



Universidade Estadual de Maringá
Pós-Graduação em Física

Rogério Ribeiro Pezarini

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS PARA O
ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM
NA LIGA NiTi**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Maringá-PR, Agosto de 2011.



Universidade Estadual de Maringá

Pós-Graduação em Física

Rogério Ribeiro Pezarini

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS PARA O
ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASE DE PRIMEIRA ORDEM
NA LIGA NiTi**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Maringá-PR, Agosto de 2011.

Agradecimento

Agradeço primeiramente à Deus;

Ao professor Doutor Antonio Medina Neto, pela paciência, atenção e principalmente por compreender minhas limitações;

A meus pais João e Marcília Pezarini que são meu exemplo de vida e ao meu irmão Rodrigo;

A minha eterna amada Emanuela que me faz acreditar todos os dias que sempre é possível conquistar algo mais;

Ao professor Dr. Flávio César Guimarães Gandra, da UNICAMP, que disponibilizou seu laboratório para a produção da liga NiTiE ainda realizou o tratamento térmico da amostra juntamente com seu orientando André;

Ao Professor Doutor Wilson Ricardo Weinand, pelas diversas vezes em que disponibilizou seu laboratório;

Aos Professores Doutores Nelson G. C. Astrath, Mauro L. Baesso, Antonio C. Bento, Jurandir H. Rohling, Luis C. Malacarne e Francielle Sato do GEF, que proporcionaram diversas discussões para obtenção de melhores resultados e diversas vezes auxiliaram-me na parte experimental;

Agradeço também aos amigos do GEF: Ana Claudia, Francine, Giselly, Gustavo, Gutierrez, Leandro, Marcelo, Marcel, Marcos Paulo, Odon, Patrícia, Junior, Vitor, Aline, ao Dr. Marcio (Goiaba), José Renato (Zé de Cobra), Robson (Pé de Cobra) e pelos diversos cafés, discussões e descontração;

Agradeço em especial ao doutorando Hilton, por ajudar-me nas medidas de Deflexão Fototérmica;

Aos funcionários do DFI-UEM, Marcio e Jurandir da Oficina da física e em especial à secretária Akiko pelos diversos esclarecimentos;

A todos que contribuíram de maneira direta ou indiretamente para a realização deste trabalho;

As agências de fomento: CAPES, CNPQ, FINEP e FUNDAÇÃO ARAUCÁRIA.

A todos: Muito Obrigado!

Dedicatória

*A minha família e a minha
noiva Emanuela.*

Epígrafe

“Os problemas significativos que enfrentamos não podem ser resolvidos no mesmo nível de pensamento em que estávamos quando os criamos”.

Albert Einstein

Resumo

Neste trabalho utilizamos as técnicas de Espelho Térmico (ET), Calorimetria de Relaxação Térmica e Deflexão Fototérmica (DF) para detectar e caracterizar a transição de fase da liga NiTi, comumente chamado de Nitinol. As fases martensita, (B19') em temperatura ambiente e austenita (B2) em alta temperatura foram confirmadas pela difratometria de raios-X (DRX). Para efeito de comparação, as temperaturas características da transição martensita-austenita foram determinadas utilizando técnicas convencionais: DSC e dilatométrica, e confrontadas com as obtidas pelas técnicas fototérmicas. Para o ET o comportamento, tanto do parâmetro θ_{ET} quanto da difusividade térmica, mostram significativas alterações na região de transição de fase, permitindo a determinação de suas temperaturas características. No entanto, apesar de qualitativamente o comportamento destes parâmetros apresentarem boa concordância com o esperado pela comparação com os resultados obtidos pelas técnicas convencionais, quantitativamente os valores obtidos, principalmente para a condutividade térmica, mostram discrepâncias bastante significativas, sugerindo a necessidade de se considerar o tamanho finito da amostra, bem como possíveis efeitos da anisotropia dos parâmetros térmicos e mecânicos no modelo para descrever o comportamento da deformação superficial induzido pelo aquecimento localizado do feixe de excitação. Por fim, o comportamento da difusividade térmica durante a transição de fase, obtidos pelo ET, foi confirmado utilizando a técnica de Deflexão Fototérmica modificada. Até onde sabemos, esta é a primeira vez que estas técnicas são empregadas para o estudo de materiais metálicos em função da temperatura, em particular para a determinação de transições de fase de primeira ordem.

Palavras Chave: Técnica de Espelho Térmico; Transição de fase de primeira ordem; Ligas de NiTi.

Abstract

In this work, Thermal Mirror spectroscopy (TMS), thermal relation calorimetry and Photothermal deflection spectroscopy (PDS) were used to detect and characterize the phase transition of the NiTi, normally known as Nitinol. The phases martensite, in ambient temperature, and austenite, in high temperature, were confirmed by X-ray diffraction. For comparison, the characteristics temperatures of the transition martensite-austenite were determined using the conventional techniques: DSC and the dilatometry, and compared with the obtained by Photothermal techniques. For the Thermal Mirror (TM), the behaviors of parameters θ_{ET} and the thermal diffusivity, showed significant changes) at the phase transition region, allowing the determination of their temperatures characteristics. Nevertheless, the behavior of these parameters is in agreement as expected comparing with the results obtained by the conventional techniques, quantitatively this obtained values, mainly for the thermal conductivity, show significant discrepancies, suggesting the necessity of consider the finite size of the sample, and the possibility effects of the anisotropy of the thermal and mechanical parameters on the model to describe the behavior of the superficial deformation induced by the local heat form the excitation beam. The thermal diffusivity behavior in the phase transition region obtained by TM, was confirmed using the Photothermal deflection spectroscopy modified. So far as we know, this is the first time that those techniques are applied for the metal material study in function of the temperature, in particular for the first order phase transition determination.

Keywords: Thermal Mirror Techniques; first order phase transition; NiTi alloys.

SUMÁRIO

Agradecimento	3
Dedicatória	4
Epígrafe	5
Resumo	6
Abstract	7
Índice de Figuras	9
Lista de Símbolos e Siglas	11
INTRODUÇÃO	13
Capítulo I	18
1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	18
1.1. LIGAS DE NITI	18
1.1.1 Estrutura Cristalina da liga NiTi.....	20
1.1.2. Efeito Memória de Forma e Pseudoelásticidade	22
1.1.3. Influência de Tratamentos Térmicos	25
1.1.4. Aplicações das Ligas NiTi	26
Capítulo II	31
2. TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS	31
2.1. ESPELHO TÉRMICO	31
2.1.1 – Montagem do Espelho Térmico	37
2.2. DEFLEXÃO FOTOTÉRMICA	40
2.2.1. Montagem da Técnica de Deflexão Fototérmica modificada.....	41
2.3. CALORÍMETRO DE RELAXAÇÃO TÉRMICA.....	43
2.4. CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA (Differential Scanning Calorimetry - DSC).....	45
2.5. DILATÔMETRO	46
2.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	46
2.7. DENSIDADE DE MASSA VOLUMÉTRICA.....	47
2.8. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	47
Capítulo III	49
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
CONCLUSÃO	68
REFERÊNCIAS	69

Índice de Figuras

Figura 1.1. Estrutura Cristalina das fases (a) Austenita, (b) Romboédrica e (c) Martensita da liga NiTi.....	19
Figura 1.2. Comportamento da liga NiTi equiatômica (a) resistividade elétrica e , em (b) varredura diferencial.....	21
Figura 1.3. Comportamento do Efeito Memória de Forma.....	23
Figura 1.4. Placa com memória de forma fixada numa região acima da mandíbula humana.....	28
Figura 2.1. Efeito fototérmico produzido após a frente de onda luminosa incidir sobre a amostra sólida.....	30
Figura 2.2. Esquema da Técnica de Deslocamento Fototérmico.....	31
Figura 2.3. Formação do Espelho Térmico devido à incidência do laser de Excitação e o monitoramento do laser de Prova.....	32
Figura 2.4. Formação do ET na superfície da amostra.....	33
Figura 2.5. Representação esquemática da montagem utilizada para a realização das medidas de Espelho Térmico.....	36
Figura 2.6. Representação do sinal de Espelho Térmico (A) côncavo e (B) convexo.....	38
Figura 2.7. Efeito Mirage (deflexão fototérmica) na Superfície de Materiais Sólidos.....	39
Figura 2.8. Representação do EM adaptado.....	40
Figura 2.9. Diagrama esquemático da montagem utilizada para a técnica de DF.....	41
Figura 2.10. Arranjo experimental da Técnica de Calorimetria de Relaxação Térmica.....	43
Figura 2.11. Imagem da superfície da amostra de NiTi após polimento óptico ampliada em 40 vezes.....	47
Figura 3.1. Medidas de DSC realizadas durante os aquecimentos nos Ciclos Térmico das Amostras NiTi_G (a) e NiTi_P (b).....	48
Figura 3.2. Medida de DSC para a amostra de NiTi.....	50
Figura 3.3. Padrão de Difração da liga NiTi em temperatura ambiente (azul) e as reflexões normalizadas esperadas para a fase martensita (JCPDF: 035-1281).....	51

