

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

RICARDO SOVEK OYARZABAL

**ANÁLISE DA CAMADA NITROCEMENTADA NO AÇO AISI 316 POR MEIO DA
TÉCNICA DE FOTOACÚSTICA DE CÉLULA ABERTA**

**PONTA GROSSA
2012**

RICARDO SOVEK OYARZABAL

**ANÁLISE DA CAMADA NITROCEMENTADA NO AÇO AISI 316 POR MEIO DA
TÉCNICA DE FOTOACÚSTICA DE CÉLULA ABERTA**

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.

Orientadora: Prof^a. Dr. Rosane Falate

**PONTA GROSSA
2012**

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

O98a Oyarzabal, Ricardo Sovek
 Análise da camada nitrocementada no aço AISI 316 por meio
 da técnica de fotoacústica de célula aberta / Ricardo Sovek
 Oyarzabal. Ponta Grossa, 2012.
 73 f. : il.

 Dissertação (Mestrado em Ciências: área de concentração
 Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Profa. Dra. Rosane Falate.

 1. Difusidade térmica. 2. Fotocústica. 3. Aço AISI 316. I.
 Falate, Rosane. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Mestrado em Ciências. IV. T.

CDD: 669.96

TERMO DE APROVAÇÃO

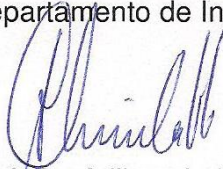
RICARDO SOVEK OYARZABAL

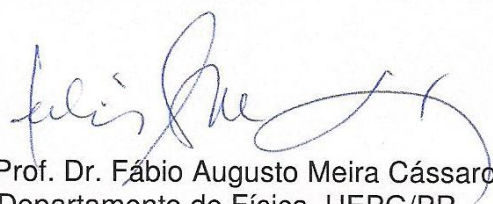
"ANÁLISE DA CAMADA NITROCEMENTADA NO AÇO AISI 316 POR MEIO DA TÉCNICA DE FOTOACÚSTICA DE CÉLULA ABERTA"

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.^a. Dr.^a. Rosane Falate
Departamento de Informática, UEPG/PR


Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR


Prof. Dr. Fábio Augusto Meira Cássaro
Departamento de Física, UEPG/PR

Ponta Grossa, 22 de março de 2012.

Dedico este trabalho a toda minha família

AGRADECIMENTOS

Ao Criador.

A minha família.

A Rosana Follador, minha mulher.

Aos professores da pós graduação, funcionários e colegas envolvidos na dinâmica acadêmica.

A professora e orientadora Dr. Rosane Falate.

Aos professores: Dr. Gerson Kniphoff da Cruz, Dra Andressa Novatski, Dr. Silvio Luiz Rutz da Silva e Dr. André Maurício Brinatti.

Aos colegas de laboratório.

Ao Ms André Assman.

À Capes.

Depois do fim ainda existe a possibilidade do além

(Walter Grando)

RESUMO

A técnica fotoacústica é um método utilizado no estudo de propriedades físicas e térmicas de materiais sólidos, líquidos ou gasosos, com base no efeito fototérmico. O fenômeno fototérmico resulta da combinação de mecanismos físicos como a expansão térmica, difusão térmica e a flexão termoelástica. A difusividade térmica é um parâmetro que mede quanto o calor é difundido ao longo de uma amostra e depende da condutividade térmica k , da densidade ρ , e do calor específico c do material em análise. Para realização deste trabalho utilizou-se o sistema de Fotoacústica em Célula Aberta (OPC) para a medida da difusividade térmica de amostras do aço AISI 316. A amostra padrão possui espessura de 490 μm e diâmetro de 31,73 mm e nas outras houve a produção de camadas superficiais pelo tratamento de nitrocimentação por plasma. Este processo de implantação iônica modifica as propriedades tribológicas e mecânicas da região em torno da superfície de um material, pois diferentes precipitados são formados, alterando assim a difusividade térmica. Nesta investigação dividiu-se as amostras em três regiões distintas, sendo a região A no centro, B uma região intermediária e C a região mais extrema. O valor teórico da difusividade para o aço AISI 316 é $4,05 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Através da medida em OPC os resultados obtidos para cada região na amostra padrão foram: $\alpha_A = 4,08 \times 10^{-6} \pm 0,18 \text{ m}^2/\text{s}$, $\alpha_B = 4,09 \times 10^{-6} \pm 0,11 \text{ m}^2/\text{s}$, $\alpha_C = 4,09 \times 10^{-6} \pm 0,21 \text{ m}^2/\text{s}$. Estes resultados são próximos aos valores teóricos esperados e apresentam que a difusividade térmica não é alterada radialmente do centro para a extremidade da amostra. Nas amostras nitrocimentadas, de geometria circular, circular com furo ao centro, triangular e quadrangular observou-se, pela microscopia óptica e pela determinação da difusividade térmica, que a nitrocimentação não é uniforme ao longo da superfície da amostra e varia conforme sua região, sendo a intensidade maior nas bordas do que no centro. Desta forma, a OPC é uma técnica sensível às mudanças estruturais na superfície de um material, podendo assim ser utilizada para distinguir superfícies que sofreram ou não nitrocimentação.

Palavras chave: difusividade térmica, fotoacústica, OPC, aço AISI 316

ABSTRACT

The photoacoustic technique is a method used in the study of physical and thermal properties of solids, liquids or gases and it is based on the photothermal effect. The photothermal effect results from the combination of physical mechanisms such as thermal expansion, thermal diffusion and thermoelastic bending. Thermal diffusivity is a parameter that measures how much heat is diffused over a sample and depends on the thermal conductivity k , density ρ and specific heat c of the material under analysis. For this study, we used the open cell photoacoustic (OPC) technique to measure the thermal diffusivity of samples of AISI 316 steel. The standard sample has a thickness of 490 micron and a diameter of 31.73 mm as the others received coatings by plasma treatment nitrocarburizing. This process of ion implantation modifies the tribological properties and mechanical characteristics of the region around the surface of a material, as different precipitates are formed, thus changing the thermal diffusivity. In this investigation we divided the samples into three distinct regions, and the area A in the center, an intermediate region B and C is the region most extreme. The theoretical value of diffusivity for the steel AISI 316 is $4.05 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Through the OPC technique the results for each region were: $\alpha_A = 4.08 \times 10^{-6} \pm 0,18 \text{ m}^2/\text{s}$, $\alpha_B = 4.09 \times 10^{-6} \pm 0,12 \text{ m}^2/\text{s}$, $\alpha_C = 4.09 \times 10^{-6} \pm 0,22 \text{ m}^2/\text{s}$. These results are close to theoretical values and show that the thermal diffusivity does not radially change from the center to the edge of the sample. For the nitrocarburized samples with circular, circular center hole, triangular and square geometries it was observed, by optical microscopy and thermal diffusivity determination, that the nitrocarburizing is not uniform across the surface of the sample and varies according to its region, with greater intensity at the edges than the center. Thus, OPC is a technique sensitive to the structural changes at surfaces of a bulk so that can be used to distinguish surfaces that have suffered or not nitrocarburizing.

Keywords: thermal diffusivity, photoacoustic, OPC, AISI 316 steel

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_f	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 quadrangular gerada pelo modulador mecânico
V_{PSD}	Voltagem de corrente contínua amplificada pelo lock-in
V_{SINAL}	Amplitude da onda proveniente do microfone de eletreto
x	Posição ao longo do eixo-x
α	Difusividade térmica
ΔT	Temperatura média da amostra
$\Delta \theta$	Diferença de fase do sinal fotoacústico (ou simplesmente 1)
δx	Deslocamento da coluna de ar dentro da câmara fotoacústica

$\emptyset$	Onda térmica
$\bar{\emptyset}$	Temperatura media do gás
$\emptyset_0$	Temperatura na interface sólido/gás
γ	Razão entre o calor específico a volume e a pressão constante
μ_s	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_{signal}	Fase do sinal fotoacústico
ρ	Densidade específica
σ	Coeficiente 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 2.1 -Célula fotoacústica de incidência dianteira com três interfaces: suporte, amostra e gás (figura adaptada) [5].</i>	20
<i>Figura 2.2 - Distribuição espacial da temperatura dependente do tempo dentro da camada de gás adjacente à superfície sólida (figura adaptada)[5].</i>	24
<i>Figura 2.3 - Casos especiais do efeito fotoacústico. Relação entre a amplitude do sinal fotoacústico S e a frequência ω para o regime termicamente grosso (figura adaptada) [34].</i>	26
<i>Figura 2.4 - Casos especiais do efeito fotoacústico. Relação entre da amplitude do sinal fotoacústico S e a frequência ω para o regime termicamente fino (figura adaptada)[34].</i>	27
<i>Figura 2.5 - Mecanismo de geração do sinal fotoacústico. (a) difusão térmica, (b) expansão térmica e (c) flexão termoelástica (figura adaptada)[32].</i>	28
<i>Figura 2.6 - Célula Fotoacústica Aberta (OPC). O microfone de eletreto compõe a câmara fotoacústica e assim capta o sinal fotoacústico (figura adaptada) [15].</i>	32
<i>Figura 2.7 - Montagem do sistema OPC com célula fotoacústica para amostras sólidas de incidência traseira (figura adaptada) [33].</i>	33
<i>Figura 2.8 - Ilustração dos componentes básicos de um microfone de eletreto (figura adaptada) [35].</i>	34
<i>Figura 2.9 – Interconexões elétricas do microfone quando usado como célula fotoacústica aberta.</i>	34
<i>Figura 2.10 - Onda quadrada de referência a onda senoidal do sinal fotoacústico e a onda senoidal do amplificador diferencial lock-in (figura adaptada) [36].</i>	35
<i>Figura 3.1 Amostras nitrocementadas: aço AISI 316</i>	37
<i>Figura 3.2- Regiões de análise pós nitrocementação para as amostras de aço AISI 316. a) amostras circulares; b) amostra quadrangular; c) amostra triangular e d) amostra circular com furo.</i>	38
<i>Figura 3.3 Diagrama do sistema OPC com célula fotoacústica para amostras sólidas de incidência traseira (figura adaptada)[33].</i>	39
<i>Figura 3.4 - Microfone de eletreto.</i>	40
<i>Figura 3.5 Interface visual do programa de aquisição de medidas fotoacústicas.</i>	41
<i>Figura 4.1 - Espessura da camada nitrocementada para a amostra a)circula, região A, B e C; b) triangular, região A, B e C; c) quadrangular, região A, B e C; e circular com furo no centro, região C.</i>	47
<i>Figura 4.2 - Difratograma da amostra de aço AISI 316 padrão</i>	49
<i>Figura 4.3 Difratograma da amostra de aço AISI circular nitrocementada.</i>	50
<i>Figura 4.4 Difratograma da amostra de aço AISI 316 circular com furo ao centro nitrocementada.</i>	51
<i>Figura 4.5 Difratograma da amostra de aço AISI 316 triangular nitrocementada.</i>	51
<i>Figura 4.6 Difratograma da amostra de aço AISI 316 quadrangular nitrocementada.</i>	52
<i>Figura 4.7 Gráfico da amplitude do sinal em função da frequência para a amostra de aço AISI 316 sem tratamento, amostra padrão.</i>	53

<i>Figura 4.8 - Gráfico da fase do sinal fotoacústico em função da frequência para a amostra de aço AISI 316 sem tratamento, amostra padrão.</i>	54
<i>Figura 4.9- Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra padrão na região A.</i>	55
<i>Figura 4.10 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra padrão na região B.</i>	55
<i>Figura 4.11 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra padrão na região C.</i>	56
<i>Figura 4.12 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra circular com furo ao centro.</i>	56
<i>Figura 4.13- Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para amostra circular nitrocementada na região A.</i>	57
<i>Figura 4.14 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para amostra circular nitrocementada na região B.</i>	57
<i>Figura 4.15 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para amostra circular nitrocementada na região C.</i>	58
<i>Figura 4.16- Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra triangular nitrocementada na região A.</i>	58
<i>Figura 4.17 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra triangular nitrocementada na região B.</i>	59
<i>Figura 4.18 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra triangular nitrocementada na região C.</i>	59
<i>Figura 4.19- Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra quadrangular nitrocementada na região A.</i>	60
<i>Figura 4.20 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra quadrangular nitrocementada na região B.</i>	60
<i>Figura 4.21 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra quadrangular nitrocementada na região C.</i>	61
<i>Figura 4.22– Relação entre a difusividade térmica e espessura da camada nitrocementada para as amostra circular.</i>	65
<i>Figura 4.23 - Relação entre a difusividade térmica e espessura da camada nitrocementada para as amostra triangular.</i>	65
<i>Figura 4.24 - Relação entre a difusividade térmica e espessura da camada nitrocementada para as amostra quadrangular.</i>	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1– Valores das espessuras das regiões das amostras	46
Tabela 4.2 – Espessura das camadas nitrocementadas obtidas por microscopia óptica para cada região das amostras circular, quadrangular, triangular e circular com furo.	48
Tabela 4.3 -Difusividade térmica das amostras de aço AISI 316 obtidas pela técnica OPC.	62

SUMÁRIO

LISTA DE VARIÁVEIS	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
CAPÍTULO 1-	15
1.1 Estado da Arte	15
1.2 Justificativa	17
1.3 Objetivos	18
1.4 Estrutura da Dissertação.....	18
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1 Equações do Fluxo de Calor	20
2.3 Casos especiais	25
2.4 Outros mecanismos de geração do sinal fotoacústico em sólidos	28
2.5 OPC (Célula Fotoacústica Aberta – <i>Open Photoacoustic Cell</i>).....	30
2.5.1 Equações para a célula acústica aberta	30
2.5.2 Montagem da célula acústica aberta	31
2.6 Sistema OPC	32
2.6.1 Microfone de Eletreto	33
2.6.2 Amplificador <i>lock-in</i>	35
CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.1 Preparação das amostras de aço AISI 316.....	37
3.1.1 Preparação das amostras nitrocementadas	37
3.2 O Sistema OPC da UEPG	39
3.3 Medida da Difusividade Térmica	42
3.3.1 Tratamento dos dados – obtenção da difusividade térmica.....	43
3.4 Difração de Raios X	44
3.5 Espessura da Camada Nitretada	44
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 Espessura das amostras.....	45
4.2 - Espessura da Camada Nitrocementada	45
4.3 Difração de Raios X	49
4.4 Determinação de Difusividade pela Técnica OPC	52

4.4.1 Dependência do Sinal e da Fase com a Frequência	53
4.4.2 – Difusividade Térmica	54
4.5 Síntese dos Resultados e Discussões	63
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO.....	67
CAPÍTULO 6 – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1 Estado da Arte

Alexander Graham Bell [1], em 1880, observou que a incidência da luz solar modulada em um sólido, no interior de uma célula fechada, gerava um som audível (efeito fotoacústico). A luz interrompida periodicamente aquecia um meio material e o calor se propagava para a vizinhança gerando variações de pressão conforme a modulação da luz. Bell utilizou um instrumento para este experimento, o fotofone, o qual permitiu a verificação da amplitude da onda sonora como diretamente proporcional à intensidade luminosa absorvida pelo material. Entretanto, a descoberta não ganhou importância na época. Cinquenta anos mais tarde, com o desenvolvimento do espectrofone, do laser e do microfone foi possível estudar o fenômeno fotoacústico com mais acuidade [2].

Em 1971 Kreuzer [3] utilizou a técnica fotoacústica para detectar poluentes em gases e, em 1973, Parker [4] realizou estudos em sólidos. No ano de 1976, Rosencwaig e Gersho [5] desenvolveram um modelo para explicar o fenômeno fotoacústico em sólidos, onde estabeleceram que o sinal acústico fosse aquele gerado pelo fluxo de calor que parte da amostra para o gás que está em contato. Neste modelo, foi suposto ainda que o principal mecanismo de geração do sinal fotoacústico era o processo de difusão do calor pelo sólido. Desde então, o efeito fotoacústico passou sistematicamente a ser estudado a partir do modelo proposto por Rosencwaig e Gersho, modelo RG, em todo tipo de amostra, com a finalidade de se obter informações a respeito de propriedades ópticas e térmicas de materiais [2].

McDonald e Wetsel [6], em 1978, sugeriram que a geração do sinal fotoacústico sofria também influência da expansão térmica da amostra. Quatro anos mais tarde, Rousset *et al* [7] propuseram a flexão termoelástica como um dos mecanismos de geração do sinal fotoacústico.

A técnica fotoacústica é utilizada na caracterização e obtenção de parâmetros físicos de materiais, bem como é capaz de identificar compostos e impurezas contidos em uma amostra [8 -11]. Embora existam várias técnicas fototérmicas, cada uma delas apresenta uma característica própria, e sua sensibilidade pode ser mais adequada em relação à propriedade particular que se deseja obter [12].

Em 1987 Miranda *et al* [15, 16] propuseram a técnica fotoacústica em célula aberta (*Open photoacoustic cell* - OPC) para a determinação da difusividade térmica do material, parâmetro sensível às variações das propriedades térmicas e ópticas de uma amostra [13]. Muitos autores, desde então, determinaram a difusividade térmica de materiais com o uso da OPC. Ferreira utilizou a técnica OPC para medir a difusividade térmica de cristais [17]. Costa *et al* mediram a difusividade térmica em filmes finos [18] enquanto Calderon realizou medidas deste parâmetro em sólidos com aplicação em metais e semicondutores [19]. Em 2011, Velasco *et al* determinaram a difusividade térmica da epiderme de tomate [13].

Mais detalhadamente, a difusividade térmica α_s é uma propriedade intrínseca do material. Ela depende da condutividade térmica k , do calor específico c e da densidade específica ρ , e mede a velocidade com que o calor se propaga na amostra, o que sobressai sua importância na caracterização de materiais [5]. Ainda, o conhecimento da difusividade térmica permite uma escolha adequada do material envolvido em dispositivos onde ocorrem grandes variações de temperatura ou trocas de calor, diminuindo assim as perdas em testes improdutivos e otimizando o desempenho do mesmo [14]. Alguns exemplos de materiais em que há interesse na determinação da difusividade térmica são: metais, semicondutores, polímeros, óxidos e cerâmicas são [11].

O aço inoxidável é um metal que possui muitas aplicações tanto na confecção de utensílios domésticos como na indústria. Com o aço é possível produzir talheres, baixelas e panelas, cafeteiras e leiteiras, pias e cubas, fornos e fogões, cestos para lavadoras de roupa e muitos outros eletrodomésticos. Na construção civil é usado em elevadores e no revestimento de edifícios [20]. Na indústria está presente em tubos, tanques, reatores, colunas de destilação, trocadores de calor e condensadores. Sua aplicação ainda se estende nas mais variadas indústrias, como de açúcar e álcool, de bebidas, química e farmacêutica, alimentícia, de cosméticos e de derivados de petróleo [20]. Este metal também é utilizado nas indústrias aeronáutica, ferroviária, naval, de papel e celulose, petroquímica, têxtil, hospitalar, e em tanques para transporte de produtos (alimentos e produtos químicos) [20].

O aço inoxidável é uma liga formada principalmente por ferro e cromo que pode conter também níquel, molibdênio entre outros elementos. Apresenta propriedades físico-químicas superiores ao aço comum, por exemplo, possui alta resistência à oxidação atmosférica. As principais famílias dos aços inoxidáveis,

classificados segundo a sua microestrutura, são: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e duplex [21, 22, 23].

A característica de resistência à corrosão do aço inoxidável ocorre quando a concentração de cromo excede aproximadamente 12%. Acima desta concentração, o cromo dissolvido no ferro é suficiente para gerar um filme protetor de óxido de cromo na superfície do material [23]. A amostra de aço AISI 316 contém até 0,080% de carbono, 16 a 18% de Cromo, 61,995 a 72,0% de Ferro, até 2,0% de Manganês, de 2,0 a 3,0% de Molibdênio, 10 a 14% de Níquel, até 0,010% de Nitrogênio, até 0,045% de Fósforo, até 0,75% de Silício e 0,030% de Enxofre [24].

Na nitretação do aço inoxidável austenítico o que se pretende é congrega, a já existente resistência à corrosão do aço, uma alta dureza e resistência ao desgaste [25, 26, 27]. A nitrocementação é um processo pela qual se acrescenta elementos químicos, carbono e nitrogênio, de forma a alterar as propriedades tribológicas, mecânicas e químicas de um material. Esses tratamentos melhoram atributos como resistência ao desgaste, dureza, resistência à fadiga e atrito [26, 27].

