacionar estes conceitos, ou seja, o calor que é propagado por um material e a variação de temperatura. Essa relação se dá através da equação de difusão de calor. Neste apêndice é apresentada a dedução da equação de difusão, que é de suma importância para este trabalho.

Considerando um elemento de volume  $dV = Adx$ , como na Figura I.1, que é atravessado por um fluxo de calor  $\phi$  definido como a quantidade de calor que atravessa uma superfície perpendicular de área  $A$  ao longo por unidade de tempo.

Figura I.1 – Fluxo de calor unidimensional sobre um elemento de volume.



Fonte: O autor.

Temos:

$$d\phi(x) = [\phi(x) - \phi(x + dx)]dA, \quad (I.1)$$

$$d\phi(x) = \frac{[\phi(x) - \phi(x + dx)]dAdx}{dx}. \quad (I.2)$$

Assim, pela definição de derivada, temos

$$d\phi(x) = -\frac{d\phi(x)}{dx}dV. \quad (I.3)$$

A relação entre a temperatura e o fluxo de calor é dado pela Lei de Fourier:

$$\phi(\vec{r}) = -k\nabla T(\vec{r}, t). \quad (I.4)$$

Sendo  $k$  a condutividade térmica e  $T(\vec{r}, t)$  é a temperatura. O sinal negativo é devido ao fluxo de calor seguir o sentido oposto ao gradiente de temperatura, ou seja, da temperatura mais alta para mais baixa. Supondo que o fluxo de calor seja em apenas uma dimensão, e substituindo na equação (I.3), obtém-se

$$d\phi(x) = k \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} dV. \quad (I.5)$$

Considerando-se que haja uma fonte geradora de fluxo de calor  $F(x,t)$ , pode-se escrever:

$$d\phi(x) = \left[ k \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + F(x,t) \right] dV. \quad (\text{I.6})$$

O elemento de volume  $dV$  sofre uma variação temporal na quantidade de calor nele depositada devido ao gradiente de temperatura. Na ausência de trabalho realizado, a variação de temperatura está relacionada ao calor pela segunda lei da calorimetria:

$$Q = mcT(x,t) = \rho c T(x,t) dV, \quad (\text{I.7})$$

sendo  $m$  a massa  $\rho$  a densidade de massa e  $c$  o calor específico. Assim, a variação temporal da quantidade de calor  $dQ/dt$  é, por definição o fluxo de calor. Derivando a equação (I.5), tem-se

$$d\phi(x) = \rho c \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} dV. \quad (\text{I.8})$$

Igualando as equações (I.6) e (I.8):

$$d\phi(x) = \left[ k \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + F(x,t) \right] dV = \rho c \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} dV. \quad (\text{I.9})$$

Assim

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} + \frac{F(x,t)}{k} = \frac{\rho c}{k} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t}. \quad (\text{I.10})$$

E finalmente a equação de difusão de calor

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = -\frac{F(x,t)}{k}. \quad (\text{I.11})$$

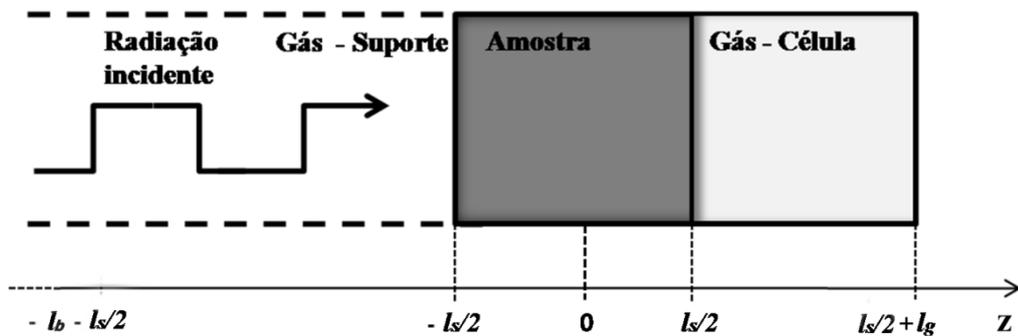
Em que é definida a difusividade térmica

$$\alpha = \frac{k}{\rho c}. \quad (\text{I.12})$$

## APÊNDICE II – Modelo de difusão de calor para OPC

Neste apêndice é apresentado detalhadamente o modelo de difusão de calor para configuração de incidência traseira, que é o caso da técnica OPC. Uma consideração relevante é que apenas a amostra absorve a radiação incidente, assim apenas a equação de difusão de calor da amostra possui o termo de fonte de calor apresentado no apêndice I. Conseqüentemente, apenas a amostra contribui para o sinal fotoacústico. O esquema com a referência das coordenadas é apresentado na Figura II.1.

Figura II.1 – Esquema de incidência traseira da OPC para solução das equações de difusão de calor.



Para encontrar a variação de pressão na célula fotoacústica torna-se necessário encontrar a variação de temperatura na amostra e no gás da célula. Assim basta resolver o conjunto de equações de difusão de calor para os três meios: suporte ( $b$ ), amostra ( $s$ ) e célula ( $g$ ).

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial z^2} T_b(z,t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} T_b(z,t) &= 0 & -\infty < z < -\frac{l_s}{2}, \\
 \frac{\partial}{\partial z^2} T_s(z,t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} T_s(z,t) &= -\frac{F(z,t)}{k_s} & -\frac{l_s}{2} < z < \frac{l_s}{2}, \\
 \frac{\partial}{\partial z^2} T_g(z,t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} T_g(z,t) &= 0 & \frac{l_s}{2} < z < \frac{l_s}{2} + l_g.
 \end{aligned} \tag{II.1}(1.1)$$

Considerando que a radiação incidente seja modulada, a intensidade da radiação sobre uma amostra com coeficiente de absorção  $\beta$  é dada por

$$I(z,t) = \frac{I_0}{2} e^{-\beta\left(z+\frac{l_s}{2}\right)} [1 + \cos(\omega t)] = \frac{I_0}{2} e^{-\beta\left(z+\frac{l_s}{2}\right)} [1 + e^{i\omega t}] \tag{II.2}$$

A fonte de calor é dada por:

$$F(z,t) = -\eta \frac{\partial I(z,t)}{\partial z}. \tag{II.3}$$

Em que  $\eta$  é o parâmetro que mede a eficiência de transferência de radiação em calor. Considerando que toda a radiação que é absorvida pela amostra é transferida em calor e tomando apenas a parte oscilatória da radiação, o termo fonte é:

$$F(z,t) = I_0 \beta e^{-\beta \left( z + \frac{l_s}{2} \right)} e^{i\omega t}. \quad (\text{II.4})(1.2)$$

Sendo  $\omega = 2\pi f$ . A variação de temperatura medida deve estar na mesma frequência da fonte, assim, a solução temporal da temperatura nos três meios possui a mesma forma  $e^{i\omega t}$ . Com isso, a temperatura  $T_j(z,t)$ , em que  $j=s,g,b$ , pode ser escrita na forma:

$$T_j(z,t) = \theta_j(z) e^{i\omega t}. \quad (\text{II.5})(1.3)$$

E as equações diferenciais parciais, tornam-se

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz^2} \theta_b(z) - \frac{i\omega}{\alpha_g} \theta_b(z) &= 0 & -\infty < z < -\frac{l_s}{2}, \\ \frac{d}{dz^2} \theta_s(z) - \frac{i\omega}{\alpha_s} \theta_s(z) &= -H e^{-\beta \left( z + \frac{l_s}{2} \right)} & -\frac{l_s}{2} < z < \frac{l_s}{2}, \\ \frac{d}{dz^2} \theta_g(z,t) - \frac{i\omega}{\alpha_g} \theta_g(z) &= 0 & \frac{l_s}{2} < z < \frac{l_s}{2} + l_g, \end{aligned} \quad (\text{II.6})(1.4)$$