Figura 3.4. Ajuste do padrão de difração de raios-X para a amostra NiTi em temperatura ambiente, considerando estrutura monoclinica com grupo espacial P21/m.....	52
Figura 3.5. Difratomogramas para a Liga NiTi em função da temperatura.....	53
Figura 3.6. Comparação do padrão de difração de raios-X para a liga NiTi na fase austenita em 423K (pontos) e o ajuste considerando a estrutura cúbica, grupo espacial Pm-3m (linha). Detalhe: pico observado entre 41° e 42° atribuído a fase Ti ₂ Ni.....	55
Figura 3.7. Resultados obtidos para Dilatometria. A linha em azul representa o comportamento do coeficiente de expansão térmico linear (α) e a linha em preto a variação do comprimento relativo em função da temperatura (dL/L_0).....	56
Figura 3.8. Calor Específico em Função da Temperatura para NiTi_G.....	57
Figura 3.9. Transiente de Espelho Térmico para a liga NiTi na fase Martensita.....	59
Figura 3.10. Transiente de Espelho Térmico para a liga NiTi na fase Austenita.....	60
Figura 3.11. Comportamento de Θ/P_{Abs} . em função da temperatura para a amostra NiTi.....	62
Figura 3.12. Difusividade Térmica para a liga NiTi em função da Temperatura.....	64
Figura 3.13. Método Miragem para Detecção de Transição de Fase.....	65

Lista de Símbolos e Siglas

- A_s**: Início da Fase Austenita.
- A_p**: Pico de Máximo da Fase Austenita.
- A_f**: Fim da Fase Austenita.
- APD**: Fotodiodo.
- Au-Cd**: Liga binária de Ouro e Cádmiio.
- B2**: Fase Austenita na Liga de NiTi.
- B19'**: Fase Martensita na Liga de NiTi.
- C_p**: Calor Específico.
- CuZnAl**: Liga ternária de Cobre, Zinco e Alumínio.
- CuAlNi**: Liga ternária de Cobre, Alumínio e Níquel.
- D**: Difusividade Térmica do Material.
- DSC**: Calorímetro Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry).
- DRX**: Difractometria de Raios-X.
- DF**: Técnica de Deflexão Fototérmica.
- EMF**: Efeito Memória de Forma.
- EPE**: Efeito de Pseudoelásticidade
- ET**: Técnica de Espelho Térmico.
- HAM**: Modelo do Espelho Térmico para materiais com alta absorção.
- ICDD**: International Center for Diffraction Data.
- k**: Condutividade Térmica do material.
- LP**: Laser de Prova.
- LT**: Técnica de Lente Térmica.
- m**: Parâmetro Geométrico da técnica de Espelho Térmico obtido através do perfil dos feixes de prova e excitação.
- M_s**: Início da Fase Martensita.
- M_p**: Pico de Máximo da Fase Martensita.
- M_f**: Fim da Fase Martensita.
- Nitinol**: Liga na composição equiatômica de Níquel/Titânio.
- NiTi**: Liga binária de Níquel e Titânio.
- PD1 e PD2**: Sensores Fotodetectores.
- P2₁/m**: Grupo espacial da Liga NiTi na fase martensita com estrutura monoclinica.
- Pm-3m**: Grupo espacial da Liga NiTi na fase austenita com estrutura Cúbica.
- ρ**: Densidade de Massa Volumétrica.

Θ_{ET} : Parâmetro obtido no ajuste para Espelho Térmico e caracteriza a Amplitude do sinal.

P_e : Potência do Laser de Excitação

P_{Abs} : Potência Absorvida pelo Material.

α_T : Coeficiente de Expansão Térmica Linear.

ν : Razão de Poisson.

λ_p : Comprimento de Onda do Laser de Prova.

Φ : Fração de Energia absorvida pelo material e convertida em calor.

P_p : Potência Incidente do feixe de prova.

V : Parâmetro Geométrico da técnica de Espelho Térmico obtido através do perfil dos feixes de prova e de excitação.

t_c : Tempo característico de formação de Espelho Térmico.

ω_{0e} : Raio do feixe de Excitação na posição do material.

ω_{1p} : Raio do feixe de Prova na posição do material.

Z_1 : Distância da cintura do feixe de prova até a posição da amostra.

Z_2 : Distância da amostra ao sensor.

INTRODUÇÃO

A Lente Térmica (LT) é uma técnica bastante conhecida por pesquisadores que atuam na área de fenômenos fototérmicos e sua aplicação possibilita extrair informações físicas de materiais transparentes ou semi-transparentes como difusividade térmica, condutividade térmica e coeficiente térmico da variação do caminho óptico (dS/dT).

Em 1964, pesquisadores da Bell Telephone notaram que, ao inserir um material transparente dentro da cavidade de um laser, o calor induzido no mesmo provocava deformação. Essa deformação alterava o caminho a ser percorrido pela luz ao atravessar o material devido à contração ou expansão sofrido pelo material com o aquecimento [1]. Com a contração/expansão do material, a luz ao passar através dele pode ser convergida/divergida em um anteparo, e esse fenômeno foi posteriormente comparado ao comportamento de uma “lente”, convergente ou divergente. Como o fenômeno da formação da lente é induzido por processos térmicos, surgiu o nome de Lente Térmica. Tal fenômeno observado pelos pesquisadores da Bell Telephone aconteceu em escalas de tempo da ordem de milissegundos [1].

No Grupo de Estudo de Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) a LT tem sido empregada constantemente para caracterização de diversas amostras como matrizes vítreas dopadas e codopadas com elementos pertencentes ao grupo das terras raras, utilizando a configuração de feixe duplo no modo descasado, modelo sugerido por Shen [2] e colaboradores. Sua aplicabilidade se estende a líquidos como a bebida do café [3] e diversos tipos de óleos [1] como também a cristais [4]. Porém, essa poderosa ferramenta não nos permite obter os parâmetros ópticos e térmicos quando os materiais de interesse são opacos.

Neste sentido, desenvolveu-se dentro do GEFF a técnica de Espelho Térmico (ET) que é capaz de fornecer informações físicas de materiais opacos ou transparentes, avaliando o comportamento da superfície do material, desde que seja refletora; e busca analisar a difusão do calor pelo material quando aquecido por um Laser de alta potência.

O ET é uma técnica muito versátil para o estudo de superfícies, sua origem não é recente, outras diversas técnicas já vinham sendo empregadas para o estudo de superfícies de materiais sólidos como, por exemplo, a interferometria óptica [5].

O desenvolvimento da técnica de ET se deu a partir de trabalhos que tinham como interesse principal estudar o comportamento de superfícies quando estas eram estimuladas por aquecimentos via laser.

Pesquisadores como Kuo [6] em 1990, estudaram a deformação superficial de materiais sólidos baseado no modelo interferométrico. A técnica utilizada consistia de um laser de alta potência o qual incidia sobre a superfície do material, excitando-a e provocando deformação, enquanto um laser de prova (LP), com um diâmetro muito maior que o feixe de excitação incidia sobre amostra. Por ter um maior diâmetro este feixe atingia partes deformadas e não deformadas do material provocada pelo feixe de excitação e gerava franjas de difração devido à diferença de fase dos feixes no sensor interferométrico [7].

Outros métodos para o estudo de superfícies foram surgindo e desenvolvidos como, por exemplo, a divergência fototérmica. Esta técnica foi apresentada por Saito [8] que fez uma análise para a altura do perfil de deformação espacial de um LP. Segundo o autor, a intensidade do sinal era obtida fazendo a subtração da intensidade do feixe refletido antes e após a excitação da superfície [9].

Trabalhos desenvolvidos por Wu [7] e por Li [10] e colaboradores, podem ser considerados precursor do modelo para ET. Li e colaboradores [10] contribuíram de maneira significativa ao apresentarem soluções numéricas para as equações termoelásticas, pois assim conseguiu descrever a posição de cada ponto da superfície do material em função do tempo quando aquecida por um laser pulsado [1,7,9].

Com base no efeito fototérmico gerado na superfície de um material quando aquecido o ET foi desenvolvido e sua potencialidade vem sendo empregada na caracterização física de materiais que possuem superfícies com boa reflexão. Os trabalhos que a literatura apresenta têm mostrado resultados satisfatórios como, por exemplo, em sua tese de doutorado Sato [7] utilizou o ET para caracterizar o Manganês, na qual apresenta resultados coerentes para o valor da difusividade térmica do metal, em temperatura ambiente. Astrath e colaboradores [11] fizeram uso da técnica para caracterizar vidros de Aluminossilicato de cálcio com baixa concentração de Sílica. Bianchi [9] expõe resultados para o aço Inoxidável em

temperatura ambiente e Belançon [1] fez análises em amostras de vidros semitransparentes e opacos.

Embora diversos trabalhos tenham sido realizados utilizando o ET, não encontramos relatos na literatura que o mesmo já tenha sido utilizado para caracterização de materiais metálicos em função da temperatura, e principalmente em materiais que apresentam transição de fase de primeira ordem.

Neste sentido, a busca por um material metálico, que apresentasse transição de fase de primeira ordem e que fosse possível realizar polimento óptico em sua superfície passou a ser nosso interesse.

Neste sentido, optamos inicialmente por uma liga a base de Níquel/Manganês/Gálio [12] com estequiometria (2.2:0.8:1), no entanto, esta liga apresenta uma transição estrutural muito intensa com um forte deslocamento dos contornos de grãos, resultando em modificações superficiais macroscópicas irreversíveis, impossibilitando o estudo por reflexão, tornando-se incompatível com nossos objetivos.

