

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

LUIS VALÉRIO PRANDEL

**IMPLEMENTAÇÃO DA TÉCNICA DE FOTOACÚSTICA DE CÉLULA
ABERTA PARA OBTENÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE METAIS**

**PONTA GROSSA - PR
2009**

LUIS VALÉRIO PRANDEL

**IMPLEMENTAÇÃO DA TÉCNICA DE FOTOACÚSTICA DE CÉLULA
ABERTA PARA OBTENÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE METAIS**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Ciências – Área de Concentração: Física – da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz

**PONTA GROSSA - PR
2009**

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

P899i Prandel, Luis Valério
Implementação da técnica de fotoacústica de célula aberta para
obtenção da difusividade térmica de metais. / Luis Valério Prandel.
Ponta Grossa, 2009.
57 f.
Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de Concentração :
Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador : Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz

1. Efeito fotoacústico . 2. OPC. 3. AISI 304.
4. Alumínio. 5. Nitretação a plasma. I. Cruz, Gerson Kniphoff da.
II. T

CDD: 669.96

TERMO DE APROVAÇÃO

LUIS VALÉRIO PRANDEL

**"IMPLEMENTAÇÃO DA TÉCNICA DE FOTOACÚSTICA DE CÉLULA ABERTA PARA
OBTENÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE METAIS".**

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

Orientador:


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


Prof. Dr. Sergio Leonardo Gómez
Departamento de Física, UEPG/PR


Prof. Dr. João Cardoso de Lima
Departamento de Física, UFSC/PR

Ponta Grossa, 13 de julho de 2009.

Agradecimentos

A Deus que é a razão da minha existência;

A meus pais: Silvana e Luis por darem todo incentivo;

A toda minha família que esteve ao meu lado em todos os momentos desta caminhada;

Ao prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz por ter me orientado durante todo este trabalho;

Ao prof. Dr. Silvio Luiz Rutz da Silva por ter fornecido as amostras para a realização das medidas;

Ao prof. Dr. Jair Baltazar Rodrigues por ter auxiliado e solucionado dúvidas no decorrer do trabalho.

Ao Dr. Élder Nogueira da Silva (*in memoriam*) por dar início ao projeto em fotoacústica no DEFIS.

E a todos os meus colegas e amigos que colaboram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho.

Resumo

A técnica fotoacústica tem se tornado um método cada vez mais aplicado para estudos das propriedades físicas e térmicas de diversos materiais sólidos. O fenômeno fototérmico em sólidos resulta da combinação de efeitos como a expansão térmica, difusão térmica e a flexão termoelástica, e pode ser obtida diretamente através da equação $\alpha = k/\rho.c$ em que k é a condutividade térmica, ρ é a densidade, e c é o calor específico à pressão constante. A difusividade térmica é um parâmetro que mede o quanto calor é difundido ao longo da amostra. Sabe-se que modificações na superfície de metais são realizadas para um aumento nas propriedades tribológicas e mecânicas bem como um aumento na resistência das ligas metálicas. Assim neste trabalho é feita a implementação de um sistema de Fotoacústica em Célula Aberta (OPC) para a medida da difusividade térmica de amostras metálicas, em especial, o alumínio e o aço AISI 304 nitretado e não-nitretado. O processo de implantação iônica modifica as propriedades tribológicas e mecânicas da região em torno da superfície de uma amostra, pois diferentes precipitados são formados, alterando assim a difusividade térmica.

A caracterização do sistema foi realizada em amostras de alumínio, que foram cortadas a partir de uma barra comercial e em seguida polidas e preparadas para a medida. O resultado obtido para a difusividade térmica foi de $72,9 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Valores de $84,2 \mu\text{m}^2/\text{s}$ e $90,1 \mu\text{m}^2/\text{s}$ foram obtidos após tratamento térmico das amostras nas temperaturas de 120 e 240°C por 45 minutos, respectivamente. Conclui-se que o sistema é capaz de detectar variações na difusividade térmica de superfícies tencionadas por tratamentos mecânicos tais como o corte e o polimento.

Amostras de aço AISI 304 foram também medidas. A difusividade térmica obtida foi de $4,09 \mu\text{m}^2/\text{s}$, valor que concorda muito bem com o valor calculado a partir da equação acima mencionada que é de $4,05 \mu\text{m}^2/\text{s}$.

No caso de amostras de aço AISI 304 nitretadas, os resultados das difusividades térmicas obtidos foram de $6,58 \mu\text{m}^2/\text{s}$ e de $11,43 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Os resultados confirmam que a técnica de OPC faz a distinção entre superfícies nitretadas e não nitretadas e que: (1) a medida da difusividade térmica independe da superfície que se utiliza para a excitação, nitretada ou não-nitretada, (2) A intensidade da nitretação nas amostras nitretadas utilizadas é maior no centro e diminui na direção das bordas e (3) a OPC é uma técnica que pode ser utilizada para distinguir superfícies que sofreram ou não tratamentos térmicos.

A técnica OPC está em funcionamento no Laboratório de Óptica e Espectroscopia do Departamento de Física da UEPG.

Palavras-chave: Efeito fotoacústico, OPC, AISI 304, alumínio, nitretação a plasma.

Abstract

The photo-acoustic technique has become a standard photo-thermal method for carrying out diverse studies on solids materials. Photo-thermal phenomena in solids results from a combination of thermal expansion, thermal diffusion, and thermo-elastic bending effects and can be obtained by $\alpha = k/\rho.c$ where k is the thermal conductivity, ρ is the density, and c is the specific heat at constant pressure. For that reason thermal diffusivity is a parameter that measures the rate of heat diffusion in a sample. It is a genuine and important bulk property of the material which is directly related with the materials structure and stabilization conditions. In this work, we propose to build a system to measure the thermal diffusivity of a metal sample, in special the aluminum and the AISI 304 steel with nitrating and non-nitrating.

In the AISI 304 steel modifications in surface metals are made to improve its mechanicals and tribological properties as well also the corrosion resistance in metal alloys. These materials surface modifications can be made by using different ion beams processes and the most commonly employed to modify surface properties of steels are ion implantations, glow discharge and plasma immersion ion implantation. In this work we applied the Open-Photo-Acoustic Cell (OPC) to determine the variation in the thermal diffusivity of the glow discharge nitriding in Commercial AISI 304 stainless steel material. Because the ion beams processes modified region, different nitride precipitates are formed and they will improve the mechanical and tribological properties changing the thermal diffusivity.

Aluminum samples were cutted from a rod, polished and prepared to measurement. After this treatment the thermal diffusivity were measured and the value $72.9 \mu\text{m}^2/\text{s}$ was obtained. Then the samples were putted at temperature of 120°C and 240°C for 45 minutes and then the temperature was decreased rapidly back to room temperature. A new set of measured were obtained and a new value of the thermal diffusivity was obtained $84.2 \mu\text{m}^2/\text{s}$ and $90.1 \mu\text{m}^2/\text{s}$, respectively. From the aluminum we were able to show that OPC technique can detect variation in the thermal diffusivity produced by mechanical tensions produced by mechanical treatment, as cut and polish, in the superficies of the metal materials.

For commercial AISI 304 stainless steel three samples was cutted in around $(20 \times 20 \times 3)$ mm dimension. Then they were mechanically polished until $1/4 \mu\text{m}$ diamond paste in order to obtain a clean and mirror finishing. The sample was prepared for measurement and the result for thermal diffusivity for the non-nitrating sample was $4.09 \mu\text{m}^2/\text{s}$. This value agrees well with the literature $4.05 \mu\text{m}^2/\text{s}$.

In the second sample we didn't know the nitrating process and the result for thermal diffusivity was $6.58 \mu\text{m}^2/\text{s}$. From this result we can show that OPC technique can distinguish between a nitrating and a non-nitrating metal surface. And to the third sample, we know the sample nitrating process and the thermal diffusivity obtained was $11.43 \mu\text{m}^2/\text{s}$. This new result confirms our supposition. We are able to distinguish between surfaces of two samples. From this samples results three new conclusion were obtained: (1) the exciting surface, nitrating and the non-nitrating, permit us to obtain the thermal property, (2) the intensity of nitrating process is higher from the centre the border and, (3) the OPC technique can distinguish the thermal diffusivity before and after a surface thermal treatment.

In conclusion we show that OPC technical is a new useful tool for characterization studies of metals surfaces. This technique was in the "Laboratório de Óptica and Espectroscopia".

Keywords: Fotoacoustic Effect, OPC, AISI 304, aluminum, plasma nitrating.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 - Embasamento Teórico	5
2.1 – Introdução	5
2.2 – Geração de ondas térmicas a partir da difusão de calor	5
2.3 – Obtenção do sinal fotoacústico através de ondas térmicas	9
2.4 – Obtenção da difusividade térmica em uma OPC	11
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	15
3.1 – Introdução	15
3.2 – Sistema fotoacústico de Célula Aberta (OPC)	15
3.3 – O circuito de medida	19
3.4 – Procedimento geral de medida fotoacústica	21
3.5 – Caracterização do sistema implementado	23
3.5.1 – Tempo de incremento	23
3.5.2 – Influencia da potência de luz incidente	23
3.5.3 – Escurecimento da superfície de amostras	23
3.6 – Preparação de amostras e medidas fotoacústicas	24
3.6.1 – Amostras de alumínio	24
3.6.2 – Amostras de aço inoxidável AISI 304	24
3.6.3 – Amostras de aço nitretada	26
Capítulo 4 – Resultados e discussões	29
4.1 – Introdução	29
4.2 – Caracterização do sistema implementado	30
4.2.1 – Tempo de incremento	30
4.2.2 – Influência da potência de luz incidente	32

4.4.3 – Escurecimento da superfície de amostras.....	34
4.3 – A difusividade térmica do alumínio	35
4.4 – A difusividade térmica do aço AISI 304 não nitretado	41
4.5 – A difusividade térmica do aço AISI 304 nitretado	43
4.6 – A difusividade térmica do aço AISI 304 nitretado avaliando o lado de incidência.....	47
Capítulo 5 – Conclusões e Trabalhos Futuros	52
Referências Bibliográficas	55

Lista de Variáveis

a	Coeficiente complexo de difusão térmica
b	Coeficiente angular de ajuste linear do sinal e da fase fotoacústico
c	Calor específico
c_P	Calor específico a pressão constante
C_{sinal}	Capacitância do circuito alimentador do microfone de eletreto
c_V	Calor específico a volume constante
d	Distância entre as placas do microfone de eletreto
f	Frequência de modulação da luz incidente
I	Intensidade do feixe de luz incidente
i_{FET}	Corrente elétrica que atravessa o FET
j	Número imaginário ($\sqrt{-1}$)
k	Condutividade térmica
l	Espessura da amostra
P	Pressão na célula fotoacústica
P_0	Pressão ambiente
R	Amplitude do sinal fotoacústico
R_{sinal}	Resistência do circuito alimentador do microfone de eletreto
S	Sinal fotoacústico
t	Tempo
T_0	Temperatura ambiente
V	Volume da célula fotoacústica

V_E	Voltagem de entrada do circuito alimentador do microfone de eletreto
V_L	Amplitude da onda quadrada gerada pelo modulador mecânico
V_{PSD}	Voltagem de corrente contínua amplificada pelo <i>lock-in</i>
V_{sinal}	Amplitude da onda proveniente do microfone de eletreto
x	Posição ao longo do eixo-x
α	Difusividade térmica
Δt_{inc}	Tempo de incremento de frequência
ΔT	Temperatura média da amostra
$\Delta \theta$	Diferença de fase do sinal fotoacústico (ou simplesmente \square)
δx	Deslocamento da coluna de ar dentro da câmara fotoacústica
ϕ	Onda térmica
$\bar{\phi}$	Temperatura média do gás
$\phi(0)$	Temperatura na interface sólido/gás
γ	Razão entre o calor específico a volume e a pressão constante
μ	Comprimento de difusão térmica
μ_β	Comprimento de absorção óptico
θ	Diferença de fase do sinal fotoacústico
θ_{ref}	Fase do sinal de referência do modulador mecânico
θ_{sinal}	Fase do sinal fotoacústico
ρ	Densidade específica
σ	Coefficiente complexo de difusão térmica
ω	Frequência angular de modulação da luz incidente
ω_L	Frequência angular do modulador mecânico
ω_r	Frequência angular do sinal fotoacústico

Lista de Figuras

<i>Figura 1.1</i>	Ilustração de um “fotofone”, dispositivo inventado por Bell. A luz é modulada na região “B” por dois discos e a onda acústica era ouvida na outra extremidade [3]	1
<i>Figura 1.2</i>	O “espectrofone”, a primeira aplicação da espectroscopia fototérmica para análise de absorção [2]	2
<i>Figura 2.1</i>	Célula fotoacústica de incidência dianteira com três interfaces (suporte, amostra e gás) [3] (figura modificada)	8
<i>Figura 2.2</i>	Ondas acústicas produzidas no gás devido ao aquecimento do sólido	9
<i>Figura 2.3</i>	Comportamento térmico de uma amostra em diferentes frequências de modulação da luz	13
<i>Figura 3.1</i>	Montagem do sistema OPC com célula fotoacústica adaptada para amostras sólidas e com incidência da luz direta e traseira	16
<i>Figura 3.2</i>	Fotografia da montagem experimental da OPC, destacando o microfone de eletreto utilizado	16
<i>Figura 3.3</i>	Onda quadrada de referência do modulador, onda senoidal do sinal fotoacústico e onda senoidal gerada pelo <i>lock-in</i> [20] (figura modificada) .	17
<i>Figura 3.4</i>	Interface visual do programa de aquisição de dados de medidas fotoacústicas	18
<i>Figura 3.5</i>	Ilustração do circuito interno do microfone de eletreto	19
<i>Figura 3.6</i>	Ilustração do transistor de efeito de junção de campo (FET)	19
<i>Figura 3.7</i>	(a) Modelos mais comuns de microfones de eletreto, destacando o microfone utilizado na OPC. (b) Visão detalhada do microfone de eletreto utilizado na OPC [22, 24] (figuras modificadas)	20
<i>Figura 3.8</i>	Circuito alimentador do microfone de eletreto	21
<i>Figura 3.9</i>	Ilustração do processo de nitretação a plasma [28]	26
<i>Figura 3.10</i>	(a) Microestrutura da camada modificada mediante MEV no modo retroespalhado. Superposta, indica-se o perfil de dureza da camada [27].	

	(b) Detalhe das camadas oxidada, branca e de difusão por MEV no modo retroespalhado [27] (figuras modificadas)	27
<i>Figura 4.1</i>	Gráficos do sinal (a) e da fase (b) versus raiz da frequência de modulação para o aço nitretado ($l_s = 1000 \mu\text{m}$), com Δt_{inc} de 1 a 17 segundos	31
<i>Figura 4.2</i>	Fase do sinal fotoacústico com feixe de luz de 500, 250, 100 e 50 mW, incidente em uma amostra de Aço de $1000 \mu\text{m}$ de espessura	32
<i>Figura 4.3</i>	Fase do sinal fotoacústico com feixe de luz de 1000, 500, 250, 100 e 50 mW, incidente em uma amostra de Alumínio de $1190 \mu\text{m}$ de espessura	33
<i>Figura 4.4</i>	Fase do sinal fotoacústico com feixe de luz de 1 W e 50 mW, incidente em uma amostra de alumínio de $15 \mu\text{m}$ de espessura	33
<i>Figura 4.5</i>	Em altas potências, surgem em amostras finas outros efeitos de aquecimento da amostra além da difusão de calor ao longo da amostra	34
<i>Figura 4.6</i>	Medida de fotoacústica em uma amostra de alumínio ($l_s = 1190 \mu\text{m}$) com sua superfície escurecida e não escurecida para: (a) sinal e (b) fase	34
<i>Figura 4.7</i>	Medida da fase e do sinal fotoacústico em uma amostra de alumínio $l_s = 1190 \mu\text{m}$	36
<i>Figura 4.8</i>	Sinal fotoacústico em função da frequência em uma amostra de alumínio $l_s = 1190 \mu\text{m}$	36
<i>Figura 4.9</i>	Medida da fase e do sinal fotoacústico em uma amostra de alumínio $l_s = 1190 \mu\text{m}$, após aquecimento a 240°C por um período de 45 minutos	39
<i>Figura 4.10</i>	Gráficos do $\ln(R)$ e de θ em função da raiz da frequência para uma amostra de alumínio de $530 \mu\text{m}$ de espessura: (a) Não aquecida e (b) Com tratamento térmico de 240°C por 45 minutos	40
<i>Figura 4.11</i>	Gráfico do $\ln(R)$ e de θ em função da raiz da frequência para uma amostra de AISI 304 de $470 \mu\text{m}$ de espessura	42
<i>Figura 4.12</i>	Gráfico da amostra II de aço de espessura de $490 \mu\text{m}$: (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico (a 500°C por 24 horas)	44
<i>Figura 4.13</i>	Gráficos da amostra III-1 com incidência de luz na superfície: (a) Não nitretada e (b) nitretada	48
<i>Figura 4.14</i>	Localização dos pontos de medida para o estudo cujos resultados serão apresentados a seguir	50
<i>Figura 4.15</i>	Gráfico da fase em função da raiz da frequência para uma amostra de AISI 304 de $1020 \mu\text{m}$ de espessura, obtido através da incidência de luz em três pontos distintos da superfície da amostra (nomeados como: “a”, “b” e “c”)	50