Em que  $H = \frac{I_0 \beta}{k_s}$ . Como são três equações diferenciais são necessárias seis

condições de contorno. Para a solução das equações diferenciais são utilizadas as condições referentes à temperatura nos limites da célula, e à continuidade da temperatura e fluxo de calor nas interfaces (suporte– amostra e amostra – gás):

$$\theta_b(z \rightarrow -\infty) = 0, \quad (\text{II.7})(1.5)$$

$$\theta_g(z \rightarrow \infty) = 0, \quad (\text{II.8})(1.6)$$

$$\theta_b(z = -l_s/2) = \theta_s(z = -l_s/2), \quad (\text{II.9})(1.7)$$

$$\theta_s(z = l_s/2) = \theta_g(z = l_s/2), \quad (\text{II.10})(1.8)$$

$$k_g \frac{d}{dz} \theta_b(z) \Big|_{z=-\frac{l_s}{2}} = k_s \frac{d}{dz} \theta_s(z) \Big|_{z=-\frac{l_s}{2}}, \quad (\text{II.11})(1.9)$$

$$k_s \frac{d}{dz} \theta_s(z) \Big|_{z=\frac{l_s}{2}} = k_g \frac{d}{dz} \theta_g(z) \Big|_{z=\frac{l_s}{2}}. \quad (\text{II.12})(1.10)$$

No caso da célula e do suporte, na equação (1.4), as duas equações são homogêneas, na qual uma solução, para cada equação pode ser na forma:

$$\theta_b(z) = Ae^{\frac{z(-1)^{1/4}\sqrt{\omega}}{\sqrt{\alpha_s}}} + Be^{-\frac{z(-1)^{1/4}\sqrt{\omega}}{\sqrt{\alpha_s}}}, \quad (\text{suporte})(\text{II.13})$$

$$\theta_g(z) = Ee^{\frac{z(-1)^{1/4}\sqrt{\omega}}{\sqrt{\alpha_s}}} + Fe^{-\frac{z(-1)^{1/4}\sqrt{\omega}}{\sqrt{\alpha_s}}}. \quad (\text{célula})(\text{II.14})$$

Para a amostra, a equação é não homogênea, então a solução é a soma da solução da parte homogênea e de uma solução particular. Assim a solução pode ser escrita como:

$$\theta_s(z) = Ce^{\frac{z(-1)^{1/4}\sqrt{\omega}}{\sqrt{\alpha_s}}} + De^{-\frac{z(-1)^{1/4}\sqrt{\omega}}{\sqrt{\alpha_s}}} + H \frac{\alpha_s}{i\omega - \beta^2 \alpha_s} e^{-\beta\left(z + \frac{I_s}{2}\right)}. \quad (\text{II.15})$$

Para simplificar a forma das soluções definem-se as grandezas, comprimento de difusão térmico  $\mu_j$

$$\mu_j = \sqrt{\frac{2\alpha_j}{\omega}} = \sqrt{\frac{\alpha_j}{\pi f}}. \quad (\text{II.16})$$

O coeficiente de difusão térmico  $a_j$

$$a_j = \frac{1}{\mu_j} = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_j}}. \quad (\text{II.17})$$

E o coeficiente de difusão complexo  $\sigma_j$

$$\sigma_j = (1+i)a_j = \frac{(1+i)}{\mu_j} = (1+i)\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_j}}. \quad (\text{II.18})$$

Já que  $(-1)^{1/4} = (1+i)$ . Assim, as soluções podem ser escritas como

$$\theta_b(z) = Ae^{\sigma_s z} + Be^{-\sigma_s z}, \quad (\text{II.19})$$

$$\theta_g(z) = Ee^{\sigma_s z} + Fe^{-\sigma_s z}, \quad (\text{II.20})$$

$$\theta_s(z) = Ce^{\sigma_s z} + De^{-\sigma_s z} + H \frac{\alpha_s}{i\omega - \beta^2 \alpha_s} e^{-\beta\left(z + \frac{I_s}{2}\right)}. \quad (\text{II.21})$$

Para que a condição de contorno (1.5)  $\theta_b(z \rightarrow -\infty) = 0$  a constante  $B = 0$ . Igualmente para a condição (1.6),  $\theta_g(z \rightarrow \infty) = 0$ , a constante  $E = 0$ . Assim as três equações se resumem

a:

$$\theta_b(z) = Ae^{\sigma_s z}, \quad (\text{II.22})$$

$$\theta_g(z) = Fe^{-\sigma_s z}, \quad (\text{II.23})$$

$$\theta_s(z) = Ce^{\sigma_s z} + De^{-\sigma_s z} + H \frac{\alpha_s}{i\omega - \beta^2 \alpha_s} e^{-\beta \left( z + \frac{l_s}{2} \right)}. \quad (\text{II.24})$$

Ficam ainda quatro constantes a determinar. Resta agora aplicar as demais condições de contorno. Primeiramente da igualdade da temperatura nas interfaces e posteriormente do fluxo de calor. Assim, as equações de (1.7) a (1.10) fornecem as relações, respectivamente:

$$Ae^{-\sigma_g \frac{l_s}{2}} = Ce^{-\sigma_s \frac{l_s}{2}} + De^{\sigma_s \frac{l_s}{2}} + \frac{H\alpha_s}{i\omega - \beta^2 \alpha_s}, \quad (\text{II.25})$$

$$Fe^{-\sigma_g \frac{l_s}{2}} = Ce^{\sigma_s \frac{l_s}{2}} + De^{-\sigma_s \frac{l_s}{2}} + \frac{H\alpha_s e^{-\beta l_s}}{i\omega - \beta^2 \alpha_s}, \quad (\text{II.26})$$

$$Ak_g \sigma_g e^{-\sigma_g \frac{l_s}{2}} = k_s \sigma_s \left( Ce^{-\sigma_s \frac{l_s}{2}} - De^{\sigma_s \frac{l_s}{2}} \right) - \frac{H\beta \alpha_s}{i\omega - \beta^2 \alpha_s}, \quad (\text{II.27})$$

$$k_s \sigma_s \left( Ce^{\sigma_s \frac{l_s}{2}} - De^{-\sigma_s \frac{l_s}{2}} \right) - \frac{Hk_s \beta \alpha_s e^{-\beta l_s}}{i\omega - \beta^2 \alpha_s} = -Fk_g \sigma_g e^{-\sigma_g \frac{l_s}{2}}. \quad (\text{II.28})$$

Resolvendo o conjunto linear de equações, encontra-se a solução das constantes  $A$ ,  $C$ ,  $D$  e  $F$ .

$$A = -\frac{H\alpha_s e^{\frac{l_s}{2}(\sigma_g - 2\beta)} \left( (\beta + \sigma_s)(g-1)e^{\beta l_s} + 2e^{l_s \sigma_s}(\beta - g\sigma_s) + (1+g)(\sigma_s - \beta)e^{l_s(\beta + 2\sigma_s)} \right)}{\sigma_s(\beta^2 \alpha_s - i\omega) \left( e^{2l_s \sigma_s} (1+g)^2 - (g-1)^2 \right)}, \quad (\text{II.29})$$

$$C = \frac{H\alpha_s e^{-\frac{\beta l_s}{2}} \left( g(\sigma_s - \beta) \cosh \left[ \frac{l_s}{2}(\beta - \sigma_s) \right] + (\beta - g^2 \sigma_s) \sinh \left[ \frac{l_s}{2}(\beta - \sigma_s) \right] \right)}{\sigma_s(\beta^2 \alpha_s - i\omega) \left( 2g \cosh[\sigma_s l_s] + (1+g)^2 \sinh[\sigma_s l_s] \right)}, \quad (\text{II.30})$$

$$D = \frac{H\alpha_s e^{\frac{l_s}{2}(\sigma_g - 2\beta)} \left( (g-1)(\beta - g\sigma_s) + (1+g)(\beta + g\sigma_s)e^{l_s(\beta + \sigma_s)} \right)}{\sigma_s(i\omega - \beta^2 \alpha_s) \left( (g-1)^2 - e^{2\sigma_s l_s} (1+g)^2 \right)}, \quad (\text{II.31})$$

$$F = -\frac{H\alpha_s e^{\frac{l_s}{2}(\sigma_g - 2\beta)} \left( \beta(1-g - 2e^{l_s(\beta + \sigma_s)} + (1+g)e^{2l_s \sigma_s}) + (g-1 - 2ge^{l_s(\beta + 2\sigma_s)} + (1+g)e^{2l_s \sigma_s})\sigma_s \right)}{\sigma_s(i\omega - \beta^2 \alpha_s) \left( (g-1)^2 - e^{2l_s \sigma_s} (1+g)^2 \right)}, \quad (\text{II.32})$$

sendo  $g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s}$ . Como o a condutividade térmica e a difusividade térmica do gás são muito menores que as da amostra ( $k_s \sigma_s \gg k_g \sigma_g$ ), podemos supor  $g \approx 0$ . Assim, com um pouco de álgebra, obtém-se para a temperatura na amostra:

$$\theta_s(z) = \frac{I_0}{k_s \sinh[\sigma_s l_s]} \frac{\beta e^{-\beta\left(z+\frac{l_s}{2}\right)} - \frac{\beta^2}{\sigma_s} e^{-\beta\frac{l_s}{2}} \left( e^{\sigma_s z} \sinh\left[\frac{l_s}{2}(\beta - \sigma_s)\right] + e^{-\sigma_s z} \sinh\left[\frac{l_s}{2}(\beta + \sigma_s)\right] \right)}{(\sigma_s^2 - \beta^2)} \quad (\text{II.33})$$