No início da década de 1960, uma liga de níquel e titânio na composição equiatômica (NiTi) foi produzida por Wilian F. Buehler [13,14,15] e nela foi observado a presença de um efeito que é conhecido como memória de forma. Embora o efeito de memória de forma (EMF) não tenha sido nosso interesse principal, é importante deixarmos claro que tal fenômeno é resultado de uma transformação de fase, cuja mudança pode ser reversível mediante processos térmicos e mecânicos [16], uma excelente propriedade para nosso estudo.

Após sua descoberta, a comunidade científica no final da década de 1970 notou que a liga de NiTi apresentava potencialidade, principalmente para aplicações nas áreas médicas e odontológicas. Por apresentar baixo custo comparado aos materiais até então utilizados como aços inoxidáveis e metais nobres [17] passou a ganhar espaço no mercado.

Desde sua descoberta e conseqüentemente de seus efeitos, estas ligas passaram a ser utilizadas de maneira diversificada, pois verificaram que além da presença do EMF apresenta propriedade mecânica importante, como resistência a impactos, possibilitando aplicações em áreas como, por exemplo, engenharia civil, em que as ligas de NiTi são utilizadas em colunas e vigas de grandes prédios para minimizar o efeito de destruição causado por terremotos [18] entre outros.

Embora o EMF na liga equiatômica de NiTi tenha sido descoberto na década de 1960, o fenômeno já era conhecido e havia sido observado pela primeira vez em meados de 1930, em uma liga de Ouro-Cádmio (Au-Cd) [16,13], no entanto, esse efeito não é exclusividade das ligas de NiTi e Au-Cd apenas, pois alguns ligas de metais de transição a base de Cobre como CuZnAl e CuAlNi também são capazes de recuperar sua condição inicial, porém sua restauração é pequena [18]. Neste aspecto a liga NiTi tem ganhado a atenção da comunidade científica [17,19,20,21], pois apresenta excelentes propriedades físicas [17].

Considerando o fenômeno da recuperação da forma como uma magnífica propriedade da liga NiTi, a dimensão de suas aplicações não se atribui somente ao fato da restituição, mas também ao efeito de Pseudoelásticidade (EPE) ou Superelásticidade, o qual é capaz de fazer com que a liga consiga restituir-se após sofrer deformações elásticas não lineares, o que em outros metais, estaria na faixa de deformação plástica [22,23]; realizando trabalho devido ao aparecimento de forças constantes [24].

Apesar de todas as propriedades mencionadas anteriormente estarem presentes na liga de NiTi, comumente tratada como Nitinol [13,15,16], nosso maior interesse se concentra na presença da transição de fase, a qual aparece numa faixa de temperatura considerada boa, entre ambiente e 373K; podendo ser manipulada facilmente com a composição química ou tratamento térmico por longos períodos [17,25] e ainda nos possibilita realizar polimento óptico em sua superfície, o que é fundamental para que a técnica de ET possa ser realizada.

Desta maneira, buscamos utilizar o ET para estudar a liga metálica a base de Níquel e Titânio, em sua composição próxima da equiatômica (NiTi) em função da temperatura passando por sua região de transição de fase, possibilitando-nos verificar o comportamento da difusão de calor antes, durante e após sofrer mudanças. Assim tornou-se possível extrairmos informações físicas do material e verificarmos a potencialidade da técnica para caracterização de transições de fase em materiais opacos. Para comparação dos resultados obtidos pelo ET, a amostra passou por um processo de caracterização, o qual permitiu-nos definir a região de temperatura em que a transição de fase ocorre.

O restante deste trabalho foi organizado em quatro capítulos, onde no primeiro discorreremos sobre a história das ligas de NiTi bem como suas propriedades físicas e apresentamos algumas aplicações. No capítulo segundo discutimos sobre

as técnicas e arranjos experimentais utilizados para realização deste trabalho. No terceiro capítulo apresentamos os resultados e discussão. E por fim, no último apresentamos as conclusões.

Capítulo I

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1. LIGAS DE NiTi

As ligas de Níquel-Titânio (NiTi) reportada na literatura [13,14,15] foram produzidas pela primeira vez por Wilian F. Buehlerem 1962 no Naval Ordenance Laboratory (NOL) – EUA e passaram a ser conhecidas popularmente como Nitinol, uma menção as iniciais do local onde fora produzida.

Embora sua descoberta tenha sido um grande feito para a ciência, as ligas de NiTi não foram produzidas ao acaso, pois o EMF já havia sido observado desde a década de 1930, mais precisamente em 1932, quando A. Ölander verificou o comportamento de restituição à forma original em uma liga de Ouro-Cádmio [16] utilizando técnicas de calorimetria diferencial e metalografia [18].

No entanto, elementos como o ouro e cádmio são considerados materiais de alto custo, o que os tornam menos viáveis para produção e aplicação em grandes escalas [17]. Porém, com a descoberta do fenômeno, a busca por novos materiais cujo efeito pudessem ser observado aumentaram e, neste sentido, ligas a base de metais de transição foram produzidas como CuZnAl, CuAlNi, e em especial a liga de NiTi, e verificado nas mesmas a capacidade de recuperação de forma [18]. No entanto, o Nitinol tem-se destacado por oferecer menor custo de produção [17] e maior capacidade de restituição [21] diante dos demais materiais.

Com a descoberta do EMF, EPE, propriedades mecânicas e biocompatibilidade [19] presentes nas ligas de NiTi, estas passaram a ganhar espaço entre os materiais comumente utilizados nesse período e em 1971 iniciou-se o processo de produção em grande escala, e utilização em tratamentos ortodônticos [26] e em acopladores hidráulicos de aviões de caça F-14 pelos militares [27].

É importante salientarmos que o EMF atribuído às ligas metálicas baseia-se na capacidade que esses materiais têm de recuperar sua condição inicial após serem submetidos a tratamentos térmicos ou mecânicos apropriados [28]. Esses mesmos materiais, que também são conhecidos como “*materiais inteligentes*” [25] se destacam não somente por conseguirem recuperar seu formato original, mas também por exercerem forças constantes capazes de realizar trabalho durante o

processo de restituição. Essas são propriedades de extrema importância, pois devido a elas que esses materiais se tornam de grande interesse comercial [29].

Como mencionado anteriormente, algumas ligas formadas por metais de transição apresentam o fenômeno da recuperação de forma [25], porém não é somente o fato da restituição que deve ser considerado, mas outra importante propriedade é o quanto esses materiais conseguem restituir-se após sofrerem alguma deformação.

Neste sentido, as ligas de NiTi tem se destacado e ganhado espaço, pois sua recuperação perante aos materiais da mesma classe é muito superior podendo voltar a sua condição inicial após sofrer deformações de 8% [21] até 10% [17], enquanto as ligas a base de CuZnAl, por exemplo, conseguem restituir somente quando as deformações não ultrapassam um valor limite de apenas 2% [25].

Após anos de pesquisas e desenvolvimento dos materiais inteligentes, pesquisadores verificaram que esse fenômeno da recuperação da forma está relacionado diretamente com a presença de duas fases distintas, Austenita e Martensita. Segundo Otsuka e Wayman [16], Kauffman [27] e Otsuka e Ren [30] a fase Martensita é a principal responsável por preservar informações a respeito da liga e quando submetida a tratamentos termomecânicos adequados é capaz de “lembrar” de sua condição inicial e assim restituir-se.

Nas ligas de NiTi os EMF e EPE são dependentes, principalmente da composição microestrutural e do tratamento termomecânico, isto é, do histórico de preparação da amostra, o qual é fundamental para que os fenômenos se destaquem. O controle desses procedimentos pode fazer com que a temperatura na qual ocorre a recuperação de forma varie de 223K a 383K[21] e a possibilidade de manipular a região de temperatura que se deseja que ocorra a transformação de fase, aumenta ainda mais o potencial de aplicação desta liga.

Por essas e outras propriedades como flexibilidade, resistência a impactos e amortecimento, resistência à corrosão, biocompatibilidade (o que a torna um bom candidato para implantes ósseos) apresentarem o EMF e EPE [19] o Nitinol tem despertado grande interesse da comunidade científica [19, 20,21]. Suas aplicações nas mais diversas áreas como indústria naval, aeronáutica, nuclear, eletrônica, e nas áreas médica e odontológica [31] tem exigido compreender melhor o que ocorre com esses materiais, antes, durante e após as transições de fase, uma vez que seu comportamento é caracterizado por transformações estruturais microscópicas [26].

No sentido de melhor compreender o que ocorre com a liga NiTi durante a transformação de fase faremos na sessão seguinte um breve comentário quanto a forma estrutural da liga NiTi em suas fases distintas, austenita e martensita.

1.1.1 Estrutura Cristalina da liga NiTi

As ligas de níquel/titânio em sua composição equiatômica são consideradas materiais polimórficos e sob condições de temperatura e tensão apresentam estruturas cristalinas distintas [32].

Essas fases distintas na liga de NiTi apresentam diferentes arranjos cristalinos, diferentes números de coordenação e fator de empacotamento [32] e, devido a esses arranjos, propriedades como o módulo de elasticidade do material também são dessemelhantes em cada uma dessas fases, por exemplo, a fase martensita apresenta menor rigidez que a fase austenita [26].

A literatura [26] tem reportado que na fase austenita (B2) em condições de altas temperaturas a estrutura da liga NiTi é caracterizada como cúbica ordenada do tipo CsCl, e em baixa temperatura, fase Martensita (B19') sua estrutura é Monoclínica. Existem casos, em condições especiais de tratamento térmico ou estequiometria da liga que pode surgir uma fase intermediária conhecida como romboédrica ou fase-R [33].