No processo de nitretação utiliza-se a fração dos gases N_2 / H_2 em diferentes proporções, já na nitrocementação é utilizada a estequiometria de 98%/02% de N_2/CH_4 [27]. Uma das maneiras de realizar esses processos, seja ele nitretação ou nitrocementação, é utilizando-se o plasma. O plasma é um gás de moléculas ionizadas, onde estas são aceleradas na direção da amostra através da aplicação de um campo elétrico. Ao incidirem na superfície metálica os íons se neutralizam e penetram na superfície por difusão térmica ao longo do material [26- 32].

1.2 Justificativa

Sabendo que o aço pode ser usado na indústria em tubos, tanques, reatores [20] e conhecendo sobre as técnicas para a melhoria de algumas de suas propriedades [25-32], o Grupo de Espectroscopia Óptica e Fotoacústica (GEOFA), da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) interessou-se em investigar valores de difusividade térmica para os diferentes tipos de aço. Os primeiros trabalhos desenvolvidos pelo grupo usando a técnica OPC para medir a difusividade térmica do aço foram de autoria de Silva [12], em que se mediu o aço AISI 316 e de Prandel [33], usando o aço AISI 304.

Este trabalho é uma continuação daqueles desenvolvidos anteriormente pelo grupo e, sabendo que as camadas depositadas na superfície do aço são da ordem de 4 μm , pretende investigar a sensibilidade da técnica fotoacústica em célula aberta OPC em determinar a difusividade térmica do aço AISI 316 com e sem camada nitrocementada. Ressalvam-se duas vantagens da técnica fotoacústica para este trabalho: 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, e a técnica requer preparação mínima da amostra [34]. Deve-se ainda advertir que para realizar a medida da espessura de uma camada nitrocementada é necessário destruir a amostra e a técnica OPC pode ser uma maneira de estimar as regiões que possuem maior camada modificada, de forma qualitativa, sem danificar ou destruir a amostra.

1.3 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a sensibilidade da técnica OPC em determinar a difusividade térmica de amostras de aço AISI 316 que sofreram ou não a nitrocementação. Para isso, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Determinar a difusividade térmica de uma amostra de aço AISI 316 com a técnica OPC;
- Determinar a difusividade térmica de amostras nitrocementadas de aço AISI 316, com diferentes geometrias e em regiões distintas;

1.4 Estrutura da Dissertação

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. O primeiro capítulo é a introdução sobre a fotoacústica, histórico e estado da arte, bem como apontar aplicações do aço inoxidável, material do qual se quer determinar a difusividade térmica. No capítulo 2 é feita a fundamentação teórica utilizada na dissertação, com as devidas equações, figuras explicativas, teorias que baseiam o mecanismo de difusão do calor e a técnica OPC. O terceiro capítulo aborda os materiais utilizados e os métodos utilizados. No quarto capítulo são apresentados os resultados bem como as discussões. Por fim, no quinto capítulo são prestadas as conclusões que foram

obtidas nesta dissertação e no capítulo seis estão as sugestões para trabalhos futuros.

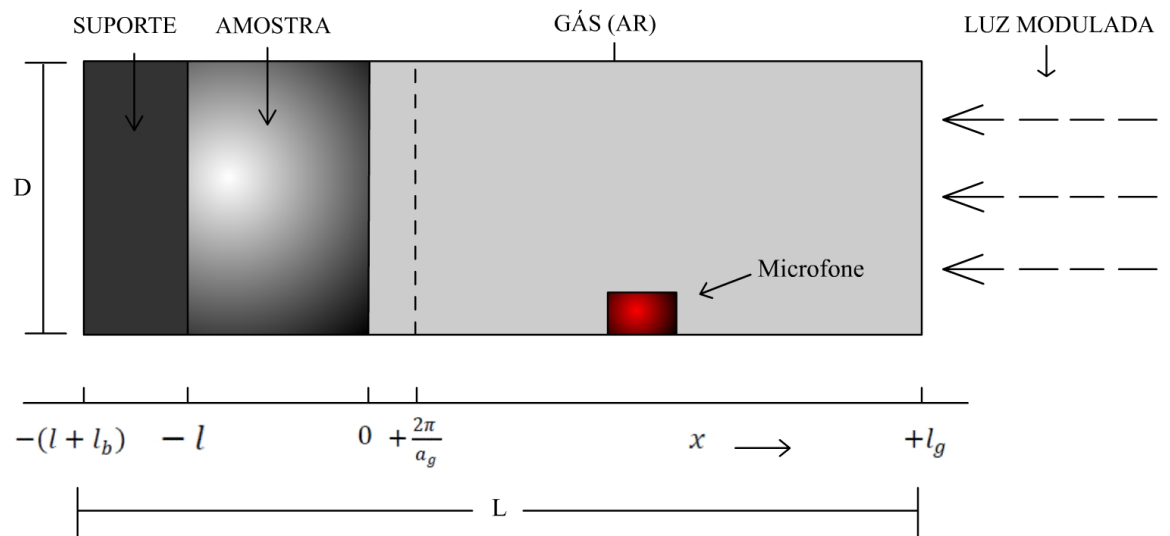
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Equações do Fluxo de Calor

Rosencwaig e Gersho em 1976 [5] elaboraram um modelo teórico do sinal fotoacústico produzido mediante a difusão do calor sobre uma amostra sólida. Devido ao efeito fototérmico, o calor gerado na superfície de uma amostra, ao se incidir um feixe modulado, propaga-se por todo o material por meio de condução térmica.

A figura 2.1, mostra uma célula fotoacústica cilíndrica de incidência frontal, com as posições da amostra sólida, do suporte e da coluna de gás, a qual vai ser usada como base para construir as equações de fluxo de calor.

Figura 2.1 -Célula fotoacústica de incidência dianteira com três interfaces: suporte, amostra e gás (figura adaptada) [5].



A célula fotoacústica da figura 2.1 possui um diâmetro D e um comprimento L , onde se assume que este é menor que o comprimento de onda do sinal acústico. Existe um microfone que detecta a pressão média que é produzida na célula. Para construir esse modelo matemático, considerou-se ainda [5] uma amostra no formato de um disco com espessura l , l_b é a espessura do suporte mau condutor de calor e l_g é o comprimento da coluna de gás na célula, dado por $l_g = L - l - l_b$. Assume-se que tanto gás como o suporte não absorvem luz.

Outros parâmetros adotados e necessários para o desenvolvimento do modelo matemático são [5]: k_i , a condutividade térmica do material i (cal/cm s °C); ρ_i , densidade do material i (g/cm³); c_i , correspondendo ao calor específico do material i (cal/g°C), e C_i , a capacidade térmica do material i (cal/°C). A partir desses parâmetros chega-se a: $\alpha_i = k_i / \rho_i c_i$ - difusividade térmica do material i (cm²/s); $a_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$, o coeficiente de difusão térmica do material i (cm⁻¹); $\mu_i = 1/a_i$, o comprimento de difusão térmico (cm); $\sigma_i = (1 + i)a$, correspondendo ao coeficiente de difusão térmico complexo (cm⁻¹) e, ω , a frequência modulada do feixe de luz incidente dada em radianos por segundo.

A difusividade térmica α mede a velocidade com que o calor propaga-se na amostra e o comprimento de difusão térmica da amostra, μ , fornece a magnitude de atenuação da oscilação térmica transmitida. Este parâmetro é utilizado para analisar a transmissão periódica de calor.

Nesse trabalho, o índice i vai ser substituído por s , g ou b , quando se quer referenciar respectivamente a amostra (*sample*), gás ou suporte (*backing material*).

Definidas as características do local aonde vai ser gerado o sinal fotoacústico, estabelecem-se os parâmetros da fonte de luz. Assume-se que a intensidade da fonte de luz com comprimento de onda λ na amostra é:

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t), \quad (2.1)$$

onde I_0 é o fluxo de luz monocromática incidente.

Considerando que β é o coeficiente de absorção óptica da amostra de sólido para um determinado comprimento de onda λ , a densidade de calor produzido em algum ponto x devido a luz absorvida neste ponto no sólido é dada por:

$$\frac{1}{2} \beta I_0 \exp(\beta x) (1 + \cos \omega t) \quad (2.2)$$

Assim, para $-l \leq x \leq 0$, a equação da difusão térmica em um sólido considerando sua distribuição de calor pode ser escrita como [5]:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - A \exp(\beta x) [1 + \exp(j\omega t)] \quad (2.3)$$

com $A = \beta I_0 \eta / 2k_s$, ϕ é a temperatura e η é a eficiência com que a luz absorvida com determinado comprimento de onda é convertida em calor. Assume-se que $\eta = 1$ para temperatura ambiente [5].

Considerando que não há absorção de radiação incidente nem para o gás, nem para o suporte, modelo RG (Rosencwaig e Gersho), a equação de difusão do calor para o suporte e o gás é dada, respectivamente, por [5]:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2.4)$$

para $-l - l_b \leq x \leq -l$,

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (2.5)$$

para $0 \leq x \leq l_g$.

Na solução destas equações tem-se a parte real e a parte imaginária para a difusão de calor. Entretanto, de interesse físico é a solução da parte real que representa a temperatura da célula T em função da posição e do tempo [5]:

$$T(x, t) = Re[\phi(x, t)] + \Phi \quad (2.6)$$

onde Re é a parte real e Φ é a temperatura ambiente.

Para simplificar a solução das equações 2.4, 2.5 e 2.6, Rosencwaig e Gersho usaram as seguintes condições de contorno [5]: temperatura e fluxo de calor contínuo em $x=0$ e $x=-l$, a temperatura das paredes da célula, $x = l_g$ e $x = -(l + l_b)$, seja a temperatura ambiente, e que as dimensões da célula são pequenas o suficiente para ignorar o calor de convecção do gás em condições estacionárias. Assim, para dois meios adjacentes m e n tem-se que a temperatura na interface m é igual a da interface n , $\Phi_m = \Phi_n$ [12].

Com as condições de contorno indicadas tem-se a solução na forma completa para a temperatura na superfície da amostra Φ_s :

$$\Phi_s = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right) \quad (2.7)$$

onde, os fatores de acoplamento são:

$$\begin{aligned} b &= \frac{k_b a_b}{k_s a_s} \\ g &= \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \\ r &= (1-j) \frac{\beta}{2a_s} \\ \sigma_s &= (1+i)a_s \end{aligned}$$

Como a principal fonte do sinal acústico surge a partir do fluxo de calor periódico da amostra sólida para o gás ($x=0$), ao resolver a equação (2.7) nestas condições de contorno, tem-se [12]:

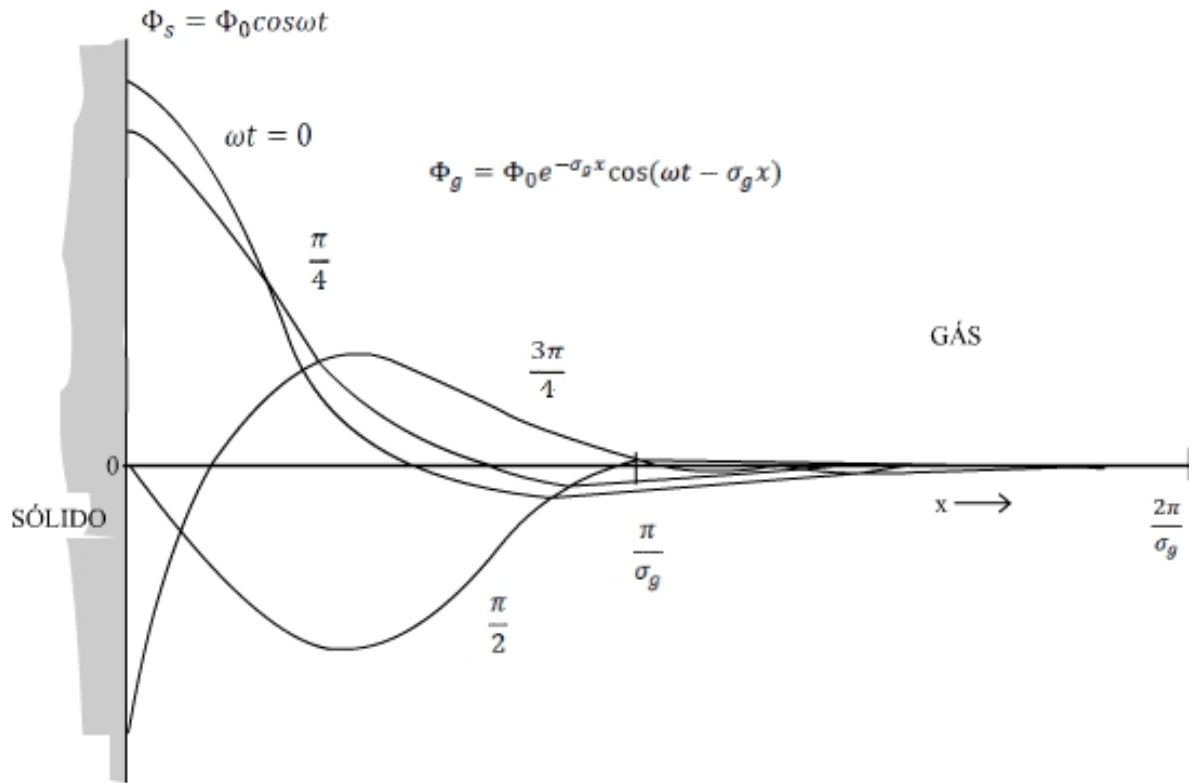
$$\Phi_g(x, t) = \Phi(0)e^{-\sigma_g x} e^{i\omega t} \quad (2.8)$$

ou seja, a temperatura no gás Φ_g oscila no tempo e depende da distância na interface amostra gás.

A figura 2.2 mostra graficamente o resultado da equação (2.8), ou seja, a distribuição da temperatura logo após a interface amostra gás. A temperatura no gás atenua rapidamente para zero conforme se distancia da superfície do sólido. Isso é, quando a amostra aquece o gás, gera variações de pressão nas moléculas de gás que estão próximas à superfície. Essa região compreende a partir da superfície da amostra até a distância $x = 2\pi\mu_g$, chamada de “camada fronteira” e refere-se à distância na qual ocorre a atenuação total da onda térmica.

O 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 microfone (detector).

Figura 2.2 - Distribuição espacial da temperatura dependente do tempo dentro da camada de gás adjacente à superfície sólida (figura adaptada)[5].



Assumindo-se que a coluna de gás na câmara responde adiabaticamente a ação deste pistão, então a pressão acústica na célula devido ao deslocamento periódico deste pistão de gás pode ser calculado pela lei do gás adiabático [5]:

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

onde P é a pressão, V é o volume do gás na célula e γ é a razão entre os calores específicos c_p a pressão constante e c_v a volume constante.

A pressão incremental é dada por:

$$\delta(P) = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t) \quad (2.9)$$

$$\delta(P) = Q \exp \left[i \left(\omega t - \frac{1}{4} \pi \right) \right] \quad (2.10)$$

onde:

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta \mu_g}{l_g \sqrt{2} T_0 a_g} \quad (2.11)$$

A variação de pressão física ΔP é dada pela parte real de $\delta(P)$ [5]:

$$\Delta P = q \cos \left(\omega t - \theta - \frac{1}{4\pi} \right) \quad (2.12)$$

onde q e $-\theta$ são a magnitude e a fase de Q [5]. Logo, a variação de pressão é um número complexo formado por um módulo q e uma fase θ .

Assim, a incidência de um feixe de luz modulada sobre um material termicamente absorvedor gera uma onda térmica ϕ_s , que se propaga ao longo da amostra. Essa produz uma onda térmica ϕ_g no gás adjacente (figura 2.1) que produzirá ondas de pressões, e conseqüentemente o sinal fotoacústico.

As ondas térmicas ϕ_s e ϕ_g estão defasadas por um ângulo $\theta = \theta_g - \theta_s$, chamado de diferença de fase do sinal fotoacústico e ocorre devido ao intervalo de tempo entre a absorção da luz modulada e a detecção do sinal fotoacústico no microfone.

2.3 Casos especiais

Os casos especiais 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. Em uma amostra com comportamento termicamente fino, ao incidir um feixe de luz na superfície, o calor se difunde rapidamente ao longo dela.

Em uma amostra com comportamento termicamente grosso, quando a luz é absorvida, o calor gerado é difundindo em uma pequena região ao longo de sua espessura.

O comprimento de difusão térmica μ_s é o ponto da amostra em que a magnitude da oscilação térmica se atenua a $1/l_s$, onde l_s é a espessura da amostra e μ_β é o comprimento de absorção óptico [12]. Em relação a μ_β pode-se classificar a amostra quanto a opacidade ou transparência óptica. Uma amostra é classificada como transparente opticamente quando $\mu_\beta > l_s$, ou seja, a luz não atenuou totalmente na amostra. Em contrapartida, uma amostra é dita opaca termicamente, $\mu_\beta < l_s$ quando luz incidente é totalmente absorvida pela amostra. Em relação a μ_s

pode-se classificar a amostra pela espessura térmica. Uma amostra é classificada como termicamente grossa quando $\mu_s \ll l_s$. Para amostra termicamente fina tem-se $\mu_s \gg l_s$.

Uma amostra termicamente grossa possui espessura l_s maior que $2\pi\mu_s$, desta forma as propriedades do suporte não interferem no sinal fotoacústico S [12]. A figura 2.3 mostra a relação entre o sinal fotoacústico S com a frequência para $\mu_s \ll l_s$.

Figura 2.3 - Casos especiais do efeito fotoacústico. Relação entre a amplitude do sinal fotoacústico S e a frequência ω para o regime termicamente grosso (figura adaptada) [34].

Termicamente grosso ($\mu_s \ll l_s$ ou $\mu_s < l_s$)

a) Material Transparente $\mu_s < \mu_\beta$ | $S \propto f^{-3/2}$



b) Material Opaco $\mu_s < \mu_\beta$ | $S \propto f^{-3/2}$



c) Material Opaco $\mu_s > \mu_\beta$ | $S \propto f^{-1}$



Pelas figuras 2.3 (a) e (b), em que $\mu_s < \mu_\beta$, observa-se respectivamente que, tanto para um material transparente opticamente como opaco opticamente, o sinal fotoacústico S varia com a frequência por $S \propto f^{-1,5}$. Entretanto, quando $\mu_s > \mu_\beta$ e o material é opaco opticamente, figura 2.3 (c), o sinal fotoacústico S varia com a frequência na proporção $S_f \propto f^{-1}$.

Já uma amostra termicamente fina possui espessura l_s menor que $2\pi\mu_s$, neste caso a atenuação do sinal acústico torna-se desprezível para o calor gerado em qualquer ponto da amostra [12]. A figura 2.4 mostra a relação entre a amplitude do sinal fotoacústico S com a frequência para $\mu_s \gg l_s$.

Figura 2.4 - Casos especiais do efeito fotoacústico. Relação entre da amplitude do sinal fotoacústico S e a frequência ω para o regime termicamente fino (figura adaptada)[34].

Termicamente fino ($\mu_s \gg l_s$ ou $\mu_s > l_s$)

a) Material Transparente $\mu_s > \mu_\beta$ $S \propto f^{-1}$



b) Material Transparente $\mu_s < \mu_\beta$ $S \propto f^{-1}$



c) Material Opaco $\mu_s > \mu_\beta$ $S \propto f^{-1}$



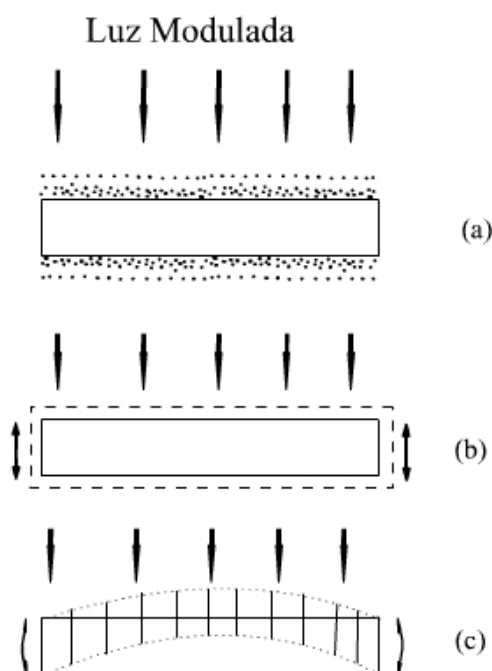
Da figura 2.4 observa-se que no material transparente, tanto para $\mu_s < \mu_\beta$ quanto para $\mu_s > \mu_\beta$, e no material opaco com $\mu_s < \mu_\beta$ a dependência da amplitude do sinal fotoacústico S_f em relação à frequência é $S \propto f^{-1}$.