O termo entre parênteses pode ser reescrito, para separar a dependência dos termos trigonométricos em função do coeficiente de absorção  $\beta$  e do coeficiente de difusão complexo  $\sigma_s$ .

$$e^{\sigma_s z} \sinh\left[\frac{l_s}{2}(\beta - \sigma_s)\right] + e^{-\sigma_s z} \sinh\left[\frac{l_s}{2}(\beta + \sigma_s)\right] = \cosh\left[\sigma_s\left(z - \frac{l_s}{2}\right)\right] \left( e^{\beta\frac{l_s}{2}} - e^{-\beta\frac{l_s}{2}} \right). \quad (\text{II.34})$$

Assim

$$\theta_s(z) = \frac{I_0 \cosh\left[\sigma_s\left(z - \frac{l_s}{2}\right)\right]}{k_s \sinh[\sigma_s l_s]} \left( \frac{\beta \sigma_s e^{-\beta\left(z+\frac{l_s}{2}\right)} - \beta^2 \left(1 - e^{-\beta\frac{l_s}{2}}\right)}{(\sigma_s^2 - \beta^2)} \right). \quad (\text{II.35})$$

Para o caso de amostras opacas  $\beta \rightarrow \infty$ . Assim, no termo entre parênteses que depende apenas de  $\beta$ , a primeira parte vai a zero e a segunda tende a 1. Com isso, para amostras opacas, a temperatura na amostra é dada por:

$$\theta_s(z) = \frac{I_0 \cosh\left[\sigma_s\left(z - \frac{l_s}{2}\right)\right]}{k_s \sinh[\sigma_s l_s]}. \quad (1.11)(\text{II.36})$$

A temperatura na interface amostra-gás é

$$T_s(l_s/2, t) = \frac{I_0}{k_s \sigma_s} \frac{1}{\sinh(l_s \sigma_s)} e^{i\omega t}. \quad (1.12)(\text{II.37})$$

Como o sinal fotoacústico é gerado no gás, é necessário calcular a variação de temperatura no gás. Utilizando as mesmas considerações,  $g \approx 0$  e para  $\beta \rightarrow \infty$  (amostra opaca), a temperatura na câmara é dada por

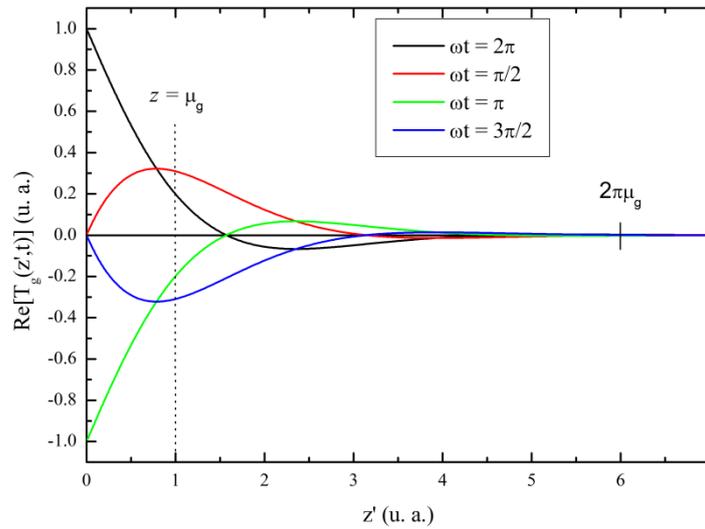
$$\theta_g(z) = \frac{I_0 e^{\sigma_g \frac{l_s}{2}}}{k_s \sigma_s \sinh[\sigma_s l_s]} e^{-\sigma_g z}. \quad (\text{II.38})$$

Normalizando a temperatura e escrevendo em função do comprimento de difusão térmico do gás, pode-se estimar a atenuação da variação de temperatura, lembrando que  $T_g(z, t) = \theta_g(z) e^{i\omega t}$

$$\text{Re}[T_g(z,t)] = e^{-z'} \cos(\omega t - z'). \quad (\text{II.39})$$

Sendo  $F=1$  e  $z' = z/\mu_g$ . Assim, na Figura II.2 é mostrada a atenuação da temperatura a célula fotoacústica em função do comprimento de difusão do gás utilizado.

Figura II.2 – Atenuação da temperatura na célula fotoacústica.



Fonte: O autor.

Este resultado foi mostrado por Rosencwaig e Gersho em seu trabalho. Nota-se que até a uma espessura de gás de  $2\pi\mu_g$  a variação de temperatura é totalmente atenuada. Com isso, a variação de temperatura no gás é calculada como o valor médio da temperatura dentro dessa espessura. A temperatura do gás, é portanto

$$T_{\text{médio}} = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_{\frac{l_s}{2}}^{2\pi\mu_g} T_g(z) dz = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_{\frac{l_s}{2}}^{2\pi\mu_g} \frac{I_0 e^{\sigma_g \frac{l_s}{2}}}{2k_s \sigma_s \sinh[\sigma_s l_s]} e^{i\omega t} e^{-\sigma_g z} dz. \quad (\text{II.40})$$

Por fim, a temperatura média pode ser escrita como:

$$T_{\text{médio}} = \frac{e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)}}{2\sqrt{2}\pi} \theta_g\left(\frac{l_s}{2}\right) = \frac{e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)}}{2\sqrt{2}\pi} \theta_s\left(\frac{l_s}{2}\right). \quad (\text{II.41})$$

Portanto, a variação de pressão na célula é devida apenas a expansão dessa fina camada de gás adjacente à amostra. Usando o modelo de pistão proposto por Rosencwaig e Gersho, ou seja, considerando que o resto do gás responde de forma adiabática a expansão dessa camada, e considerando uma gás ideal  $PV^\gamma = cte$ , a variação de pressão na célula é

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V(t). \quad (\text{II.42})$$

Em que  $\gamma$  é a razão entre calor específico a pressão e volume constante,  $P_0$  é a pressão ambiente e  $V_0$  o volume da célula. Mas para o gás ideal

$$\frac{\delta V(t)}{V_0} = \frac{\delta z}{l_g}. \quad (\text{II.43})$$

O deslocamento deste pistão devido ao aquecimento periódico é de:

$$\delta z(t) = 2\pi\mu_g \frac{T_{\text{médio}}}{T_0} = \frac{\mu_g}{\sqrt{2T_0}} \theta_s \left( \frac{l_s}{2} \right) e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)}, \quad (\text{II.44})$$

sendo que  $T_0$  é a temperatura ambiente. Com isso a variação de pressão é:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{l_g} \frac{\mu_g}{\sqrt{2T_0}} \theta_s \left( \frac{l_s}{2} \right) e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)}. \quad (\text{II.45})$$

Finalmente, substituindo, tem-se:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 I_0 \mu_g}{\sqrt{2T_0} k_s l_g} \frac{1}{\sigma_s \sinh[\sigma_s l_s]} e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)}. \quad (\text{II.46})$$

Como o sinal fotoacústico é a parte não temporal da variação de pressão, a contribuição para o sinal fotoacústico pela difusão de calor ( $S_D$ ) é

$$S_D = \frac{\gamma P_0 I_0 \mu_g}{\sqrt{2T_0} k_s l_g} \frac{1}{\sigma_s \sinh[\sigma_s l_s]} e^{i\frac{\pi}{4}}. \quad (1.13)(\text{II.47})$$

A equação pode ser escrita em termos da difusividade térmica do gás ( $\alpha_g$ ) e da amostra ( $\alpha_s$ ) e também da frequência de modulação ( $f$ ):

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 I_0 \sqrt{\alpha_s \alpha_g}}{2\pi T_0 k_s l_g} \frac{1}{f \sinh[\sigma_s l_s]} e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)}. \quad (\text{II.48})$$