O sistema níquel/titânio apresenta diversas fases que podem ser formadas a partir da composição equiatômica NiTi como, por exemplo, as fases cúbicas NiTi e NiTi₂, hexagonal Ni₃Ti, romboédrica Ni₄Ti₃, monoclínica NiTi e a fase romboédrica de alta temperatura Ni₂Ti [34].

A figura 1.1 mostra como estão dispostos os átomos para uma célula unitária em cada uma das fases, austenita, romboédrica e martensita da liga NiTi.

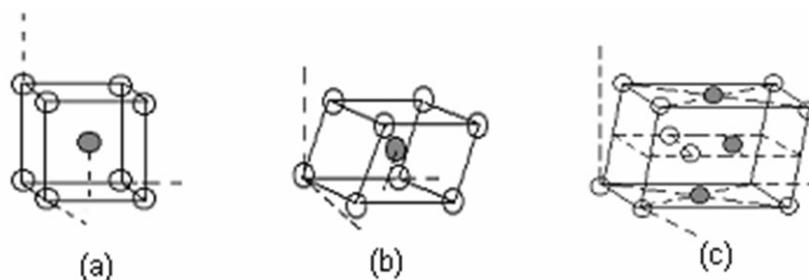


Figura1.1. Estrutura Cristalina das fases (a) Austenita, (b) Romboédrica e (c) Martensita da liga NiTi [18].

Na figura 1.1(a) temos a representação para a liga na fase Austenita, ou seja, fase Cúbica formada por um átomo de Níquel ou Titânio no centro de uma célula unitária e cada vértice do cubo é ocupado por átomos de Titânio ou Níquel. Na figura 1.1(b) uma pequena distorção da fase matriz (austenita) caracteriza a estrutura romboédrica, e finalmente na figura 1.1(c) a estrutura monoclinica que é uma distorção da estrutura tetragonal [18,32].

As transformações que ocorrem nas ligas de NiTi podem iniciar na fase Austenita e tendem, por resfriamento, à fase martensita, podendo ocorrer o surgimento da fase-R (fig. 1.1b) entre esse processo. É válido ressaltar que a fase-R surge devido a processos como tratamento termomecânico, ciclos térmicos e adição de um terceiro elemento na liga, como Ferro ou Alumínio [35].

O estudo apresentado por Otsuka e Ren [30] mostrou que a transformação de fase martensita é caracterizada como uma transformação termoelásticas reversível de primeira ordem, o que possibilita a recuperação da forma; uma vez que o comportamento observado durante a transição apresenta expansão mediante o processo de arrefecimento e quando aquecida ocorre o processo de contração da liga.

No entanto, quando essas ligas são resfriadas até uma temperatura crítica não somente propriedades estruturais como a contração, mas propriedades físicas também podem ser alteradas, como por exemplo, mudança no módulo de elasticidade. A alteração no módulo de elasticidade resulta na produção de força e resistividade elétrica, na qual a resistividade elétrica sofre variação devido a mudança nas ligações químicas dos elétrons [32].

Neste sentido, Otsuka e Ren [30] contribuem mostrando como se dá o comportamento da resistividade elétrica durante a transição de fase quando a liga apresenta a fase romboédrica e compararam com o comportamento de fluxo de calor na amostra obtido através das medidas de DSC, cujos resultados são mostrados na figura 1.2.

A partir da figura 1.2, é possível verificar que durante a transformação de fase Austenita-Martensita a resistividade elétrica sofre um forte aumento com a redução da temperatura enquanto passa pela fase-R. Isso ocorre porque a fase romboédrica apresenta um menor módulo de elasticidade comparada à fase martensita [36]. Porém quando se inicia o processo de transformação para a fase martensita, ocorre um rápido decréscimo da resistividade elétrica devido ao aumento do módulo de

elasticidade nesta fase, que é maior que na fase-R [37]. Ao término da transformação para a fase martensita a resistividade diminui de maneira constante enquanto a temperatura também é reduzida [18, 30].

Na sessão seguinte faremos um comentário sobre o EMF e EPE, os quais estão relacionados com a transformação martensita.

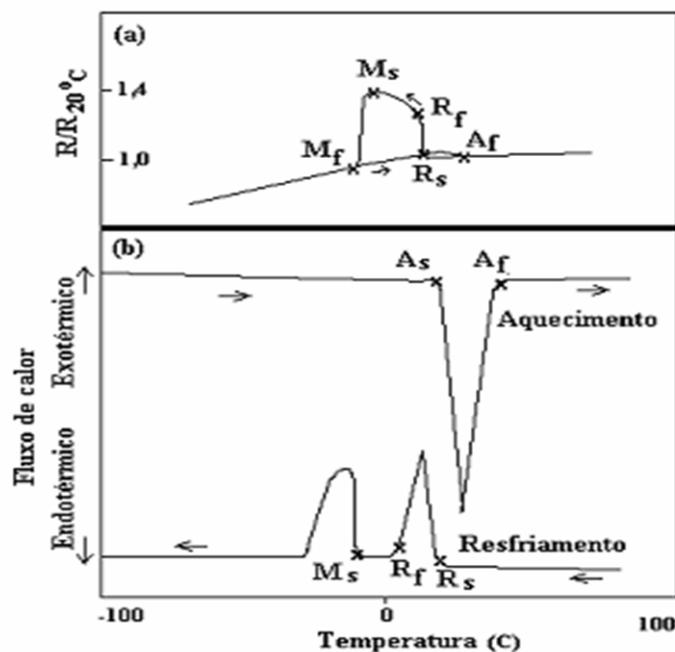


Figura1.2. Comportamento da liga NiTi equiatômica (a) resistividade elétrica e, em (b) calorimetria diferencial de varredura [30].

1.1.2. Efeito Memória de Forma e Pseudoelasticidade

Os materiais metálicos quando submetidos a deformações além de seu limite elástico não conseguem retornar ao seu estado original. No entanto, existem certas ligas que mesmo após serem deformadas além desse limite elástico conseguem retornar para seu formato original. Essa capacidade de “lembrar” sua forma inicial mesmo após sofrerem tais deformações é conhecida como Efeito Memória de Forma.

A recuperação da forma ou EPE presentes no Nitinol são provenientes do mesmo fenômeno e ocorrem porque a liga exibe duas fases distintas, Austenita e

Martensita; na qual a fase Martensita é a principal responsável pela recuperação da forma [26].

As propriedades do EMF estão diretamente associadas à transformação de fase, ocorrendo em fases sólidas, sem transporte de massa (adifusionais) e são causadas pela diferença de energia livre entre as fases matriz e martensita [30], induzindo modificações estruturais, caracterizando o efeito como cristalográfico [25].

A transformação de fase Austenita-Martensita nas ligas de NiTi é a principal responsável pelo EMF e EPE. No entanto, a manifestação das mesmas depende da condição da qual o material está sujeito, por exemplo, se a transformação para a fase Martensita for induzida por variação de temperatura o EMF se destacará, enquanto que o EPE se manifestará somente quando a transformação para a fase Martensita for induzida por processos mecânicos, isto é, por aplicação de tensão.

Na liga de NiTi o comportamento mecânico do material é bastante influenciado pelos ciclos térmicos o que permite classificar o EMF em unidirecional ou bidirecional [21]. A classificação do EMF em unidirecional ou bidirecional é que garante que a recuperação da forma seja um processo reversível ou irreversível.

O EMF unidirecional abrange os materiais cuja recuperação da forma se dá em altas temperaturas, porém com o resfriamento imediato, o material não retorna a condição inicial, ou seja, ao estado deformado [21]. Neste sentido, o processo é dito irreversível, pois para que o ciclo se repita é necessário que o material seja novamente deformado em seu estado martensítico e um novo aquecimento acima da temperatura da austenita final seja realizado.

No entanto, como estes são materiais manipuláveis caso o material seja deformado em seu estado martensítico e da mesma maneira for realizado diversos ciclos térmicos repetidos seguidos de aquecimento, o EMF, antes unidirecional passa a ser bidirecional, ou seja, reversível [21], pois estes materiais podem ser “treinados”.

Ainda sobre o processo bidirecional, vale destacar que a transformação na situação de resfriamento, ocorre seguida de expansão ao mudar de fase, austenita (fase de alta temperatura) para martensita (fase de baixa temperatura); e contração para o caso de aquecimento [21]. É possível, em situações de rápido resfriamento (“*quenching*”) que mesmo que o material transicione de austenita para martensita e não ocorra expansão.

Como as transformações de fase nas ligas de NiTi sucedem dentro de uma faixa de temperatura, definiremos, segundo Otsuka e Wayman [16] como sendo o início da transformação Martensita por M_s e o final dessa transição por M_f , de maneira semelhante, A_s e A_f serão início e fim da transformação Austenita, respectivamente.

O comportamento da recuperação da forma durante a transformação de fase para um monocristal é representado na figura 1.3, onde Otsuka e Wayman [16] apresenta o material inicialmente na fase austenita (a).