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1</i>	Propriedades térmicas e físicas de alguns materiais comuns [4] (tabela modificada)	6
<i>Tabela 2.2</i>	Comprimentos de difusão térmica dos materiais da Tabela 2.1 [4] (tabela modificada)	7
<i>Tabela 2.3</i>	Casos especiais do efeito fotoacústico [16] (tabela modificada)	13
<i>Tabela 3.1</i>	Propriedades térmicas e físicas da amostra de Aço AISI 304 [26]	25
<i>Tabela 4.1</i>	Identificação das amostras e condições de conhecimento de processo de produção das amostras de aço AISI 304 estudadas	30
<i>Tabela 4.2</i>	Coeficientes das curvas dos gráficos das Figuras 4.1-a e 4.1-b com os valores calculados de difusividade térmica obtida a partir do valor médio das curvas de ajustes dos coeficientes $b_{(R)}$ e $b_{(\theta)}$	31
<i>Tabela 4.3</i>	Propriedades térmicas e físicas do alumínio [4]	35
<i>Tabela 4.4</i>	Resultados para uma amostra de alumínio ($l_s = 1190 \mu\text{m}$) medido em diferentes pontos da superfície	37
<i>Tabela 4.5</i>	Resultados da difusividade térmica para a amostra de alumínio após aquecimento a 120°C por um período de 45 minutos	38
<i>Tabela 4.6</i>	Resultados da difusividade térmica para a amostra de alumínio após aquecimento a 240°C por 45 min. Esta amostra é a mesma que já havia sofrido aquecimento a 120°C por um período de 45 min. e que geraram os resultados obtidos e apresentados na Tabela 4.3	39
<i>Tabela 4.7</i>	Resumo dos resultados do estudo realizado em amostra de alumínio. Os valores apresentados são os valores médios obtidos a partir dos resultados das Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5	40
<i>Tabela 4.8</i>	Valores de difusividade térmica obtida em diversos pontos de uma amostra de alumínio com $l_s=530 \mu\text{m}$: sem aquecimento, aquecida a 120°C e aquecida a 240°C	41
<i>Tabela 4.9</i>	Resultados da difusividade térmica medidos em diferentes pontos da superfície da amostra de aço AISI 304 não nitretado com $470 \mu\text{m}$ de	

	espessura	42
<i>Tabela 4.10</i>	Propriedades térmicas e físicas da amostra de Aço AISI 304 [25]	43
<i>Tabela 4.11</i>	Resultados da amostra II ($l_s=490 \mu\text{m}$) sem tratamento térmico	45
<i>Tabela 4.12</i>	Resultados da amostra de aço nitretada ($l_s=490 \mu\text{m}$) submetida a um tratamento térmico a 500°C por 24 horas	46
<i>Tabela 4.13</i>	Valores médios da difusividade térmica em diversas espessuras de uma amostra de aço nitretada	46
<i>Tabela 4.14</i>	Resultado das medidas de fotoacústica na amostra de aço III-1, $l_s=1020 \mu\text{m}$, com excitação na superfície não nitretada e nitretada	48
<i>Tabela 4.15</i>	Resultado das medidas de fotoacústica na amostra de aço III-2, $l_s=1020 \mu\text{m}$, com excitação na superfície não nitretada e nitretada e sem tratamento térmico	49
<i>Tabela 4.16</i>	Medida de fotoacústica na região “a” da amostra AISI 304 ($l_s=1020 \mu\text{m}$) ..	51
<i>Tabela 4.17</i>	Medida de fotoacústica na região “b” da amostra AISI 304 ($l_s=1020 \mu\text{m}$) ..	51
<i>Tabela 4.18</i>	Medida de fotoacústica na região “c” da amostra AISI 304 ($l_s=1020 \mu\text{m}$) ..	51

Capítulo 1 – Introdução

Em 1880, Alexander Grham Bell demonstrou que poderia produzir um som audível a partir de energia radiante. Para obter tal efeito, Bell criou o “Fotofone” (Figura 1.1) utilizando a luz do sol como fonte de radiação que era interrompida na frequência de 1 kHz por meio de dois discos auxiliares [1]. A radiação solar modulada incidia sobre um material sensível a variação de calor contido no fotofone que, conectado a um tubo, produzia a onda sonora que poderia ser ouvida na outra extremidade (Figura 1.2).

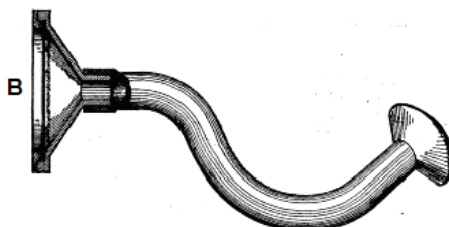


Figura 1.1 - Ilustração de um “fotofone”, dispositivo inventado por Bell. A luz era modulada na região “B” por dois discos e a onda acústica era ouvida na outra extremidade [1] (figura modificada).

O fotofone permitiu mostrar qualitativamente que a amplitude da onda acústica produzida estava relacionada com a intensidade de luz absorvida pelo material. Por mais que Bell tivesse investigado o efeito fotoacústico em materiais sólidos, e posteriormente em líquidos e gases, tal efeito era bem entendido apenas no caso de amostras gasosas, que tinham suas pressões variadas ao receberem o calor dissipado através do material que absorvia a radiação modulada incidente em sua superfície.

Naquela época a dificuldade em se estudar o fenômeno do efeito fotoacústico provinha da ausência de um detector que pudesse quantificá-lo. Assim por muitas décadas experimentos de fotoacústica foram esquecidos voltando à tona apenas com a invenção do microfone e de fontes de luz *LASER* (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* – Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação).

Em 1971, Kruezer evidenciou novamente o efeito fotoacústico quando detectou um sinal gerado por ondas acústicas em gases a partir da excitação de um feixe de luz *LASER* [2]. A partir daí o efeito fotoacústico em gases pôde ser examinado de uma maneira mais minuciosa transformando-se em uma técnica útil e poderosa para o estudo das propriedades térmicas de amostras gasosas. Nesse caso os fótons absorvidos pelo gás são convertidos em energia cinética das moléculas, ocasionando flutuações de pressão dentro da célula [2]. A detecção quantitativa do sinal fotoacústico era então feita por um “Espectrofone” (Figura 1.2).

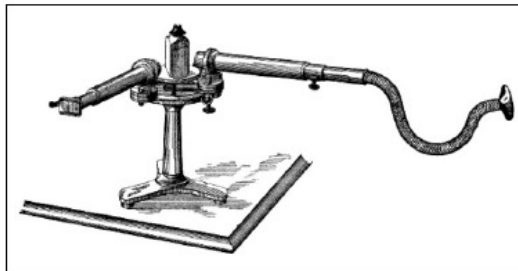


Figura 1.2 - O “espectrofone”, a primeira aplicação da espectroscopia fototérmica para análise de absorção [2].

Embora a técnica tenha sido aprimorada com o tempo, a grande revolução aconteceu com a criação de modelos padrões para células fotoacústicas desenvolvidos por Parker, Rosencwaig e Gersho [3]. Com as células, o fenômeno fotoacústico poderia ser estudado também em amostras sólidas, através do sistema amostra, gás e detector acoplados e que foi chamado célula fotoacústica. Em 1976 Rosencwaig e Gersho apresentaram a teoria do efeito fotoacústico em sólidos [3].

Após isso, diversas técnicas para a caracterização dos mais variados tipos de amostras foram desenvolvidas [2]. Como exemplos citam-se a Espectroscopia Fotoacústica, a Técnica dos Dois Feixes, a Espectroscopia Fotoacústica *in vivo* e a Fotoacústica em Célula Aberta.

As técnicas que possibilitam a identificação de compostos e impurezas contidos numa determinada amostra que utilizam o efeito fotoacústico são mais vantajosas em alguns aspectos comparadas às técnicas que analisam a luminescência ou difração de raios-X. Na técnica fotoacústica, a difusividade térmica é obtida diretamente e é muito mais sensível às variações das propriedades térmicas e ópticas de toda a região da amostra.

No caso da técnica fotoacústica as propriedades térmicas e ópticas obtidas de um material absorvedor de luz são analisadas através de sinal fotoacústico em um gás contido numa cavidade fechada na qual está o detector. Esse sinal é produzido pela transferência de energia térmica e/ou mecânica na interface amostra/gás e o conjunto é chamado de “célula fotoacústica”.

Dependendo da propriedade que se quer detectar, o material poderá ser analisado de duas maneiras diferentes: utilizando-se uma fonte de excitação monocromática modulada e obtendo-se o sinal fotoacústico para cada frequência de modulação ou obtendo-se o sinal fotoacústico em função do comprimento de onda da luz, para uma dada frequência de modulação. Neste caso obtêm-se o espectro de absorção do material em estudo. A primeira forma será explorada neste trabalho.

Algumas vantagens para a técnica fotoacústica podem ser destacadas. As ondas acústicas são geradas apenas pela energia da luz absorvida pelo material e, portanto, os sinais fotoacústicos provenientes de efeitos de reflexão e espalhamento não serão detectados. A técnica requer uma preparação mínima da amostra e pode ser usada em uma grande variedade de materiais (gases, líquidos, sólidos, pós, filmes finos, etc...) [4]. Também, a técnica fotoacústica utiliza-se de método não-destrutivo, direto e não-invasivo para caracterização de

materiais [4], pois o aquecimento da amostra é baixo e não afeta permanentemente as propriedades mecânicas ou térmicas da amostra.

Este trabalho mostra as etapas de montagem e desenvolvimento de um sistema para medida da difusividade térmica de materiais sólidos através da técnica de fotoacústica. Em específico, explora-se a técnica de Fotoacústica em Célula Aberta (OPC – *Open Photoacoustic Cell*) que foi aplicada à obtenção da difusividade térmica do alumínio e de amostras de aço AISI 304 nitretado e não-nitretado [5, 6].

Assim sendo, o capítulo 2 desta dissertação desenvolve um embasamento teórico acerca da teoria fotoacústica por difusão para sólidos [3]. No capítulo 3 é feita a descrição do sistema experimental desenvolvido bem como são apresentados os procedimentos para o preparo das amostras e para a obtenção da difusividade. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados. E por fim, no capítulo 5 são apresentados as principais conclusões e os possíveis trabalhos futuros a serem executados com a técnica estabelecida no laboratório de Óptica e Espectroscopia do DEFIS.

Capítulo 2 - Embasamento Teórico

2.1 – Introdução

A técnica fotoacústica passou a ser mais utilizada a partir do desenvolvimento de uma teoria baseada na observação de ondas acústicas produzidas por uma amostra ao ser aquecida por uma luz modulada. O primeiro modelo teórico aplicado a materiais sólidos foi publicado por Rosencwaig e Gersho e foi uma comprovação de um efeito que há muito tempo já era observado [3]. Desde então, estudos sobre a teoria fotoacústica passaram a ser realizados também para gases e outros materiais.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais processos de efeito fototérmico¹ que podem gerar sinal fotoacústico em amostras sólidas. A difusão de calor [7], a expansão uniforme [8] e a flexão termoelástica [9] na maioria das vezes aparecem simultaneamente, mas o interesse principal deste trabalho é o estudo da fotoacústica para a obtenção da difusividade térmica a partir do qual o processo de difusão de calor é predominante.

2.2 – Geração de ondas térmicas a partir da difusão de calor

O mecanismo pelo qual o sinal fotoacústico é gerado mediante a difusão (ou transmissão) de calor foi primeiramente estudado por Parker no ano de 1973 e aprimorado com a elaboração de um modelo teórico proposto por Rosencwaig e Gersho em 1976 [3]. O modelo mostra que o calor gerado na superfície de um sólido, devido ao efeito fototérmico,

¹ Efeito que surge quando a luz aquece um material.

produzido por um feixe de luz modulado, é propagado em todo o material por meio de condução térmica, resultando no aquecimento das moléculas do gás na superfície oposta.

Esse modelo tem como base as equações de transferência de calor. Não há transferência de calor por convecção por não se tratar de um fluido e nem por irradiação, já que as ondas térmicas são geradas por processos de decaimentos não-radiativos. Então, ondas térmicas são propagadas ao longo do material quando há a geração do efeito fototérmico devido ao aquecimento ocorrido na superfície do mesmo.

A equação geral de difusão de calor em um meio é dada por

$$\frac{\partial^2 \phi(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial t} + f(x,t) = 0 \quad [7]. \quad 2.1$$

A constante $\alpha \equiv k/\rho c$, da Equação 2.1 é a difusividade térmica. A difusividade térmica (medida em unidade de comprimento ao quadrado por segundo) é uma constante local que determina a taxa de difusão de calor ao longo de um material, sendo que o seu inverso é o tempo requerido para estabelecer um equilíbrio térmico em sistemas em que ocorrem mudanças na temperatura devido ao calor transferido [2]. A Tabela 2.1 mostra algumas propriedades térmicas e físicas de diversos materiais.

Tabela 2.1 – Propriedades térmicas e físicas de alguns materiais comuns [4] (tabela modificada).

Material	Densidade (kg/m ³)	Calor específico (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	Condutividade térmica (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Difusividade térmica (×10 ⁻⁶ m ² /s)
Alumínio (puro)	2700	945	238	93,28
Cobre (puro)	8933	385	401	116,60
Ouro	19300	129	317	127,32
Ferro (puro)	7870	447	80,2	22,80
Chumbo	11340	129	35,3	24,13
Prata	10500	235	429	173,86
Aço (AISI 1010)	7832	434	63,9	18,80
Aço (AISI 316)	8238	468	13,4	3,48
Titânio	4500	522	21,9	9,32
Tungstênio	19300	132	174	68,30
Diamante	3500	509	2300	1291,05
Germânio	5360	322	59,9	34,71
Silício	2330	712	148	89,21
Vidro	2210	730	1,4	0,87
Ar	1,16	1007	0,026	22,26

Independente do tempo a equação da difusão de térmica pode ser expressa como

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} - \frac{j\omega\phi(x)}{\alpha} + f(x) = 0. \quad 2.2$$

Com solução dada por

$$\phi(x) = \phi(0) \exp\left[\pm(1+j)\frac{x}{\mu_i}\right], \quad 2.3$$

que é a equação da onda térmica (ou temperatura). O termo μ_i é o comprimento de difusão térmica do meio, denotado pelo subscrito “i” (o qual varia em meios conhecidos), dado em unidades de comprimento e definido como sendo

$$\mu_i \equiv \sqrt{\frac{2\alpha_i}{\omega}}. \quad 2.4$$

O seu inverso é chamado de coeficiente de difusão térmica (denotado por a_i). Quanto maior for a frequência de modulação da luz incidente ($f = \omega / 2\pi$) em um meio, menor é a distância que o calor é difundido ao longo da espessura desse meio. Isto é mostrado na Tabela 2.2 para três diferentes frequências de modulação da luz.

Tabela 2.2 – Comprimentos de difusão térmica dos materiais da Tabela 2.1 [4] (tabela modificada).

Material	Comprimento de difusão térmica		
	mm 1 Hz	mm 25 Hz	mm 100 Hz
Alumínio (puro)	5,4490	1,0898	0,5449
Cobre (puro)	6,0921	1,2184	0,6092
Ouro	6,3662	1,2732	0,6366
Ferro (puro)	2,6938	0,5388	0,2694
Chumbo	2,7715	0,5543	0,2771
Prata	7,4392	1,4878	0,7439
Aço (AISI 1010)	2,4462	0,4892	0,2446
Aço (AISI 316)	1,0518	0,2104	0,1052
Titânio	1,7227	0,3445	0,1723
Tungstênio	4,6627	0,9325	0,4663
Diamante	20,272	4,0544	2,0272
Germânio	3,3237	0,6647	0,3324
Silício	5,3289	1,0658	0,5329
Vidro	0,5256	0,1051	0,0526
Ar	2,6618	0,5324	0,2662

A partir de a_i , pode-se definir o coeficiente complexo de difusão térmica como sendo

$$\sigma_i \equiv (1 + j) a_i, \quad 2.5$$

e, com isso, a onda térmica é

$$\phi(x) = \phi(0) \exp(-\sigma_i x). \quad 2.6$$

A onda térmica se propaga em três meios² em uma célula fotoacústica convencional de incidência dianteira (Figura 2.1): o gás ($x = l_g$), o qual gera uma onda acústica que pode ser detectada; a amostra ($x = -l_s$), material sólido que sofre o efeito fototérmico; e o suporte ($x = -l_b$), que é composto de um material termicamente isolante.

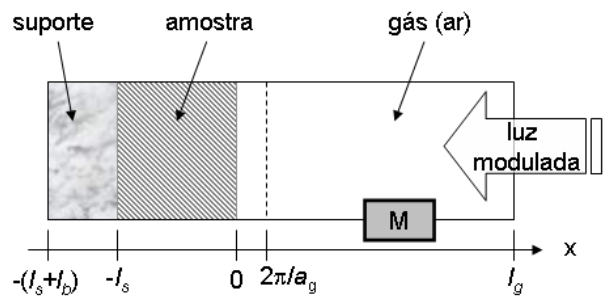


Figura 2.1 - Célula fotoacústica de incidência dianteira com três interfaces (suporte, amostra e gás) [3] (figura modificada).

Para se obter a variação de pressão, dentro da camada do gás, devido a propagação da onda acústica proveniente do aquecimento periódico da amostra, deve-se acima de tudo saber qual a distribuição de temperatura no gás.

Quando a amostra aquece o gás, gera variações de pressão nas moléculas de gás que estão próximas a superfície da amostra. Essa região compreende até a distância $x = 2\pi\mu_g (= 2\pi a_g^{-1})$, chamada de “camada fronteira” (Figura 2.2). Esta camada é obtida teoricamente, e é a distância na qual ocorre a atenuação total da onda térmica na amostra. O

² Os subscritos “g”, “s” e “b” expressam as seguintes propriedades: $i=g$ do meio gasoso da câmara fotoacústica, $i=s$ da amostra sólida e $i=b$ de um suporte o qual está em contato com a amostra.

comportamento do gás da região que vai de $x=0$ (interface sólido/gás) até essa camada é semelhante a um pistão térmico que causará a propagação de uma onda acústica ao longo da distância $x=l_g$, até sua frente de onda atingir o detector “M” (microfone).