### Casos especiais

Dois casos especiais surgem ao se analisar o sinal fotoacústico em função do comprimento de difusão térmico. Lembrando que o comprimento de difusão térmico é dado pela equação (II.16)

$$\mu_s = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\pi f}}. \quad (\text{II.16})$$

Essa grandeza fornece a atenuação do sinal fotoacústico na amostra. Mais especificamente, para uma determinada frequência, nos dá o quanto (em espessura) o calor já

se difundiu pela amostra até a chegada de um novo pulso. Como ele está relacionado com a frequência de modulação pode-se deduzir uma frequência de corte, para quando o comprimento de difusão térmica possui a mesma espessura da amostra  $\mu_s = l_s$ . Com isso, a frequência de corte é dada por:

$$f_c = \frac{\alpha_s}{\pi l_s^2}. \quad (\text{II.49})$$

Um primeiro caso surge para valores de frequência de modulação menores que a frequência de corte ( $f \ll f_c$ ). Nesse caso, tem-se que  $\mu_s \gg l_s$ . Com isso, na equação (II.45), o termo  $\sinh(\sigma_s l_s) \approx \sigma_s l_s$ . Assim, a variação de pressão pode ser escrita como:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 I_0 \mu_g}{\sqrt{2T_0 k_s l_g l_s} \sigma_s^2} e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)} \propto \frac{1}{f^{3/2}}. \quad (\text{II.50})$$

O segundo caso é para frequências maiores que a frequência de corte ( $f \gg f_c$ ). Nesse caso, tem-se que  $\mu_s \ll l_s$ . Com isso,  $\sigma_s l_s \approx 1$ , e na equação (II.45), o termo  $\sinh(\sigma_s l_s) \approx \frac{e^{\sigma_s l_s}}{2}$ . Assim, a variação de pressão pode ser escrita como

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 I_0 \mu_g}{\sqrt{2T_0 k_s l_g} \sigma_s} e^{\sigma_s l_s} e^{i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)} \propto \frac{e^{-l_s \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}}}{f}. \quad (\text{II.51})$$

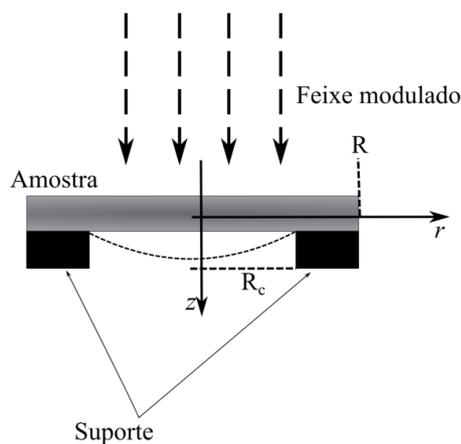
Com esses casos especiais, em alguns tipos de amostra, pode-se simplificar a análise do sinal fotoacústico.

## APÊNDICE III – Modelo de Flexão termoelástica para OPC

A contribuição termoelástica foi proposta por Rousset e colaboradores em 1983 e é devida à existência de um gradiente de temperatura na direção perpendicular ao plano da amostra (eixo  $z$ ). Com o gradiente a expansão térmica da amostra passa a depender da profundidade  $z$  e da coordenada radial, fazendo com que haja uma flexão da amostra, chamada de flexão termoelástica, conforme ilustrado na Figura 1.4 (Figura III.1).

Uma importante consideração realizada no modelo proposto por Rousset e colaboradores é que o perfil de temperatura na amostra não é influenciado pelas deformações termoelásticas, ou seja, a temperatura na amostra é obtida resolvendo-se a equação de difusão térmica convencional independente das equações termoelásticas.

**Figura III.1 – Esquema geométrico exemplificando a flexão termoelástica em uma amostra com incidência traseira.**



Fonte: O autor.

Seguindo a notação realizada por Rousset, temos que  $\sigma_{ii}$  representa a tensão ortogonal,  $\sigma_{ij}$  representa a tensão de cisalhamento,  $u_i$  são os deslocamentos e  $u_{ij}$  as deformações, na qual  $i, j = r, z, \theta$ . Uma simplificação realizada por Rousset e colaboradores vem da simetria radial em torno de  $z$ , a qual implica que os deslocamentos  $u_\theta$  são nulos e que todas as tensões e deformações são independentes de  $\theta$ . As equações termoelásticas, relações entre tensão-deformação, para o presente caso são representadas por:

$$\sigma_{ii} = \frac{E}{1+\nu} \left( u_{ii} + \frac{\nu}{1-2\nu} e - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha_T T_s \right). \quad (1.14)(III.1)$$

$$\sigma_{rz} = \frac{E}{1+\nu} u_{rz}, \quad (1.15)(\text{III.2})$$

sendo  $E$  o modulo de Young,  $\nu$  é a razão de Poisson e  $\alpha_T$  é o coeficiente de dilatação linear.

Sendo

$$e = u_{rr} + u_{\theta\theta} + u_{zz}. \quad (1.16)(\text{III.3})$$

As deformações e os deslocamentos são relacionados por

$$u_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r}, \quad (1.17)(\text{III.4})$$

$$u_{\theta\theta} = \frac{u_r}{r}, \quad (1.18)(\text{III.5})$$

$$u_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z}, \quad (1.19)(\text{III.6})$$

$$u_{rz} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right). \quad (1.20)(\text{III.7})$$

As equações das forças de equilíbrio locais projetadas sobre  $Oz$  e  $Or$  são:

$$\nabla^2 u_r - \frac{u_r}{r^2} + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial r} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0, \quad (1.21)(\text{III.8})$$

$$\nabla^2 u_z + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial e}{\partial z} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0. \quad (1.22)(\text{III.9})$$

A flexão termoelástica é gerado pelo gradiente de temperatura ao longo do eixo  $z$  de acordo com o modelo unidimensional de difusão de calor. Sob esta condição:

$$\sigma_{rz} = \sigma_{zz} = 0. \quad (1.23)(\text{III.10})$$

A generalização (III.10) é válida se: a amostra deve ser fina  $l_s \ll R$  e a distribuição de temperatura deve satisfazer a condição  $\nabla^2 T_s = f(z)$ , pois a temperatura na amostra não depende da coordenada radial.

Usando  $\sigma_{rz} = 0$ , da equação (III.2), usando (III.7), obtém-se que:

$$\sigma_{rz} = \frac{E}{1+\nu} u_{rz} = \frac{E}{1+\nu} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) = 0, \quad (\text{III.11})$$

com isso

$$\frac{\partial u_r}{\partial z} = -\frac{\partial u_z}{\partial r}. \quad (1.27)(\text{III.12})$$

A derivada segunda, por sua vez é

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial r \partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial u_z}{\partial r} = -\frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2}. \quad (\text{III.13})$$

Usando  $\sigma_{zz} = 0$ , na equação (III.1),

$$\sigma_{zz} = \frac{E}{1+\nu} \left( u_{zz} + \frac{\nu}{1-2\nu} e - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha_T T_s \right) = 0, \quad (\text{III.14})$$

com isso, usando as equações (III.3) e (III.6)

$$u_{zz} + \frac{\nu}{1-2\nu} e - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha_T T_s = \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{\nu}{1-2\nu} \left[ \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right] - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha_T T_s = 0. \quad (\text{III.15})$$

Com algumas manipulações algébricas chega-se a

$$\frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T T_s - \frac{\nu}{1-\nu} \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right). \quad (1.26)(\text{III.16})$$

A próxima relação é obtida da equação (III.8). Como a temperatura na amostra não depende da coordenada radial,  $\frac{\partial T_s}{\partial r} = 0$ , a equação (III.8) é escrita como

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} - \frac{u_r}{r^2} + \frac{1}{1-2\nu} \left( \frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial r \partial z} \right) = 0. \quad (\text{III.17})$$

Da relação (III.13), obtém-se

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} - \frac{u_r}{r^2} + \frac{1}{1-2\nu} \left( \frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right) = 0. \quad (\text{III.18})$$

Assim, é possível separar (III.18) em função das equações diferenciais separada, em termos do deslocamento radial  $u_r$  e azimutal  $u_z$

$$\left( \frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} \right) \left( 1 + \frac{1}{1-2\nu} \right) + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \left( 1 - \frac{1}{1-2\nu} \right) = 0. \quad (\text{III.19})$$

Que implica em:

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} = 0, \quad (1.24)(\text{III.20})$$