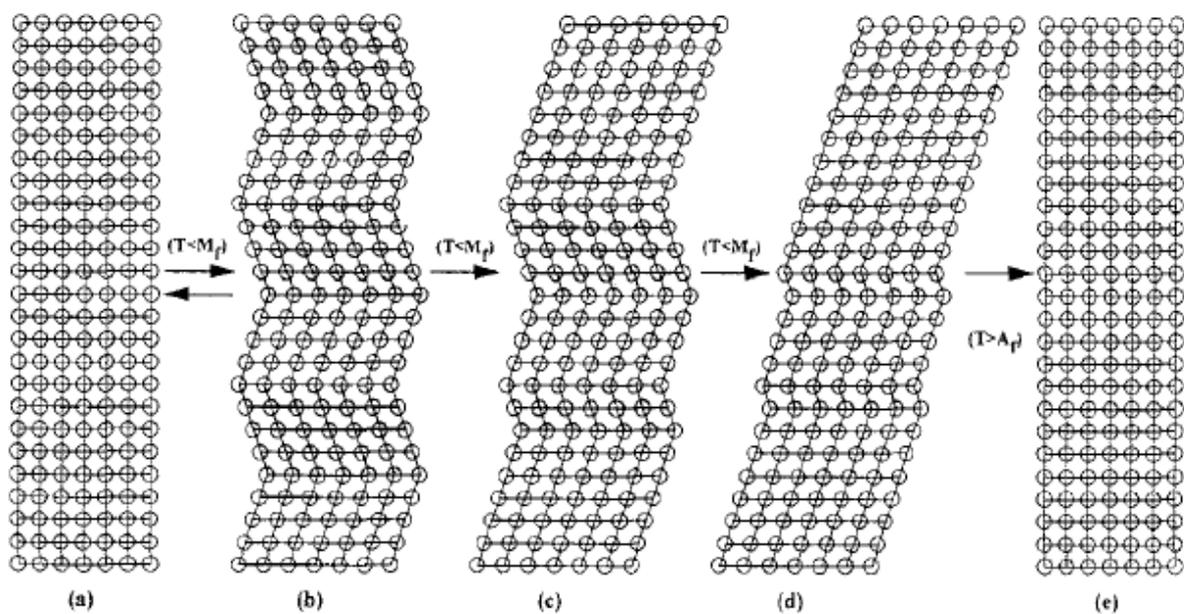


Figura 1.3. Comportamento do Efeito Memória de Forma [16].

Quando o material é resfriado em uma temperatura abaixo da M_f , a estrutura do monocristal busca uma forma de auto acomodar-se, conforme mostrado em (b). É importante que fique claro que no processo de auto acomodação da martensita o material não sofre mudanças macroscópicas. Em (c-d) caso seja aplicada uma força externa, os contornos movem-se de maneira a acomodar-se diante de tal força, e por fim, em (e) é mostrado que com o aquecimento feito acima da temperatura A_f o material recupera sua condição inicial, desde que a transformação martensita seja cristalograficamente reversível.

A fase martensita que depende do processo de indução pode assumir até vinte e quatro variantes, ou seja, configurações equivalentes da estrutura martensita, mas rotacionadas uma em relação às outras, conforme mostra a figura 1.3 (b, c e d), caso em que a transformação ocorre por redução de temperatura da fase matriz.

Porém quando o processo é induzido por aplicação de tensão, na qual todas as variantes da martensita dão espaço para apenas uma, que obedece a direção preferencial dada pelo alinhamento dos planos cristalinos [38].

O EPE pode ser definido como um caso particular do EMF e ocorre quando o material é induzido à fase martensita por aplicação de tensão ultrapassando o limite elástico da liga, onde a fase austenita se encontra estável. Este processo é caracterizado como isotérmico e armazena energia potencial. Porém, quando a tensão aplicada sobre o material é retirada este simplesmente retorna ao seu estado inicial [21] desde que essa tensão não tenha atingido uma tensão crítica da qual o material não conseguirá mais restituir-se. Caso a restituição seja impossibilitada de ocorrer por excesso de aplicação de tensão, é dito que o material sofreu uma deformação plástica.

Como mencionado anteriormente, os efeitos de memória de forma e Superelásticidade presente nas ligas NiTi dependem do processo de produção, ou seja, diferentes estequiometrias podem favorecer a presença desses efeitos. Porém, durante a produção dessas ligas um fator de suma importância que podemos destacar é quanto ao tratamento térmico, o qual será brevemente discutido na sessão seguinte.

1.1.3. Influência de Tratamentos Térmicos

Nas ligas de NiTi, conforme comentado, dependem de fatores como processos termomecânicos e da composição química para que os EMF e EPE possam se manifestar, pois sem o controle desses fatores as temperatura de transformação de fase podem sofrer grandes variações, desde 193K até 283K [21]. No entanto, essa grande região de transformação pode ser considerada como algo favorável, pois mediante tais processos é possível controlar a região de temperatura em que se deseja que a transição de fase aconteça.

Miyazaki e colaboradores [39] investigaram a influência da concentração de Níquel nas ligas de Nitinol e submeteram a diversos processos de ciclagem térmica. Os resultados mostraram que a temperatura de início da fase martensita decresce quando o teor de Níquel é maior que de Titânio (Ti 49,8 %at.) durante os processos cíclicos de aquecimento e arrefecimento. Atribuíram tal fato as discrepâncias que

surgem nos repetidos movimentos entre as fases austenita-martensita, onde tal situação é comum em processos de recozimento. Porém Santos [29] afirma que isso pode ser evitado realizando tratamentos termomecânicos e envelhecimentos em ligas com teor de Ni acima de 50,5 %at.

De acordo com Otsuka e Wayman [16] os tratamentos térmicos e ciclos de liberação de tensões internas realizados acima de 573K melhoram as propriedades do EPE em ligas de NiTi ricas em Ni(50,5 % at.), mas formam precipitados.

Neste sentido, ao realizar os tratamentos térmicos nessas ligas, é necessário ter cautela, pois podem favorecer o surgimento de fases como Ni_4Ti_3 , Ni_3Ti_2 e Ni_3Ti , que dependem do tempo e da temperatura do tratamento térmico [31]. No entanto, essas fases podem ser controladas, pois o tratamento térmico para tempos curtos em baixas temperaturas favorecem o surgimento do precipitado de Ni_3Ti_4 , já para situações na qual se tem tempos longos e altas temperaturas há grandes possibilidade de formar a fase Ni_3Ti e em situações intermediárias a essas condições o surgimento de Ni_3Ti_2 [31].

Entretanto, não somente o maior teor de Níquel nas ligas de NiTi que contribui para a redução de temperatura de início da transformação Martensita ou Austenita, os ciclos térmicos e as taxas com que ocorrem esses ciclos também podem influenciar. Neste sentido, Motemani [40] mostrou em seus estudos como a taxa de resfriamento influencia na temperatura de transformação de fase em amostras de NiTi ricas em Ni, o estudo concluiu que a temperatura da austenita final é aumentada quanto menor for a taxa de resfriamento, ocorrendo o efeito inverso para a martensita final.

1.1.4. Aplicações das Ligas NiTi

Diversas são as aplicações para as ligas de NiTi, embora esteja sendo desenvolvida em potencial nas áreas da saúde, áreas como indústria naval, nuclear e eletrônica, tem encontrado aplicabilidade para as propriedades do Nitinol.

Desde 1971 o Nitinol vem sendo utilizado na odontologia e até hoje se busca conhecer mais a respeito dessas ligas para difundir suas aplicações. Segundo Otsuka e Wayman [16] Otsuka e Ren [30] e Machado [24] além dos fios utilizados em aros ortodônticos esses materiais vem sendo desenvolvido em instrumentos

endodônticos, pinos para implantes, próteses de raízes dentárias, fio guia para cateteres, “*stents*” de desobstrução cardiovascular, filtros de coágulos sanguíneos venais e dispositivos ortopédicos (pinos para fixação de fraturas).

Os materiais inteligentes, como NiTi, tem despertado grande interesse também na engenharia civil onde estão empregando essas ligas em estruturas de edifícios como amortecedores histeréticos passivos e em isoladores para fundação [18]. Tal aplicação tem sido realizada principalmente em regiões onde abalos sísmicos são frequentes.

Considerando o grande número de aplicações nas mais diferentes áreas do conhecimento, faz-se necessário a caracterização dessas ligas para desempenharem os diferentes papéis, pois diferentes situações induzem a diferentes regiões de temperatura em que a transição de fase deva acontecer. Considerando o caso em que a aplicação dessas ligas seja no corpo humano, a transformação precisa acontecer numa região de temperatura próxima da temperatura corpórea, em torno de 309K [26].

Neste sentido as ligas de NiTi contribuem significativamente, pois com o aumento na concentração de Níquel, envelhecimento após solubilização, recozimento a temperaturas abaixo da temperatura de recristalização após trabalho a frio, ciclos térmicos e a presença de um terceiro elemento propiciam reduções das temperaturas de transformação [25], a qual mencionamos anteriormente que pode variar desde 193K a 283K [21].

Segundo Ducos e colaboradores [20] diferentes fenômenos podem se destacar nas ligas de NiTi quando sua ativação se dá de forma térmica ou mecânica, ou seja, quando o interesse está apenas no surgimento do EMF a liga deve ser ativada termicamente, no entanto se o interesse estiver centrado no EPE este processo deve ser ativado com aplicação de tensão. Considerando as informações sugeridas pelo autor, torna-se evidente que as ligas de NiTi utilizadas em tratamentos ortodônticos devem ser produzidas para que sua ativação ocorra induzida por processos térmicos.