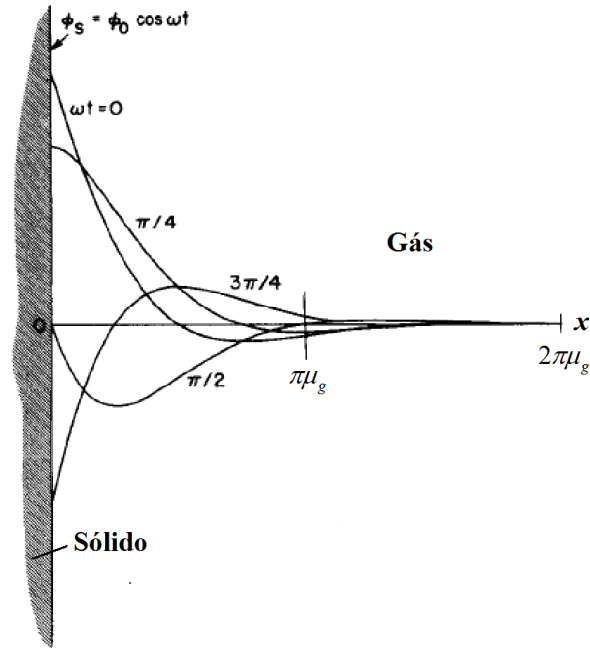


Figura 2.2 – Ondas acústicas produzidas no gás devido ao aquecimento do sólido [3] (figura modificada).

2.3 – Obtenção do sinal fotoacústico através de ondas térmicas

O aquecimento periódico da camada fronteira gera uma expansão e contração periódica do gás que pode atuar como um pistão sobre toda a coluna de gás [3]. O deslocamento da coluna de ar num intervalo de tempo é dado por

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\phi}(t)}{T_0} = \frac{\phi(0)\mu_g}{\sqrt{2}T_0} \exp\left[j\left(\omega t - \frac{1}{4}\pi\right)\right]. \quad 2.7$$

Onde μ_g é o comprimento de difusão térmica ao longo da coluna de gás na câmara fotoacústica, T_0 é a temperatura ambiente, $\bar{\phi}(t)$ é a temperatura média entre a posição $x=0$ a $x=2\pi\mu_g$ e $\phi(0)$ é a temperatura na interface sólido/gás.

Assumindo que a coluna de gás na câmara responde às ações do pistão de forma adiabática, a pressão exercida pela onda acústica dentro da célula, devido ao movimento periódico do pistão, pode ser calculada a partir da lei do gás adiabático [7], a qual é dada pela seguinte equação:

$$PV^\gamma = \text{constante}, \quad 2.8$$

onde P é a pressão, V é o volume de gás contido na célula, e $\gamma (=c_V/c_P)$ é a razão entre os calores específicos a volume, c_V e à pressão, c_P constantes. Assim, a variação de pressão no gás contido na célula fotoacústica é dada por

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0} \delta V = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t) \quad [7,10]. \quad 2.9$$

Onde P_0 e V_0 são a pressão e o volume a temperatura ambiente, respectivamente e δV é um incremento do volume. Substituindo a Equação 2.7 do deslocamento de ar na Equação 2.9, tem-se

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 \phi(0)}{l_g \sigma_g T_0} \exp(j\omega t), \quad 2.10$$

que é um número complexo formado por um módulo e uma fase. As componentes da amplitude e fase do sinal fotoacústico são obtidas desta variação de pressão. Os parâmetros detectados são identificados:

$$R = \frac{\gamma P_0 \phi(0)}{l_g \sigma_g T_0} \quad 2.11$$

e

$$\exp(j\theta) = \exp(j\omega t), \quad 2.12$$

R é a amplitude do sinal fotoacústico (chamada comumente de sinal), medida em volts e θ é a diferença de fase (ou simplesmente fase), medida em radianos.

Assim, o sinal fotoacústico é proveniente de um sinal elétrico gerado por um microfone como resposta às variações de pressão que ocorrem no gás que preenche a célula fotoacústica. Deste modo, este sinal pode ser expresso através da seguinte equação:

$$S_F = |R| \cdot \exp(j \cdot \theta(t)), \quad 2.13$$

isto é, duas componentes, uma temporal e outra atemporal.

Responsável pela diferença de potencial produzida pelo microfone, o valor da amplitude do sinal fotoacústico dependerá da quantidade de radiação que é transformada em calor, pois depende da intensidade, I_0 , da luz incidente (ver Equação 2.11).

Quando um feixe de luz modulada incide sobre um material termicamente absorvedor, este gera uma onda térmica ϕ_s . Estas ondas serão propagadas ao longo do material, produzindo então, uma onda térmica ϕ_g no gás adjacente que irá produzir ondas de pressões, gerando um sinal fotoacústico. As ondas térmicas ϕ_s e ϕ_g estão defasadas por um ângulo θ ($=\theta_g - \theta_s$), que é chamado de diferença de fase do sinal fotoacústico e ocorre devido ao intervalo de tempo transcorrido entre a absorção da luz modulada e a detecção do sinal fotoacústico no microfone.

O comprimento de difusão, μ_s , define até que ponto da amostra o calor é propagado em um primeiro intervalo de tempo. Esse calor então se propaga até a outra extremidade da amostra e aquece o gás. Durante essa propagação, um tempo finito é gasto. Esse tempo é uma função do coeficiente de absorção e propriedades térmicas da amostra [11,12].

2.4 – Obtenção da difusividade térmica em uma OPC

A difusividade térmica está relacionada a condutividade (k), calor específico (c) e densidade específica (ρ) do material. Por isso, a importância da medida da difusividade é do fato desta ser uma propriedade intrínseca do material [13]. Para sua medida pode-se usar a técnica de OPC [14], cujo modelo teórico segue o mesmo descrito por Rosencwaig-Gersho

[3]. A expressão geral para o sinal fotoacústico na configuração de iluminação traseira [15], donde a absorção da luz ocorre na superfície de um material opaco é

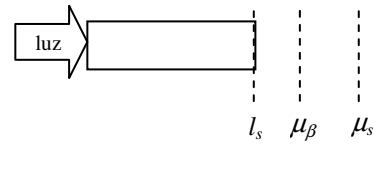
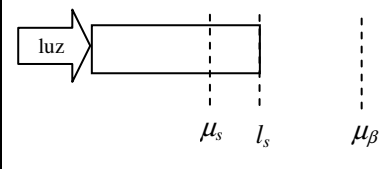
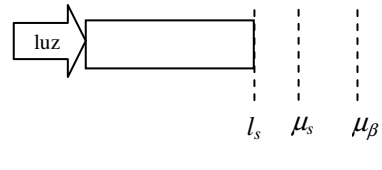
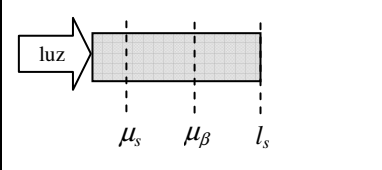
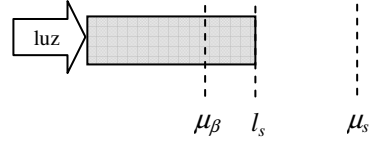
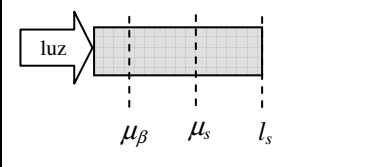
$$S_F = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2} \exp\left[j\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right)\right]}{2\pi l_g T_0 k_s f \sinh(\sigma_s l_s)}, \quad 2.14$$

onde γ é a taxa de calor específico à pressão e a volume constante ($= c_p / c_v$), $P_0(T_0)$ é pressão (temperatura) ambiente; I_0 é a intensidade da luz absorvida; f é a frequência de modulação; l_i, k_i e α_i são a espessura, a condutividade térmica, e a difusividade térmica do material i , respectivamente; e $\sigma_i = (1 + j)a_i$ ($a_i = (\pi f / \alpha_i)^{1/2}$), é o coeficiente complexo de difusão térmica do meio “ i ” [3].

Em função da opacidade térmica e/ou óptica da amostra casos limites podem ser analisados (Tabela 2.3). Estes casos dependerão da relação do comprimento de difusão térmica (μ_s) e do comprimento de absorção óptica (μ_β), em certa frequência de modulação ω da luz incidente sobre uma amostra de espessura l_s .

Os casos limites podem ser analisados de acordo com os casos mostrados na Tabela 2.3. São divididos em dois grupos: materiais termicamente fino e termicamente grosso e dependem da relação entre o coeficiente de difusão do calor e a espessura da amostra. No caso de uma amostra com comportamento termicamente fino, ao incidir um feixe de luz na superfície, o calor se difunde rapidamente ao longo de toda a amostra aquecendo o gás adjacente. Já no caso de uma amostra com comportamento termicamente grosso, quando a luz é absorvida, o calor gerado é difundindo em uma pequena região ao longo da espessura da amostra (Figura 2.3).

Tabela 2.3 – Casos especiais do efeito fotoacústico [16] (tabela modificada).

TERMICAMENTE FINO ($\mu_s \gg l_s$ ou $\mu_s > l_s$)		TERMICAMENTE GROSSO ($\mu_s \ll l_s$ ou $\mu_s < l_s$)	
Material	Comprimentos	Material	Comprimentos
Transparente ($S_f \propto \omega^{-1}$)		Transparente ($S_f \propto \omega^{-3/2}$)	
		Opaco ($S_f \propto \omega^{-3/2}$)	
Opaco ($S_f \propto \omega^{-1}$)		Opaco ($S_f \propto \omega^{-1}$)	

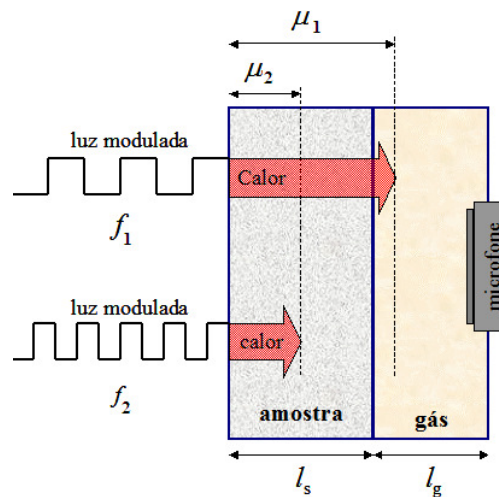


Figura 2.3 – Comportamento térmico de uma amostra em diferentes frequências de modulação da luz.

Supondo que a amostra seja opticamente opaca para a luz incidente e que o fluxo de calor dissipado no gás da célula seja desprezível. Se a amostra estiver no regime termicamente fino ($\mu_s \gg l_s$), a equação do sinal fotoacústico é dada por:

$$S_{TF} \cong \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g)^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} T_0 l_g l_s k_s f^{3/2}} \exp \left[j \left(\omega t - \frac{3\pi}{4} \right) \right] \quad [13]. \quad 2.15$$

Considerando apenas a parte não temporal da Equação 2.15, obtém-se a amplitude do sinal fotoacústico, a qual decai com $f^{-3/2}$ com o aumento da frequência de modulação:

$$R_{TF} \cong \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g)^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} T_0 l_g k_s} f^{-3/2}. \quad 2.16$$

Já no regime termicamente grosso ($\mu_s \ll l_s$), a equação do sinal fotoacústico (S_{TG}) é dada por

$$S_{TG} = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi T_0 l_g k_s f} \exp \left[-l_s \left(\frac{\pi f}{\alpha_s} \right)^{1/2} \right] \exp \left[j \left(\omega t - \frac{\pi}{2} - l_s \alpha_s \right) \right] [17,18,19]. \quad 2.17$$

Analogamente, considerando apenas a parte não temporal da Equação 2.17, obtém-se a amplitude do sinal fotoacústico (R_{TG}), o qual decai como $f^{1/2}$:

$$R_{TG} = \left(\frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi T_0 l_g k_s} \right) \frac{1}{f} \exp \left[- \left(\frac{l_s^2 \pi}{\alpha_s} \right)^{1/2} f^{1/2} \right]. \quad 2.18$$

Definindo

$$R_0 = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_s \alpha_g)^{1/2}}{\pi T_0 l_g k_s} \quad 2.19$$

e

$$b = \left(\frac{l_s^2 \pi}{\alpha_s} \right)^{1/2}, \quad 2.20$$

tem-se que

$$R_{TG} = \frac{R_0}{f} \exp(-b\sqrt{f}) [13,17,18]. \quad 2.21$$

A diferença de fase (θ_{TG}) entre o sinal fotoacústico e o sinal de referência do *chopper* é dada pela equação

$$\theta_{TG} = \theta_0 - b\sqrt{f} [17]. \quad 2.22$$

Nota-se que tanto a amplitude do sinal (Equação 2.21) quanto a diferença de fase (Equação 2.22) decaem com o aumento da frequência de modulação da luz incidente na amostra.

Capítulo 3 – Materiais e métodos

3.1 – Introdução

Embora houvesse uma teoria em torno do efeito fotoacústico a técnica fotoacústica desenvolveu-se principalmente a partir da invenção do microfone de eletreto e do surgimento de dispositivos que pudessem amplificar os sinais provenientes do microfone. É o caso da técnica de célula fotoacústica aberta (OPC) que em sua montagem experimental de medida incide-se um feixe de radiação modulada sobre a superfície da uma amostra absorvedora de luz. A superfície é aquecida gerando uma onda térmica que irá se propagar pela amostra. No lado posterior esta onda térmica irá gerar o sinal fotoacústico que é então detectado por um microfone de eletreto.

Assim sendo, neste capítulo é descrita a montagem experimental desenvolvida no laboratório bem como serão descritas as amostras que foram utilizadas para as primeiras mensurações.

3.2 – Sistema Fotoacústico de Célula Aberta (OPC)

O sistema fotoacústico de célula aberta foi proposto por da Silva e outros [14], sendo aplicado para o estudo de amostras sólidas com incidência traseira. Ou seja, a luz de excitação incide em uma superfície e o sinal fotoacústico é gerado no lado posterior da amostra. O esquema experimental desenvolvido no laboratório é apresentado na Figura 3.1.

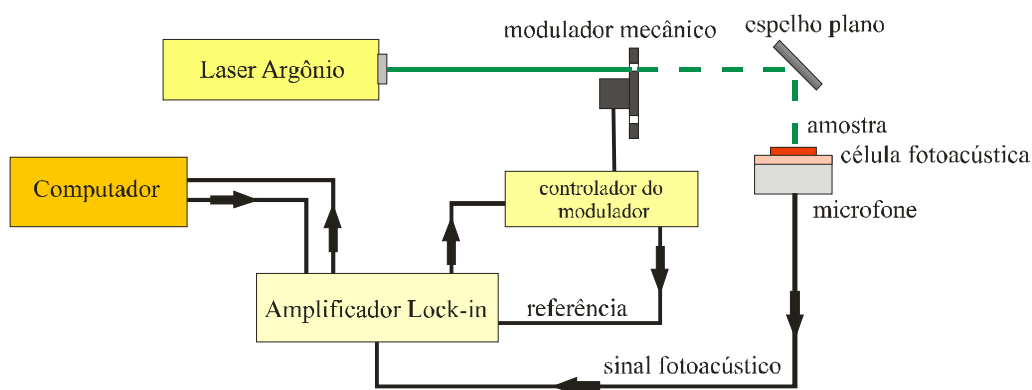


Figura 3.1 – Montagem do sistema OPC com célula fotoacústica adaptada para amostras sólidas e com incidência da luz direta e traseira.

A célula fotoacústica aberta é assim denominada por conter ar atmosférico na câmara fotoacústica. É uma técnica bastante difundida porque utiliza apenas um microfone de eletreto para compor a câmara fotoacústica e realizar a detecção (Figura 3.2) do sinal fotoacústico.

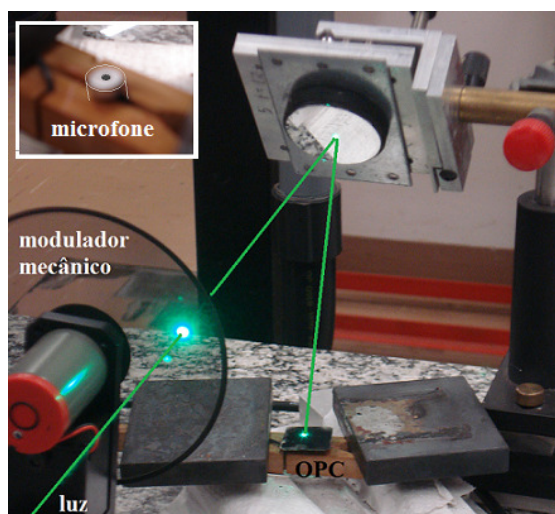


Figura 3.2 – Fotografia da montagem experimental da OPC, destacando o microfone de eletreto utilizado.

A luz incidente absorvida pela amostra é convertida em calor e se difunde através da amostra. Após difundir pela amostra parte do calor é emitido para o interior da célula fotoacústica, dando origem ao sinal fotoacústico. Convertido em sinal elétrico por intermédio do microfone de eletreto, este sinal é medido pelo amplificador *lock-in*. Realizada a medida, o resultado é enviado ao computador onde é armazenado.