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} = 0. \quad (1.25)(\text{III.21})$$

Lembrando que as duas outras equações são:

$$\frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T T_s - \frac{\nu}{1-\nu} \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right). \quad (1.26)(\text{III.16})$$

$$\frac{\partial u_r}{\partial z} = - \frac{\partial u_z}{\partial r}. \quad (1.27)(\text{III.12})$$

### Condições de contorno

As condições de contorno para a solução do problema são referentes ao ponto de apoio da amostra que não deve se mover, e que a amostra é livre nas bordas em  $r = R$ , ou seja, a força e momentos radiais na borda da amostra são nulos. Para as bordas,

$$u_z \left( r = R, z = \pm \frac{l_s}{2} \right) = 0. \quad (1.28)(\text{III.22})$$

Para a força

$$\int_{-l_s/2}^{l_s/2} \sigma_{rr} dz = 0. \quad (1.29)(\text{III.23})$$

E para os momentos (torque)

$$\int_{-l_s/2}^{l_s/2} z \sigma_{rr} dz = 0. \quad (1.30)(\text{III.24})$$

### Solução para os deslocamentos

Para encontrar o deslocamento radial  $u_r$ , resolve-se a equação (III.20). Uma solução é dada por:

$$u_r = r C_1(z), \quad (\text{III.25})$$

em que  $C_1(z)$  é uma constante em  $r$  que depende apenas da coordenada  $z$ . Temos, que:

$$\frac{\partial u_r}{\partial r} = \frac{u_r}{r} = C_1(z). \quad (\text{III.26})$$

Para aplicar as condições de contorno, primeiramente é necessário encontrar a tensão  $\sigma_{rr}$ . Substituindo (III.16) na equação (III.1) para  $\sigma_{rr}$ , obtém-se

$$\sigma_{rr} = \frac{E}{1+\nu} \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{\nu}{1-2\nu} \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T T_s - \frac{\nu}{1-\nu} \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right) \right) \right) - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha_T T_s \right). \quad (\text{III.27})$$

Assim, substituindo (III.26) em (III.27), com um pouco álgebra, chega-se a:

$$\sigma_{rr} = \frac{E}{1+\nu} (C_1(z) - \alpha_T T_s). \quad (\text{III.28})$$

Aplicando a condição de contorno para a força (III.23), em  $r = R$

$$\int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} \sigma_{rr} dz = 0 \Rightarrow \int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} (C_1(z) - \alpha_T T_s) dz = 0, \quad (III.29)$$

$$\int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} C_1(z) dz = \alpha_T N_T,$$

em que  $N_T$  é definido como a temperatura média na amostra, dada por:

$$N_T = \int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} T_s dz. \quad (1.34)(III.30)$$

E a condição para o momento (III.24), em  $r = R$

$$\int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} z \sigma_{rr} dz = 0 \Rightarrow \int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} z (C_1(z) - \alpha_T T_s) dz = 0, \quad (III.31)$$

$$\int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} z C_1(z) dz = \alpha_T M_T,$$

em que  $M_T$  é definido como o gradiente de temperatura na amostra, dada por:

$$M_T = \int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} z T_s dz. \quad (1.33)(III.32)$$

Uma solução para  $C_1(z)$  pode ser escrita na seguinte forma:

$$C_1(z) = C_2 N_T + C_3 M_T z, \quad (III.34)$$

em que  $C_2$  e  $C_3$  são constantes que podem ser determinadas substituindo  $C_1(z)$  nas condições de contorno (III.29) e (III.31). Para a força,

$$\int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} C_1(z) dz = \int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} (C_2 N_T + C_3 M_T z) dz = C_2 N_T l_s = \alpha_T N_T, \quad (III.35)$$

que implica em

$$C_2 = \frac{\alpha_T}{l_s}. \quad (III.36)$$

Para o momento

$$\int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} z C_1(z) dz = \int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} z (C_2 N_T + C_3 M_T z) dz = C_3 M_T \frac{l_s^3}{12} = \alpha_T M_T, \quad (\text{III.37})$$

que fornece

$$C_3 = \frac{12\alpha_T}{l_s^3}. \quad (\text{III.38})$$

Assim,  $C_1(z)$  pode ser escrito como

$$C_1(z) = \frac{\alpha_T}{l_s} N_T + \frac{12\alpha_T}{l_s^3} M_T z. \quad (\text{III.39})$$

Finalmente, a solução para  $u_r(r, z)$ , é:

$$u_r(r, z) = r C_1(z) = r \alpha_T \left( \frac{N_T}{l_s} + \frac{12M_T}{l_s^3} z \right). \quad (1.31)(\text{III.40})$$

Para o deslocamento  $u_z(r, z)$ , da equação (III.16),

$$\frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T T_s - \frac{\nu}{1-\nu} \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} \right) = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T T_s - \frac{2\nu}{1-\nu} C_1(z). \quad (\text{III.16})$$

Com isso

$$u_z(r, z) = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T \int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} T_s dz' - \frac{2\nu}{1-\nu} \int_{-\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} C_1(z') dz' + C_4(r), \quad (\text{III.41})$$

em que  $C_4(r)$  é a constante de integração que depende da coordenada radial. Para encontrar esta constante usa-se a condição para as bordas da amostra, equação (III.22)

$$u_z \left( r = R, z = \pm \frac{l_s}{2} \right) = 0, \quad (\text{III.42})$$

que fornece

$$C_4(R) = -\alpha_T N_T. \quad (\text{III.43})$$

Usando a relação (III.12)

$$\frac{\partial u_r}{\partial z} = -\frac{\partial u_z}{\partial r}, \quad (\text{III.12})$$

e substituindo,

$$r \frac{\partial C_1(z)}{\partial z} = -\frac{\partial C_4(r)}{\partial r}, \quad (\text{III.44})$$

chega-se a

$$C_4(r) = -\frac{12M_T}{l_s^3} \int_0^r r' dr' + C_5 = -\frac{6M_T}{l_s^3} r^2 + C_5. \quad (\text{III.45})$$

Da relação (III.43), obtém-se

$$C_5 = -\alpha_T N_T + \frac{6M_T}{l_s^3} R^2. \quad (\text{III.46})$$

Substituindo (III.46) em (III.45) e esta última em (III.41), e usando

$$\int_{-l_s/2}^z T_s(z') dz' = N_T + \int_{l_s/2}^z T_s(z') dz', \quad (\text{III.47})$$

chega-se ao deslocamento  $u_z(r, z)$ :

$$\begin{aligned} u_z(r, z) = & \alpha_T \frac{6(R^2 - r^2)}{l_s^3} M_T + \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha_T \int_{l_s/2}^z T_s(z') dz' - \frac{\nu}{1-\nu} \times \\ & \times \left( \frac{12M_T}{l_s^3} \left( z^2 - \frac{l_s^2}{4} \right) + \frac{2N_T}{l_s} \left( z - \frac{l_s}{2} \right) \right). \end{aligned} \quad (\text{1.32})(\text{III.48})$$

Para a variação de pressão na célula, o que interessa é o deslocamento na interface amostra-gás  $\left( z = \frac{l_s}{2} \right)$ , assim:

$$u_z\left(r, \frac{l_s}{2}\right) = \alpha_T \frac{6(R^2 - r^2)}{l_s^3} M_T. \quad (\text{III.49})$$

Do gradiente de temperatura

$$M_T = \int_{\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} z T_s(z) dz = \frac{I_0}{k_s \sigma_s \sinh[\sigma_s l_s]} \int_{\frac{l_s}{2}}^{\frac{l_s}{2}} z \cosh\left[\sigma_s \left( z - \frac{l_s}{2} \right)\right] dz. \quad (\text{III.50})$$

Finalmente

$$u_z\left(r, \frac{l_s}{2}\right) = \frac{3I_0 \alpha_T (R^2 - r^2)}{k_s \sigma_s^3 l_s^3 \sinh[\sigma_s l_s]} \left( \cosh[\sigma_s l_s] - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh[\sigma_s l_s] - 1 \right). \quad (\text{1.36})(\text{III.51})$$

### Variação de pressão

A variação de pressão na célula devida a variação de volume na célula. A variação de volume é

$$\delta V = \int_0^R u_z\left(r, \frac{l_s}{2}\right) dr. \quad (\text{III.52})$$