Além do conhecimento que já se tem do comportamento das ligas de NiTi e de sua fácil produção, esta apresenta uma importante propriedade para a medicina, a biocompatibilidade [41] e pode permanecer no corpo de um indivíduo inofensivamente por um longo tempo. Desta forma, alguns dispositivos têm sido construídos a base do Nitinol, como é o caso de filtros para tratamentos

cardiovasculares o qual tem contribuído para a saúde das pessoas que não podem fazer uso de medicamentos anticoagulantes, aparelhos ortodônticos, equipamentos cirúrgicos dentre outros [41].

Embora as ligas de NiTi sejam utilizadas em diversos tratamentos médicos, é preciso ter cuidado quanto ao fato da inofensividade ao corpo humano, pois estudos recentes tem mostrado o contrário. Segundo Hang [42] e colaboradores, o Níquel liberado no corpo humano tem potencial tóxico e alergênico e influi no metabolismo celular e na ação dos genes.

Tal crença se deve ao fato das pesquisas iniciais [43,44] não terem observado citotoxicidade ou atividades alergênicas devido à presença do Níquel. Os estudos foram realizados em solução simuladora de fluidos corpóreos (SBF, solução de Hank) o qual foi observado que a liberação de Ni foi insignificante e a resistência a corrosão nos fluidos foi alta, devido a camada passivadora de TiO_2 que é formada na superfície do material. No entanto, um estudo utilizando um ambiente fisiológico real [42], verificou que existe sim liberação de Ni no meio e isto é prejudicial à saúde, uma vez que o Ni é tóxico ao corpo humano.

Neste sentido, tem sido feito estudo para o tratamento da superfície desses materiais o qual envolve processos como de nitretação, deformação mecânica juntamente com a nitretação, deposição de DLC e ZrN e oxidação [45].

Entretanto, as ligas a base de NiTi ainda são bastante utilizadas como nos conhecidos filtros de Simon [26]. Esses filtros são dispositivos capazes de capturar coágulos existentes nas veias sanguíneas. A inserção desse material faz-se com um cateter e o material em seu estado martensítico originalmente é então deformado. Com um pequeno fluxo de solução salina, através do cateter, é possível inibir que o material transicione durante implante na região de interesse. O calor do sangue ativa termicamente o dispositivo, que recupera sua condição inicial, formando uma espécie de armadilha capaz de capturar o coágulo até que o sangue consiga filtrá-lo.

Esses materiais também são muito utilizados na ortopedia contribuindo para a recuperação óssea. A figura 1.4 mostra a aplicação de uma placa com memória de forma em uma região acima da mandíbula humana.

Em regiões sensíveis do corpo humano, como a face, mandíbula e bulbo ocular uma pequena placa é implantada para auxiliar na recuperação da região fraturada, assim com o calor do corpo o material tende a recuperar sua forma

previamente definida exercendo forças constantes nessas regiões, contribuindo para que a junção óssea ocorra mais rapidamente [26].

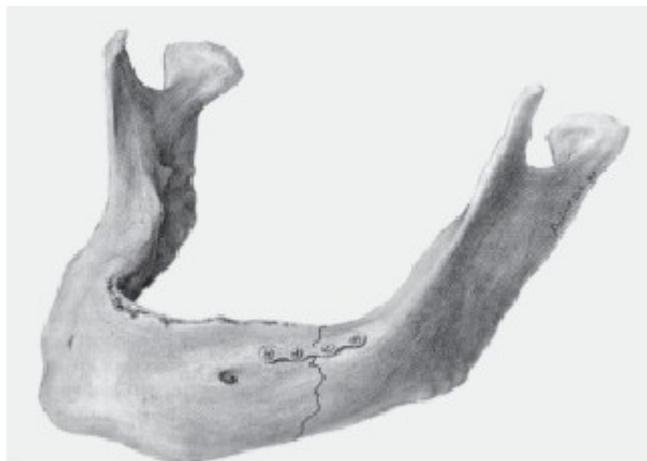


Figura 1.4. Placa com memória de forma fixada numa região acima da mandíbula humana [24].

A Superelásticidade presente nas ligas de NiTi faz com que seu uso seja cada vez maior na ortodontia [46]. Esses materiais encontram-se inicialmente na fase Martensita, em temperatura ambiente e sua temperatura de transformação para a fase Austenita é compatível com a temperatura corpórea [47].

Dentre outras aplicações vale destacar também a aplicação de “*stents*”, que são dispositivos que moldam a artéria, utilizados para manter a aorta aberta, os quais também são ativados termicamente.

Os materiais inteligentes desempenham funções importantíssimas em nosso cotidiano e vem ganhando espaço nas mais diversas áreas. Porém, sua aplicação somente é possível se essas ligas passarem por processos de caracterização, os quais podem definir as temperaturas de transformação de fase, que são de extrema importância para suas aplicações.

Desta maneira, técnicas como a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a difratometria de raios-X (DRX) contribuem para verificar a presença de transição de fase e identificar as fases formadas na liga, respectivamente, porém nenhuma delas é capaz de nos dar informação quanto às propriedades térmicas do material como difusividade térmica e condutividade térmica.

É importante salientarmos que os biomateriais ortopédicos, por exemplo, devem apresentar boa condutividade térmica, principalmente se utilizado em

condições de atrito, pois temperaturas acima da natural para o organismo causam desnaturação de proteínas e afetam o metabolismo celular [3, 5].

Neste sentido, o principal objetivo deste estudo é verificar a viabilidade da utilização das técnicas fototérmicas, tais como Calorímetro de Relaxação Térmica, Técnica de Deflexão Fototérmica e em especial a EET para a caracterização das temperaturas da transição de fase e para obtenção dos parâmetros térmicos na região da transição de fase.

Assim, faremos no capítulo 2 uma breve discussão das técnicas fototérmicas utilizadas bem como os procedimentos adotados para a realização das medidas. No capítulo 3 apresentamos os resultados e discussão dos mesmos e, por fim, algumas conclusões são apresentadas a partir dos resultados obtidos.

Capítulo II

2. TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS

2.1. ESPELHO TÉRMICO

A técnica de ET é baseada na interação da radiação com a matéria [9] onde a radiação eletromagnética absorvida é convertida em calor provocando aumento local da temperatura no material iluminado.

Desta forma, quando a radiação incide perpendicular a superfície do material, à interação entre radiação e matéria possibilita que fenômenos como efeito fotoquímico, efeito fotoelétrico e transferência de energia possam ocorrer, os quais contribuem para geração de calor no material; devido a este calor gerado ocorre o aquecimento do material provocando várias alterações nas propriedades físicas, sendo que o efeito mais comumente observado é a deformação ou deslocamento da superfície [11].

Segundo Sato [7], os aquecimentos localizados podem produzir novos efeitos e o aquecimento fototérmico pode resultar em efeitos distintos no material de interesse, conforme mostra a mostra a Figura 2.1.

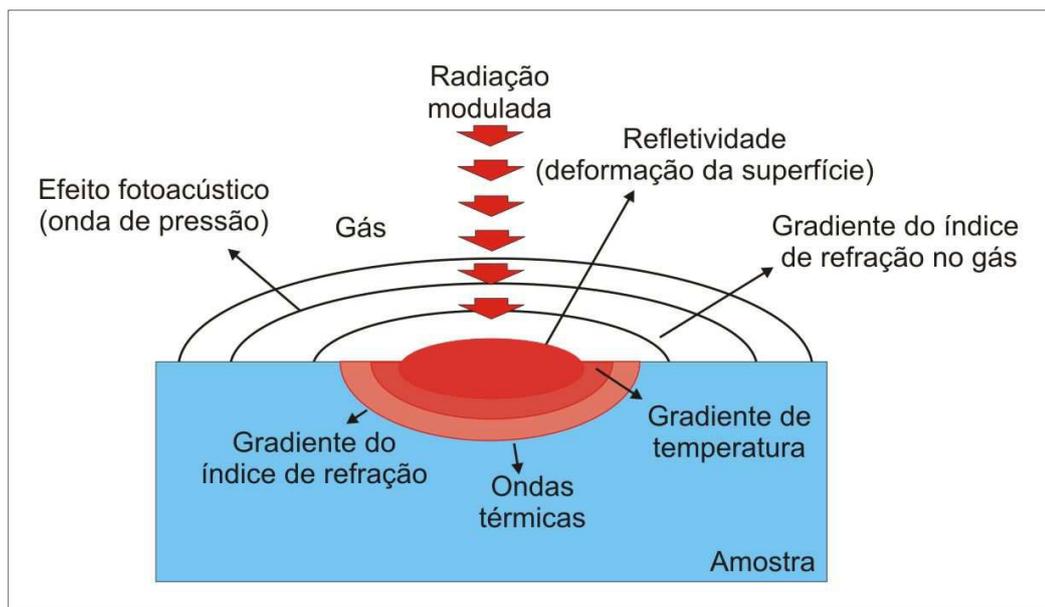


Figura 2.1 - Efeito fototérmico produzido após a frente de onda luminosa incidir sobre a amostra sólida [7].

A partir dos fenômenos fototérmicos, técnicas como Deflexão Fototérmica (DF), Interferometria, Divergência Fototérmica, entre outras, foram desenvolvidas para estudar propriedades térmicas e ópticas dos materiais.