É possível se escolher em que regime, se termicamente fino ou termicamente grosso, se quer trabalhar com uma amostra, pela faixa de frequência ou espessura da amostra, desde que se conheça a região de transição entre estes regimes. Especificando o mecanismo de geração do sinal, é possível ajustar parâmetros em função da amplitude do sinal ou da fase do sinal e obter parâmetros físicos do material como difusividade térmica [12].

2.4 Outros mecanismos de geração do sinal fotoacústico em sólidos

O principal mecanismo para a geração do sinal fotoacústico em sólidos é a condução de calor gerado na amostra para o gás, apresentado por Parker [4]. Em 1976 Rosencwaig e Gersho apresentaram o modelo teórico com base neste mecanismo, modelo de difusão [32], figura 2.5 (a). Porém, existem outras interferências que podem se sobrepor ao sinal fotoacústico por difusão. As principais são a expansão térmica e a flexão termoelástica.

Figura 2.5 - Mecanismo de geração do sinal fotoacústico. (a) difusão térmica, (b) expansão térmica e (c) flexão termoelástica (figura adaptada)[32].



A difusão térmica, mecanismo proposto por Rosencwaig e Gersho, considera que a amostra não sofre deformação mecânica e que os pulsos de calor produzidos na amostra são transmitidos ao gás, que ao expandir-se periodicamente gera ondas acústicas. A fina camada de gás que está em contato com a amostra se aquecerá, e passará a se expandir e contrair periodicamente, assim gera uma onda de pressão no interior da câmara fechada. Dessa forma, o sinal fotoacústico é resultado da variação de pressão detectada pelo microfone acoplado à célula.

A expansão térmica da amostra é outro mecanismo de geração do sinal fotoacústico em sólidos, figura 2.5 (b). Ao absorver a radiação modulada a amostra sofre aquecimento e expande periodicamente, como um pistão vibratório, que gera a onda acústica no gás [6]. Esse mecanismo é predominante para altas frequências de modulação, para amostras com baixos coeficientes de absorção óptica e depende da temperatura média do sólido.

Outro mecanismo de geração de sinal fotoacústico é a flexão termoelástica (*termobending*) e surge quando a radiação modulada gera um gradiente de temperatura perpendicular ao plano do sólido. A absorção decresce na medida em que a luz penetra no material. Esse gradiente de temperatura é perpendicular ao plano da amostra, uma vez que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade de penetração da luz no material e a absorção da radiação será maior na superfície. Logo, planos de diferentes profundidades apresentam diferentes dilatações térmicas e assim se as bordas da amostra estiverem presas no suporte, a superfície da mesma irá flexionar periodicamente, assim gera uma onda de pressão no gás e conseqüentemente o sinal fotoacústico [32], figura 2.5(c).

É importante ressaltar que embora estes mecanismos em geral estejam simultaneamente presentes durante a geração do sinal fotoacústico, existem condições experimentais que podem privilegiar um deles, e assim a análise quantitativa dos resultados pode ser facilitada.

As equações da seção 2.2 foram desenvolvidas para o mecanismo de difusão térmica, que é o mecanismo que se buscou privilegiar neste trabalho.

2.5 OPC (Célula Fotoacústica Aberta – *Open Photoacoustic Cell*)

2.5.1 Equações para a célula acústica aberta

O modelo teórico de RG descrito na seção 2.2, mesmo que trate de uma célula fotoacústica de incidência dianteira, é o mesmo para uma célula aberta [16]. Ao aplicar esse modelo de difusão térmica unidimensional, obtém-se a flutuação de pressão na câmara de ar [15]. Perondi e Miranda [16] trabalharam as equações (2.12) e (2.7), onde consideraram uma amostra opticamente opaca a luz incidente e que o fluxo de calor no ar circundante é desprezível, e chegaram a:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(l_s \sigma_s)} \quad (2.13)$$

onde γ é a taxa de calor específico a pressão e volume constante ($\gamma = c_p/c_v$), P_0 é a pressão a temperatura ambiente T_0 ; I_0 é a intensidade da luz absorvida; f é a frequência de modulação; l_i , k_i e α_i são respectivamente a espessura, a condutividade térmica e a difusividade térmica do material i , 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 [5].

Para uma amostra termicamente fina (TF), isto é $\mu_s \gg l$ ou $l_s a_s \ll 1$, a equação (2.13) se reduz a:

$$\delta P \cong \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g)^{1/2} \alpha_s}{(2\pi)^{3/2} l_g T_0 l_s k_s} \frac{e^{j(\omega t - \frac{3\pi}{4})}}{f^{3/2}} \quad (2.14)$$

e indica que a amplitude do sinal fotoacústico decresce com $f^{-1,5}$ quando se aumenta a frequência de modulação.

Para o caso de uma amostra termicamente grossa (TG), $\mu_s \ll l$ ou $l_s a_s \gg 1$, a amplitude de oscilação na interface amostra gás fica:

$$\delta P \cong \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{\pi l_g T_0 k_s} \frac{e^{-l_s \sqrt{\pi f / \alpha_s}}}{f} \exp \left[j \left(\omega t - \frac{\pi}{2} - l_s \alpha_s \right) \right] \quad (2.15)$$

ou seja, para uma amostra termicamente grossa a amplitude do sinal fotoacústico R_{TG} decresce exponencialmente com $(1/f)\exp(l_s\sqrt{\pi f/\alpha_s})$ [19]:

$$R_{TG} = \left(\frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{\pi l_g T_0 k_s} \right) \frac{1}{f} \exp \left[- \left(\frac{l_s^2 \pi}{\alpha_s} \right) f^{0,5} \right] \quad (2.16)$$

Definindo:

$$R_0 = \left(\frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{\pi l_g T_0 k_s} \right) \quad (2.17)$$

e

$$b = \left(\frac{l_s^2 \pi}{\alpha_s} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

Substituindo R_0 e b na equação (2.16), tem-se [15, 18]:

$$R_{TG} = \frac{R_0}{f} \exp[-b\sqrt{f}] \quad (2.19)$$

A diferença de fase entre o sinal fotoacústico e o sinal de referência, obtida com base na equação (2.15) e resulta em:

$$\theta_{TG} = \theta_0 - b\sqrt{f} \quad (2.20)$$

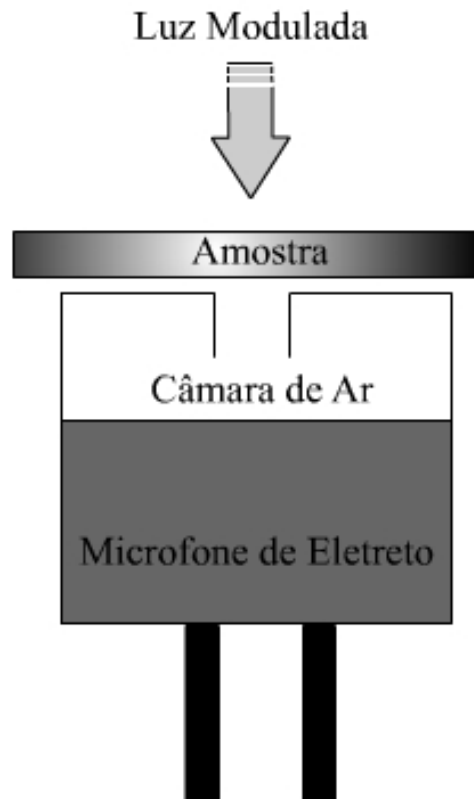
Uma forma de se medir o sinal fotoacústico é por meio de um detector de variação de pressão do ar. Um microfone, mais precisamente, transforma em sinal elétrico a variação de pressão que ocorre no gás. Desse modo, a difusividade térmica α_s pode ser determinada no ajuste do sinal fotoacústico (2.19), determinando-se o coeficiente b , e então aplicando o resultado na equação (2.18).

2.5.2 Montagem da célula acústica aberta

A célula fotoacústica aberta [15,16] é um detector de radiação fotoacústica de produção simples e de baixo custo. Ela consiste em um microfone comercial de

eletreto que funciona como uma câmara de ar dianteira. A amostra, material absorvedor, é fixada diretamente sobre o microfone, conforme mostra a figura 2.6.

Figura 2.6 - Célula Fotoacústica Aberta (OPC). O microfone de eletreto compõe a câmara fotoacústica e assim capta o sinal fotoacústico (figura adaptada) [15].

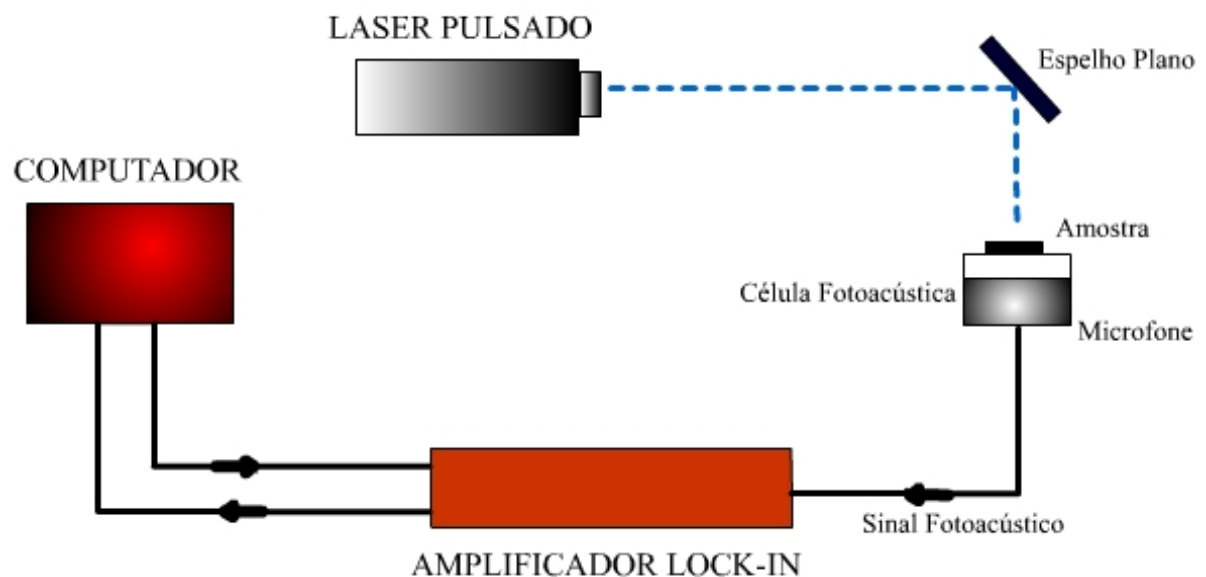


Este sistema fotoacústico de célula aberta é aplicado no estudo de amostras sólidas com incidência traseira, ou seja, o feixe de luz incide na superfície da amostra e o sinal fotoacústico é gerado no lado posterior.

2.6 Sistema OPC

O sistema OPC consiste em um laser pulsado, um espelho plano, uma célula fotoacústica ligada a um amplificador *lock-in* que, por sua vez, comunica-se com um computador pessoal, conforme a figura 2.7

Figura 2.7 - Montagem do sistema OPC com célula fotoacústica para amostras sólidas de incidência traseira (figura adaptada) [33].



As próximas seções descrevem cada um dos elementos envolvidos para se obter o sinal fotoacústico.

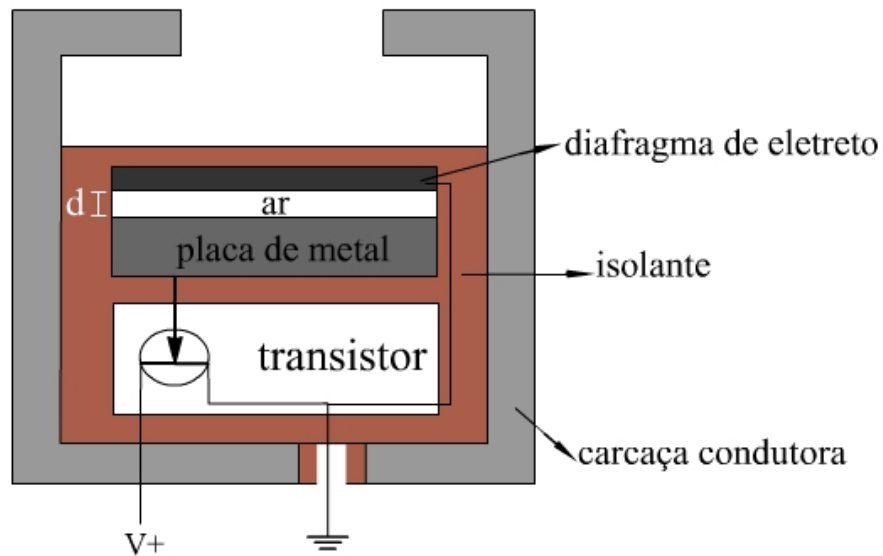
2.6.1 Microfone de Eletreto

Um microfone converte a oscilação de pressão em uma diferença de potencial elétrica proporcional à amplitude e a frequência da onda térmica incidente na superfície da amostra.

O microfone de eletreto, mais especificamente, consiste em um diafragma de eletreto separado por uma placa metálica (capacitor de placas planas e paralelas) [16]. O diafragma com a película de eletreto tem a finalidade de que quando eletrizado manter sua carga permanente. Esse tipo de microfone opera em baixas tensões, pois o eletreto polarizado eletricamente é isolado por um dielétrico (teflon) [35].

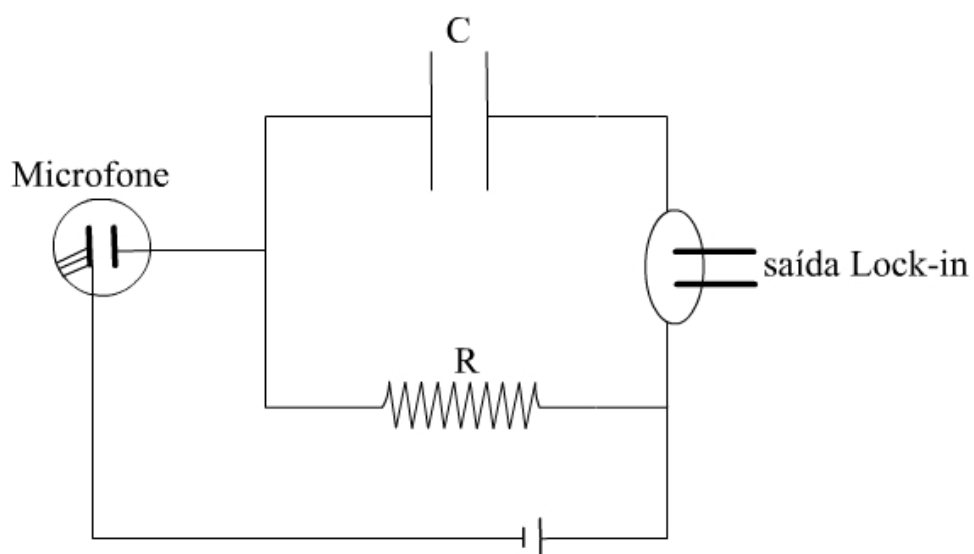
O surgimento do sinal elétrico ocorre a partir da vibração do diafragma, pois assim se varia a distância d entre o diafragma e a placa metálica, conseqüentemente altera-se carga induzida, figura 2.8. É esse sinal elétrico, originado pela variação da pressão no microfone, que é amplificado pelo *lock-in*.

Figura 2.8 - Ilustração dos componentes básicos de um microfone de eletreto (figura adaptada) [35].



Nota-se na figura 2.8 ainda a existência de um FET (*Field Effect Transistor* – Transistor de Efeito de Campo). Ele é usado para eliminar problemas de impedância e capacitância [35]. Silva *et al* [15] apresentam como devem ser feitas as conexões elétricas do microfone quando ele está em uma configuração de célula aberta, figura 2.9.

Figura 2.9 – Interconexões elétricas do microfone quando usado como célula fotoacústica aberta.



Como já mencionado, a onda fotoacústica gera uma variação na densidade de cargas capacitor (microfone) e então no FET que alimenta o circuito externo. A

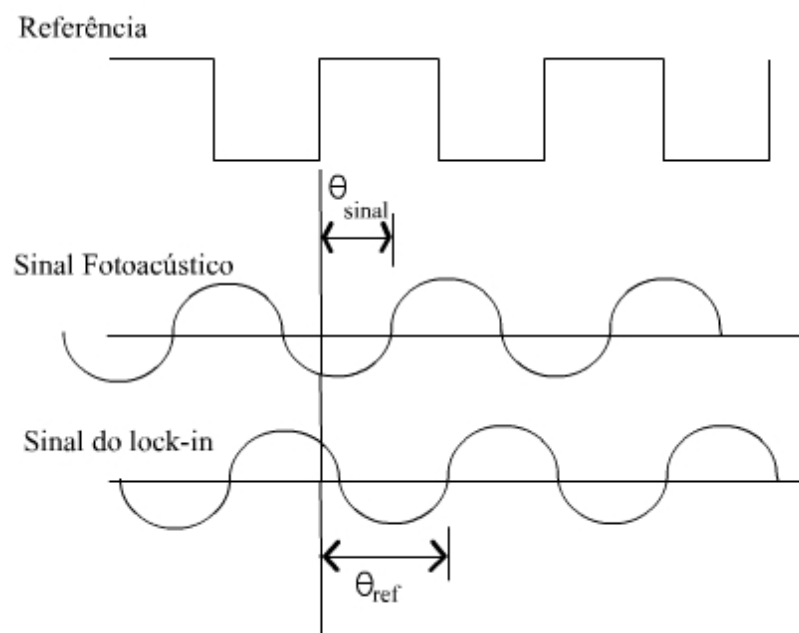
corrente gerada, então, passa pelo resistor R e gera uma diferença de potencial proporcional ao sinal fotoacústico, que é medido pelo *lock-in*. O capacitor C tem a função de filtrar a entrada de qualquer corrente contínua indesejável no *lock-in*.

2.6.2 Amplificador *lock-in*

O amplificador *lock-in* detecta e mede sinais modulados em amplitude de intensidades muito baixas, da ordem de nanovolts [36]. Utiliza a Técnica de Detecção de Fase (PSD, *Phase Shift Detection*), que combina o sinal aplicado na entrada deste equipamento $V_{\text{signal}} \sin(\omega_r t + \theta_{\text{signal}})$ com o sinal de referência do amplificador diferencial lock-in $V_L \sin(\omega_L t + \theta_{\text{ref}})$, onde $V_L = 1V$ [36]. Nas medições feitas pelo amplificador diferencial *lock-in* a resposta do experimento é detectada em função da frequência de referência.

A figura 2.10 mostra a onda quadrada como sinal de referência na frequência ω_L , juntamente com a onda senoidal do sinal fotoacústico e a onda senoidal gerada pelo amplificador diferencial *lock-in*.

Figura 2.10 - Onda quadrada de referência a onda senoidal do sinal fotoacústico e a onda senoidal do amplificador diferencial *lock-in* (figura adaptada) [36].



No método de detecção de fase PSD, os dois sinais, o de referência e o inserido no equipamento são multiplicados eletronicamente. O amplificador diferencial *lock-in* permite ainda escolher qual harmônico do sinal de referência se quer utilizar nas medidas. Considerando-se o primeiro harmônico do sinal de referência tem-se as equações :

$$V_{PSD} = V_{sinal} V_L \sin(\omega_r t + \theta_{sinal}) \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) \quad (2.21)$$

O resultado é:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} V_{sinal} V_L \cos[\omega_r - \omega_L] t + \theta_{sinal} - \theta_{ref}) - \frac{1}{2} V_{sinal} V_L \cos[\omega_r + \omega_L] t + \theta_{sinal} + \theta_{ref}) \quad (2.22)$$

O primeiro termo da equação pode ser escrito como $\cos(\omega_r - \omega_L) t \times \cos\Delta\theta$. Desta expressão $\omega_r = \omega_L$, desta forma $\cos(\omega_r - \omega_L) t = 1$, assim o resultado depende apenas de $\cos\Delta\theta$. O segundo termo tem pouca influência no resultado das medidas porque $\omega_r + \omega_L$ é igual a duas vezes a frequência de modulação e este sinal será filtrado pelo equipamento.