Para efetuar a medida o *lock-in* utiliza a Técnica de Detecção de Fase (PSD, *Phase Shift Detection*) [20]. O sistema PSD do *lock-in* combina o sinal proveniente do experimento, dado por $V_{\text{sinal}} \text{sen}(\omega_r t + \theta_{\text{sinal}})$, com o sinal de referência do modulador $V_L \text{sen}(\omega_L t + \theta_{\text{ref}})$ (Figura 3.3) [20] e cuja amplitude $V_L = 1$ V.

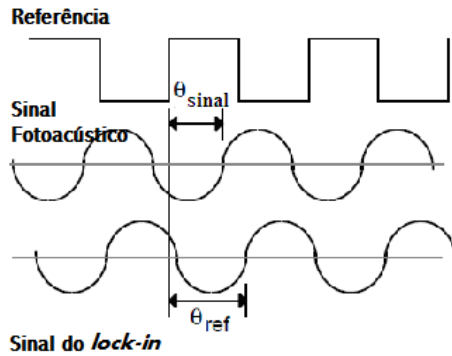


Figura 3.3 – Onda quadrada de referência do modulador, onda senoidal do sinal fotoacústico e onda senoidal gerada pelo lock-in [20] (figura modificada).

O método de detecção de fase multiplica eletronicamente os dois sinais:

$$V_{\text{PSD}} = V_{\text{sinal}} V_L \text{sen}(\omega_r t + \theta_{\text{sinal}}) \text{sen}(\omega_L t + \theta_{\text{ref}}), \quad 3.1$$

sendo o resultado dado por:

$$V_{\text{PSD}} = \frac{1}{2} V_{\text{sinal}} V_L \cos([\omega_r - \omega_L]t + \theta_{\text{sinal}} - \theta_{\text{ref}}) - \frac{1}{2} V_{\text{sinal}} V_L \cos([\omega_r + \omega_L]t + \theta_{\text{sinal}} + \theta_{\text{ref}}). \quad 3.2$$

Como $\omega_L = \omega_r$ o resultado do primeiro termo fica $\cos(\omega_r - \omega_L)t \cdot \cos \Delta\theta$ porque $\text{sen}(\omega_r - \omega_L)t = 0$. Repetindo a análise no fator em co-seno, isto é, fazendo $\omega_L = \omega_r$ teremos $\cos(\omega_r - \omega_L)t = 1$ sendo o resultado final dado apenas pela dependência em $\cos \Delta\theta$.

O segundo termo não interessa ou não influencia nas medidas, pois $\omega_L + \omega_r$ será igual a 2 vezes a frequência de modulação e o resultado será filtrado pelo *lock-in*. Como resultado final daquela multiplicação tem-se

$$V_{\text{PSD}} = \frac{1}{2} V_{\text{sinal}} V_L \cos(\Delta\theta), \quad 3.3$$

que é igual a $V_{\text{PSD}} = \frac{1}{2} V_{\text{sinal}} \cos(\Delta\theta)$, pois $V_L = 1$ V como já mencionado.

Experimentalmente tem-se então o sinal V_{PSD} que é proporcional ao valor da amplitude do sinal fotoacústico e uma defasagem que contém a informação da difusividade térmica.

Para realizar as medidas um aplicativo em plataforma Visual Basic[®] (Figura 3.4) foi desenvolvido. O sistema foi idealizado para gerenciar todo o sistema de aquisição de dados sendo seu algoritmo:

- 1) O computador solicita ao *lock-in*, via comunicação RS232, que faça o controle de estabilização de frequência. O *lock-in*, por sua vez e por intermédio de uma porta auxiliar, solicita ao controlador do modulador mecânico que faça a estabilização na frequência ω .
- 2) O *lock-in* comanda o modulador e aguarda até que a frequência seja atingida e se estabilize. Em seguida, o *lock-in* realiza a medida da frequência, da fase e do sinal fotoacústico;
- 3) O *lock-in* informa ao computador que a medida foi realizada e o computador faz a leitura dos dados medidos;
- 4) Para cada frequência são realizadas 10 leituras que são utilizadas para o cálculo de uma média e cujo resultado é então armazenado;
- 5) O computador solicita ao *lock-in* uma nova frequência e o processo é reiniciado.

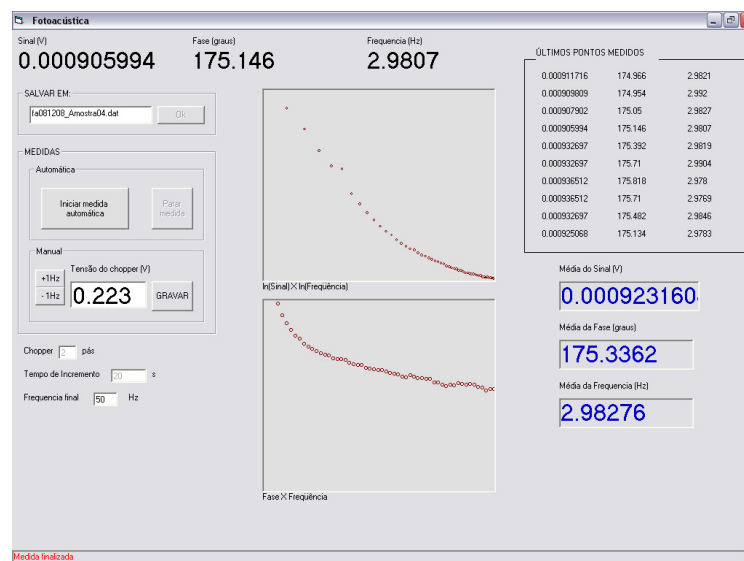


Figura 3.4 – Interface visual do programa de aquisição de dados de medidas fotoacústicas.

3.3 – O circuito de medida

O formato típico de um microfone de eletreto consiste num diafragma de eletreto separado de uma placa metálica por uma distância (contendo ar) de $45\ \mu\text{m}$ [21], formando um capacitor de placas planas e paralelas. O eletreto é polarizado eletricamente e isolado por um dielétrico (Teflon). Isso permite que esses microfones operem com tensões extremamente baixas não sendo necessário alimentá-lo com algumas dezenas de volts [22]. A Figura 3.5 ilustra os componentes básicos de um microfone de eletreto.

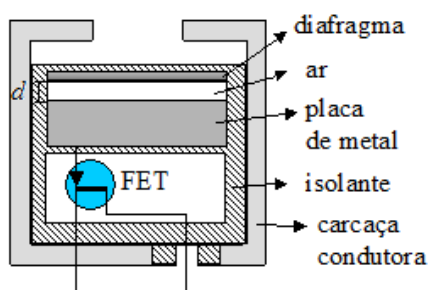


Figura 3.5 - Ilustração do circuito interno do microfone de eletreto.

Ligado a placa metálica está um transistor de efeito de campo (JFET ou FET – *junction field effect transistor*), (Figura 3.6). O objetivo do FET é conduzir cargas elétricas (i_{FET}) da fonte (“F”) até a porta (“G”) cuja corrente dependerá da quantidade de cargas acumuladas em “D”. Uma maior quantidade de cargas acumuladas em “D” acarretará numa maior “resistividade” no FET [23].

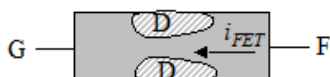


Figura 3.6 – Ilustração do transistor de efeito de junção de campo (FET).

Os microfones mostrados na Figura 3.7 são os modelos mais comuns, e podem ser encontrados desde aparelhos telefônicos até em microfones destinados a gravações de alta qualidade [22]. A Figura 3.7-b indica o microfone no sistema implementado no laboratório. Dentre suas vantagens estão o preço acessível e a sua fácil utilização.



Figura 3.7 – (a) Modelos mais comuns de microfones de eletreto, destacando o microfone utilizado na OPC. (b) Visão detalhada do microfone de eletreto utilizado na OPC [22, 24] (figuras modificadas).

Pode-se observar da fotografia que o microfone possui um orifício através do qual a onda sonora se propaga para ser detectada. Quando a amostra é posicionada sobre o orifício, uma pequena cavidade de aproximadamente 130 mm^3 contendo ar atmosférico é formada. Essa cavidade é a câmara fotoacústica necessária para se obter a sinal fotoacústico.

Dessa maneira e na medida em que o diafragma vibra devido a onda mecânica gerada no interior da cavidade fotoacústica (sinal fotoacústico), a distância d entre as placas varia, variando também a carga induzida na placa metálica e, portanto na região “D” do FET (ver Figura 3.6). Quanto menor for a quantidade de cargas acumuladas na região “D” do FET (d pequeno), maior será a corrente elétrica, e, maior será a amplitude do sinal fotoacústico produzido. Deste modo, o microfone contido na célula fotoacústica converte à oscilação de pressão da câmara fotoacústica (sinal fotoacústico) em uma diferença de potencial elétrica proporcional a amplitude e na frequência da onda térmica incidente na amostra.

A Figura 3.8 mostra um esquema do circuito eletrônico no sistema fotoacústico usado. A onda fotoacústica faz variar a distância entre as placas do capacitor do microfone. A variação gera uma variação na densidade de cargas no canal do FET que alimenta o circuito externo. A corrente gerada passa pelo resistor R_{sinal} e gera uma ddp proporcional ao sinal fotoacústico. Com o *lock-in* mede-se a diferença de potencial sobre o resistor. O capacitor C_{sinal} , tem a função de filtrar a entrada de qualquer corrente contínua indesejável no *lock-in*.

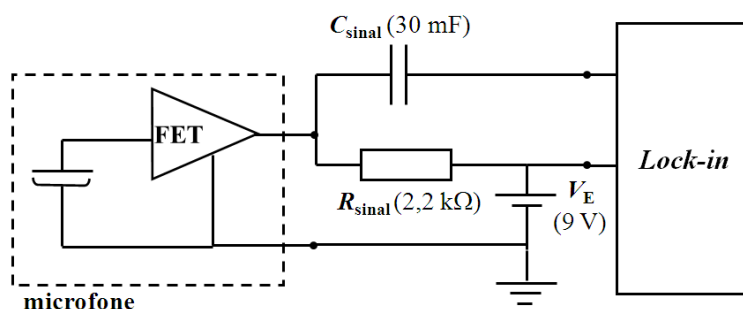


Figura 3.8 – Circuito alimentador do microfone de eletreto.

3.4 – Procedimento geral de medida fotoacústica

A amostra é posicionada diretamente sobre o microfone. Para garantir o acoplamento microfone-amostra, passa-se uma fina camada de graxa de vácuo na superfície do microfone, que além do acoplamento tem a função de isolar o ar da câmara fotoacústica daquele do meio externo.

Antes de se iniciarem os experimentos, alguns procedimentos padrões nos equipamentos de medida devem ser feitos:

1) Primeiramente, a luz do *laser* deve incidir sobre a superfície da amostra e na direção do orifício do microfone.

2) É necessário que a superfície da amostra possua baixa refletância, já que este processo de medida ocorre por absorção de luz e geração de calor, resultando assim que quanto maior for a absorção, maior será a amplitude do sinal fotoacústico. Caso a superfície do material apresente um alto grau de refletividade (muito comum em metais), é necessário que haja a deposição de uma fina camada de um material escuro (tinta ou esmalte preto, fuligem etc); ou, usar uma pasta térmica para acoplar uma segunda amostra termicamente fina e pouco refletora, cuja função é a de absorver a luz incidente e transferir o calor gerado através da pasta térmica para a amostra. O procedimento mais viável que se adotou para a realização das mensurações foi o qual todas as amostras tiveram suas superfícies, do lado da excitação, recoberta por uma fina camada de fuligem negra. O processo de deposição da

camada foi obtido colocando-se a superfície da amostra em contato com a chama de uma vela comercial de parafina.

3) Fixa-se uma frequência de modulação inicial a partir da qual se irá realizar a medida.

4) Aguardar-se a estabilização da amplitude e da fase do sinal fotoacústico.

5) A fase do sinal fotoacústico é então ajustada no *lock-in* para 180°. Isto é feito para que não haja inversão de fase (de -180° para 180°) no decorrer das medidas e para que uma padronização nas medidas possa ser feita.

6) Finalmente, medidas são realizadas com o programa de aquisição desenvolvido.

Após a detecção e armazenamento das componentes R e θ do sinal fotoacústico em suas respectivas frequências, estas informações são analisadas.

Inicialmente é traçado o gráfico do logaritmo de R em função do logaritmo de f . Este nos permite indicar a região de frequência em que há predomínio do comportamento termicamente grosso de difusão ($R \propto f^{-1}$) (ver Equação 2.18). Em frequências inferiores a f_c , tem-se o comportamento termicamente fino de difusão ($R \propto f^{-3/2}$) (ver Equação 2.16).

Agora, aplicando a função logarítmica em ambos os membros da Equação 2.21 e através da Equação 2.22, são obtidas as seguintes equações lineares de ajustes para a amplitude e fase do sinal fotoacústico:

$$\ln(R_{TG} \cdot f) = \ln(R_0) - b_{(R)}\sqrt{f} , \quad 3.4$$

$$\theta_{TG} = \theta_0 - b_{(\theta)}\sqrt{f} . \quad 3.5$$

De forma que num gráfico de $\ln(R)$ versus $f^{1/2}$ ou θ versus $f^{1/2}$ os coeficientes b experimentais podem ser obtidos. Utilizando-se a média aritmética dos coeficientes $b_{(R)}$ e $b_{(\theta)}$ e conhecendo-se a espessura da amostra (l_s), a difusividade térmica da amostra α_s pode ser obtida através da Equação 2.20.

3.5 – Caracterização do sistema implementado

3.5.1 – Tempo de incremento

Durante a medida do sinal fotoacústico varia-se a frequência de modulação da luz incidente na amostra e este processo dura um intervalo de tempo. Entretanto, finalizada a estabilização da frequência é necessário esperar mais um tempo, que foi denominado um intervalo de tempo de incremento de frequência (Δt_{inc}), para que ocorra a estabilização do sinal fotoacústico e da fase para aquela nova frequência. Para testar o sistema fotoacústico, foram realizadas medidas em uma amostra padrão em diversos tempos de incremento ($\Delta t_{inc} = 1 - 17$ s). Assim foi estabelecido um tempo de espera ideal para a estabilização térmica da amostra.

3.5.2 – Influência da potência de luz incidente

Quando a luz aquece uma amostra, outros comportamentos térmicos podem aparecer consideravelmente junto ao regime de difusão de calor. O que se busca investigar é a relação da espessura da amostra com a potência da luz para que estes efeitos não surjam. Para isso foram utilizadas amostras de alumínio (com l_s de 15 e 1190 μm) e de aço ($l_s = 1000$ μm) com incidências de luz a potências que variavam de 50 a 1000 mW.

3.5.3 – Escurecimento da superfície de amostras

Este estudo foi realizado com o objetivo de verificar se uma fina camada de fuligem negra recobrindo a superfície da amostra, do lado da excitação, pudesse ou não alterar as declividades dos sinais fotoacústicos e a fase. Foram realizadas medidas de fotoacústica em diversos pontos da superfície de uma amostra alumínio ($l_s = 1190$ μm) escurecido e não-escurecido com uma superfície de fuligem negra obtida a partir da chama de uma vela comercial de parafina.

3.6 – Preparação de amostras e medidas fotoacústicas

3.6.1 – Amostras de alumínio

Duas amostras de alumínio foram produzidas a partir do corte de uma barra cilíndrica de alumínio comercial com diâmetro de $(22,13 \pm 0,01)$ mm. As espessuras das amostras foram devidamente reduzidas aos valores de 530 μm e 1190 μm . Para que houvesse melhor absorção da luz incidente, a superfície de incidência das amostras foram escurecidas por uma fina camada de fuligem negra obtida a partir do cruzamento da superfície da amostra sobre a chama de uma vela comercial.

As medidas fotoacústicas foram efetuadas em diversos pontos da superfície das amostras e no intervalo de frequência de 7 a 300 Hz. Foi dado um incremento de 5 Hz na frequência para cada medida ou procedimento de aquisição de dados e um tempo de incremento de 15 segundos. O feixe de excitação foi mantido com potência de 300 mW e comprimento de onda usado foi de 514 nm, de um *laser* de argônio.

Após as primeiras medidas as amostras foram aquecidas até a temperatura de 120°C em um forno e mantidas nessa temperatura por 45 minutos. Após resfriadas espontaneamente até a temperatura ambiente um novo conjunto de medidas foi feito. Novamente as mesmas amostras foram levadas ao forno e aquecidas a temperatura de 240 °C. Resfriadas espontaneamente um novo conjunto de medidas foi realizado.

3.6.2 – Amostras de aço inoxidável AISI 304

O aço inoxidável é uma liga de ferro e cromo podendo conter também níquel, molibdênio e outros elementos. Ele apresenta propriedades físico-químicas superiores ao aço comum sendo a alta resistência à oxidação atmosférica a sua principal característica. As principais famílias dos aços inoxidáveis, classificados segundo a sua microestrutura, são: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex [5,6].

O caráter inoxidável do aço ocorre quando a concentração de cromo excede aproximadamente 12%. Acima dessa concentração, o cromo, dissolvido adequadamente no ferro é o suficiente para produzir um filme protetor de óxido de cromo na superfície do material [25].

As amostras utilizadas para medida fotoacústica são de aço inoxidável austenítico do tipo “AISI 304¹”. Este tipo de amostra contém carbono (até 0,080%), Cromo (18,000 a 20,000%), Ferro (66,350 a 74,000%), Manganês (até 2,000%), Níquel (8,000 a 10,500%), Fósforo (até 0,045%), Silício (até 1,000%) e Enxofre (até 0,030%) [25]. As propriedades térmicas e físicas desta amostra são mostradas na Tabela 3.1 [26].

Tabela 3.1 – Propriedades térmicas e físicas da amostra de Aço AISI 304 [26].