Do modelo de McDonald e Wetsel,

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} e^{i\omega t} 2\pi \int_0^R r u_z \left( r, \frac{l_s}{2} \right) dr, \quad (\text{III.53})$$

sendo  $V_0 = \pi R_c^2 l_g$ . Finalmente a variação de pressão é dada por

$$\delta P(t) = \frac{3\gamma P_0 I_0 \alpha_T R^4}{2k_s l_g R_c^2} \frac{1}{\sigma_s^3 l_s^3 \sinh[\sigma_s l_s]} \left( \cosh[\sigma_s l_s] - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh[\sigma_s l_s] - 1 \right) e^{i\omega t}. \quad (\text{III.54})$$

Como o sinal fotoacústico é parte não temporal da variação de pressão, a contribuição termoelástica para o sinal fotoacústico  $S_{TE}$  é

$$S_{TE} = \frac{3\gamma P_0 I_0 \alpha_T R^4}{2k_s l_g R_c^2} \frac{1}{\sigma_s^3 l_s^3 \sinh[\sigma_s l_s]} \left( \cosh[\sigma_s l_s] - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh[\sigma_s l_s] - 1 \right). \quad (1.37)(\text{III.55})$$

Em função da frequência, já que  $(1+i)^{-3} = -\frac{1}{4}(1+i) = \frac{e^{i\frac{\pi}{4}}}{2\sqrt{2}}$ :

$$S_{TE} = \frac{3\gamma P_0 I_0 \alpha_T R^4 \alpha_s^{3/2}}{4\sqrt{2} k_s l_g R_c^2 l_s^3 \pi^{3/2}} \frac{1}{f^{3/2} \sinh[\sigma_s l_s]} \left( \cosh[\sigma_s l_s] - \frac{\sigma_s l_s}{2} \sinh[\sigma_s l_s] - 1 \right). \quad (1.37)(\text{III.56})$$

Com um atraso de fase de  $e^{i\frac{\pi}{4}}$ .

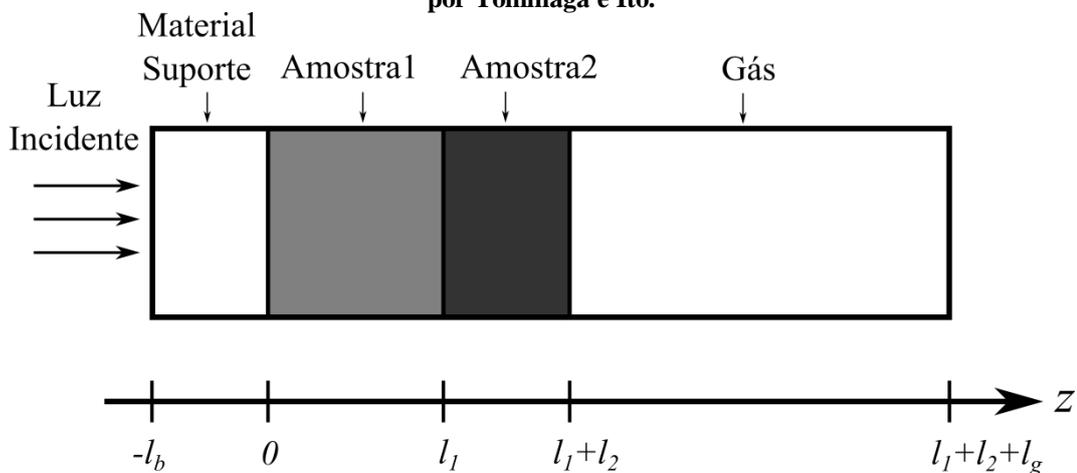
## APÊNDICE IV – Difusividade Térmica Efetiva

### IV.A – Definição através da frequência de corte (Tominaga 1988)

Em seu trabalho da Teoria da medida fotoacústica da difusividade térmica de amostras de dupla camada Tominaga e Ito, publicado em 1988, [24] chegaram a uma fórmula geral do atraso de fase em função da frequência, para incidência traseira.

A solução foi encontrada utilizando o esquema ilustrado na Figura 1.7 (Figura IV.1) e adicionando mais uma equação diferencial no sistema de equações de difusão (1.4), referente à amostra 2, mas sem o termo fonte de calor em qualquer amostra, totalizando um conjunto com quatro equações diferenciais. Ao contrário, não é considerado o suporte como gás nem que o gás ou a amostra absorvem a radiação modulada incidente, mas sim que há uma transferência de calor, através do fluxo de calor do suporte para a amostra 1. Esta consideração é atribuída nas condições de contorno para o fluxo de calor.

Figura IV.1 – Esquema da célula e incidência traseira para uma amostra com dupla camada considerado por Tominaga e Ito.



Com exceção da condição do fluxo de calor do suporte para a amostra 1, as condições de contorno são as mesmas que no problema da célula da OPC no modelo unidimensional para uma amostra, mas com a adição da continuidade da temperatura e do fluxo de calor da amostra 1 para amostra 2:

$$\theta_1(z = l_1) = \theta_2(z = l_1), \quad (1.42)$$

$$k_1 \frac{d}{dz} \theta_1(z) \Big|_{z=l_1} = k_2 \frac{d}{dz} \theta_2(z) \Big|_{z=l_1}. \quad (1.43)$$

Sendo  $k_1$  a condutividade térmica da amostra1 e  $k_2$  a condutividade térmica da amostra2. A condição do fluxo de calor do suporte para a amostra1 é dada por:

$$I_0 + k_1 \left. \frac{d}{dz} \theta_1(z) \right|_{z=0} = k_b \left. \frac{d}{dz} \theta_b(z) \right|_{z=0}. \quad (1.44)$$

Em que  $I_0$ , neste caso, é a intensidade de fluxo de calor. A temperatura de interesse é na interface entre a amostra2 e o gás. Resolvendo o conjunto de equações com as condições de contorno citadas anteriormente, encontra-se a temperatura nos quatro meios (suporte, amostra1, amostra2 e gás). A temperatura da amostra2  $\theta_2(l_1 + l_2, t)$  na interface é:

$$\begin{aligned} \theta_2(l_1 + l_2, t) = & \frac{I_0 e^{i\omega t}}{k_1 \sigma_2} [\{ \text{sh}(\sigma_1 l_1) \text{ch}(\sigma_2 l_2) + s \text{ch}(\sigma_1 l_1) \text{sh}(\sigma_2 l_2) \\ & + s_2 \text{sh}(\sigma_1 l_1) \text{sh}(\sigma_2 l_2) + s_1 \text{ch}(\sigma_1 l_1) \text{ch}(\sigma_2 l_2) \} + s_1 \{ \text{ch}(\sigma_1 l_1) \text{ch}(\sigma_2 l_2) + \\ & + s \text{sh}(\sigma_1 l_1) \text{sh}(\sigma_2 l_2) + s_2 \text{ch}(\sigma_1 l_1) \text{sh}(\sigma_2 l_2) + s_1 \text{sh}(\sigma_1 l_1) \text{ch}(\sigma_2 l_2) \}]^{-1}. \end{aligned} \quad (1.45)$$

Na qual  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  são os coeficientes de difusão complexo, equação (1.41) para a amostra1 e amostra2, respectivamente. Da mesma maneira que na seção 1.1 a variação de pressão na célula pode ser encontrada e com isso o sinal fotoacústico. Mas neste artigo tem-se especial interesse no atraso de fase ( $\phi$ ), que é dado por:

$$\begin{aligned} \tan \phi = & [(1+s)\{(1+s_1 s_2)(\text{sh} \psi_1 \cos \psi_1 + \text{ch} \psi_1 \sin \psi_1) + \\ & + (s_1 + s_2)(\text{ch} \psi_1 \cos \psi_1 + \text{sh} \psi_1 \sin \psi_1)\} + (1-s)\{(1-s_1 s_2)(\text{sh} \psi_2 \cos \psi_2 + \text{ch} \psi_2 \sin \psi_2) + \\ & + (s_1 - s_2)(\text{ch} \psi_2 \cos \psi_2 + \text{sh} \psi_2 \sin \psi_2)\}] [(1+s)\{(1+s_1 s_2)(\text{sh} \psi_1 \cos \psi_1 - \text{ch} \psi_1 \sin \psi_1) + \\ & + (s_1 + s_2)(\text{ch} \psi_1 \cos \psi_1 - \text{sh} \psi_1 \sin \psi_1)\} + (1-s)\{(1-s_1 s_2)(\text{sh} \psi_2 \cos \psi_2 + \text{ch} \psi_2 \sin \psi_2) + \\ & + (s_1 - s_2)(\text{ch} \psi_2 \cos \psi_2 - \text{sh} \psi_2 \sin \psi_2)\}]^{-1}, \end{aligned} \quad (1.46)$$

sendo que

$$\psi_1 = a_1 l_1 + a_2 l_2. \quad (1.47)$$

$$\psi_2 = a_1 l_1 - a_2 l_2. \quad (1.48)$$

Lembrando que o coeficiente de difusão é dado por:

$$a_j = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_j}}. \quad (1.49)$$

Para melhor análise e realizar aproximações da equação (1.46), a qual é muito complexa, é definida a frequência crítica da amostra como:

$$\frac{1}{\sqrt{f_c}} = \frac{1}{\sqrt{f_1}} + \frac{1}{\sqrt{f_2}}. \quad (1.50)$$