Tem-se então:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} V_{sinal} V_L \cos(\Delta\theta) \quad (2.23)$$

mas $V_L=1V$, então:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} V_{sinal} \cos(\Delta\theta) \quad (2.24)$$

O sinal V_{PSD} , equação (2.24), fornece a amplitude do sinal fotoacústico e a defasagem da onda de pressão ($\Delta\theta = \theta_{sinal} - \theta_{ref}$) a qual contém a informação sobre a difusividade térmica da amostra em questão.

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das amostras de aço AISI 316

As amostras utilizadas neste trabalho foram obtidas a partir do corte de uma barra cilíndrica comercial com diâmetro de 31,73 mm. Para poderem ser medida no sistema fotoacústico de célula aberta, essas amostras passaram por um polimento até ficarem com espessuras de aproximadamente 500 μm .

3.1.1 Preparação das amostras nitrocementadas

Para se analisar como é distribuída a camada nitrocementada em amostras com formatos distintos, foram elaboradas quatro amostras com diferentes geometrias: triangular, circular, quadrangular e circular com furo.

Obtidas as formas de cada amostra, estas foram submetidas ao polimento que iniciou com uma lixa d'água de 120 grãos até o polimento final com pasta de diamante 0,25 μm (em uma das superfícies de cada amostra). A figura 3.1 mostra uma foto das quatro amostras produzidas.

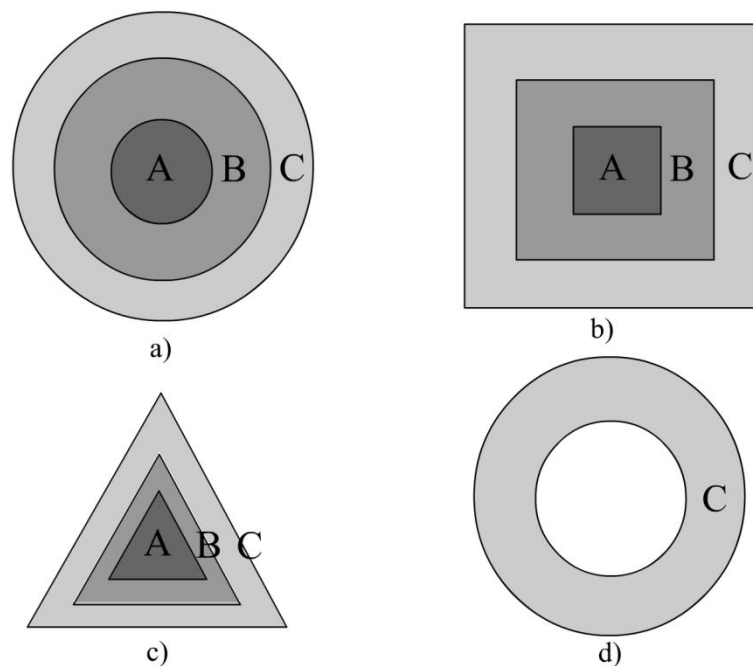
Figura 3.1 Amostras nitrocementadas: aço AISI 316



Após o polimento, essas quatro amostras foram nitrocementadas. Previamente à nitrocementação realizou-se o processo de *sputtering* (limpeza por bombardeamento de íons) com atmosfera de H_2 , pelo tempo de 1 hora na temperatura de 100 °C. Para a nitrocementação as condições empregadas foram um tratamento em atmosfera de N_2/CH_4 , na proporção 98%/02% pelo tempo de 2 horas na temperatura de 400 °C. As amostras foram tratadas individualmente na câmara, devido ao seu tamanho, mas as condições para a limpeza e a atmosfera para formação da camada nitrocementada foram rigorosamente repetidas. A câmara de nitretação a plasma do laboratório da UEPG utilizada nas amostras deste trabalho é de descarga luminosa, de geometria cilíndrica e utiliza uma fonte de tensão e corrente 800V/1A.

Com exceção da amostra circular com furo, para se acompanhar a distribuição da camada nitrocementada das amostras optou-se em dividir as amostras em três regiões distintas, conforme a figura 3.2, sendo a região central das amostras estabelecida pela letra A, a região intermediária pela letra B e a região na borda da amostra pela letra C.

Figura 3.2- Regiões de análise pós nitrocementação para as amostras de aço AISI 316. a) amostras circulares; b) amostra quadrangular; c) amostra triangular e d) amostra circular com furo.

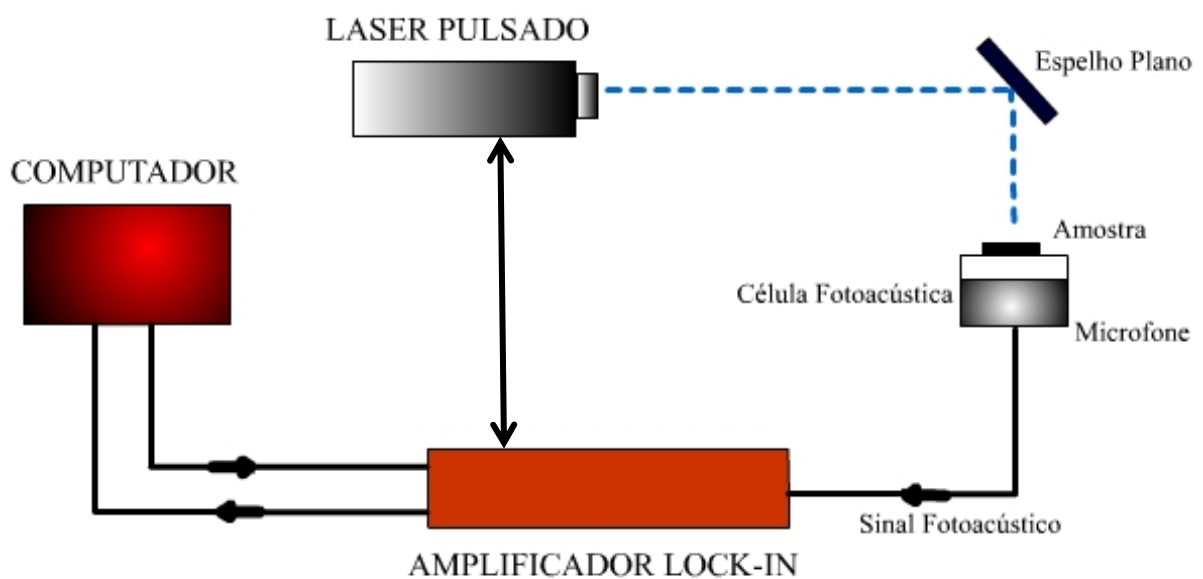


Para garantir que sempre se media no mesmo raio, utilizou-se de uma máscara para reestabelecer o ponto de medida. Essa máscara foi feita de papelão, sendo os furos colocados nos raios que variam de: 0 a 10 mm para região central, 11 a 21 mm para região intermediária e 22 a 31 mm para região da borda.

3.2 O Sistema OPC da UEPG

A técnica utilizada neste trabalho é a da célula fotoacústica aberta OPC [15], seções 2.5 e 2.6. A figura 3.3 mostra o diagrama do sistema OPC da UEPG e empregado na obtenção da difusividade térmica dos aços.

Figura 3.3 Diagrama do sistema OPC com célula fotoacústica para amostras sólidas de incidência traseira (figura adaptada)[33].

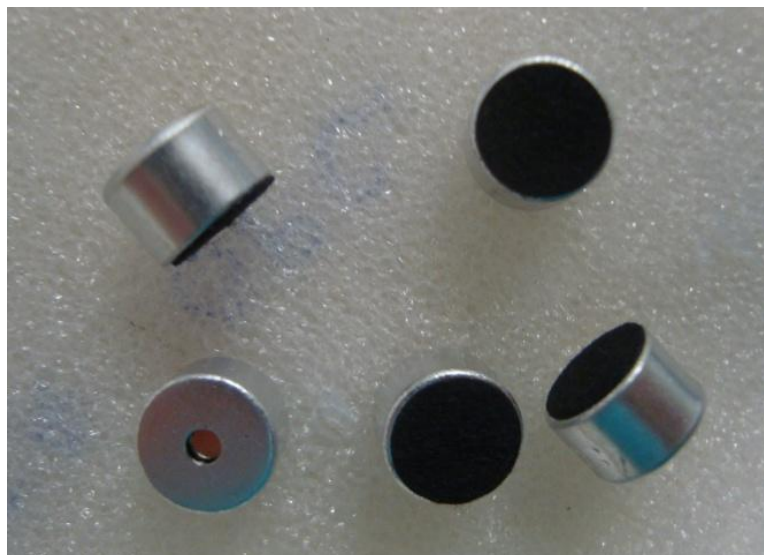


Na montagem experimental do sistema OPC empregou-se como fonte de excitação um laser pulsado de 200 mW, com comprimento de onda 473 nm da Suzhou Daheng Optics And Fine Mechanics Co, LTD, modelo DHOM-M – 473nm – 200mW.

Um feixe de radiação modulada incide sobre a superfície da amostra absorvedora, a superfície aquecida gera então uma onda térmica que se propaga pela amostra. No lado posterior da amostra o sinal fotoacústico é captado por um

microfone de eletreto. A figura 3.4 mostra alguns dos microfones de eletreto utilizados no sistema OPC da UEPG.

Figura 3.4 - Microfone de eletreto.



Para formar a célula fotoacústica, a amostra é fixada na superfície do microfone com graxa de vácuo. Entre a amostra e o diafragma, no próprio microfone, existe um orifício no centro através do qual a onda sonora se propaga. Essa cavidade contendo ar com aproximadamente 130 mm^3 forma a câmara fotoacústica, por onde o sinal fotoacústico é obtido.

As conexões elétricas com o microfone de eletreto foram aquelas sugeridas por Silva *et al* [15] e apresentadas na seção 2.6.1 deste trabalho. O sinal elétrico proveniente do microfone é conectado a um amplificador diferencial *lock-in*, modelo Model SR830 DSP Lock-in Amplifier, que então fornece a frequência, amplitude e fase do sinal fotoacústico, conforme descrito na seção 2.6.2.

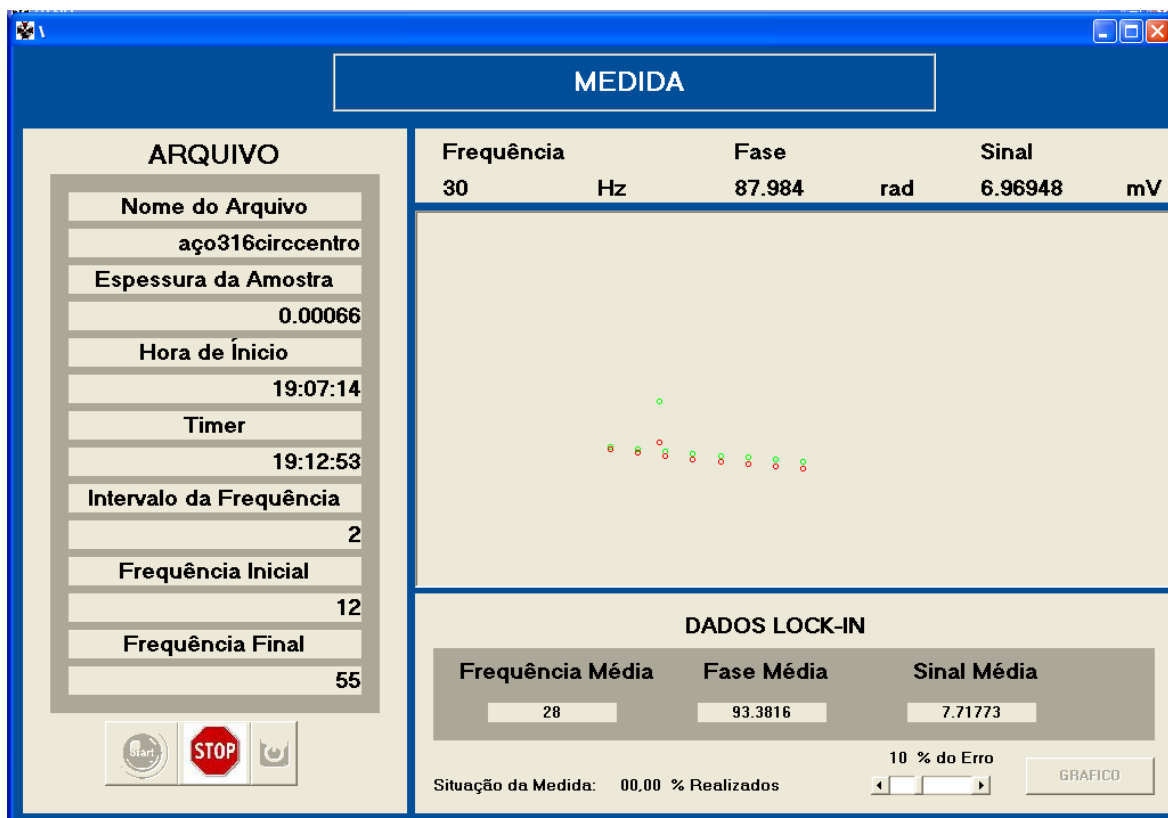
Para as medidas de fotoacústica, o laboratório conta com um sistema automático de aquisição dos dados desenvolvido na plataforma Visual Basic® e que gerencia o amplificador diferencial *lock-in* via comunicação serial RS232. O sistema de aquisição foi desenvolvido pelo Grupo de Espectroscopia Óptica e Fotoacústica de Materiais/DEFIS, da UEPG.

A dinâmica de funcionamento do sistema automático, mais os equipamentos envolvidos, é a seguinte: o programa requisita ao *lock-in* para manter um determinado valor de frequência estabilizada. O laser, conectado ao *lock-in*, é

inserido no sistema de tal maneira que ele vai pulsar no valor de frequência referenciado pelo amplificador diferencial lock-in. O sistema de aquisição, com a frequência já estabilizada, solicita ao amplificador *lock-in* as medidas de frequência, da fase e do sinal fotoacústico, que então retorna estes dados ao sistema. O computador calcula a média de 10 leituras dos dados fornecidos pelo amplificador diferencial *lock-in* e armazena os resultados. Em seguida, ele indica um novo valor de frequência ao amplificador *lock-in* e assim reinicia-se o processo.

A figura 3.5 mostra a interface visual do sistema de aquisição automático para obtenção de dados provenientes da medida com OPC.

Figura 3.5 Interface visual do programa de aquisição de medidas fotoacústicas.



Na figura 3.5 observa-se na coluna da esquerda dados relativos ao arquivo: nome do arquivo, a espessura da amostra medida, a hora do início do procedimento, o tempo de medida, o intervalo de frequência de cada medida, a frequência inicial e final. No lado direito e acima se têm os valores atuais da frequência em Hz, da fase em rad e da amplitude do sinal fotoacústico em mV.

Os pontos da figura 3.5 representam a fase e a amplitude do sinal para determinada frequência e os dados registrados abaixo destes pontos são a frequência média, a fase média e a amplitude média do sinal.

3.3 Medida da Difusividade Térmica

Para realizar as medidas de fotoacústica dos materiais é necessário escurecer a superfície da amostra com uma fina camada de fuligem negra, negro de fumo, no lado onde ocorre a excitação para que a superfície da amostra fique com baixa refletância. Isso porque o processo de medida ocorre por absorção de luz e geração de calor, ou seja, quanto maior a absorção maior a amplitude do sinal fotoacústico. Essa fuligem é obtida a partir da chama de uma vela de parafina.

Em seguida acopla-se a amostra de aço sobre o microfone de eletreto, usando uma camada de graxa de vácuo na superfície do microfone. Assim, é formada a câmara fotoacústica com a camada de ar isolada entre a amostra e o diafragma figura 3.3.

A luz incidente do laser é então direcionada para o orifício do microfone, onde a amostra já está inserida. Com o programa de aquisição ligado em uma frequência inicial de 12 Hz, aguarda-se estabilizar a amplitude e a fase do sinal fotoacústico. Caso não se estabilize esses valores, é porque o laser não foi direcionado no orifício do microfone e um novo ajuste da posição do feixe do laser deve ser realizado. Repetir esse ajuste do laser até obter a consolidação dos valores de amplitude e fase. Após essa etapa, ajusta-se a fase do sinal no *lock-in* para 180° para que não haja inversão de fase de -180° para 180 durante a realização das medidas, pois com o aumento da frequência, a diferença de fase diminui [5].

Para as medidas com o aço AISI 316, foram escolhidas como frequência inicial 12 Hz, a padrão do programa, e como frequência final 200 Hz. O passo de mudança de frequência neste intervalo foi de aproximadamente 2 Hz. O programa de aquisição armazena os dados das componentes R_{TG} e θ do sinal fotoacústico e suas respectivas frequências.

3.3.1 Tratamento dos dados – obtenção da difusividade térmica

Com os dados de amplitude e fase do sinal fotoacústico para cada valor de frequência, é possível obter a difusividade térmica, a partir da equação 2.18, com a linearização de 2.19, e a equação 2.20, da diferença de fase do sinal fotoacústico. Assim, as equações lineares de ajustes para a amplitude e fase do sinal fotoacústico são:

$$\ln(R_{TG}f) = \ln(R_0) - b_{(R)}\sqrt{f} \quad (3.1)$$

$$\theta_{TG} = \theta_0 - b_{(\theta)}\sqrt{f} \quad (2.20)$$

Silva, Bandeira e Miranda [15] mostraram que com o gráfico di-log da amplitude do sinal R_{TG} em função do logaritmo da frequência f é possível identificar a região de frequência onde predomina o comportamento termicamente grosso de difusão.

Nessa região a amplitude do sinal fotoacústico é inversamente proporcional a frequência $R \propto f^{-1}$, e em regiões inferiores a frequência de corte, f_c , comportamento termicamente fino de difusão, tem-se $R \propto f^{-3/2}$.

Então, após determinar a região de regime termicamente grosso, o próximo procedimento para se obter valores de difusividade térmica de amostras que estão neste regime de operação é pela busca de um coeficiente angular comum no gráfico de $\ln(R_{TG})$ e da fase em radianos em função da raiz quadrada da frequência f [33]. De posse dessa região, calculam-se coeficientes $b_{(R)}$ e $b_{(\theta)}$ e calcula-se a média.

Por fim, utiliza-se a média aritmética dos coeficientes $b_{(R)}$ e $b_{(\theta)}$, juntamente com a espessura da amostra l_s , já conhecida, para determinar a difusividade térmica pela equação 2.18.

A técnica usada neste trabalho para determinação da difusividade térmica é similar ao da proposta por [33] e consiste em traçar o gráfico de $\ln(R_{TG})$ e a fase em radianos pela raiz quadrada da frequência, encontrar a região de declividade igual, $b_{(R)} = b_{(\theta)}$, e então, por ajuste linear nesta região, obter o valor desta declividade. Esse valor é então substituído na equação (2.18) e assim determina-se a difusividade térmica da amostra em questão.

3.4 Difração de Raios X

A difração de raios X foi realizada como um complemento neste trabalho, apenas para verificar se a amostra padrão é o aço AISI 316 e para verificar se realmente as amostras nitrocementadas por plasma tiveram suas camadas modificadas. Os difratogramas permitem identificar os precipitados resultantes do processo de nitrocementação.

A coleta de dados de difração de raios X das amostras foi realizada na Universidade Estadual de Ponta Grossa com o aparelho de difração de raios X da marca RIGAKU, modelo ULTIMA IV, no Laboratório Multi-usuário da UEPG. Os parâmetros utilizados nos experimentos foram: geometria Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$), coletado entre 30 e 90° em modo “Step Scan”, com passo de 0,02° e tempo de contagem de 5 s por passo.

3.5 Espessura da Camada Nitretada

As medidas das espessuras das camadas obtidas pela nitrocementação foram realizadas pelo microscópio óptico da marca OLYMPUS BX 51, modelo LC-AGG2 com aumento de 1000x.

Antes de se colocar as amostras no microscópio óptico e realizar as medidas, primeiramente as amostras foram cortadas em secção transversal, então polidas e atacadas quimicamente com uma solução de 10 g de ferricianeto de potássio e 10 g de hidróxido de potássio, diluídos em 100 mL de água bidestilada [27].

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os dados experimentais obtidos pela aplicação das técnicas descritas no capítulo 3, para as amostras de aço AISI 316 com tratamento e sem tratamento de nitrocementação.