Densidade (kg·m ⁻³)	Calor específico (J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	Condutividade Térmica (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Difusividade térmica (m ² ·s ⁻¹)
8000	500	16,2	4,05×10 ⁻⁶

Uma amostra de AISI 304² foi cortada nas dimensões de (20 × 20 × 3) mm e em seguida, polida com pasta de diamante de 0,25 μm (em uma de suas superfícies) até a obtenção de uma superfície limpa e de acabamento espelhado. Em seguida sua espessura foi reduzida, pelo lado não polido, até a espessura de 490 μm. Sua superfície foi escurecida e em seguida a amostra foi fixada com graxa de vácuo sobre o microfone. Um feixe de luz modulada de potência de 30 mW e comprimento de onda de 514 nm foi incidido sobre a amostra. A frequência de modulação do feixe variou desde 7 até 100 Hz com incremento de 1 Hz. O tempo de incremento adotado foi de 15 s. Diversos pontos da superfície da amostra foram usados para a caracterização.

¹ Material aprovado pela ISO 3506.

² Preparada(s) e cedida(s) pelo professor Sílvio Luiz Rutz da Silva (Grupo de Materiais do DEFIS).

3.6.3 – Amostras de aço nitretada

A nitretação por plasma é uma técnica usada na modificação de superfícies metálicas para aumentar a dureza, a resistência ao desgaste e à fadiga de materiais metálicos ferrosos e não ferrosos [27]. Um esquema simplificado do processo de nitretação por plasma sobre a superfície de um material sólido metálico é mostrado na Figura 3.9.

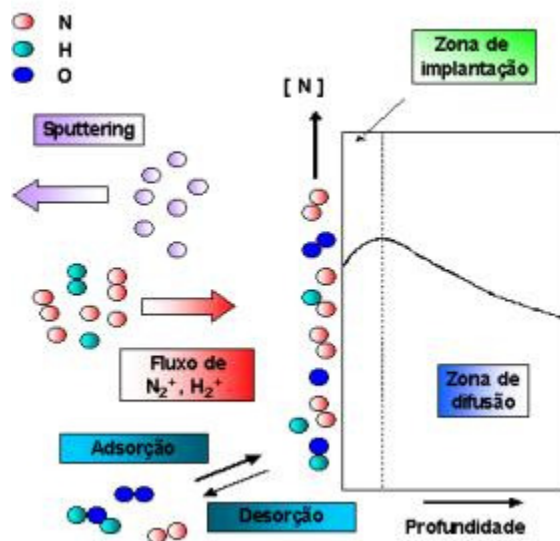


Figura 3.9 – Ilustração do processo de nitretação a plasma [28].

O plasma é um gás de moléculas ionizadas, as que são aceleradas na direção do material através da aplicação de um campo elétrico (“*sputtering*”). Ao incidirem na superfície metálica os íons se neutralizam e penetram a superfície por difusão térmica ao longo do material [28].

A Figura 3.10 mostra através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a microestrutura de uma de uma camada de uma amostra nitretada, estimando seu perfil de dureza e indicando suas respectivas camadas [28].

Duas amostras de AISI 304² foram cortadas nas dimensões (20 × 20 × 3) mm e em seguida, polidas com pasta de diamante de 0,25 μm até a obtenção de uma superfície limpa e de acabamento espelhado. Após serem polidas, as amostras foram mantidas em atmosfera de H₂ em temperatura de 100 °C por 1 h. Em seguida, passaram a ser nitretadas: uma delas, nomeada como “Amostra III”, em atmosfera de N₂:H₂ (20:80) numa pressão de cerca de 200

Pa, por 4 h a 300°C, e a outra, nomeada como “Amostra II”, no mesmo tipo de atmosfera mas sem o conhecimento das proporções e da pressão da câmara de nitretação. Feita a nitretação, as amostras foram preparadas para as medidas fotoacústicas.

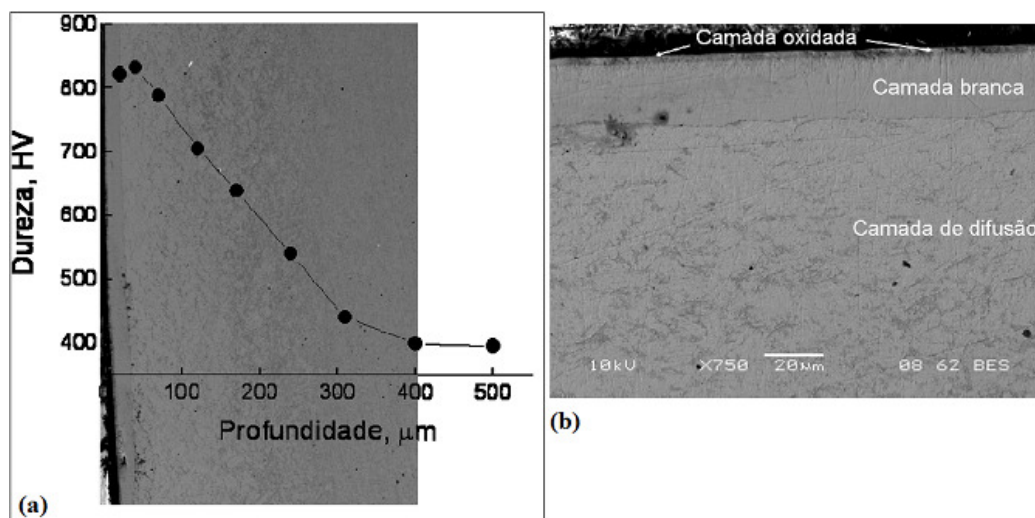


Figura 3.10 – (a) Microestrutura da camada modificada mediante MEV no modo retroespalhado. Superposta, indica-se o perfil de dureza da camada [27]. (b) Detalhe das camadas oxidada, branca e de difusão por MEV no modo retroespalhado [27] (figuras modificadas).

Para que o sinal fotoacústico pudesse ser detectado, as espessuras destas amostras foram reduzidas a uma espessura de 1130 µm (amostra II) e 1020 µm (amostra III). Medidas de fotoacústica foram realizadas sobre estas amostras que foram fixadas sobre a célula aberta. Um feixe de luz modulada de potências de 200 a 300 mW e comprimento de onda de 514 nm foi usado como fonte de calor. A frequência de modulação do *chopper* foi variada de 7 a 50 Hz, com incremento de 1 Hz e com tempo de incremento de 15 s. Este intervalo de frequência inferior, comparado ao alumínio (7 a 300 Hz), é devido ao fato da amostra apresentar uma difusividade térmica menor e por consequência uma frequência característica baixa.

Finalizadas as medidas nas condições anteriores a espessura da primeira amostra de Aço nitretado (amostra II) foi reduzida, do lado não nitretado, para 990, 770, 620 e 490 µm, sucessivamente. As medidas de fotoacústica foram feitas em diversos pontos da superfície da amostra e para cada espessura citada acima. Em 490 µm a amostra II foi aquecida a 500°C por 24 horas, e novas medidas foram realizadas.

A amostra III foi dividida em duas partes. Uma parte sendo identificada como amostra III-1 e a outra como amostra III-2. Ambas foram aquecidas a uma temperatura de 500°C por 24 horas e retiradas do forno para resfriamento espontâneo até a temperatura ambiente. Medidas de fotoacústica foram então realizadas.

Capítulo 4 – Resultados e discussões

4.1 - Introdução

Hoje é crescente a exigência na qualidade dos produtos industrializados principalmente por dois motivos: a preservação ambiental e a utilização de matéria prima reciclada. Entretanto, para que esta qualidade seja atingida é cada vez maior a necessidade de investimentos em novas técnicas, ou em técnicas mais sofisticadas de caracterização das propriedades gerais dos materiais. Sabe-se, por exemplo, que a porosidade, o tamanho, a forma e a distribuição granulométrica afetam as propriedades físicas e mecânicas dos materiais na sua fabricação [6,7].

Propriedades físicas como a densidade e a porosidade, propriedades mecânicas como a dureza, a elasticidade e o módulo de elasticidade, propriedades elétricas como a resistividade elétrica e a permeabilidade magnética e propriedades térmicas como a capacidade calorífica, ponto de fusão e condutividade térmica são obtidas por métodos e relações bem definidos [6]. Em especial, o interesse desta dissertação é a obtenção da propriedade térmica da difusividade (o inverso da condutividade térmica) via fotoacústica.

Conforme visto anteriormente no Capítulo 2, a difusividade térmica de um material pode ser calculada a partir da relação $(k/\rho c)$ na qual k é a condutividade térmica, ρ é a densidade e c é o calor específico do material e cujos parâmetros podem ser obtidos em tabelas comerciais. Alternativamente, a técnica de fotoacústica de célula aberta permite a obtenção indireta da propriedade térmica da difusividade. Embora sendo uma medida indireta

tem-se, por outro lado, a obtenção rápida do parâmetro e a possibilidade de repetição das medidas, uma vez que as amostras não são destruídas no processo de mensuração.

Este capítulo apresenta e discute os resultados do sistema fotoacústico de célula aberta desenvolvido no laboratório de Óptica e Espectroscopia do DEFIS, de modo que se possa avaliar o funcionamento do mesmo. Após a caracterização inicial do sistema, foram feitas medidas em amostras de alumínio que é utilizada como amostra de referência por gerar um bom sinal fotoacústico, e em amostras de aço AISI 304 nitretado e não nitretado. Três amostras foram trabalhadas: uma amostra pura sem nitretação, uma amostra nitretada cujo processo de nitretação não é conhecido e uma amostra nitretada com processo conhecido de nitretação, como é mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Identificação das amostras e condições de processo de produção das amostras de aço AISI 304 estudadas.

Amostra	Condição	Observação
I	Não nitretada	Pura
II	Nitretada	Sem conhecimento do processo de nitretação
III	Nitretada	Com conhecimento do processo de nitretação

Vale ressaltar que todas as mensurações são obtidas em frequências de modulação para as quais o regime de transporte é apenas o de difusividade térmica no regime termicamente grosso. Portanto, a análise dos resultados, para as componentes do sinal e da fase tem como base a Equação 2.21 e 2.22.

4.2 – Caracterização do sistema implementado

4.2.1 – Tempo de incremento

Para estudar a influência do tempo de incremento nos experimentos, medidas fotoacústicas foram realizadas em uma amostra de aço nitretada ($l_s = 1000 \mu\text{m}$). Os gráficos da amplitude do sinal fotoacústico e da fase *versus* raiz quadrada da frequência de modulação

são mostrados nas Figuras 4.1-a e 4.1-b. Delas vemos a variação na declividade das curvas acarretando em diferentes valores de difusividade térmica para a mesma amostra, o que seria incorreto como mostram os resultados da Tabela 4.2.

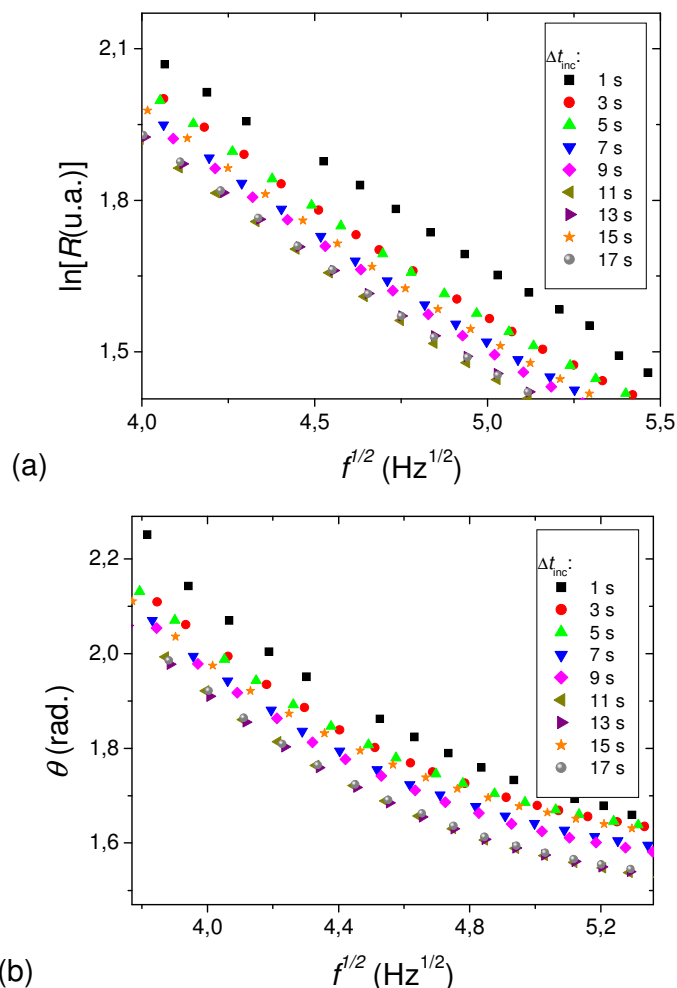


Figura 4.1 - Gráficos do sinal (a) e da fase (b) versus raiz da frequência de modulação para o aço nitretado ($l_s=1000\mu\text{m}$), com Δt_{inc} de 1 a 17 segundos.

Tabela 4.2 – Coeficientes das curvas dos gráficos das Figuras 4.1-a e 4.1-b com os valores calculados de difusividade térmica obtida a partir do valor médio das curvas de ajustes dos coeficientes $b_{(R)}$ (da amplitude do sinal) e $b_{(\theta)}$ (da fase do sinal).

Δt_{inc} (s)	$b_{(R)}$	$b_{(\theta)}$	$\alpha (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1	$-0,424 \pm 0,008$	$-0,439 \pm 0,019$	16,88
3	$-0,479 \pm 0,003$	$-0,429 \pm 0,017$	15,26
5	$-0,477 \pm 0,002$	$-0,449 \pm 0,018$	14,68
7	$-0,488 \pm 0,003$	$-0,486 \pm 0,021$	13,27
9	$-0,490 \pm 0,003$	$-0,482 \pm 0,021$	13,31
13	$-0,485 \pm 0,002$	$-0,495 \pm 0,022$	13,06
15	$-0,492 \pm 0,002$	$-0,481 \pm 0,022$	13,27
17	$-0,488 \pm 0,001$	$-0,492 \pm 0,020$	13,07

Os resultados demonstram que em tempos de incremento acima de 7 segundos, a declividade das curvas adquirem valores muito próximos. Logo, é preciso haver um Δt_{inc} mínimo para que haja uma estabilização térmica no sistema para então se obter o sinal fotoacústico e a fase correto. Caso contrário, a declividade da curva será diferente fornecendo, portanto, uma medida incorreta para a propriedade térmica da amostra.

4.2.2 – Influencia da potência de luz incidente

O gráfico da Figura 4.2 mostra resultados da diferença de fase para medidas feitas para potências de 50, 100, 250 e 500 mW. Como pode ser observado, os resultados demonstram que a potência não influencia nos resultados da difusividade térmica da amostra de aço de 1000 μm . Pode-se notar apenas que em altas frequências de modulação, a fase do sinal fotoacústico torna-se instável para menores potências. Isso se deve à menor transferência de calor na amostra resultando na rápida atenuação das ondas acústicas que se propagam no interior da cavidade fotoacústica e, portanto, na não geração do sinal fotoacústico. Resultado semelhante aparece no gráfico da Figura 4.3 para uma amostra de alumínio de 1190 μm de espessura.

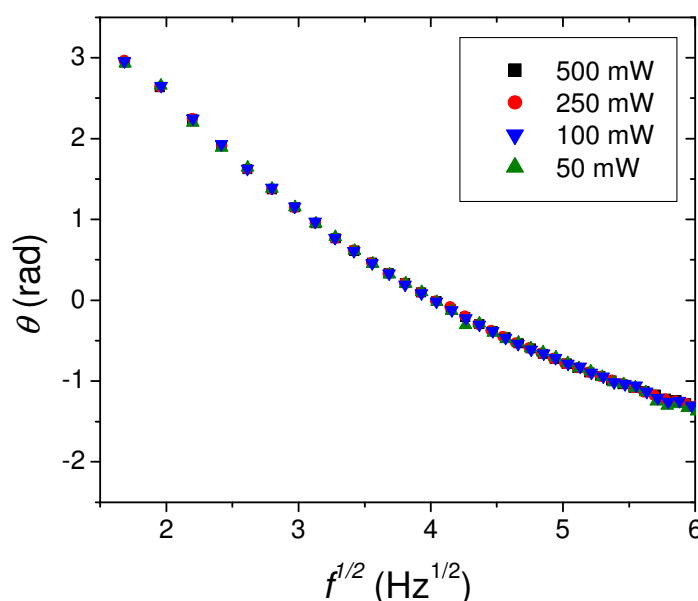


Figura 4.2 – Fase do sinal fotoacústico com feixe de luz de 500, 250, 100 e 50 mW, incidente em uma amostra de Aço de 1000 μm de espessura.

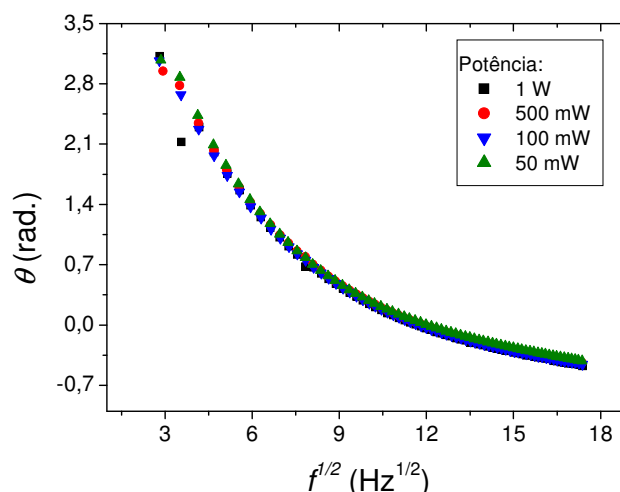


Figura 4.3 – Fase do sinal fotoacústico com feixe de luz de 1000, 500, 250, 100 e 50 mW, incidente em uma amostra de Alumínio de 1190 μm de espessura.