Com isso, pela definição da frequência crítica, obtém-se a difusividade térmica efetiva  $\alpha$  da amostra:

$$\frac{l_1 + l_2}{\sqrt{\alpha}} = \frac{l_1}{\sqrt{\alpha_1}} + \frac{l_2}{\sqrt{\alpha_2}}, \quad (1.51)$$

que podemos reescrever como:

$$\frac{1}{\sqrt{\alpha}} = \frac{l_1/(l_1 + l_2)}{\sqrt{\alpha_1}} + \frac{l_2/(l_1 + l_2)}{\sqrt{\alpha_2}}. \quad (1.52)$$

Um caso especial do artigo que é de interesse para esta tese é o caso (iii) onde  $f_1 \gg f_2$ . Para este caso  $\alpha = \alpha_1$ . Uma aplicação deste caso é quando a espessura da segunda camada é muito menor que da primeira. Neste caso o segundo termo da equação (1.52) tende a zero e com isso a difusividade térmica efetiva tende ao valor da camada 1.

## ANEXOS

Artigos publicados relacionados à tese.

PRANDEL, L. V.; SOMER, A.; ASSMANN, A.; CAMELOTTI, F.; COSTA, G.; BONARDI, C.; JURELO, A. R.; RODRIGUES, J. B.; CRUZ, G. K. Plasma nitriding process by direct current glow discharge at low temperature increasing the thermal diffusivity of AISI 304 stainless steel. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 6, p 063507-1-5, fev. 2013.

SOMER, A; CAMILOTTI, F.; COSTA, G. F.; BONARDI, C.; NOVATSKI, A.; ANDRADE, A. V. C. ; KOZLOWSKI, JR. V. A.; CRUZ, G. K. The thermoelastic bending and thermal diffusion processes influence on photoacoustic signal generation using open photoacoustic cell technique. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 6, p. 063503-1-4, ago. 2013.

SOMER, A.; CAMILOTTI, F.; COSTA, G. F.; JURELO, A. R.; ASSMANN, A.; DE SOUZA, G. B.; CINTHO, O. M.; BONARDI, C.; NOVATSKI, A; CRUZ, G. K. Effects of thermal oxidation on the effective thermal diffusivity of titanium alloys. **Journal Physics D: Applied Physics**, v. 47, n. 38, p. 385306-1-7, ago. 2014.



## Plasma nitriding process by direct current glow discharge at low temperature increasing the thermal diffusivity of AISI 304 stainless steel

L. V. Prandel, A. Somer, A. Assmann, F. Camelotti, G. Costa, C. Bonardi, A. R. Jurelo, J. B. Rodrigues, and G. K. Cruz

*Universidade Estadual de Ponta Grossa, Grupo de Espectroscopia Óptica e Fotoacústica de Materiais, Departamento de Física, Av. Carlos Cavalcanti, 4748, CEP 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brazil*

(Received 16 July 2012; accepted 23 January 2013; published online 12 February 2013)

This work reports for the first time on the use of the open photoacoustic cell technique operating at very low frequencies and at room temperature to experimentally determine the thermal diffusivity parameter of commercial AISI304 stainless steel and AISI304 stainless steel nitrided samples. Complementary measurements of X-ray diffraction and scanning electron microscopy were also performed. The results show that in standard AISI 304 stainless steel samples the thermal diffusivity is  $(4.0 \pm 0.3) \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . After the nitriding process, the thermal diffusivity increases to the value  $(7.1 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . The results are being associated to the diffusion process of nitrogen into the surface of the sample. Carrying out subsequent thermal treatment at  $500^\circ\text{C}$ , the thermal diffusivity increases up to  $(12.0 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ . Now the observed growing in the thermal diffusivity must be related to the change in the phases contained in the nitrided layer. © 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4790631>]

### I. INTRODUCTION

Austenitic stainless steel (AISI type 304) has been studied since the 1970s. In 1970, Davis and Wilde made electrochemical polarization measurements on AISI type 304 stainless steel (SS) in magnesium chloride boiling at  $150^\circ\text{C}$ .<sup>1</sup> Henceforward, a lot of other studies have been carried out using this type of stainless steel, even in its standard form as well as with modified surface. Specifically, nitriding of this steel at temperatures between  $300^\circ\text{C}$  and  $400^\circ\text{C}$  by nitrogen ion beam implantation, or low-temperature gas and plasma nitriding, or nitrogen plasma immersion ion implantation results in formation of a modified layer. All of these processes intend to form a modified surface with better mechanical properties, maintaining the good stability of this type of stainless steel to corrosion.

Nonetheless, low effort has been made in order to investigate the thermal diffusivity of this material. Graves and co-workers published in 1991 measurements of AISI 304 SS. They measured the electrical resistivity, the absolute Seebeck coefficient from 300 to 1000 K, and the thermal diffusivity by laser flash method from 297 to 423 K.<sup>2</sup> Bison and co-workers measured the thermal diffusivity of the standard stainless steel using standard laser flash method in 2002.<sup>3</sup> However, up to now, no one has measured the thermal diffusivity of this kind of material with modified surface.

Nowadays, there is a wide range of photothermal techniques, most of them derived from the photoacoustic spectroscopy (PAS). Basically, differences between them are related to the detection schemes employed. When chopped light impinges on a solid in an enclosed cell, an acoustic signal is produced within the cell. This effect is called photoacoustic effect and is used in different techniques for the study of solid matter.<sup>4-16</sup> A quantitative treatment of the effect in a photoacoustic cell in terms of the optical, thermal, and geometric parameters of the system was developed by Rosenzweig and Gersho in 1976.<sup>17</sup>

In particular, this theory is used for the experimental observation using this effect in the open-photoacoustic-cell (OPC).<sup>18</sup> This technique, based on the measurement of the acoustic signal as a function of the modulation frequency in the region where the sample is thermally thick,<sup>18</sup> allows the measurement of the thermal diffusivity parameter for materials that are optically opaque. The technique has already been tested by using metal, semiconductor, and polymer samples.<sup>19</sup>

Herein, the use of the OPC technique operating at very low frequencies to experimentally determine the thermal diffusivity parameter of AISI304 stainless steel and AISI304 stainless steel nitrided samples is reported for the first time. This new finding intends to advance in the understanding of AISI 304 stainless steel behavior showing a change in the thermal diffusivity that has been not investigated yet. More than measuring the thermal diffusivity, it is shown that the effective thermal diffusivity using the OPC method permits to detect changes in this parameter due to nitriding process. This work is therefore a beginning study on a future potential application of stainless steel AISI304 with modified surface as a thermal conductor material. The results also show yet the reliability of the photoacoustic technique for thermal diffusivity characterization of the AISI 304 stainless steel.

### II. MATERIALS AND METHODS

#### A. Sample preparation

Three samples of commercial sheets of AISI 304 (Ni 8.63%, Cr 16.04%, C 0.047%, Si 0.48%, Mn 1.37%, S 0.005%, Mo 0.09%, and P 0.029% weight) were cut in dimensions of  $(20.0 \times 20.0 \times 3.0) \text{ mm}$ . Its thermal and physical properties are density  $8000 \text{ kg m}^{-3}$ , specific heat  $500 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , and thermal conductivity  $16.2 \text{ W}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .<sup>20</sup> The samples were mechanically polished up to  $0.25 \mu\text{m}$  diamond paste in order to obtain a final mirror finish, and cleaned in acetone ultra sound bath.