Primeiramente são apresentadas as espessuras de cada região das amostras. A seguir são expostas, nas imagens obtidas por meio do microscópio óptico, as medidas das camadas modificadas. Então, são exibidos os difratogramas para o aço AISI 316 sem tratamento e com tratamento e, por fim, as medidas obtidas pela técnica OPC para encontrar a difusividade térmica. Concomitantemente aos resultados, são feitas as discussões a respeito dos dados obtidos neste trabalho. Por fim, tem-se uma síntese e discussão dos resultados obtidos.

4.1 Espessura das amostras

Para obter a difusividade térmica por meio da técnica OPC é necessário conhecer a espessura da amostra para cada região, seção 3.3.

Determinadas as regiões, com o auxílio de uma máscara, seção 3.1.1, foram então obtidas as espessuras das amostras com um micrometro, onde l_{SA} representa a espessura da amostra na região central, l_{SB} a região intermediária e l_{SC} representa a região na borda da amostra, tabela 4.1.

Foram realizadas 10 medidas para cada região e a média aritmética dos valores obtidos foi considerada como a espessura investigada. Cada região possui espessura diferente devido ao polimento.

4.2 - Espessura da Camada Nitrocementada

Por meio do microscópio óptico foi possível determinar a espessura média da camada nitrocementada nas regiões propostas neste trabalho. A figura 4.1 apresenta todos os resultados da microscopia óptica para as amostras nitrocementadas. Verifica-se que existe uma diferença no valor das medidas da camada da região central, da região intermediária e da região da borda da amostra.

Tabela 4.1– Valores das espessuras das regiões das amostras

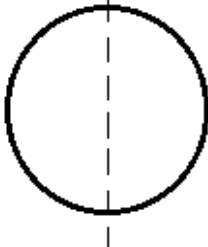
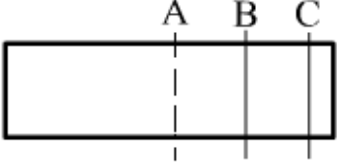
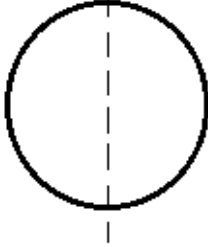
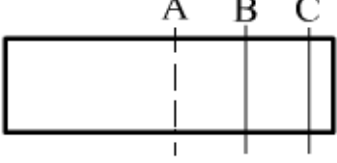
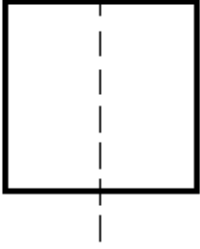
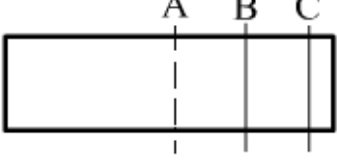
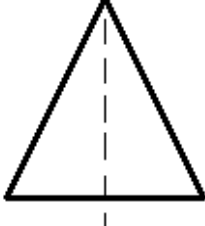
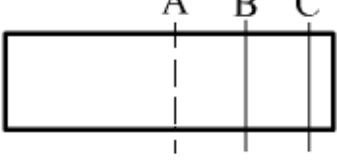
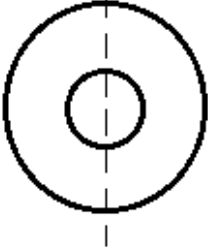
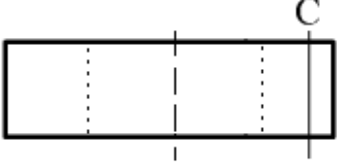
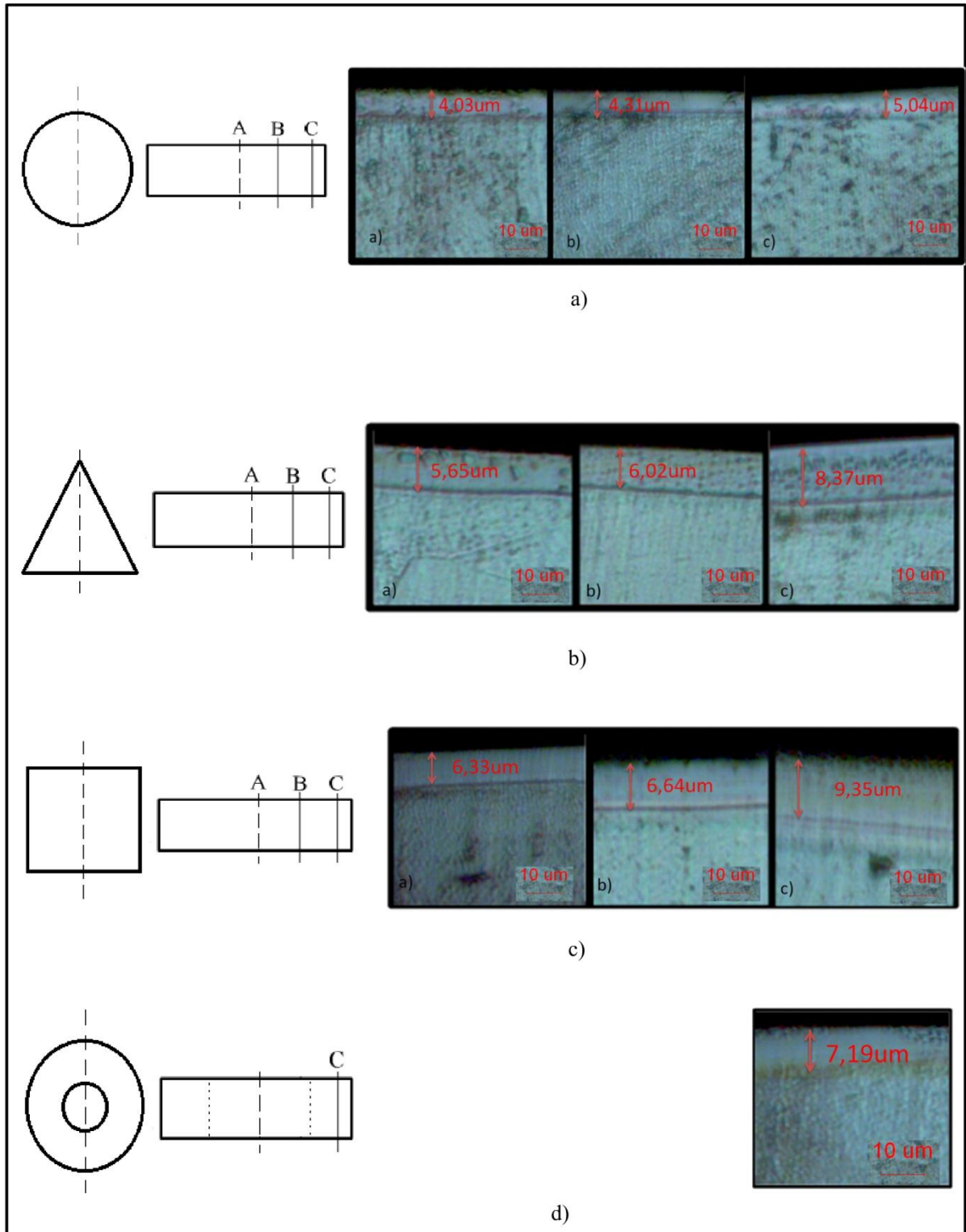
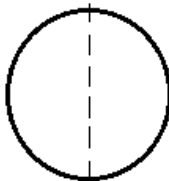
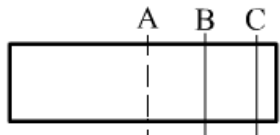
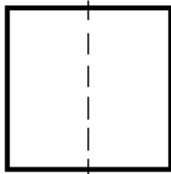
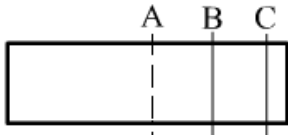
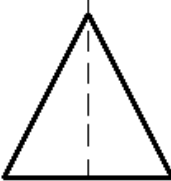
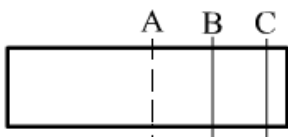
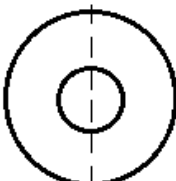
AMOSTRA	l_{SA} (μm)	l_{SB} (μm)	l_{SC} (μm)	Representação das regiões das amostras	
				Vista frontal	Vista lateral
Padrão sem tratamento	490±3	480±5	475±6		
Circular com tratamento	655±3	650±7	630±9		
Quadrangular com tratamento	605±4	605±6	560±7		
Triangular com tratamento	560±4	560±8	540±9		
Circular com furo e com tratamento	-----	-----	490±7		

Figura 4.1 - Espessura da camada nitrocementada para a amostra a) circular, região A, B e C; b) triangular, região A, B e C; c) quadrangular, região A, B e C; e circular com furo no centro, região C..



Observa-se pela figura 4.1 que a camada modificada aumenta do centro para as bordas nas amostras com três regiões distintas, ou seja, a circular, a triangular e a quadrangular. Nota-se, também, que na amostra de geometria circular a camada nitrocementada é menor que nas amostras de geometria quadrangular e triangular. As amostras triangular e quadrangular apresentam ainda bordas com uma espessura maior em relação à circular. Na tabela 4.2, para maior facilidade de análise, são reapresentados os valores obtidos das espessuras das camadas para cada região das amostras com tratamento.

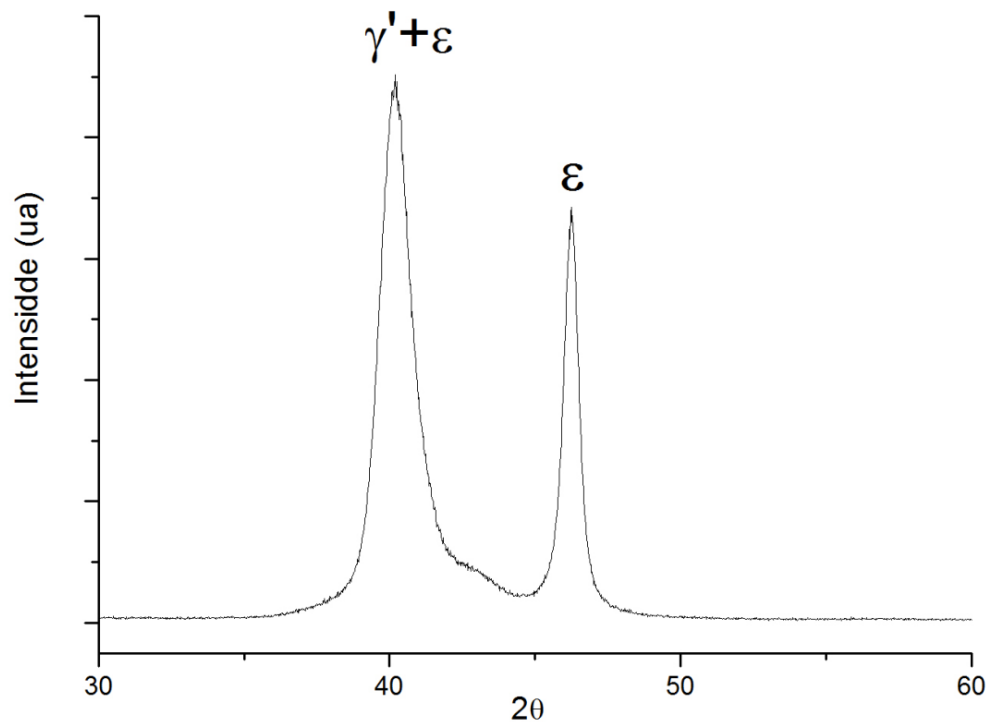
Tabela 4.2 – Espessura das camadas nitrocementadas obtidas por microscopia óptica para cada região das amostras circular, quadrangular, triangular e circular com furo.

AMOSTRA	l_{SA} (μm)	l_{SB} (μm)	l_{SC} (μm)	Representação das regiões das amostras	
				Vista frontal	Vista lateral
Circular com tratamento	4,0 $\pm 0,1$	4,3 $\pm 0,1$	5,0 $\pm 0,1$		
Quadrangular com tratamento	6,3 $\pm 0,1$	6,6 $\pm 0,1$	9,3 $\pm 0,1$		
Triangular com tratamento	5,6 $\pm 0,1$	6,0 $\pm 0,1$	8,4 $\pm 0,1$		
Circular com furo e com tratamento	-----	-----	7,2 $\pm 0,1$		

4.3 Difração de Raios X

A figura 4.2 apresenta o difratograma da amostra do aço AISI 316 padrão.

Figura 4.2 - Difratograma da amostra de aço AISI 316 padrão



A amostra padrão, sem tratamento, apresenta os picos característicos do aço AISI 316 [27, 31, 38]. O pico mais intenso α' com $2\theta = 44,61^\circ$ é relativo à martensita, induzida pelo trabalho mecânico [27]. Os picos em $2\theta = 43,43^\circ$ e $50,47^\circ$ se referem à austenita γ [27, 37, 38]. O pico mais intenso para a martensita em relação aos da austenita é porque nesta amostra, após o corte do tarugo, foi realizado um polimento e, com isto, ocorreu deformação mecânica durante a preparação da amostra [27, 37, 38].

As figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 exibem os difratogramas das amostras nitrocementadas circular, circular com furo, triangular e quadrangular respectivamente.

Figura 4.3 Difratoograma da amostra de aço AISI circular nitrocementada.

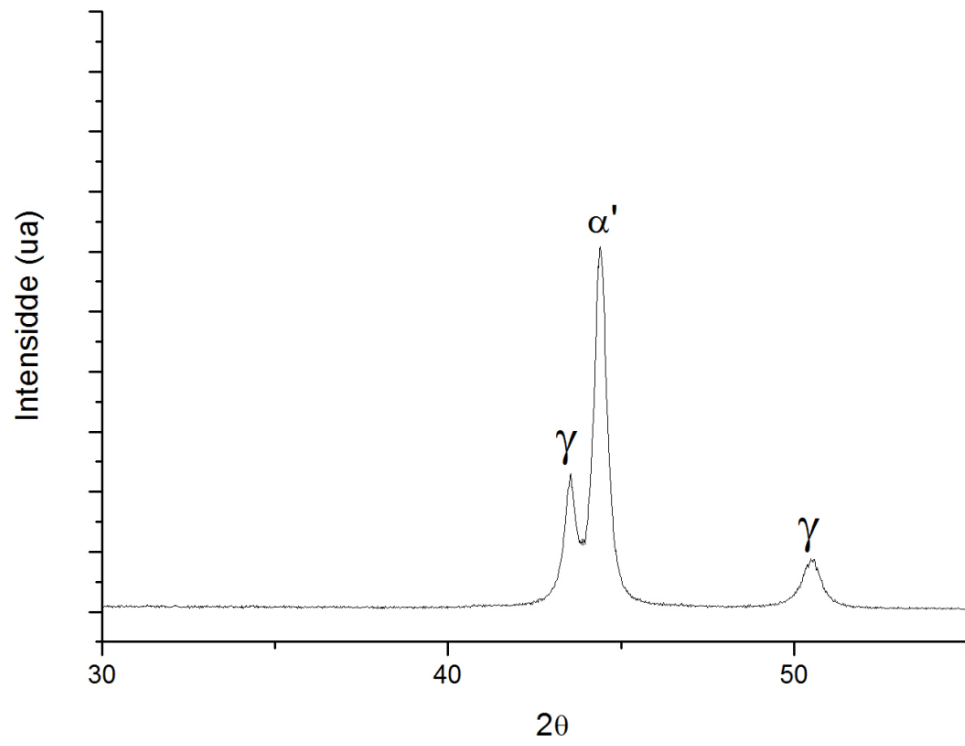


Figura 4.4 Difratoograma da amostra de aço AISI 316 circular com furo ao centro nitrocementada.

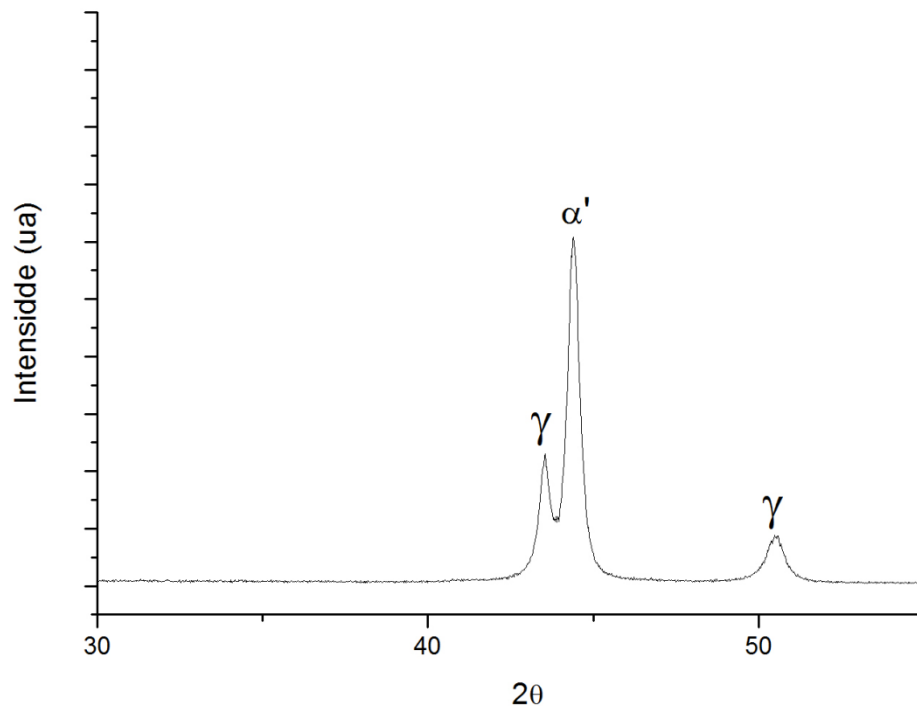


Figura 4.5 Difratoograma da amostra de aço AISI 316 triangular nitrocementada.

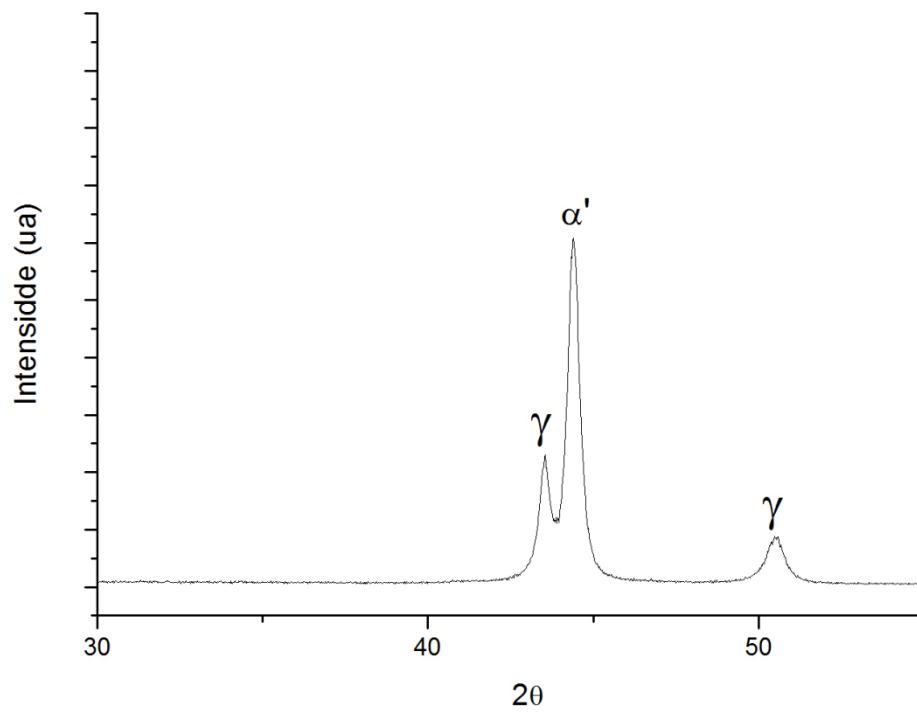
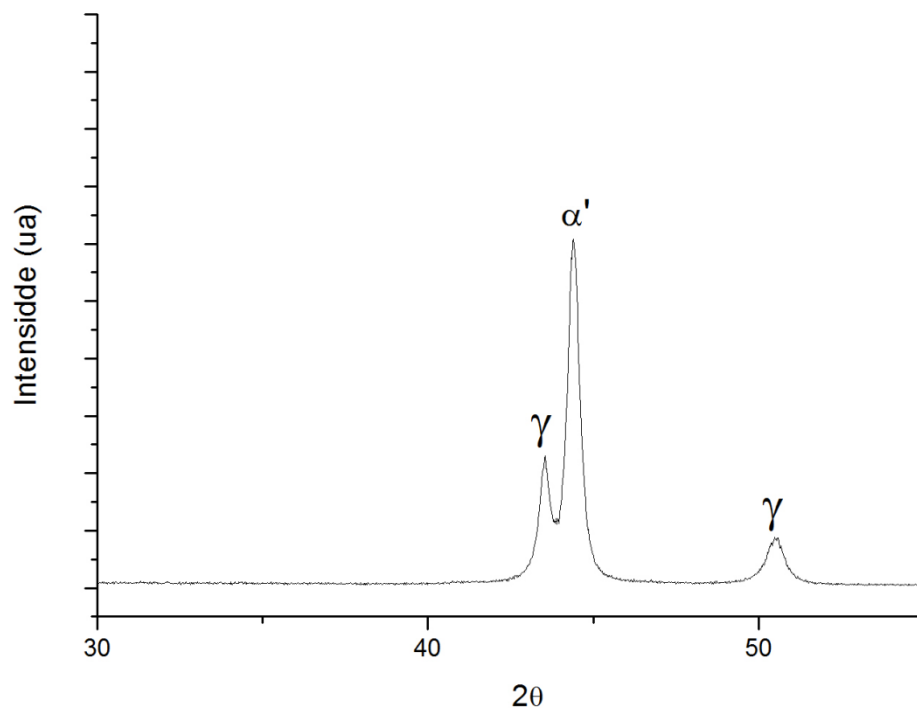


Figura 4.6 Difrátograma da amostra de aço AISI 316 quadrangular nitrocementada.