Por outro lado em medidas envolvendo uma amostra fina de alumínio de 15 μm (Figura 4.4), a potência influencia diretamente a medida fotoacústica, principalmente quando a frequência de modulação aumenta.

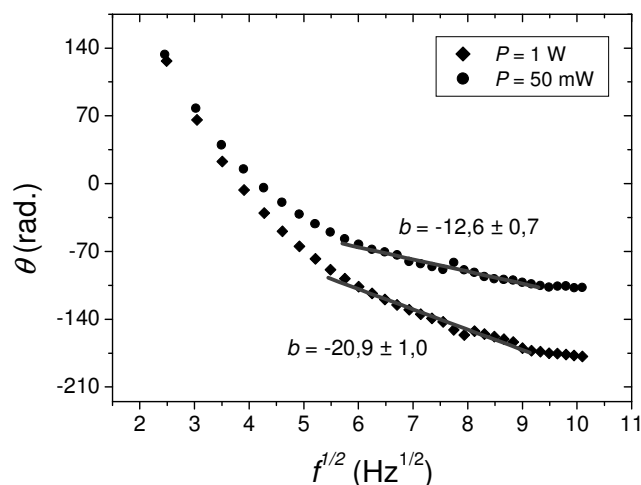


Figura 4.4 – Fase do sinal fotoacústico com feixe de luz de 1 W e 50 mW, incidente em uma amostra de alumínio de 15 μm de espessura.

Este resultado comprova que além do processo da difusão térmica podem existir outros efeitos envolvidos na geração do sinal fotoacústico (predominantes em amostras com baixa espessura). Neste caso surge de fato na amostra a flexão termoelástica que aparece devido a grande quantidade de calor absorvida pela sua superfície, ocasionando, uma

expansão da superfície da amostra do lado incidente e uma contração no lado posterior. A Figura 4.5 ilustra melhor este efeito, que se acentua na medida em que aumenta a frequência de modulação, pois o comprimento de difusão térmica diminui, causando um aumento no gradiente de temperatura ($\Delta T = T_1 - T_2$). No caso das amostras de aço de 1000 μm e de alumínio de 1190 μm foi constatado que a potência 1 W não é suficiente para acentuar a flexão termoelástica na região de difusão de calor.

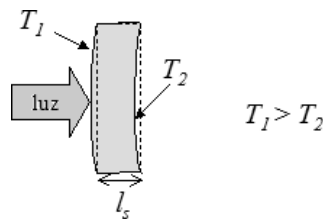


Figura 4.5 – Em altas potências, surgem em amostras finas outros efeitos de aquecimento da amostra além da difusão de calor ao longo da amostra.

4.2.3 – Escurecimento da superfície de amostras

Os gráficos da Figura 4.6 comparam os resultados obtidos para a amplitude do sinal (Figura 4.6-a) e para a diferença de fase (Figura 4.6-b) para uma amostra de alumínio de 1190 μm , escurecida e não escurecida com fuligem da chama de uma vela comercial de parafina.

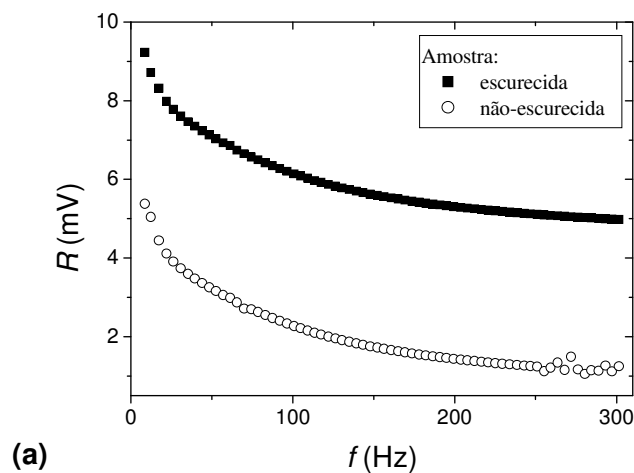


Figura 4.6 – Medida de fotoacústica em uma amostra de alumínio ($l_s = 1190 \mu\text{m}$) com sua superfície escurecida e não escurecida para: (a) sinal e (b) fase.

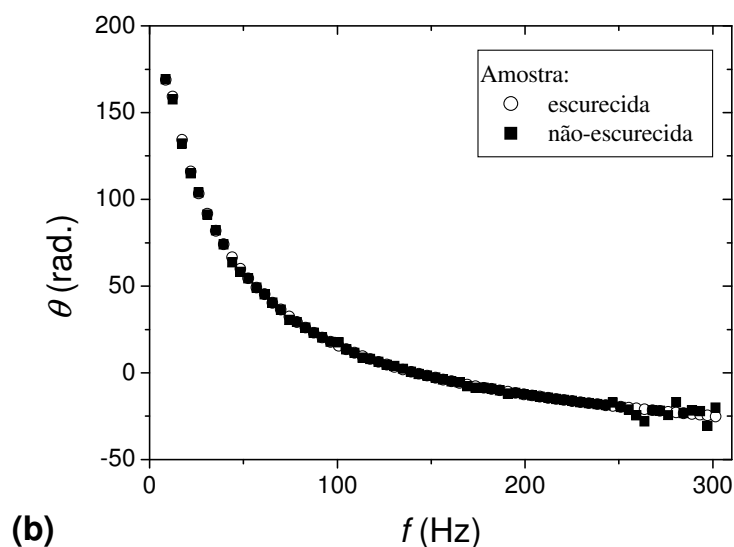


Figura 4.6 – Medida de fotoacústica em uma amostra de alumínio ($l_s = 1190 \mu\text{m}$) com sua superfície escurecida e não escurecida para: (a) sinal e (b) fase.

Os resultados mostram que o escurecimento da superfície, do lado da excitação da amostra, não modifica a declividade das curvas (a difusividade térmica não varia) e que a luz é melhor absorvida, gerando um sinal fotoacústico mais eficiente.

4.3 – A difusividade térmica do alumínio

O alumínio por possuir condutividade térmica alta e calor específico alto (Tabela 4.3) responde significativamente aos efeitos fototérmicos de difusão de calor. É, portanto, um dos melhores metais para se analisar termicamente pela técnica de fotoacústica, pois permite a geração de sinais fotoacústicos altos. Outra vantagem é o fácil manuseio para a obtenção das amostras.

Tabela 4.3 – Propriedades térmicas e físicas do alumínio [4]

Densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Calor específico ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Condutividade Térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Difusividade térmica ($\times 10^{-6} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
2700	945	238	93,28

A Figura 4.7 mostra o resultado experimental do sinal fotoacústico para uma amostra de alumínio comercial com espessura de $1190 \mu\text{m}$ e submetida a uma iluminação de um feixe

de laser com 350 mW de potência. São apresentados o sinal fotoacústico (à esquerda) e a defasagem (à direita) em função da raiz quadrada da frequência de modulação. Também estão presentes os respectivos ajustes lineares dos coeficientes angulares na região de difusão térmica.

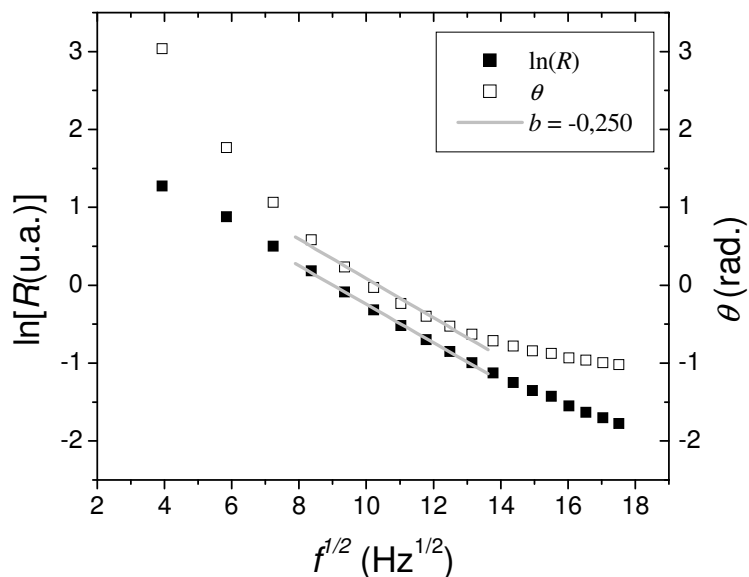


Figura 4.7 – Medida da fase e do sinal fotoacústico em uma amostra de alumínio $l_s=1190 \mu\text{m}$.

A Figura 4.8 mostra o resultado experimental do logaritmo da amplitude do sinal fotoacústico em função do logaritmo da frequência no regime termicamente grosso ($R \propto f^{-1} \Rightarrow \log(R) \propto -\log(f)$). É nesse intervalo de frequência que as retas do gráfico da Figura 4.7 são ajustadas.

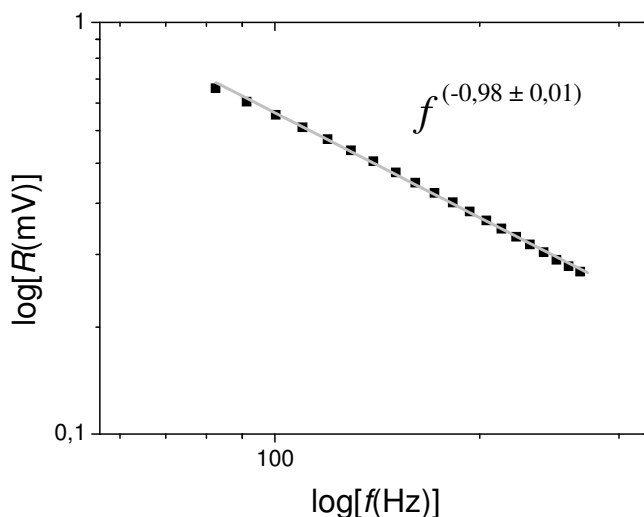


Figura 4.8 – Sinal fotoacústico em função da frequência em uma amostra de alumínio $l_s=1190 \mu\text{m}$.

Para se entender a discrepância entre os resultados, realizaram-se medidas em diferentes pontos da superfície da amostra, cujos valores são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Resultados para uma amostra de alumínio ($l_s = 1190 \mu\text{m}$) analisada em diferentes pontos da superfície.

	Alumínio puro	
	b	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1	-0,247	72,79
2	-0,247	72,84
3	-0,257	67,41
4	-0,226	86,85
5	-0,237	79,43
6	-0,243	75,17
7	-0,251	70,52
8	-0,227	86,23
9	-0,261	65,46
10	-0,275	58,63
11	-0,259	66,44
Média		72,9 ± 8,7

O valor para $b_{(R)}$ foi obtido a partir da declividade do sinal fotoacústico e para $b_{(\theta)}$ a partir da declividade da fase. Utilizando a expressão 2.60 obteve-se o valor médio de 72,89 $\mu\text{m}^2/\text{s}^2$ para a difusividade térmica do alumínio. Este valor é bastante diferente daquele encontrado na literatura que é de 93,28 $\mu\text{m}^2/\text{s}$. Entretanto, o baixo valor da difusividade térmica em relação ao valor teoricamente obtido a partir das características físicas e térmicas na Tabela 4.3, uma diferença de 28,0% considerando aquele valor como valor esperado, não é aceitável. Observa-se também que a difusividade é um parâmetro que se modifica em função da posição da superfície que está sendo investigada. Inicialmente atribuiu-se essa variação a tensões locais na superfície da amostra causadas por esforço mecânico devido aos processos de corte e polimento.

Com o objetivo de se explicar a discrepância em relação ao valor tomado como referência e que é o encontrado em referências internacionais do alumínio puro [4, 26],

decidiu-se elevar a temperatura da amostra até a temperatura de 120^oC por um período de 45 minutos. Em seguida, a amostra foi resfriada espontaneamente até a temperatura ambiente. Novas medidas da difusividade foram feitas e os resultados estão listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Resultados da difusividade térmica para a amostra de alumínio após aquecimento a 120 °C por um período de 45 minutos.

Alumínio após aquecimento a 120°C por 45 minutos		
	<i>b</i>	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1	-0,232	82,54
2	-0,221	90,88
3	-0,242	76,12
4	-0,226	86,85
5	-0,212	98,84
6	-0,232	82,54
7	-0,231	83,26
8	-0,223	89,34
9	-0,232	82,54
10	-0,242	75,80
11	-0,240	77,33
Média		84,2± 6,9

Novamente foi constatado que a difusividade se altera em função do ponto de medida da superfície da amostra. Ainda, foi verificado que a difusividade aumentou em função do processo térmico sofrido. Esta é uma clara evidência experimental de que existem tensões na superfície da amostra e estas dificultam a transmissão do calor. Tendo sido obtidas essas mudanças na difusividade, decidiu-se aquecer a mesma amostra até uma temperatura de 240^oC por mais 45 min. Transcorrido este tempo a amostra foi sofreu um resfriamento espontâneo até a temperatura ambiente. A Figura 4.9 mostra o resultado experimental do sinal fotoacústico obtido para a amostra de alumínio de espessura de 1190 μm com incidência de luz sobre um dos pontos da superfície da amostra. Foram feitas novas medidas em pontos diferentes da superfície sendo os valores apresentados na Tabela 4.6.

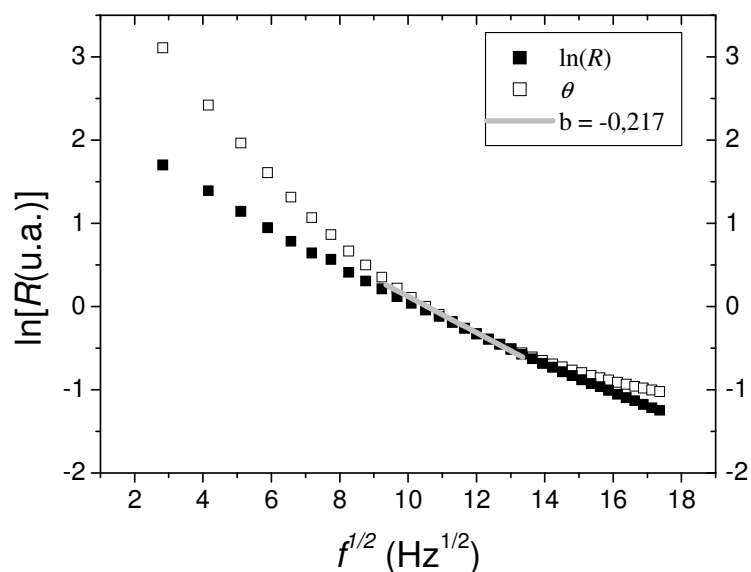


Figura 4.9 – Medida da fase e do sinal fotoacústico em uma amostra de alumínio $l_s=1190 \mu\text{m}$, após aquecimento a 240°C por um período de 45 minutos.

Tabela 4.6 – Resultados da difusividade térmica para a amostra de alumínio após aquecimento a 240°C por 45min. Esta amostra é a mesma que já havia sofrido aquecimento a 120°C por um período de 45 min e que gerou os resultados obtidos e apresentados na Tabela 4.3.

	Aquecida a 240°C	
	b	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1	-0,220	91,93
2	-0,222	89,97
3	-0,226	86,80
4	-0,245	74,01
5	-0,211	99,72
6	-0,223	89,42
7	-0,213	98,08
8	-0,230	84,14
9	-0,213	97,88
10	-0,221	90,87
11	-0,224	88,70
Média		$90,1 \pm 7,3$

É possível perceber novamente a presença de valores de difusividade diferentes, em função do ponto de medida da superfície da amostra. Entretanto, o valor médio de difusividade desta vez está de acordo com aqueles medidos e publicados em referências

internacionais [26], com uma diferença de 4%. Na Tabela 4.7 é feito um resumo dos resultados desta investigação.

Tabela 4.7 – Resumo dos resultados do estudo realizado em amostra de alumínio. Os valores apresentados são os valores médios obtidos a partir dos resultados das Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5.

	Sem aquecimento	Aquecida a 120 °C	Aquecida a 240 °C	Alumínio (publicações [4])
α_s ($\times 10^{-6}$ m ² /s) (valor médio)	72,9 \pm 8,7	84,2 \pm 6,9	90,1 \pm 7,3	93,28
Erro percentual (%)	28,0	11,0	3,5	

Os gráficos da Figura 4.10 mostram os resultados de uma medida fotoacústica em função da frequência realizada em uma amostra de alumínio de 530 μ m de espessura, não aquecida e aquecida a 240°C, e as curvas de ajuste (para o sinal e fase). Percebe-se que com a diminuição da espessura da amostra há um aumento da frequência de corte. Os demais valores obtidos para esta amostra são apresentados na Tabela 4.8. Neste estudo se confirma que há diferença na difusividade dependendo do tratamento térmico da amostra.