Os efeitos fototérmicos observados abriram um leque de possibilidades no estudo de materiais sólidos, como por exemplo, a DF, que monitora o desvio sofrido por um feixe laser quando este passa rasante a superfície de um dado material que é aquecida por um laser de excitação. Com o aquecimento da superfície, o gás em uma região próxima também é aquecido e, desta maneira, gera gradiente de temperatura e conseqüentemente variação no índice da refração. O feixe de prova desviado é monitorado por um sensor que normalmente é do tipo interferométrico ou de posição[48,49].

Técnicas como o Deslocamento Fototérmico também podem auxiliar no estudo de superfícies. No esquema representado na Figura 2.2 temos uma representação da técnica.

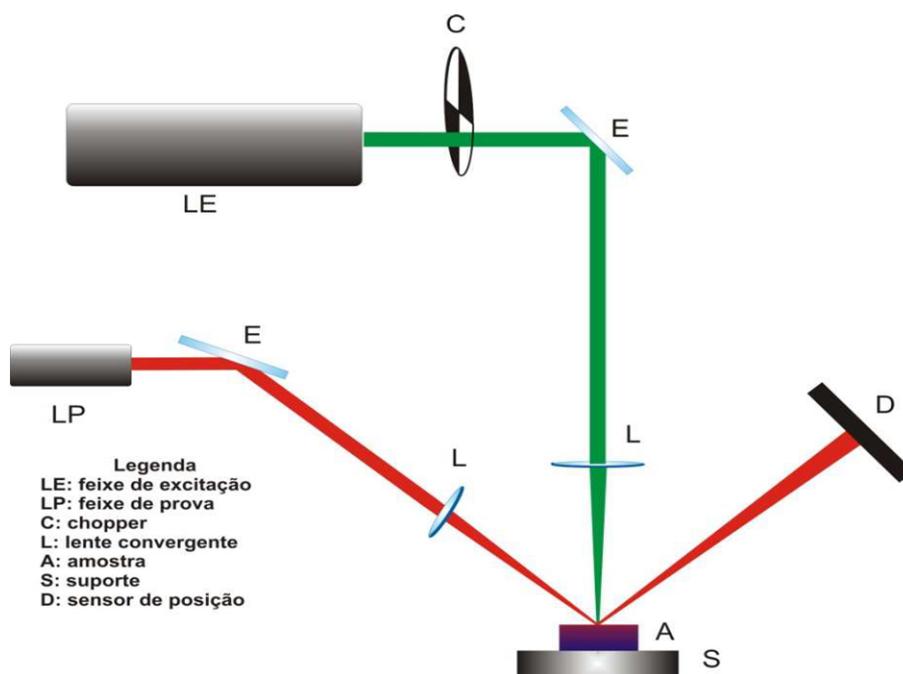


Figura 2.2 – Esquema da Técnica de Deslocamento Fototérmico[7].

Na técnica de Deslocamento Fototérmico o sistema é composto por dois feixes laser, ambos focados na superfície da amostra, em que um aquecerá a superfície do material (Laser de Excitação) e o outro feixe (Laser de Prova) irá monitorar a superfície. Como na DF, um sensor de posição ou interferométrico é responsável por detectar o deslocamento superficial. Entretanto, caso o sensor seja

de posição, o sinal apresentará dependência com o deslocamento da superfície e com o ângulo de incidência do feixe de prova [7,10]. É importante lembrarmos que o diâmetro do feixe de prova deve ser menor que o diâmetro do feixe de excitação o que simplifica o tratamento teórico.

Dentre as técnicas existentes para se estudar superfícies de materiais sólidos, temos utilizado no GEFF o ET, cujo desenvolvimento está baseado no modelo desenvolvido por Li [10]. O modelo apresentado por Li considera a dependência temporal da reflexão de um feixe laser (Laser de Prova) e a excitação por um laser pulsado. Com a resolução da equação termoelástica solucionando assim o problema com a equação de difusão de calor envolvida, Li foi capaz de descrever a posição de cada ponto da superfície da amostra em função do tempo quando excitada pelo feixe pulsado [1].

A técnica desenvolvida em nosso grupo (GEFF), segundo Sato [7] é fundamentada principalmente no modelo apresentado por Li [10], porém no ET o feixe Laser é considerado contínuo. O sistema é composto por dois Lasers, um responsável por gerar o aquecimento no material e outro apenas para monitorar a superfície. Ambos os feixes apresentam um perfil de distribuição de intensidade gaussiano, porém o feixe de excitação é focado na superfície do material para maximizar o efeito fototérmico (ver Figura 2.3), ou seja, a deformação local da superfície [7].

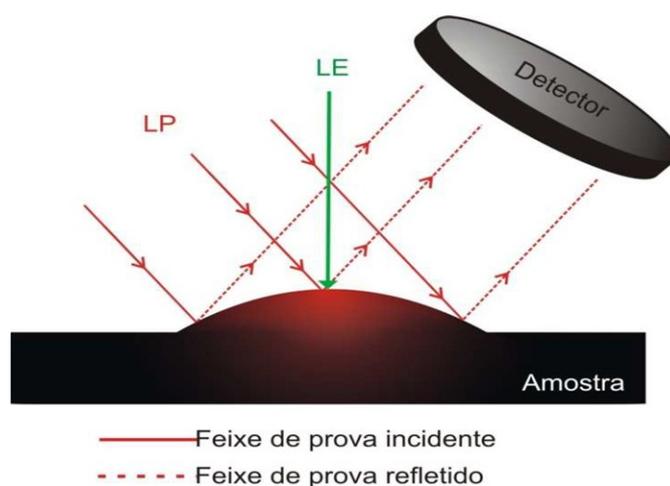


Figura 2.3 – Formação do Espelho Térmico devido à incidência do laser de Excitação e o monitoramento do laser de Prova [9].

Desta forma, a superfície do material passa a atuar como um espelho, que pode ser côncavo ou convexo [11] e é constantemente monitorada pelo segundo feixe Laser (denominado Laser de Prova), que ao incidir na superfície deformada é refletido e tem sua frente de onda distorcida resultado da alteração em sua fase [9].

Ao deformar a superfície do material a intensidade do centro do feixe de prova, monitorada por um fotodetector posicionado distante da amostra (satisfazendo o modelo de Fresnel), pode ser amplificado ou atenuado, o qual é reflexo da forma de espelho formado, ou seja, côncavo ou convexo gerado pelo aquecimento, e que depende das propriedades do material [1]. A figura 2.4 esquematiza o princípio da formação do Espelho Térmico no material.

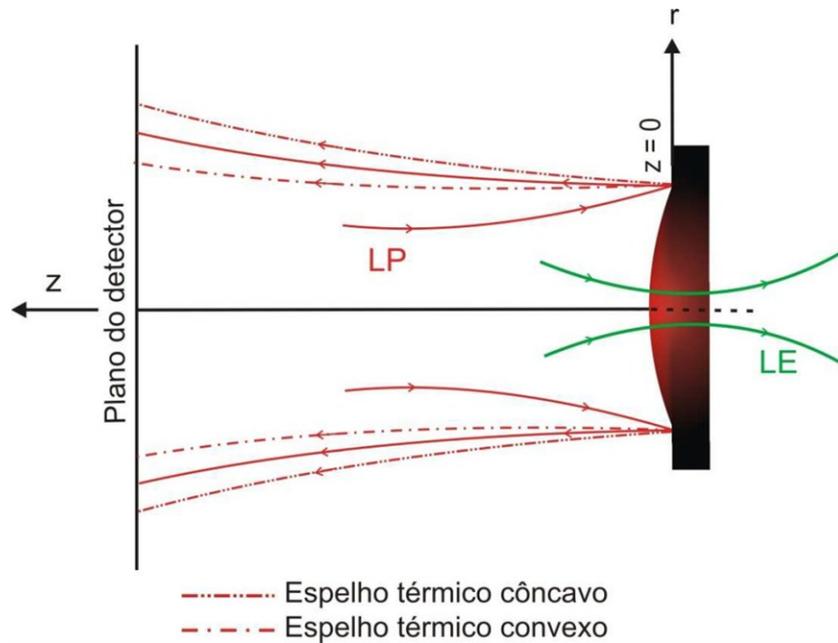


Figura 2.4 – Formação do ET na superfície da amostra[7].

Desta forma, considerando a configuração experimental de feixe duplo no modo descasado e para materiais com alta absorção (opacos), Sato [50] e colaboradores mostraram que a diferença de fase entre a onda refletida em cada ponto da superfície e o centro do feixe, Φ_{HAM} , é dada por:

$$\Phi_{HAM}(g,t) = \frac{\theta_{ET}}{t_c} \int_0^{\infty} \alpha^2 e^{\frac{t\omega_0^2}{\alpha} \text{Erf}\left(\frac{\sqrt{t}\alpha\omega_{0e}}{2\sqrt{t_c}}\right) + \frac{2t_c}{\alpha^3} \text{Erf}\left(\frac{\sqrt{t}\alpha\omega_{0e}}{2\sqrt{t_c}}\right) - \frac{2\sqrt{t_c}\omega_{0e} \exp\left[-t\alpha^2\omega_{0e}^2/4t_c\right]}{\alpha^2\sqrt{\pi}} J_0(\sqrt{mg}\alpha\omega_{0e})} d\alpha \quad (1)$$

em que t_c , α , ω_{oe} , Erf (x) e J_0 são: o tempo característico de formação do espelho térmico, mudança de variável no espaço de Hankel, Fourier cosseno e Laplace; o raio do feixe de excitação na cintura do feixe, a função erro, e a função de Bessel de primeira espécie, respectivamente, e g representa uma mudança de variável devido a simetria cilíndrica apresentada pelos feixes com distribuição de intensidade gaussiana [7] o qual depende do raio do feixe de prova na posição da amostra, adotado como a uma distância onde a intensidade decresce a $1/e^2$ (~13,5%) de seu valor máximo. O parâmetro geométrico m define o grau de sensibilidade da técnica dado pela razão entre os raios dos feixes de prova e de excitação na amostra ao quadrado, Θ_{ET} é definido por:

$$\theta_{ET} = -\frac{P_e \alpha_T (1 + \nu) \varphi}{\lambda_p k} \quad (2)$$

Sendo P_e , α_T , ν , λ_p , k e φ a potência do feixe de excitação, o coeficiente de expansão térmico do material, razão de Poisson, comprimento de onda do laser de prova, condutividade térmica e a fração de energia absorvida convertida em calor, respectivamente.