Para as amostras nitrocementadas circular, circular com furo, triangular e quadrangular as camadas têm-se os picos mais intensos γ' , referente à Fe_4N com $2\theta = 40,5^\circ$, e ϵ , referente à Fe_{2+x}N , com picos em $2\theta = 39,7^\circ$ e $46,2^\circ$ [27, 29, 31]. Ou seja, houve uma mudança na estrutura cristalina do aço quando foi submetida à nitrocementação.

4.4 Determinação de Difusividade pela Técnica OPC

Na fotoacústica as grandezas que fornecem as informações sobre os materiais em análise são a frequência, a amplitude do sinal e a diferença de fase da onda acústica. Esta seção trata dos resultados obtidos por meio do sistema OPC. O objetivo é verificar se a técnica OPC é sensível a mudança de estrutura na superfície do material e, isto ocorrendo, determinar a difusividade térmica do aço padrão em três regiões distintas e do aço nitrocementado de diferentes geometrias nas três regiões propostas.

4.4.1 Dependência do Sinal e da Fase com a Frequência

A figura 4.7 mostra o gráfico da variação da amplitude do sinal R pela frequência f no intervalo de frequência de 12 a 100 Hz para amostra circular sem tratamento, amostra padrão. A figura 4.8 apresenta o gráfico da fase θ pela frequência f .

Figura 4.7 Gráfico da amplitude do sinal em função da frequência para a amostra de aço AISI 316 sem tratamento, amostra padrão.

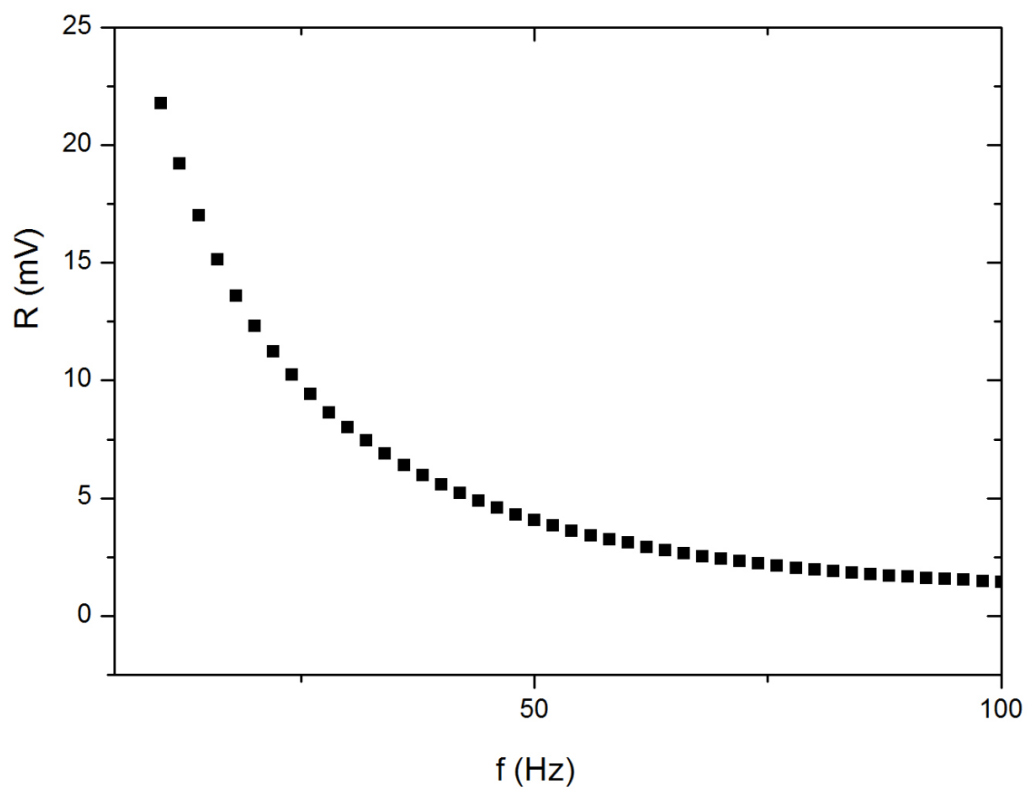
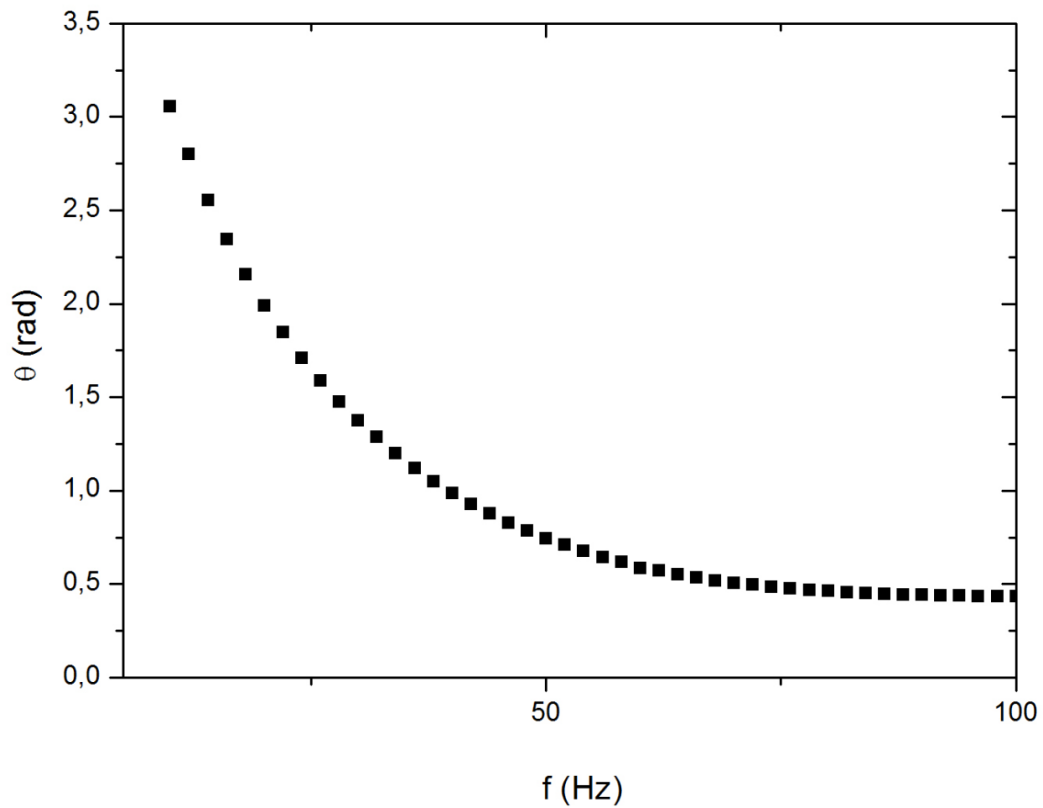


Figura 4.8 - Gráfico da fase do sinal fotoacústico em função da frequência para a amostra de aço AISI 316 sem tratamento, amostra padrão.



Pelas figuras 4.7 e 4.8 verifica-se que a amplitude do sinal R diminui com o aumento da frequência f e a diferença de fase θ também diminui com o aumento da frequência f , o que está de acordo com a teoria fotoacústica [5].

4.4.2 – Difusividade Térmica

Neste trabalho focou-se no comportamento da amostra no regime termicamente grosso para assim determinar a difusividade térmica. Para obter o valor da difusividade térmica seguiram-se os procedimentos listados na seção 3.3.

As figuras 4.9 a 4.21 mostram o gráfico de $\ln R$, em vermelho e θ (rad), em preto, em função da raiz da frequência da amostra de aço AISI 316 padrão, e das amostras de aço nitrocementadas com geometrias circular com furo, circular, triangular e quadrangular, respectivamente.

Figura 4.9- Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra padrão na região A

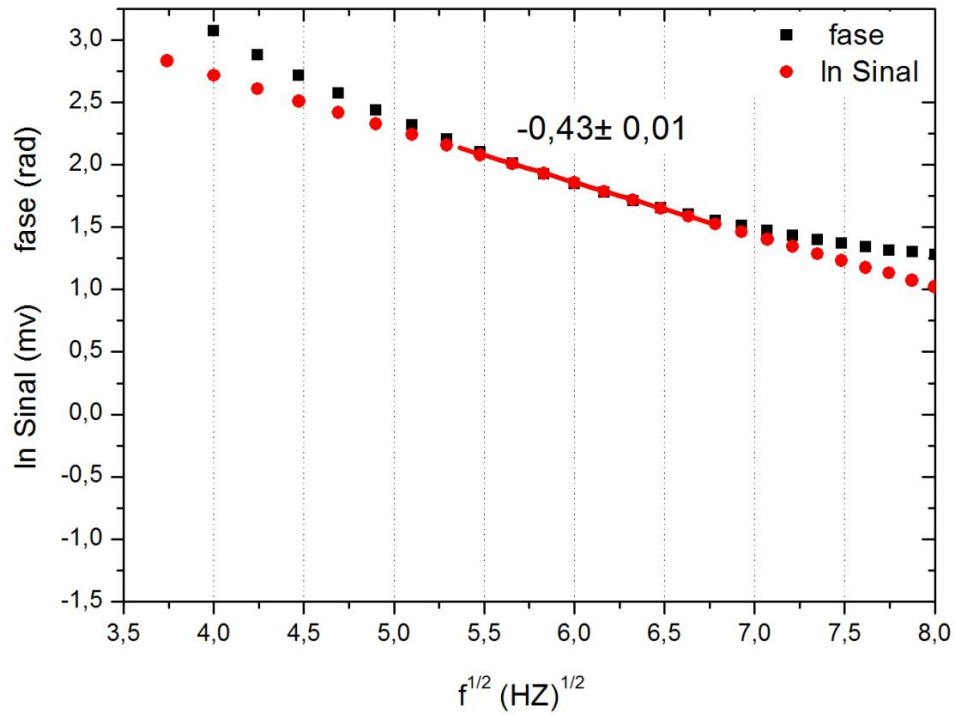


Figura 4.10 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra padrão na região B.

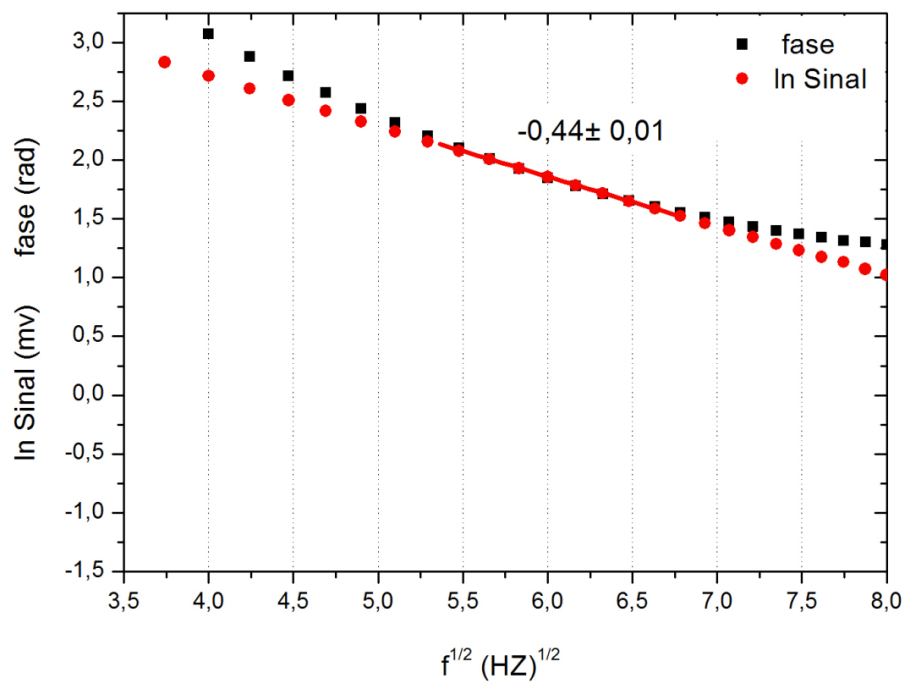


Figura 4.11 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra padrão na região C.

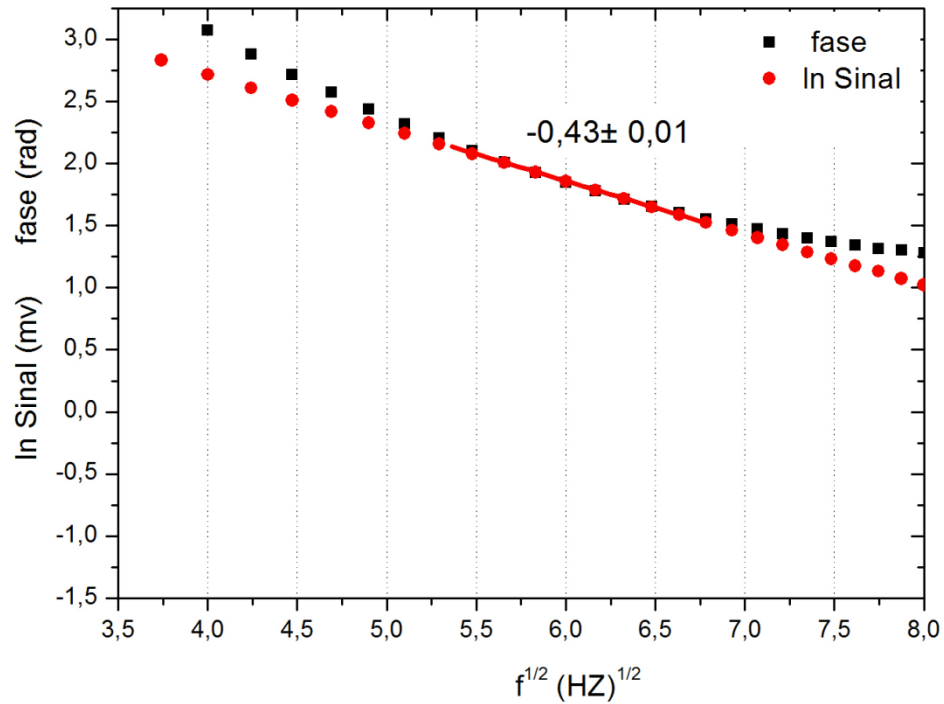


Figura 4.12 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra circular com furo ao centro.

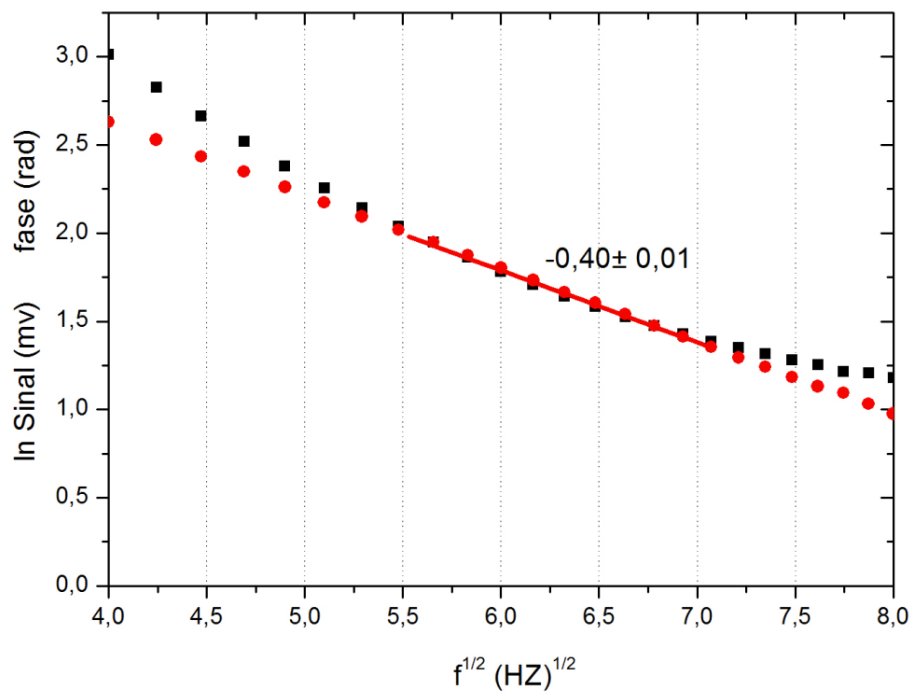


Figura 4.13- Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para amostra circular nitrocementada na região A.

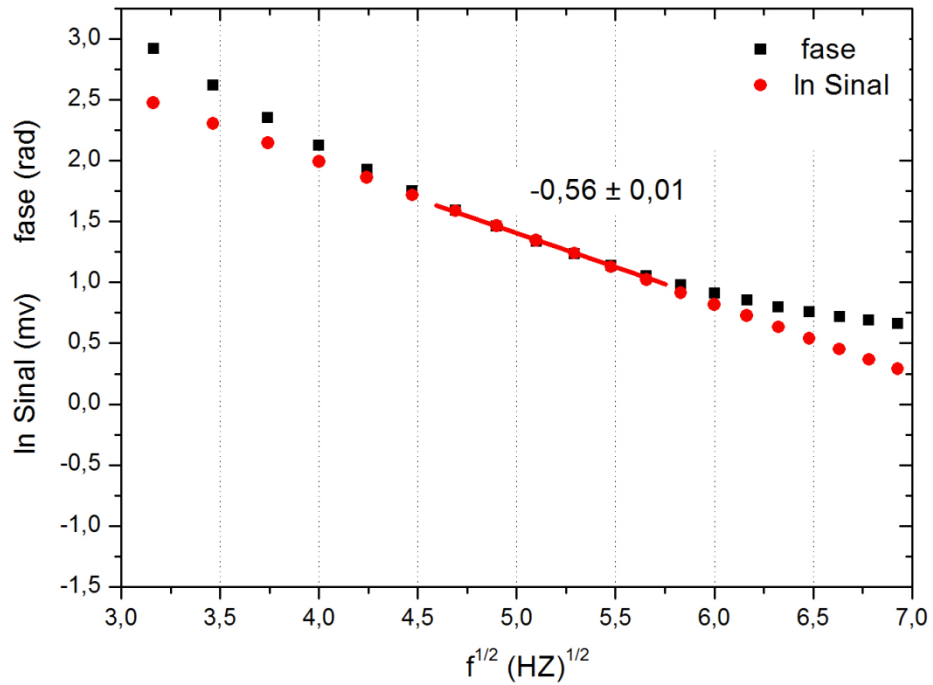


Figura 4.14 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para amostra circular nitrocementada na região B.