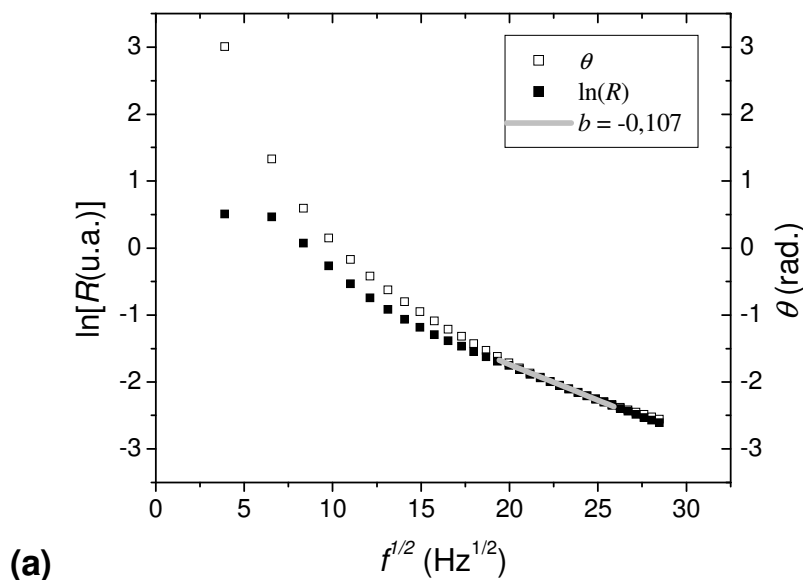


Figura 4.10 – Gráficos do $\ln(R)$ e de θ em função da raiz da frequência para uma amostra de alumínio de 530 μ m de espessura: (a) Não aquecida e (b) Com tratamento térmico de 240°C por 45 minutos.

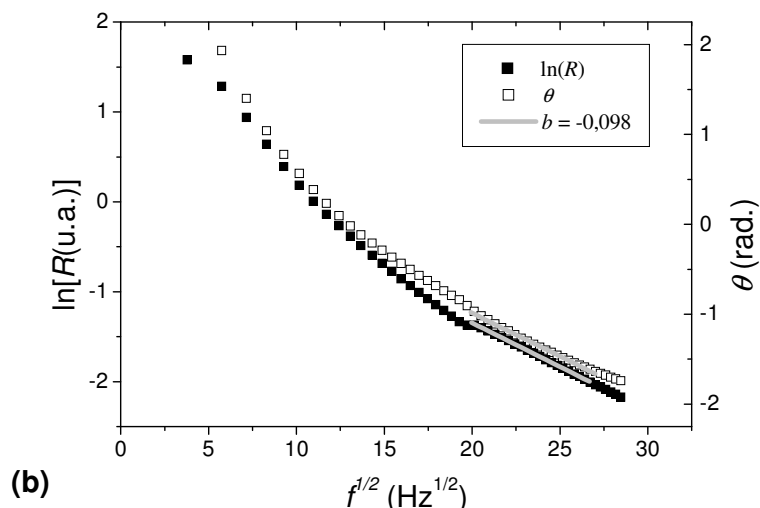


Figura 4.10 – Gráficos do $\ln(R)$ e de θ em função da raiz da frequência para uma amostra de alumínio de $530 \mu\text{m}$ de espessura: (a) Não aquecida e (b) Com tratamento térmico de 240°C por 45 minutos.

Tabela 4.8 - Valores de difusividade térmica obtida em diversos pontos de uma amostra de alumínio com $l_s=530\mu\text{m}$: sem aquecimento, aquecida a 120°C e aquecida a 240°C .

	Sem aquecimento		Aquecida a 120°C		Aquecida a 240°C	
	b	$\alpha (\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s})$	b	$\alpha (\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s})$	b	$\alpha (\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s})$
1	-0,118	63,06	-0,098	91,89	-0,097	94,86
2	-0,108	75,52	-0,113	68,62	-0,098	92,93
3	-0,121	60,27	-0,101	86,51	-0,098	91,85
4	-0,113	68,75	-0,102	84,82	-0,092	103,59
5	-0,109	73,87	-0,114	67,90	-0,098	92,04
6	-0,114	67,67	-0,096	95,75	-0,105	79,59
7	-0,108	75,94	-0,102	84,49	-0,098	91,38
8	-0,105	80,81	-0,097	93,79	-0,098	92,28
9	-0,121	60,27	-0,106	79,14	-0,104	81,83
10	-0,120	61,49	-0,106	78,54	-0,098	91,96
11	-0,112	70,22	-0,106	78,54	-0,110	73,06
Média		$68,9 \pm 7,1$		$82,7 \pm 9,3$		$89,6 \pm 8,3$

4.4 – A difusividade térmica do aço AISI 304 não nitretado

Certificado o bom funcionamento do sistema de medida, passou-se à mensuração da difusividade térmica de amostras de aço inoxidável do tipo AISI 304. Uma amostra de $(20 \times 20 \times 3)$ mm foi cortada e em seguida polida com pasta de diamante de $0,25 \mu\text{m}$ até a obtenção de uma superfície limpa e de acabamento espelhado. Em seguida, esta amostra sofreu redução de espessura até a dimensão de $470 \mu\text{m}$. Na Figura 4.11 é apresentado o resultado obtido para

o sinal fotoacústico (à esquerda) e a defasagem (à direita). Também são apresentados os ajustes para a obtenção dos coeficientes lineares da Equação 2.20. Vale lembrar que o ajuste realizado considera o comportamento térmico da amostra em regime termicamente grosso.

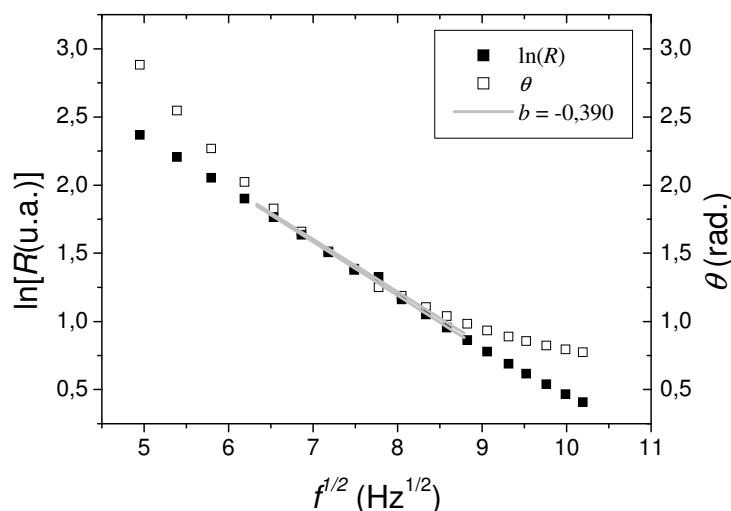


Figura 4.11 – Gráfico do $\ln(R)$ e de θ em função da raiz da frequência para uma amostra de AISI 304 de 470 μm de espessura.

A partir da Figura 4.11, a difusividade térmica experimentalmente obtida para o aço não nitretado foi de 4,40 $\mu\text{m}^2/\text{s}$. Porém, em função dos resultados obtidos para o alumínio determinou-se também a difusividade térmica em diferentes pontos da superfície da amostra, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Resultados da difusividade térmica medidos em diferentes pontos da superfície da amostra de aço AISI 304 não nitretado com 470 μm de espessura.

	b	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1	-0,397	4,40
2	-0,384	4,72
3	-0,394	4,47
4	-0,410	4,14
5	-0,453	3,38
6	-0,441	3,57
7	-0,381	4,77
8	-0,458	3,31
Média		4,1 ± 0,6

Diferentemente dos resultados do alumínio, a dispersão da difusividade no aço não nitretado é menor em função do ponto de medida na superfície da amostra. Este valor médio concorda bem com o valor obtido a partir das propriedades térmicas e físicas tabeladas comercialmente e que são apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Propriedades térmicas e físicas da amostra de Aço AISI 304 [25].

Densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Calor específico ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Condutividade Térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Difusividade térmica ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
8000	500	16,2	$4,05\times 10^{-6}$

O valor encontrado a partir dos dados tabelados foi de $4,05 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Este resultado nos leva a um erro relativo porcentual de 0,97 % entre o nosso valor medido por OPC e o valor calculado. Esse resultado, além de confirmar o valor da difusividade do aço obtido por outro método, confirma o bom funcionamento do sistema de medida desenvolvido no laboratório de Óptica e Espectroscopia do DEFIS, que é o principal objetivo desta dissertação.

4.5 – A difusividade térmica do aço AISI 304 nitretado

Como relacionado na Tabela 4.1, três amostras foram cedidas para o trabalho: uma amostra não nitretada (amostra I), uma amostra nitretada cujo processo de nitretação não era conhecido (amostra II) e uma amostra nitretada, mas cujo processo de nitretação era conhecido (amostra III).

Na Figura 4.12-a é apresentado o sinal fotoacústico e a defasagem em um ponto da amostra II com sua espessura reduzida a $490 \mu\text{m}$ sem tratamento térmico e a Figura 4.12-b é apresentado o sinal fotoacústico e a defasagem em um ponto da amostra II com sua espessura reduzida a $490 \mu\text{m}$ com tratamento térmico (a 500°C por 24 horas).

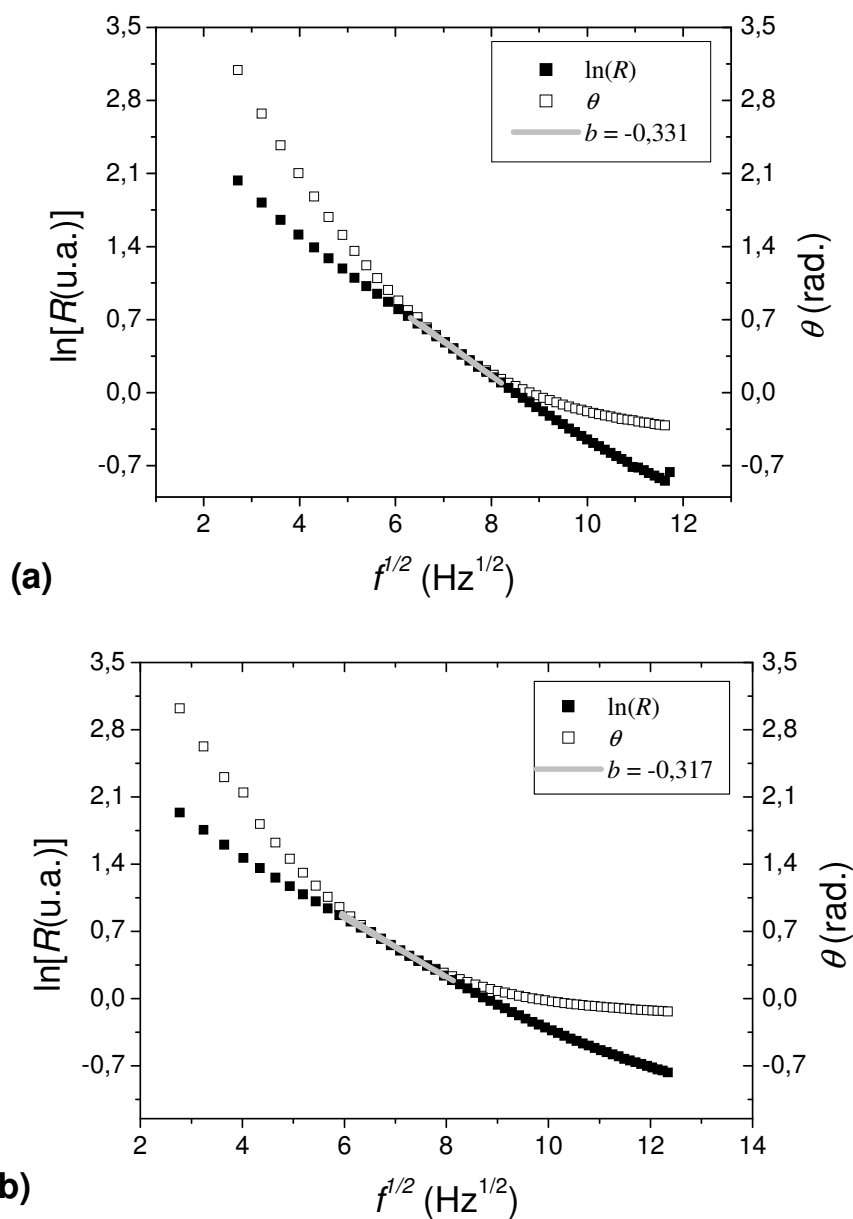


Figura 4.12 – Gráfico da amostra II de aço de espessura de $490 \mu\text{m}$: (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico (a 500°C por 24 horas).

Seguiu-se o mesmo procedimento adotado anteriormente, ou seja, tomar como valor medido o valor médio dos valores da difusividade térmica de diferentes pontos de medida da superfície da amostra. Na Tabela 4.11 são apresentados os valores obtidos para as diversas posições medidas. Assim, para a amostra II obteve-se o valor médio de $(6,6 \pm 1,3) \mu\text{m}^2/\text{s}$ para a difusividade térmica.

Tabela 4.11 – Resultados da amostra II ($l_s=490 \mu\text{m}$) sem tratamento térmico.

	Amostra II sem tratamento térmico	
	b	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1	-0,407	4,55
2	-0,407	4,55
3	-0,304	8,17
4	-0,327	7,06
5	-0,323	7,24
6	-0,322	7,29
Média	6,6 ± 1,3	

Neste caso ocorreu um desvio padrão grande, mas o valor medido para a amostra de aço nitretado está fora do desvio padrão do valor obtido para a amostra não nitretada. Então, de acordo com os resultados mostrados na Tabela 4.10 pode-se afirmar que há diferença no valor de difusividade térmica para o aço nitretado, e que é superior ao da amostra de aço não nitretado, demonstrando um aumento da difusividade térmica em função do processo de nitretação sofrido pela amostra. Este tipo de resultado não foi obtido na bibliografia internacional, ou seja, é a primeira vez que se faz a medida da difusividade térmica de uma amostra de aço AISI 304 nitretada. Portanto, não há um valor de referência.

Sabe-se que o processo de nitretação cria um grande número de defeitos e tensões na superfície da amostra. Assim sendo, tomou-se o mesmo procedimento adotado para as amostras de alumínio. Elevou-se a temperatura da amostra II ($l_s = 490 \mu\text{m}$) até a temperatura de 500°C^1 , temperatura na qual a amostra foi mantida por 24 h. Em seguida, a amostra foi resfriada espontaneamente até a temperatura ambiente. Um novo conjunto de medidas foi realizado e os resultados estão apresentados na Tabela 4.12.

¹ Temperatura sugerida pelos professores do laboratório de Materiais do DEFIS.

Tabela 4.12 – Resultados da amostra de aço nitretada ($l_s=490 \mu\text{m}$) submetida a um tratamento térmico a 500°C por 24 horas.

	Amostra II com tratamento térmico	
	b	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1	-0,325	7,13
2	-0,319	7,41
3	-0,306	8,05
4	-0,313	7,71
5	-0,317	7,51
6	-0,320	7,38
Média	7,5 ± 0,3	

A partir dos resultados pode-se observar: ocorreu uma estabilização no valor medido após o tratamento térmico, pois o desvio padrão reduziu-se para $\pm 0,3$ e ocorreu um aumento no valor da difusividade térmica que, neste caso, pode ser claramente atribuído à diminuição de tensões e/ou defeitos presentes na superfície da amostra, que dificultam a transmissão de calor.

Para completar a investigação com esta amostra, passou-se ao estudo da difusividade térmica em função da espessura da amostra. Na Tabela 4.13 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 4.13 - Valores médios da difusividade térmica em diversas espessuras de uma amostra de aço nitretada.

$l_s (\mu\text{m})$	$b_{\text{médio}}$	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1130	-0,775	6,68
990	-0,735	5,70
770	-0,540	6,38
620	-0,455	5,83
490	-0,344	6,37
Média	6,2 ± 0,4	

Neste estudo, a amostra apenas sofria redução de sua espessura por processo de polimento e não recebia tratamento térmico antes da medida da difusividade térmica para

aquela espessura. Os valores obtidos neste experimento concordam com o valor obtido anteriormente nas medidas apresentadas na Tabela 4.11. Portanto, tem-se mais uma confirmação de que o tratamento mecânico aplicado à superfície cria tensões que dificultam a transmissão de calor na amostra de aço AISI 304 nitretada, reduzindo o valor da difusividade.

Entretanto é bom lembrar que as tensões são causadas na superfície que não foi nitretada, ou seja, a difusividade do material também é influenciada pelas condições da superfície que recebe a incidência da fonte de calor.

4.6 – A difusividade térmica do aço AISI 304 nitretado avaliando o lado de incidência

Uma das grandes dificuldades enfrentadas neste trabalho foi a definição do lado que a amostra deveria ser excitada. Assim, este item apresenta e discute resultados da difusividade térmica em função do lado de incidência de excitação na amostra. Para este estudo foi usada a amostra III, sendo que sua espessura foi reduzida, pelo lado não nitretado, até 1020 μm .

Medidas de fotoacústica foram realizadas em diversos pontos das superfícies e da seguinte maneira: inicialmente a amostra III-1 foi estudada sendo feitas medidas com a incidência do laser na superfície não nitretada da amostra. Em seguida, foram feitas medidas para a mesma amostra, porém com o laser incidindo na superfície nitretada. O mesmo procedimento foi realizado para a amostra III-2.

Na Figura 4.13-a é apresentado o resultado do sinal fotoacústico e da defasagem para a amostra III-1 com a excitação feita no lado não nitretado enquanto que na Figura 4.13-b está o resultado para a incidência na superfície nitretada. Os valores obtidos desta análise estão apresentados na Tabela 4.14.