## The thermoelastic bending and thermal diffusion processes influence on photoacoustic signal generation using open photoacoustic cell technique

A. Somer,<sup>1</sup> F. Camilotti,<sup>1</sup> G. F. Costa,<sup>1</sup> C. Bonardi,<sup>1</sup> A. Novatski,<sup>1</sup> A. V. C. Andrade,<sup>1</sup> V. A. Kozłowski, Jr.,<sup>2</sup> and G. K. Cruz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. Carlos Cavalcanti, 4748, CEP 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Odontologia, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. Carlos Cavalcanti, 4748, CEP 84030-900, Ponta Grossa, PR, Brazil

(Received 24 June 2013; accepted 22 July 2013; published online 8 August 2013)

Thermal diffusion and thermoelastic bending are two consequences of heating generated on the sample surface. Both are employed in Open Photoacoustic Cell (OPC) technique to measure the thermal diffusivity of the sample. In this work, we explore the potential use of the OPC technique to study the effectiveness of thermoelastic bending process and thermal diffusion process on photoacoustic signal ( $S$ ) generation in solids. More specifically, it is observed that if the thermoelastic bending process becomes more effective while the sample thickness is decreased, this information can be used to obtain a method to self-check the value of the thermal diffusivity parameter measured. The method is based on the measurement of the thermoelastic bending parameter as a function of the sample thickness ( $l_s$ ). The expected dependence of the thermoelastic bending parameter ( $C_2$ ) with the sample thickness, according to the theoretical model, is  $C_2 \propto l_s^{-3}$ . Our results for aluminum metallic samples give a  $C_2 \propto l_s^{-2.8}$  dependence. Also, a thermal diffusivity value of  $\alpha_{\text{exp}} = (8.4 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  was measured for metallic aluminum. This value is in good agreement when compared with the theoretical value  $\alpha_{\text{Al}} = 8.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ . © 2013 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4817655>]

### I. INTRODUCTION

Photoacoustic techniques have been widely used in the characterization of materials since they have shown high sensitivity in the determination of optical and thermal properties.<sup>1-4</sup> These techniques are based upon the absorption of periodically modulated light by a sample in which non-radiative decays produce a local variation in temperature. Among these techniques, Open Photoacoustic Cell (OPC) is highlighted, in which the temperature variation gives rise to a pressure variation generated in the gas adjacent to the sample surface.<sup>5-10</sup> This technique is characterized by its simplicity in set up application, due to the use of an electret condenser microphone in the signal photoacoustic detection and backlight incidence.<sup>11-17</sup> A parameter measured by this technique is the thermal diffusivity, defined as  $\alpha = k/\rho c$ , where  $k$  is thermal conductivity,  $\rho$  is the density, and  $c$  is the specific heat. This parameter is crucial in material characterization because it can be affected by composition, temperature, changes in microstructural variables, and specific processing conditions.<sup>18</sup>

For thermal diffusivity determination, theoretical models based on thermal diffusion process and thermoelastic bending processes are employed to fit photoacoustic signal.<sup>12,16,19-23</sup> Perondi and Miranda<sup>12</sup> had used a microphone detection version for the OPC technique and applied it to the problem of thermal characterization of solid samples in 1987. The technique uses the front chamber of the microphone itself as the usual gas chamber of conventional photoacoustic spectroscopy. Its advantages over conventional photoacoustic spectroscopy are the use of a reduced gas chamber, with no further transducer medium needed as in conventional photoacoustic

spectroscopy and minimal requirements of experimental arrangement and cell machining. In their study, the authors applied the thermoelastic bending process and thermal diffusion process theory only to analyze the photoacoustic signal and determine the thermal diffusivity of the samples studied.

Velasco and co-workers<sup>16</sup> explored the potential of OPC for determination of thermal diffusivity of isolated skins from raw tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Mill) characterized by three different stages of maturity (ripeness). They originally assumed that the OPC signal is due to the contributions of the two effects, the thermoelastic bending and the thermal diffusion. In their case, the experimental data were fitted by the appropriate equation developed for a combined OPC model, and at a later stage they only considered the contribution of thermal diffusion characterized, by an exponential decay.

Astrath and co-workers<sup>19</sup> characterized the thermal conductivity of porous catalyst layers (CLs). They used results of an OPC technique to measure the effective thermal diffusivity of a two-layer system, a thin porous CL deposited on an aluminum foil. They interpreted the obtained results using the concept of effective thermal resistance for a series of a two-layer system and in addition, they changed the sample effective thickness to determine the thermal diffusivity of each layer. They used photothermal deflection technique as a complementary technique to confirm their results.

The goal of this study is to contribute with experimentally data reinforcing the OPC theory, showing a new manner to perform a confirmation to the thermal diffusivity value measured. Since many works<sup>12,16,19-23</sup> have been explored, the potential use of the OPC technique to study the effectiveness of thermoelastic bending process and thermal diffusion

# Effects of thermal oxidation on the effective thermal diffusivity of titanium alloys

A Somer<sup>1</sup>, F Camilotti<sup>1</sup>, G F Costa<sup>1</sup>, A R Jurelo<sup>1</sup>, A Assmann<sup>1</sup>,  
G B de Souza<sup>1</sup>, O M Cintho<sup>2</sup>, C Bonardi<sup>1</sup>, A Novatski<sup>1</sup> and G K Cruz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748-CEP 84030-900 Ponta Grossa, PR, Brazil

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Av. General Carlos Cavalcanti, 4748-CEP 84030-900 Ponta Grossa, PR, Brazil

E-mail: aloisisomer@gmail.com

Received 9 May 2014, revised 22 July 2014

Accepted for publication 24 July 2014

Published 28 August 2014

## Abstract

Commercially pure titanium grades 1 (Ti), 2 (TiG2) and Ti-6Al-4V alloy grade 5 (TiG5) are used for many different types of biomaterials because of their excellent biocompatibility. Most of the biocompatibility of titanium is due to the formation of a passive thin oxide film (TiO<sub>2</sub>) in the presence of oxidant environments; it is basically found in two of its allotropic forms; rutile and anatase. The aim of this investigation was to evaluate the effect of thermal oxidation on effective thermal diffusivity measured by the open photoacoustic cell technique. Two sets of each material were prepared and submitted to heat treatment in air at 600 and 700 °C. The effective thermal diffusivity was correlated with the different oxide phases produced on the surfaces of the samples that were identified and quantified by Raman spectroscopy. It was observed that the predominant structure of TiO<sub>2</sub>, rutile or anatase, strongly influenced the effective thermal diffusivity of the samples.

Keywords: titanium alloy, thermal diffusivity, photoacoustic, thermal oxidation

## 1. Introduction

Titanium and Ti alloys are primary choices for design engineers as structural materials for frames or functional devices in many areas of the automotive, aerospace, marine, chemical, food processing and biomedical industries, owing to their excellent combination of mechanical properties and resistance to corrosion [1–6]. Regarding their biomedical applications, commercially pure titanium grade 1 (Ti), grade 2 (TiG2) and Ti-6Al-4V alloy grade 5 (TiG5) are Ti-based biomaterials that are commonly used in different implants, such as dental, bone and joint prostheses, catheters, heart valves and stents [3–5, 7–14].

The biocompatibility of titanium is mostly related to the superficial and passive TiO<sub>2</sub> oxide layer, which is a few nanometres thick, and which spontaneously grows in oxidising environments. In comparison to other materials, such as stainless steel and CoCr alloy, the reconstruction of the passivation layer is 10<sup>2</sup> times faster and the corrosion potential is ~2 V, significantly higher than that of body fluids or other cited materials (~0.4 V) [1, 7, 15–22].

Apart from the aforementioned bulk and surface properties, raw implant materials are also expected to present high heat transfer in order to ensure low temperatures in contact situations [17]. The localized increase of temperature in living tissues is a matter of great concern in surgical implant processes and in the design of biomaterials, since heating can lead to the denaturation of biological components, water release, thermal degradation and, eventually, cell death. Such undesired events can cause delays in the healing of patients or long-term damage to the implant site [23, 24].

Park *et al* [25] reported that the denaturation process of some proteins with different three-dimensional structures begins within the range 39–60 °C, whereas the average temperature lies between 50 and 70 °C. Collagen is also important, the protein constituting the organic matrix of bone, filled with submicron crystals of mineral hydroxyapatite-like structures [16, 26]. Inside bones, the denaturation temperature of collagen is increased, in comparison to the ‘free’ collagen, by the presence of the inorganic component [23, 27]. Nevertheless, the collagen matrix denaturated by thermal effects can induce a prolonged inflammatory reaction