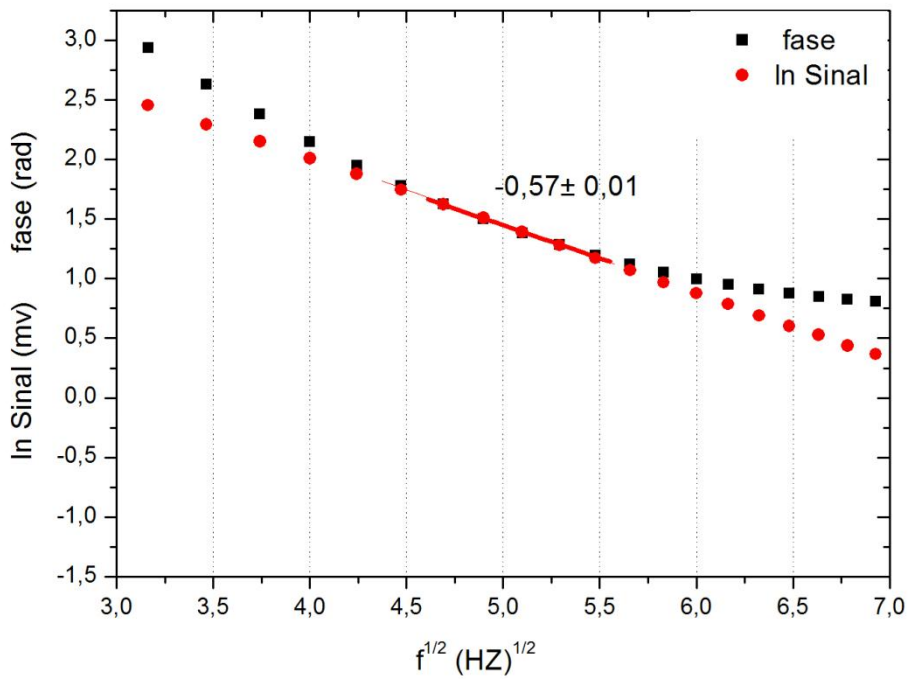


Figura 4.15 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para amostra circular nitrocementada na região C.

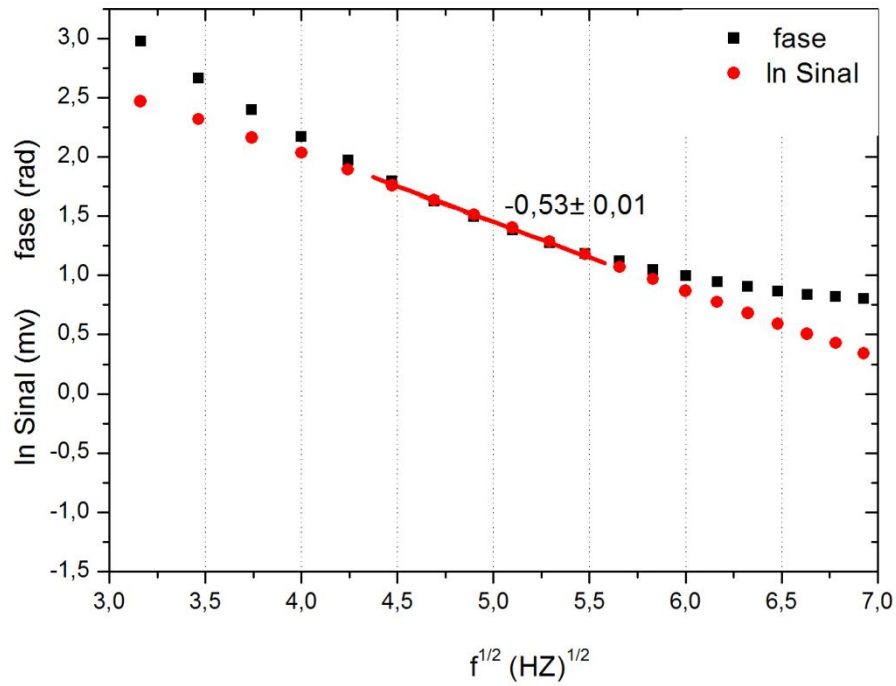


Figura 4.16- Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra triangular nitrocementada na região A.

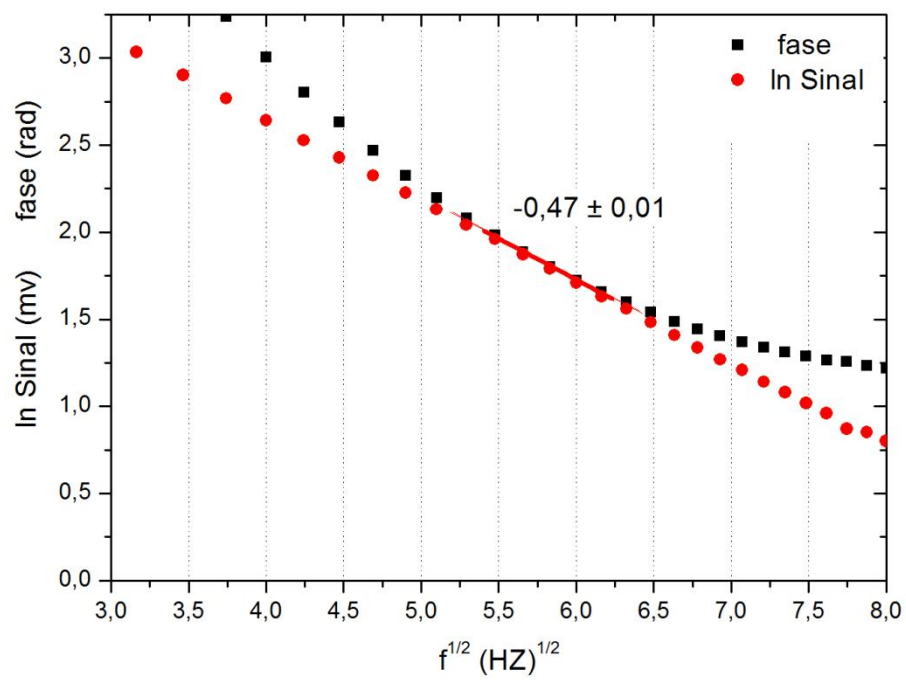


Figura 4.17 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra triangular nitrocementada na região B.

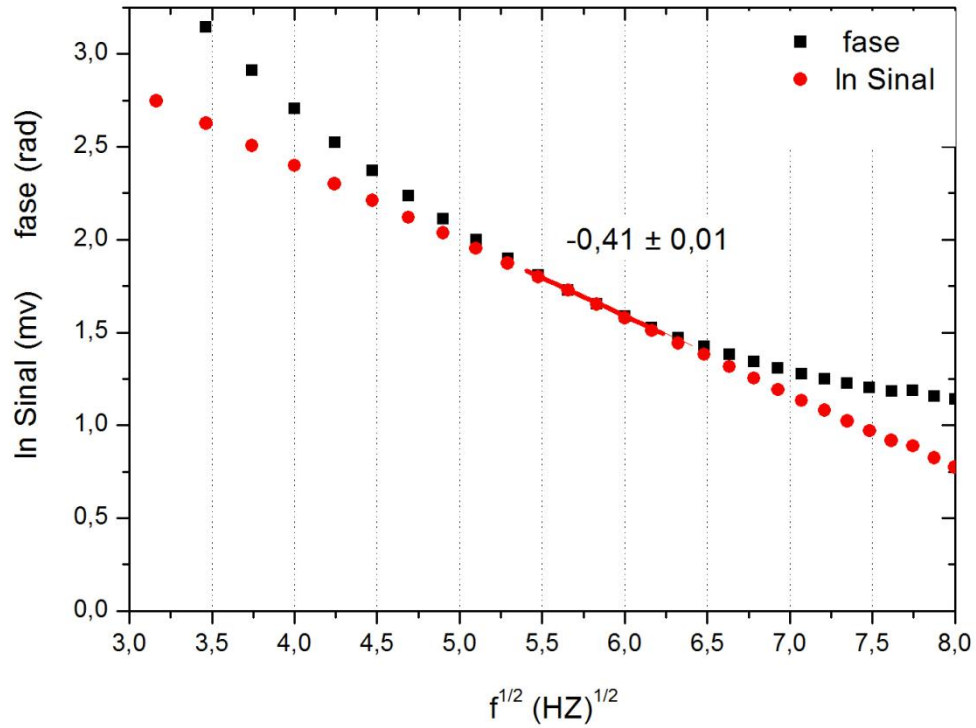


Figura 4.18 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra triangular nitrocementada na região C.

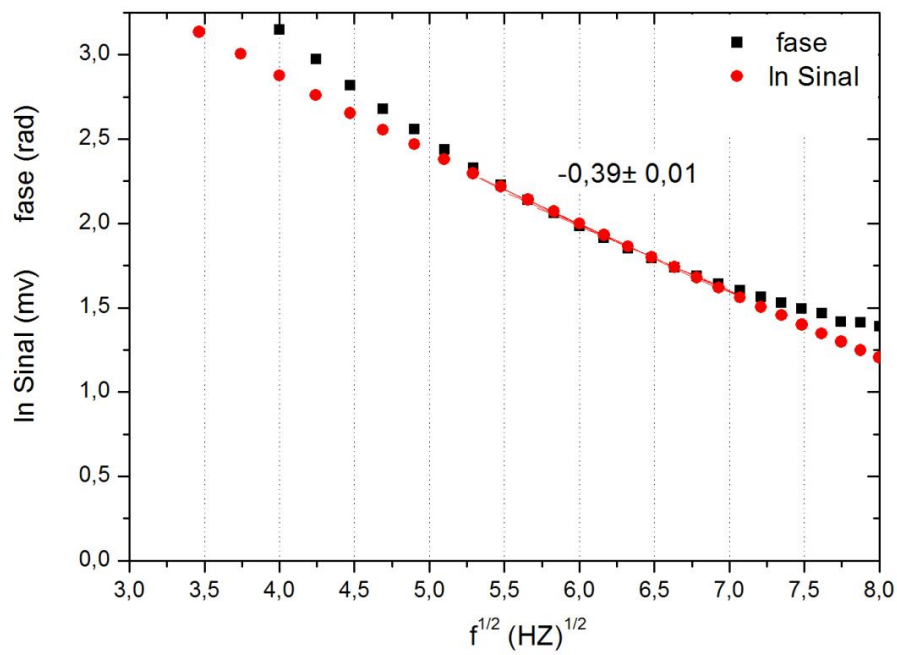


Figura 4.19- Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra quadrangular nitrocementada na região A.

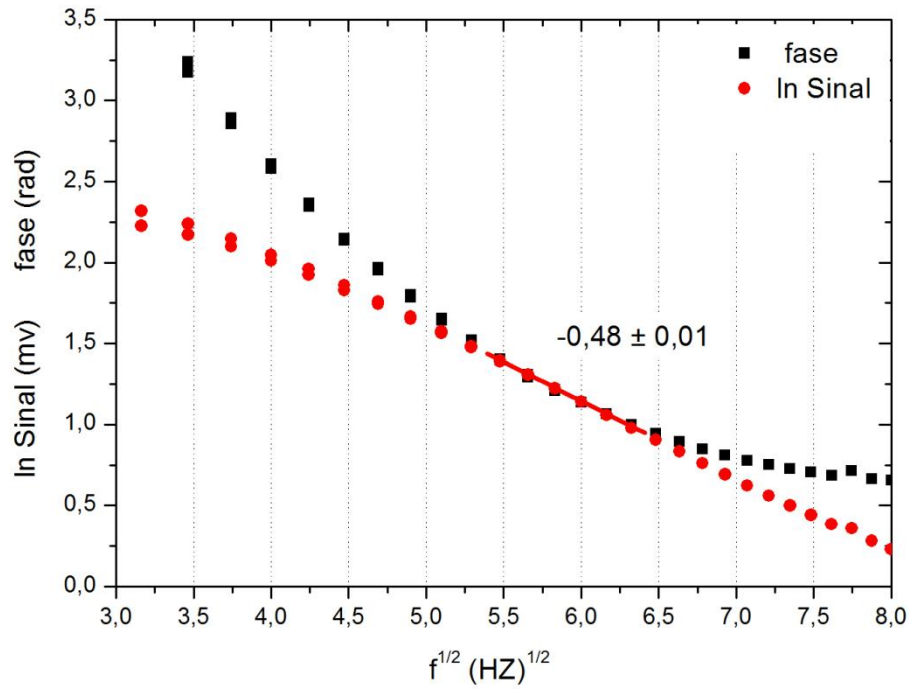


Figura 4.20 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra quadrangular nitrocementada na região B.

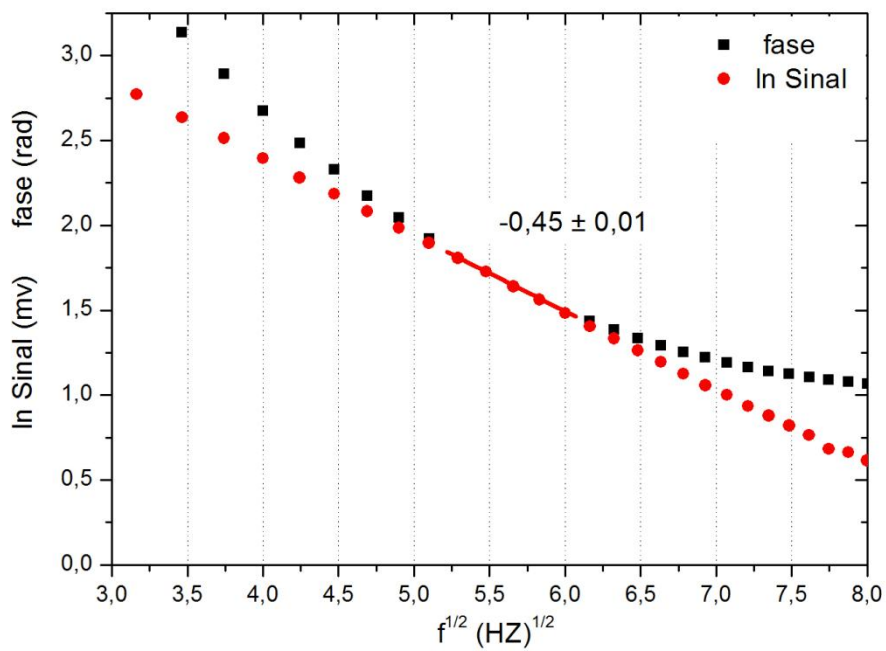
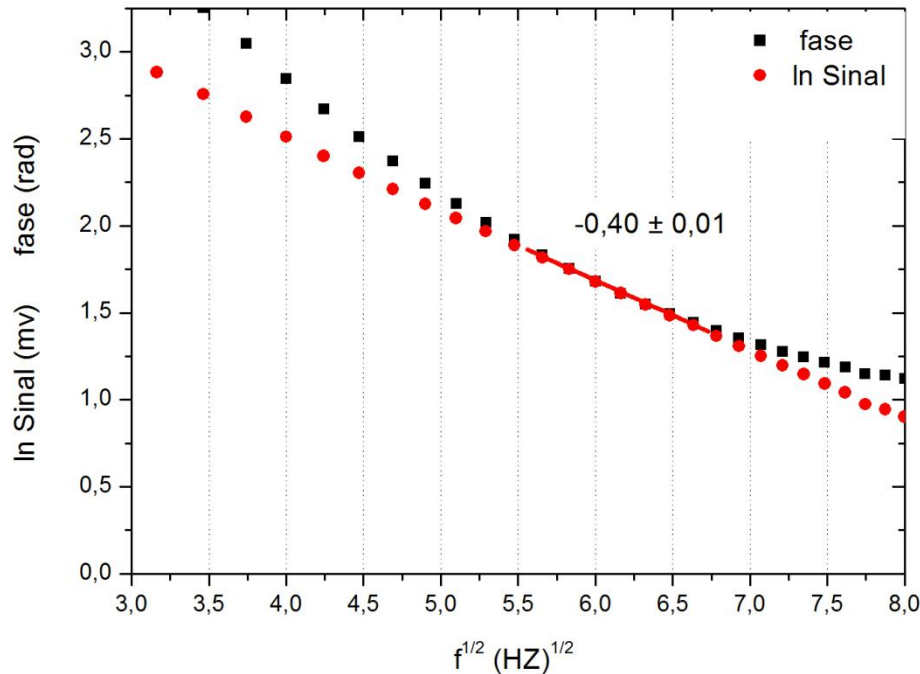


Figura 4.21 - Gráfico do $\ln R$ e fase do sinal pela raiz quadrada da frequência para a amostra quadrangular nitrocementada na região C.



Nas figuras 4.9 até 4.21, a região de frequência onde $b_{(R)}$ e $b_{(\theta)}$ são iguais corresponde a faixa de frequência do regime termicamente grosso de difusão. A frequência de corte f_c é dada por $f_c = \alpha / \pi l_s^2$. Para $f < f_c$ o regime predominante é o termicamente fino, com uma dependência de $f^{-1.5}$, seção 2.5. Para $f > f_c$ o regime predominante é o termicamente grosso, com uma dependência de f^{-1} . Considerando a amostra padrão com espessura de 490 μm e a difusividade térmica α para o aço AISI 316 de 4,05 m^2/s [24], a frequência de corte encontrada para esta amostra seria $f_c = 5,3 \text{ Hz}$. As medidas experimentais realizadas neste trabalho iniciam a partir de 12 Hz, ou seja, as amostras já estão no regime termicamente grosso ao iniciar as medidas com a técnica OPC.

Assim, considerando as figuras 4.10 a 4.14, é possível e suficiente realizar as medidas de difusividade térmica do aço utilizando uma faixa de frequência de 12 a 55 Hz pela técnica OPC proposta neste trabalho. Com as declividades obtidas conforme as figuras mencionadas encontrou-se a difusividade térmica pela equação 3.3.

Na tabela 4.3 encontram-se todos os resultados médios obtidos pela técnica OPC da difusividade térmica das amostras de aço AISI 316 sem tratamento e com tratamento.

Tabela 4.3 -Difusividade térmica das amostras de aço AISI 316 obtidas pela técnica OPC.

AMOSTRA	Região A α ($\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$)	Região B α ($\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$)	Região C α ($\times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$)
Padrão sem tratamento	$4,1 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,1$	$4,1 \pm 0,2$
Circular com tratamento	$4,4 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$
Quadrangular com tratamento	$4,9 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$
Triangular com tratamento	$4,5 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$
Circular com furo e com tratamento	-----	-----	$4,8 \pm 0,1$

No aço AISI 316 da amostra padrão, após a realização de dez medidas, obteve-se uma difusividade média de $\alpha_A = 4,1 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$ na região central, $\alpha_B = 4,1 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$ na região intermediária e $\alpha_C = 4,1 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{s}$ na extremidade da amostra. A média da difusividade foi então de $\alpha = 4,1 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{s}$, próximo ao valor teórico que é de $4,05 \text{ m}^2/\text{s}$ [24]. Os valores similares para a difusividade térmica nas três regiões para o aço padrão é um resultado esperado, pois o calor que se propaga na amostra de uma barra de aço é uniforme, indiferente se a luz pulsada seja incidida no centro ou na borda da amostra padrão.

Na amostra circular nitrocementada foram realizadas também dez medidas nas três regiões distintas A, B e C. Assim, foram obtidos os seguintes valores médios da difusividade térmica: $\alpha_A = 4,4 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$ para região central, $\alpha_B = 4,7 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$, para região intermediária e $\alpha_C = 4,9 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$ para região na borda da amostra. Por estes resultados, observa-se que a amostra nitrocementada sofre um aumento na difusividade em relação à amostra padrão, como já foi verificado em PRANDEL [33]. Com a adição de nitrogênio e carbono, o aço AISI 316 sofre uma alteração em sua estrutura cristalina na região da camada formada e,

consequentemente, em suas propriedades térmicas. Assim, com a técnica OPC foi possível detectar o aumento da difusividade térmica na amostra circular nitrocementada.

Observou-se também que na amostra circular nitrocementada a difusividade aumenta do centro para as bordas. A espessura em cada região da amostra não é homogênea, conforme verificado na figura 4.1.

Sendo assim, a técnica OPC utilizada neste trabalho é sensível o suficiente para verificar que cada região da amostra possui uma difusividade térmica diferente, em consequência da camada nitrocementada. Comparando os resultados da OPC com o resultado obtido pelo microscópio óptico, seção 4.2, é possível constatar que a difusividade térmica aumenta numa relação direta com a espessura da camada modificada.