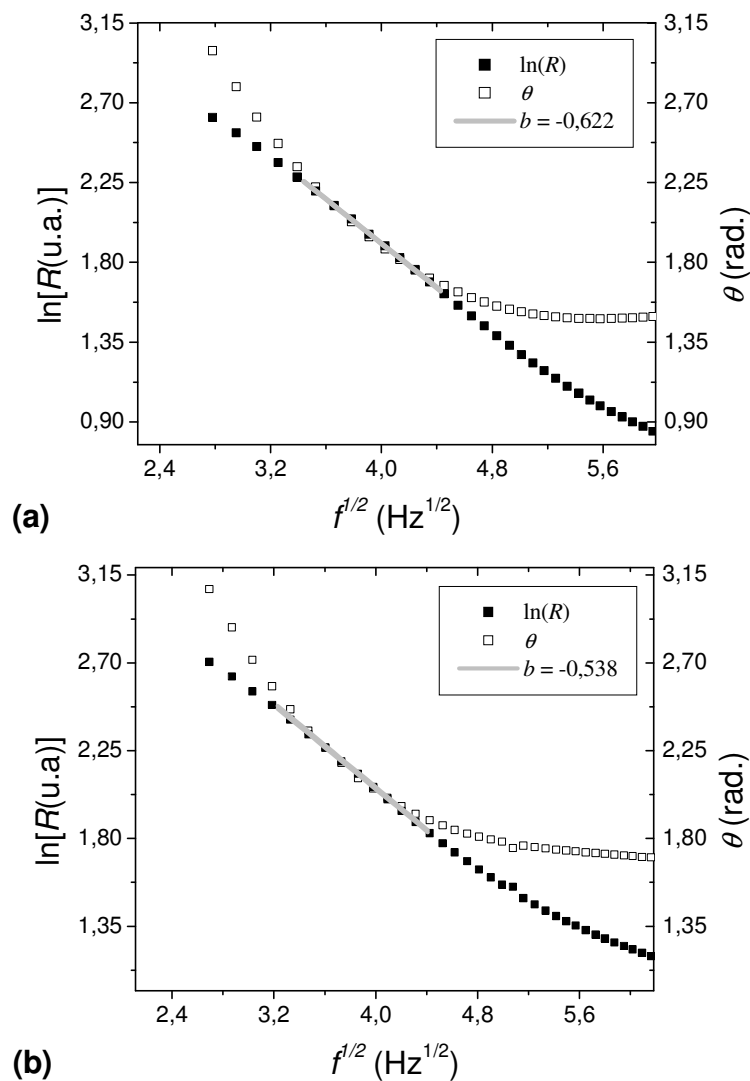


Figura 4.13 – Gráficos da amostra III-1 com incidência de luz na superfície: (a) Não nitretada e (b) nitretada.

Tabela 4.14 – Resultado das medidas de fotoacústica na amostra de aço III-1, $l_s=1020 \mu\text{m}$, com excitação na superfície não nitretada e nitretada.

	Nitretada		Não nitretada	
	b	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$	b	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1	-0,623	8,42	-0,518	12,19
2	-0,621	8,48	-0,540	11,21
3	-0,609	8,81	-0,471	14,71
4	-0,481	14,13	-0,518	12,19
5	-0,555	10,62	-0,577	9,80
6	-0,547	10,91	-0,595	9,23
7	-0,621	8,47	-0,540	11,22
8	-0,645	7,85	-0,436	17,18
9	-0,630	8,22	-0,510	12,56
10	-0,644	7,88	-0,535	11,41
Média		9,4 ± 2,0		12,2 ± 2,6

Repetindo o mesmo procedimento adotado anteriormente para a amostra III-1, a Tabela 4.15 apresenta os resultados obtidos para a amostra III-2.

Tabela 4.15 – Resultado das medidas de fotoacústica na amostra de aço III-2, $l_s=1020 \mu\text{m}$, com excitação na superfície não nitretada e nitretada e sem tratamento térmico.

	Nitretada		Não nitretada	
	b	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$	b	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1	-0,534	11,46	-0,485	13,88
2	-0,583	9,61	-0,518	12,19
3	-0,463	15,21	-0,477	14,34
4	-0,544	11,04	-0,570	10,07
5	-0,440	16,88	-0,611	8,74
6	-0,476	14,44	-0,555	10,61
7	-0,516	12,27	-0,612	8,72
8	-0,555	10,62	-0,504	12,84
9	-0,561	10,38	-0,511	12,52
10	-0,474	14,52	-0,535	11,42
Média	12,6 ± 2,5		11,5 ± 2,0	

Em função dos resultados pode-se comprovar que o processo de nitretação altera a difusividade térmica da amostra. Foi obtido um valor de $4,05 \mu\text{m}^2/\text{s}$ para amostra não nitretada contra um valor médio de $11,43 \mu\text{m}^2/\text{s}$ obtido através deste estudo realizado na amostra III. Comparando as Tabelas 4.14 e 4.15, verifica-se que o lado de incidência não influencia no valor medido da difusividade térmica.

Uma última investigação realizada na amostra III foi conduzida em função dos resultados apresentados nas Tabelas 4.14 e 4.15. Como esses resultados foram obtidos em função da posição da superfície, buscou-se averiguar o motivo que leva à grande variação do valor da difusividade térmica obtido, de $8,22 \mu\text{m}^2/\text{s}$ até $17,18 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Assim resolveu-se fazer um estudo em função da posição medida radialmente a partir de seu centro.

Na Figura 4.14 é apresentada uma gravura representando essa situação. Ou seja, a variação de posição de medida foi feita no sentido de se manter a mesma distância radial em

relação ao centro da amostra. Cuidado que não foi tomado nas medidas apresentadas e discutidas anteriormente.

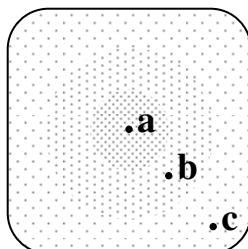


Figura 4.14 – Localização dos pontos de medida para o estudo cujos resultados serão apresentados a seguir.

A Figura 4.15 mostra a variação da declividade da fase e seus respectivos coeficientes b , obtidos do ajuste nos três diferentes pontos da amostra III (“a”, “b” e “c”). Essas curvas estão em função da raiz da frequência de modulação (f) da luz incidente na amostra e a amostragem é apenas aquela da região de interesse na qual o comportamento térmico é termicamente grosso e o processo de condução é o de difusão térmica.

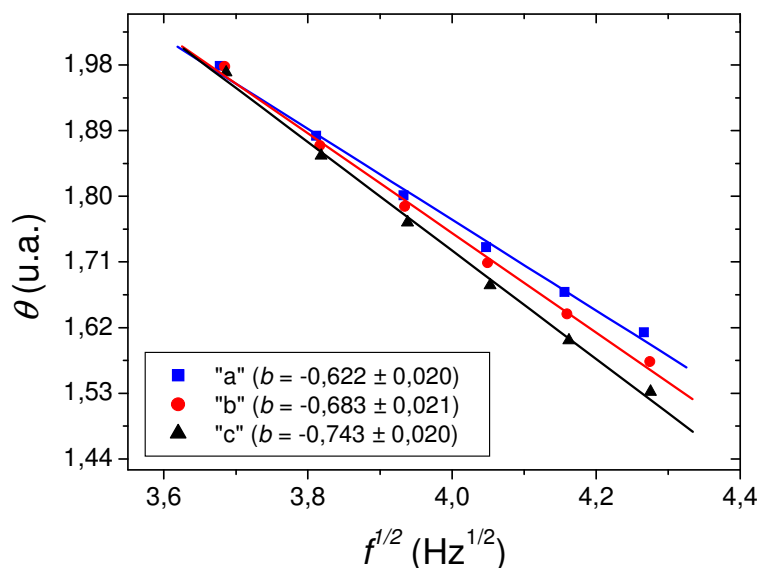


Figura 4.15 – Gráfico da fase em função da raiz da frequência para uma amostra de AISI 304 de 1020 μm de espessura, obtido através da incidência de luz em três pontos distintos da superfície da amostra (nomeados como: “a”, “b” e “c”).

Nas Tabelas 4.16, 4.17 e 4.18 são apresentados os valores dos coeficientes de difusão térmica obtidos para diversos pontos da superfície da amostra III-1.

Tabela 4.16 – Medida de fotoacústica na região “a” da amostra AISI 304 ($l_s = 1020 \mu\text{m}$).

	b	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1	-0,613	8,69
2	-0,610	8,77
3	-0,617	8,59
4	-0,592	9,32
5	-0,593	9,28
6	-0,608	8,84
7	-0,588	9,44
Média		9,0 ± 0,3

Tabela 4.17 – Medida de fotoacústica na região “b” da amostra AISI 304 ($l_s = 1020 \mu\text{m}$).

	b	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1	-0,744	5,90
2	-0,658	7,55
3	-0,632	8,19
4	-0,634	8,12
5	-0,638	8,02
6	-0,652	7,70
7	-0,620	8,50
Média		7,7 ± 0,9

Tabela 4.18 – Medida de fotoacústica na região “c” da amostra AISI 304 ($l_s = 1020 \mu\text{m}$).

	b	$\alpha_s (\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$
1	-0,736	6,03
2	-0,690	6,87
3	-0,721	6,29
4	-0,729	6,14
5	-0,695	6,76
6	-0,650	7,73
7	-0,655	7,61
Média		6,8 ± 0,7

Os resultados nos mostram que a nitretação não é de mesma intensidade em todos os pontos da superfície da amostra de aço, sendo mais intensa no centro da amostra e atenuando-se em direção à borda. Estes resultados explicam a flutuação das medidas nos estudos realizados anteriormente e permitem supor que a nitretação não ocorre linearmente, mas sim radialmente. Esta interpretação é suportada por medidas de propriedades mecânicas.

Capítulo 5 – Conclusões e Trabalhos Futuros

Como foi dito, o objetivo deste trabalho era o desenvolvimento de um sistema para medida da difusividade térmica de materiais sólidos, em específico, através da técnica de fotoacústica de célula aberta. Esse sistema, muito difundido nos dias de hoje, foi desenvolvido e está em funcionamento no laboratório de Óptica e Espectroscopia do DEFIS, permitindo que pesquisadores da área de materiais tenham a sua disposição uma técnica poderosa para a caracterização de propriedade térmica de materiais.

O programa de gerenciamento foi desenvolvido conjuntamente ao desenvolvimento do sistema OPC e faz todo gerenciamento automatizado de medida e aquisição dos dados. O programa se mostrou eficiente e possui todos os parâmetros necessários para a automação da medida, leitura de dados, cálculo de média, acompanhamento em tempo real e armazenamento dos dados. Outra vantagem é que o programa aguarda a estabilização térmica da amostra para somente em seguida realizar a aquisição dos dados.

A partir desses resultados, conclui-se que a presença de tensões mecânicas residuais em superfícies de alumínio que sofreram processos mecânicos de corte e polimento afetam o processo de difusão de calor na amostra. Conclui-se também que o sistema de medida está em bom funcionamento e pode ser aplicado ao estudo de outros materiais.

Foram então realizadas medidas da difusividade térmica de amostras de aço inoxidável do tipo AISI 304 não nitretado e o valor medido foi de $(4,09 \pm 0,60) \mu\text{m}^2/\text{s}$, que está de acordo

com o calculado teoricamente a partir das propriedades físicas e térmicas do material que é de $4,05 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Este resultado representa um erro relativo porcentual de 0,97 % entre o valor medido por OPC e o valor calculado. Conclui-se ainda, a partir deste resultado, que o sistema de medida desenvolvido no laboratório de óptica e Espectroscopia do DEFIS está em pleno funcionamento.

Em seguida passou-se ao estudo das amostras nitretadas e os resultados permitem concluir que o valor de difusividade térmica para o aço nitretado é superior ao da amostra de aço não nitretado, o que é uma demonstração de que há um aumento da propagação de calor numa amostra de aço que tenha sofrido processo de nitretação. É a primeira vez, dentro de nosso conhecimento, que se faz a medida da difusividade térmica de uma amostra de aço AISI 304 nitretada.

Um novo estudo da difusividade foi realizado na amostra III e a partir dele pôde-se concluir definitivamente que o processo de nitretação altera a difusividade térmica da amostra. Uma vez que foi obtido um valor de $4,05 \mu\text{m}^2/\text{s}$ para amostra não nitretada contra um valor médio de $11,43 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Resultados obtidos a partir da amostra III nos permitem ainda concluir que não há dependência com o lado de incidência do feixe de excitação sobre a amostra. Logo, a difusividade térmica pode ser medida independentemente se a excitação é feita do lado nitretado ou não-nitretado.

Outro resultado importante deste trabalho foi obtido através do estudo da difusividade térmica em função da posição de medida na superfície da amostra. Foi observada que a nitretação não é de mesma intensidade em todos os pontos da superfície da amostra de aço, sendo que é mais intensa no centro da amostra e atenua-se em direção à borda, o que está relacionado com a técnica de deposição.

Por fim acredita-se que se atingiu com êxito o objetivo desta dissertação. Hoje o sistema encontra-se em pleno funcionamento no Laboratório de Óptica e Espectroscopia e é uma ferramenta poderosa para o estudo de propriedade térmica de materiais sólidos.

Como trabalhos futuros sugere-se a aplicação da técnica ao estudo da difusividade do aço AISI 304 para tentar traçar o perfil de profundidade da camada nitretada. Na verdade, o mesmo estudo poderia ser realizado em diferentes amostras submetidas a diferentes tipos e intensidades de nitretação. Por ser uma técnica eficiente e não destrutiva pensa-se aplicá-la também em caracterização da difusividade térmica de amostras supercondutoras e de solos, como uma medida adicional na caracterização de materiais.

Referências Bibliográficas

- [1] – BELL, A. G. **The Manufacturer Builder**. Phil. Mag., **11** (1881) 510.
- [2] TAM, A. C. **Applications of photoacoustic sensing techniques**. Reviews of Modern Physics, vol. 58, No. 2, (1986).
- [3] – ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. **Theory of the photoacoustic effect with solids**. J. Appl. Phys. **47** (1976) 64.
- [4] – ALMOND, D. P.; PATEL, P. M. **Photothermal Science and Techniques**, London, Vol. 10, p. 130 (1996).
- [5] – PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos**, São Paulo: Hemus, 1994.
- [6] – ASSMANN, A. **Aços Austeníticos Nitretados por Plasma** – Trabalho de Conclusão de Curso, UEPG, (2006).
- [7] – SILVA, E. N. **Aplicação de Métodos Fototérmicos para Análise de Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados, Pastilhas Metálicas e de Revestimentos Acrílicos** – Tese de Doutorado, UEM, (2005).
- [8] – MCDONALD, F. A.; WETSEL, G.C. J. **Generalized theory of the photoacoustic effect**. J. Appl. Phys., **49** (1978) 2313.
- [9] – ROUSSET, G.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. **Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals**. J. Appl. Phys., **54** (1983) 2383.

- [10] – GEORGE, N. A. *et al.* **Photoacoustic evaluation of the thermal effusivity in the isotropic phase of certain comb-shaped polymers.** J. Phys.: Condens. Matter, **13** (2001) 365.
- [11] – OLENKA, L.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C. **Monitoring the depth penetration of dyes in poly (Ethylene Terephthalate) films using a two-layer based photoacoustic model.** Brazilian Journal of Physics, **32(2B)** (2002) 516.
- [12] – MANSANARES, A. M. **Caracterização Fotoacústica de Materiais: Difusividade Térmica e Perfil de Profundidade** – Tese de Doutorado, UNICAMP (1991).
- [13] – COSTA, A. C. R.; SIQUEIRA, A. F. **Thermal diffusivity of conducting polypyrrole.** J. Appl. Phys., **80** (1996) 5579.
- [14] – SILVA, M. D.; BANDEIRA, I. N.; MIRANDA, L. C. M. **Open-cell photoacoustic radiation detector.** J. Phys. E: Sci. Instrum., **20** (1987) 1476.
- [15] – ADAMS, M. J.; KIRKBRIGHT, G. F. *Analyst*, **102** (1996) 281.
- [16] – BENTO, A. C. **Caracterização de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais por Espectroscopia Fotoacústica** – Tese de Doutorado, UNICAMP, (1990).
- [17] – BRIBIESCA, S.; EQUIHUA, R.; VILLASEÑOR, L. **Photoacoustic Thermal Characterization of Electrical Porcelains: Effect of Alumina Additions on Thermal Diffusivity and Elastic Constants.** J. Am. Ceram. Soc., **19** (1999) 1982.
- [18] – GEORGE, N. A. **Thermal diffusivity of liquid crystalline polymers measured using open cell photoacoustic technique.** Smart Mater. Struct., **11** (2002) 561.
- [19] – RAVI, J. *et al.* **Photoacoustic investigations on thermal diffusivity of $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$.** Semicond. Sci. Technol., **18** (2003) 693.
- [20] – _____. **Model SR830 – DSP Lock-In Amplifier.** Stanford Research Systems (1993).
- [21] – PERONDI, L. F.; MIRANDA, L. C. M. **Minimal-volume photoacoustic cell measurement of thermal diffusivity: Effect of the thermoelastic sample bending.** J. Appl. Phys., **62** (1987) 2955.

- [22] – PATSKO, L. F. **Tutorial – Aplicações, funcionamento e utilização de sensores.** Maxwell Bohr: Instrumentação eletrônica, (2006).
- [23] – DIEFENDERFER, A. J.; HOLTON, B. E. **Principles of Electronic Instrumentation,** _____ (1994).
- [24] – Alldatasheet. Disponível em: <<http://www.alldatasheet.com/>> (acessado em: 17/08/2008)
- [25] – Stainless Steels. Disponível em: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/stainless_steels/stainless.html> (acessado em: 23/03/2008)
- [26] – MatWeb. Disponível em: <<http://www.matweb.com/>> (acessado em: 12/05/2008)
- [27] – BELL, T. **Surface engineering of austenitic stainless steel.** Surface Engineering, **18** (2002) 415.
- [28] – Nitretação a Plasma. Disponível em: <<http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/plasma-liits/>> (acessado em: 01/03/2008)