Para amostra circular com furo foram realizadas 15 medidas e obtidos os valores das declividades. Observou-se nesta amostra que a difusividade média é de $\alpha = 4,8 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$, sendo este valor maior que a difusividade da amostra padrão, sem tratamento.

Na amostra triangular foram realizadas também 15 medidas e obtidos os valores das declividades para as três regiões da amostra. Os resultados da difusividade térmica são: $\alpha_A = 4,5 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$ para região central, $\alpha_B = 5,3 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$, para região intermediária e $\alpha_C = 5,7 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$ para região na borda da amostra.

Novamente, pelos resultados obtidos, observa-se que a amostra triangular nitrocementada tem uma difusividade maior em relação à amostra padrão e ela aumenta do centro para as bordas.

Para amostra quadrangular foram realizadas novamente 15 medidas e obtidos os valores das declividades para as três regiões da amostra A, B e C. Os resultados da difusividade térmica são: $\alpha_A = 4,9 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$ para região central, $\alpha_B = 5,7 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$, para região intermediária e $\alpha_C = 6,0 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$ para região na borda da amostra.

4.5 Síntese dos Resultados e Discussões

Na amostra de aço AISI 316 de geometria circular e sem tratamento térmico verificou-se que sua difusividade térmica não varia, uma vez que foram obtidos os

valores de $\alpha_A = 4,1 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$ na região central, $\alpha_B = 4,1 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{s}$ na região intermediária e $\alpha_C = 4,1 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{s}$ na extremidade da amostra.

Verificou-se também a difusividade térmica aumentada para todas as amostras de aço AISI 316 que tiveram sua camada modificada pelo processo de nitrocementação. Os valores de difusividade térmica variaram ainda conforme a região da amostra, aumentando do centro para a borda.

Com o microscópio óptico constatou-se que a espessura da camada modificada aumenta do centro para a borda nas quatro amostras nitrocementadas com geometrias diferentes.

Deste modo, observou-se, pelos valores encontrados neste trabalho, que uma amostra de aço AISI 316 que sofreu um processo de nitrocementação, conforme seção 3.1.1, teve sua difusividade térmica aumentada. Ainda, a técnica OPC é capaz de determinar esta variação na difusividade, mesmo que a espessura que sofreu alteração estrutural na amostra seja menor que $9,3 \text{ }\mu\text{m}$, tabela 4.2. Constatou-se também que, dependendo da geometria da amostra, a camada nitrocementada é maior, e o aumento é da região central para a mais externa.

Na figura 4.22, 4.23 e 4.24 têm-se a difusividade térmica em função da espessura da camada modificada para as amostras nitrocementadas circular, triangular e quadrangular, respectivamente.

Figura 4.22– Relação entre a difusividade térmica e espessura da camada nitrocementada para as amostra circular.

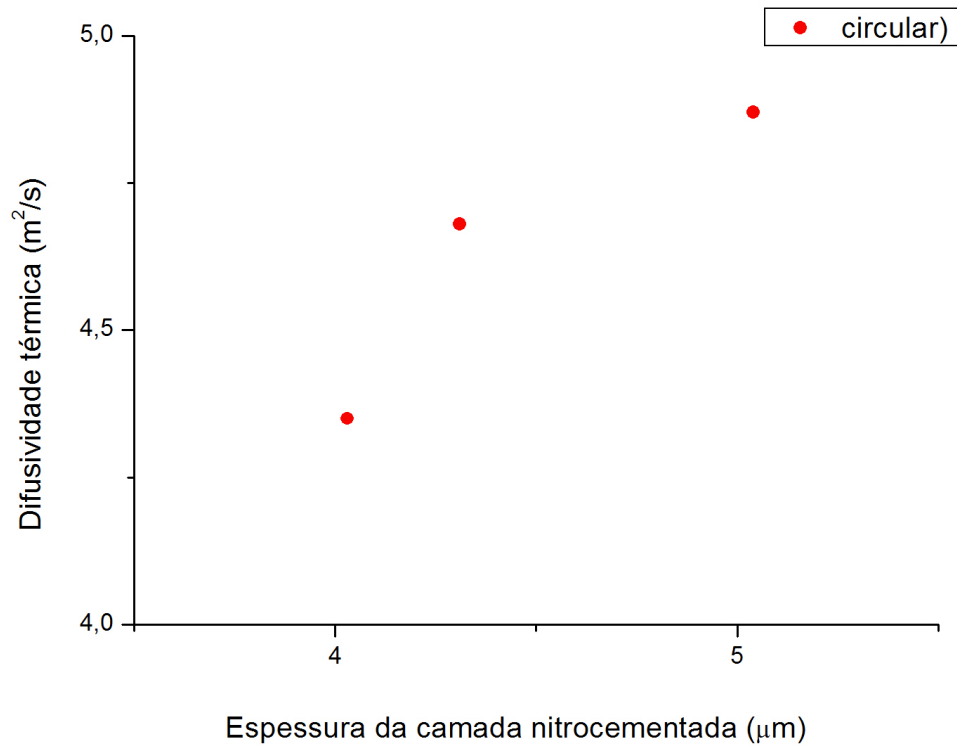


Figura 4.23 - Relação entre a difusividade térmica e espessura da camada nitrocementada para as amostra triangular.

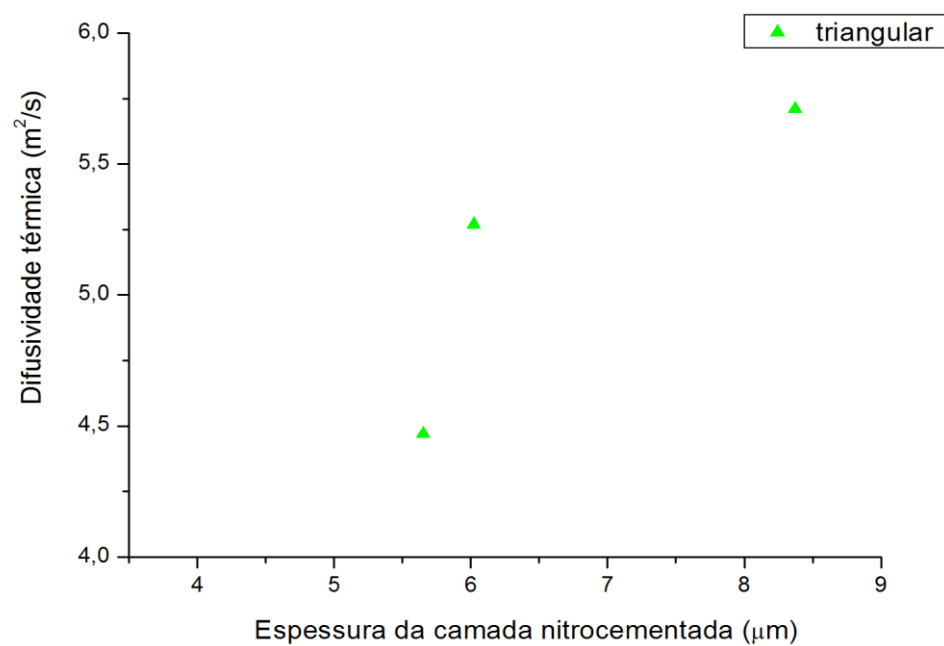
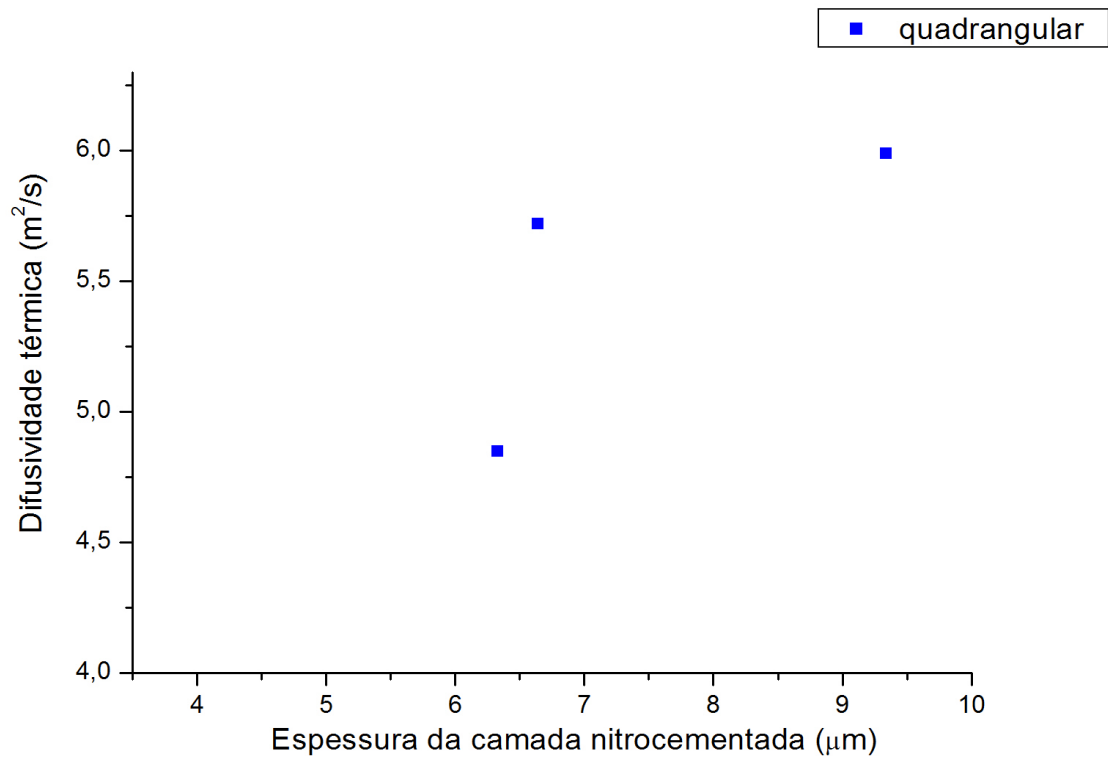


Figura 4.24 - Relação entre a difusividade térmica e espessura da camada nitrocementada para as amostra quadrangular.



CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO

Com este trabalho pode-se determinar a difusividade térmica da amostra de aço AISI 316 sem tratamento em diversos pontos do material utilizado a técnica OPC. O resultado obtido é de $\alpha = 4,1 \text{ m}^2/\text{s}$ e está de acordo com a literatura, $\alpha = 4,05 \text{ m}^2/\text{s}$ [25].

Em relação as amostras nitrocementadas observou-se que o processo de nitrocementação aumentou a difusividade térmica das amostras em estudo, isto porque neste procedimento acrescenta-se elementos químicos, nitrogênio e carbono, de forma a alterar as propriedades tribológicas, mecânicas e químicas e térmicas do material [21].

Verificou-se também que para cada amostra nitrocementada houve um aumento da difusividade com o aumento da camada modificada e que a espessura da camada é maior nas bordas do que no centro. Assim, a técnica OPC mostrou-se sensível à mudança de estrutura na superfície do metal, refletindo isto na difusividade térmica do material.

Com base nos resultados da difusividade, constatou-se ainda a influência da geometria da amostra no processo de nitrocementação com relação à espessura da camada, ou seja, a influência do efeito de bordas na formação da camada. As amostras circular, triangular e quadrangular apresentaram espessuras das camadas diferentes, apesar de passarem pelo mesmo processo de nitrocementação. Deste modo, o valor de difusividade térmica, obtida por meio da técnica OPC, pode ser um parâmetro auxiliar na análise da camada nitrocementada das amostras.

Por fim, ter uma técnica que permita medir a difusividade térmica do material antes e após a nitrocementação mostra-se conveniente, uma vez que indica, pela alteração da difusividade, se a camada deixou material um melhor difusor ou retentor de calor. Essa determinação ajuda na destinação do material para fins específicos na indústria. No caso deste trabalho, um aumento na difusividade térmica do aço nitrocementado em relação ao sem tratamento acarreta em ter evoluído o material para ser um melhor difusor de calor. Isso porque maior difusividade térmica implica em maior velocidade de propagação de calor no material. Um material com maior difusividade tem sua aplicação em....

CAPÍTULO 6 – SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros sugere-se uma tentativa buscar um modelo para estimativa da camada modificada por meio dos valores de difusividade térmica do material a ser estudado, e entender quando ocorre a mudança dos elementos na camada nitrocementada de acordo com a geometria da amostra ou sua posição no equipamento de nitrocementação. Para isto, devem-se utilizar várias amostras, de geometrias diferentes, mas com igual espessura inicial, com alteração controlada dos procedimentos de tratamento.

Outra possibilidade é usar a difusividade térmica como um meio de mapear a câmara de nitrocementação, a fim de determinar a homogeneidade, ou pontos de maior e menor ação na mesma. Nesse caso, amostras de igual geometria e espessura seriam colocadas em diferentes posições do equipamento de nitrocementação, formando pontos de mapeamento e, após isto, medidas de difusividade seriam realizadas ao longo das amostras e os resultados vinculados a cada ponto de mapeamento.

Indica-se ainda a realização da nitretação, ao invés da nitrocementação, para o acompanhamento da evolução da difusividade térmica do material, ou mesmo continuar explorando a nitrocementação, mas com o tratamento em tempos e/ou temperaturas diferentes, de modo a se tentar obter um tratamento ótimo e eficiente na geração controlada de difusividade térmica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BELL, A. G. The Manufacturer Builder. **Phil. Mag.**, **11** (1881) 510.
2. VEINGEROV, M .L.; DOKL. A. Eine methode der gasanalyse beruhend auf dem optischakustischen Tyndall-Rontgeneffekt **Nauk SSSR**, 19, 687 (1938).
3. KREUZER, L, B. J. **Appl. Phys.** 42, 2934, 1971.
4. PARKER, J G; Optical absorption in glass; investigation using an acoustic technique. **Appl. Opt.**, 12, 2974-2977, 1973.
5. ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **J.Appl. Phys.** **47**, p 64-69. 1976.
6. MCDONALD, F. A.; WETSEL, G. C. Generalized Theory of the Photoacoustic Effect. **Journal of Applied Physics**. v.49, n. 4, p. 2313-2322. 1978.
7. ROUSSET, G.; LEPOUTRE, F.; BERTRAND, L. Influence of Thermoelastic Bending on Photoacoustic Experiments Related to Measurements of Thermal Diffusivity of Metals. **Journal of Applied Physics**. v.54, n. 5, p. 2383-2391. 1983.
8. LIMA, J. C.; CELLA, N.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic Characterization of Chalcogenide Glasses: Thermal Diffusivity of $\text{Ge}_{x}\text{Te}_{1-x}$. **Physical Review B**. v. 46, n. 21, p. 186-189 .1992
9. GEORGE, S. D.; SARAVANAN, S.; ANANTHARAMAN, M. R.; VENKATACHALAM, S. Thermal Characterization of Doped Polyaniline and its Composites with CoPc. **Physical Review B**. v. 69, p. 1-5. 2004.
10. LEE, S. T.; RAVEENDRANATH, K.; TOMY, M. R.; PAULRAJ, M.; JAYALEKSHMI, S.; NAIR, K. P. R.; RAVI, J. Effect of Lithium Concentration on the Optical Properties of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ by Photoacoustic Measurements. . **Physical Review B**. v. 76, n. 11, p. 1-8. 2007.
11. PESSOA, O., CÉSAR, C.L., PATEL, N.A., VARGAS, H., GHIZONI, C.C., MIRANDA, L.C.M.. Two-beam photoacoustic phase measurement of the thermal diffusivity of solids **J. Appl. Phys.**, **59**, 1316. 1986.

12. SILVA, E. N. **Aplicação de Métodos Fototérmicos para Análise de Propriedades Ópticas e Térmicas de Polímeros Impregnados, Pastilhas Metálicas e de Revestimentos Acrílicos**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

13. VELASCO, D. S.; BAESSO, M. L.; MEDINA, A. N.; BICANIC, D.; KOEHORST, R.; VAN DER HOOFT, J.; BENTO, A. C. Determination of Thermal Diffusivity of the Isolated Tomato Periderm at Different Stages of Ripeness by Means of the Frequency-Domain Open Photoacoustic Cell Approach. **Journal of Applied Physics**. v. 109, n. 1, p. 1-9. 2011.

14. JORGE, M. P. P. M. **Determinação da difusividade térmica em baixas temperaturas pelo método fotoacústico da diferença de fase com observação em transições de fase**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, 1992.

15. SILVA, M. D.; BANDEIRA, I. N.; MIRANDA, L. C. M. Open-Cell Photoacoustic Radiation Detector. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**. v. 20, n. 12, p. 1476-1478. 1987.

16. PERONDI, L. F.; MIRANDA, L. C. M. Minimal-Volume Photoacoustic Cell Measurements of Thermal Diffusivity: Effect of the Thermoelastic Sample Bending. **Journal of Applied Physics**. v. 62, n. 7, p. 2955-2959. 1987.

17. FERREIRA, S. O.; An, C. Ying; BANDEIRA, I. N.; MIRANDA, L. C. M.; VARGAS, H. Photoacoustic measurement of the thermal diffusivity of $Pb_{1-x}Sn_xTe$ alloys. **Physical Review B (Condensed Matter)**, Volume 39, Issue 11, April 15, p.7967-7970. 1989.

18. COSTA, A. C. R.; SIQUEIRA, A. F. Thermal diffusivity of conducting polypyrrole. **J. Appl. Phys.**, 80 p. 55-79. 1996.

19. CALDERON, R. A. M. HERNANDEZ, S. A. TOMAS, A. CRUZ, O, SINENCIO, F. S. Method for measurement of the thermal diffusivity in solids: Application to metals, semiconductors, and thin materials, **J. Appl. Phys.**, vol. 84, no. 11, p. 6327–6329, 1998.

20. Aço Inoxidável. Disponível em <<http://www.elinox.com.br/aco-inox/tipos-de-aplicacoes.html>> (acessado em: 25/02/2012).

21. PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos**, São Paulo: Hemus, 1994.

22. ASSMANN, A. **Aços Austeníticos Nitretados por Plasma** – Trabalho de Conclusão de Curso, UEPG, (2006).
23. Stainless Steels. Disponível em: <http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2005/stainless_steels/stainless.html> (acessado em: 03/02/2012).
24. MatWeb. Disponível em: <<http://www.matweb.com/>> (acessado em: 28/12/2011).
25. SOUSA, Rômulo Ribeiro Magalhães de. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua** / Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa. – Natal [RN], 2007.
26. Nitretação a Plasma. Disponível em: <<http://www.ifi.unicamp.br/~alvarez/plasmaliits/>> (acessado em: 10/12/2011).
27. ASSMANN, André. **Aço Duplex LDX 2101 submetido à nitretação por implantação iônica por imersão em plasma e descarga luminosa: propriedades mecânicas e luminosas**. Dissertação de Mestrado (Ciências Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2011.
28. PADILHA, A. F., **Microestrutura e Propriedades**, São Paulo: Hemus, 1997.
29. BELL, T. **Surface engineering of austenitic stainless steel**. Surface Engineering, **18** (2002) 415.
30. LI, C.X.; BELL, T., **Principles, Mechanisms and Applications of Active screen plasma nitriding**, Heat Treatments of Metals, 1, p. 1 - 7. 2003.
31. ASSMANN, A. **Aços Austeníticos Nitretados por Plasma** – Trabalho de Conclusão de Curso – Física – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2006.
32. MANSANARES, A. M. **Caracterização Fotoacústica de Materiais: Difusividade Térmica e Perfil de Profundidade** – Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

33. PRANDEL, L. V. **Implementação da Técnica de Fotoacústica de Célula Aberta para Obtenção da Difusividade Térmica de Metais.** (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2009.
34. BENTO, A. C. **Caracterização de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais por Espectroscopia Fotoacústica.** Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.
35. PATSKO, L. F. **Tutorial – Aplicações, Funcionamento e Utilização de Sensores.** Maxwell Bohr: Instrumentação eletrônica, 2006.
36. _____. **Model SR830 – DSP Lock-In Amplifier.** Stanford Research Systems (1993).
37. CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 7ª Edição. ed New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.
38. CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction.** Reading (USA), Addison Wesley Publishing, 2a, ed. 1978.
39. PADILHA, A. F., AMBROZIO FILHO, F., **Técnicas de Análise Propriedades Microestrutura,** São Paulo: Hemus, _____.