De acordo com Sato [50], “a amplitude complexa do feixe de prova, utilizando coordenadas cilíndricas” pode ser escrita como:

$$U(Z_1 + Z_2, t) = i \frac{\sqrt{2P_p \pi \omega_{1p}^2}}{\lambda_p Z_2} e^{\left[\frac{-i2\pi(Z_1 + Z_2)}{\lambda_p} \right]} \int_0^\infty e^{[(iV-1)g - i\phi_{HAM}(g,t)]} dg \quad (3)$$

em que P_p é a potencia incidente, Z_1 a distância da cintura do feixe de prova até a superfície da amostra, Z_2 a distância da amostra até o sensor e V um parâmetro geométrico característico da montagem experimental de LT e ET definido matematicamente por:

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[1 + \left(\frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \quad (4)$$

Considerando o modelo para o ET¹, pode-se calcular a intensidade do centro do feixe de prova no detector considerando o modelo de Fresnel para campo distante [50], dada por:

$$I(t)_{HAM} = |U(Z_1 + Z_2, t)|^2 \quad (5)$$

Assim, conhecendo o perfil dos lasers e os parâmetros geométricos da montagem, podemos ajustar os dados experimentais com a expressão (3) e obter os parâmetros t_c e θ_{ET} . No entanto, esta é uma expressão semi-analítica e o ajuste deve ser feito numericamente, portanto é necessário um software matemático para realização dos ajustes cujos detalhes são encontrados na referencia [50].

A partir destes ajustes encontramos o valor de t_c que está relacionado com a difusividade térmica (D) dada por:

$$D = \frac{\omega_{0e}^2}{4t_c} \quad (6)$$

E a partir do parâmetro θ_{ET} podemos obter informações referentes ao comportamento de parâmetros físicos, como o coeficiente de expansão térmico e a condutividade térmica, esta última através da equação:

$$k = D\rho C_p \quad (7)$$

em que ρ é a massa específica, C_p o calor específico do material e D a difusividade térmica do material.

Em particular, devido à característica remota da técnica, podemos variar a temperatura da amostra, sem prejuízo aos sistemas de excitação (laser) e detecção (fotodiodo), permitindo assim estudar o comportamento destes parâmetros na região da transição de fase.

¹ As equações, condições de contorno e substituição estão descritas em detalhes nas referencias [1, 7, 9,50].

2.1.1 – Montagem do Espelho Térmico

Para a realização das medidas de Espelho Térmico utilizamos como excitação um Laser contínuo de Argônio no modo TEM₀₀ com comprimento de onda 514,5nm (marca: Coherent, modelo Innova 90 plus) e como prova um laser de He-Ne (marca: Melles Griot) de comprimento de onda 632,8nm cujos caminhos ópticos estão representados na Figura 2.5 para auxiliar a visualização.

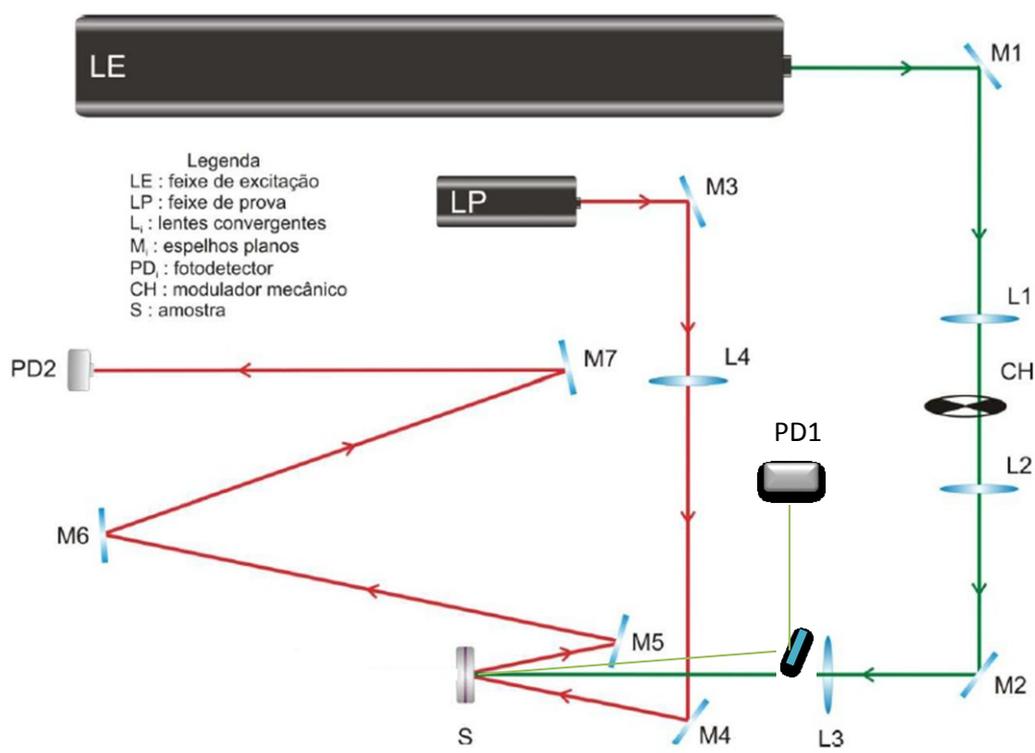


Figura 2.5. Representação esquemática da montagem utilizada para a realização das medidas de Espelho Térmico [9].

O Laser de Excitação ao percorrer o caminho óptico, inicialmente é desviado por um espelho (M1) fazendo com que o feixe passe por duas lentes confocais, de foco 10 cm (L1 e L2). Na posição do foco das lentes é colocado um obturador (da Melles Griot), este procedimento tem como objetivo minimizar o efeito de atraso da incidência do feixe durante a medida. Esse obturador é controlado por um microcomputador que faz a comunicação através de portas paralelas. Após passar pelo obturador a lente L2 faz com que o feixe volte a percorrer o sistema de maneira paralela e com o auxílio de um espelho (M2) desvia-se novamente o feixe, de modo

a incidir em outra lente (L3), cuja distância focal é de 40 cm, distância em que é posicionado o material a ser estudado.

O laser de excitação focado na superfície do material (S) é refletido e desviado até um fotodetector (PD1). O fotodetector PD1 atua como um gatilho, isto é, no momento em que o feixe de excitação refletido o atinge inicia-se a captura do sinal de Espelho Térmico no fotodetector (PD2).

O feixe de prova ao percorrer o caminho óptico passa por filtros (não mostrados na figura), necessário apenas caso venha ocorrer saturação de sinal no fotodetector (PD2) e ainda, em algumas situações evita possível formação de espelho ou lente térmica no material por excitação do feixe de prova.

O feixe de prova após atravessar os filtros é desviado por um espelho (M3) e em seguida passa por uma lente (L4) com distância focal de 15 cm. Essa lente é utilizada para focar o feixe em uma posição anterior a posição da amostra, pois no modelo utilizado considera-se que a mesma esteja posicionada após a cintura do laser de prova de modo que este incida na amostra divergindo. O modelo apresenta ainda a necessidade de se trabalhar com ângulos pequenos, menores que um grau (1°), entre os feixes de excitação e prova, o que é feito com o auxílio do espelho (M4).

Após o feixe de prova ser refletido pelo material sólido (S) é então desviado por espelhos planos (M5, M6 e M7) até atingir o fotodetector (PD2) que está a uma distância de aproximadamente três metros. Essa é uma distância necessária para garantir a aproximação de campo distante, como exige o modelo de Fresnel.

Com o laser de prova incidindo no material faz-se o alinhamento do sistema maximizando o sinal no sensor, utilizando os espelhos ajustáveis (M5 a M7), sem a presença do feixe de excitação no material. Após o alinhamento do feixe de prova o feixe de excitação é liberado para um ajuste fino na lente L3, de modo a garantir que os feixes estejam incididos na mesma posição na superfície do material.

A aquisição de dados é feito através da comunicação entre o microcomputador e um osciloscópio digital (marca: Hewlet Packard, 54615B, 500MHz) o qual faz a leitura no fotodetector (PD2) quando o feixe de excitação refletido atingir o fotodetector PD1.

Na figura 2.6 apresentamos curvas típicas obtidas durante a formação do espelho térmico resolvido no tempo (transiente) para a formação de um espelho côncavo (figura 2.6A) e para a formação de um espelho convexo (figura 2.6B).

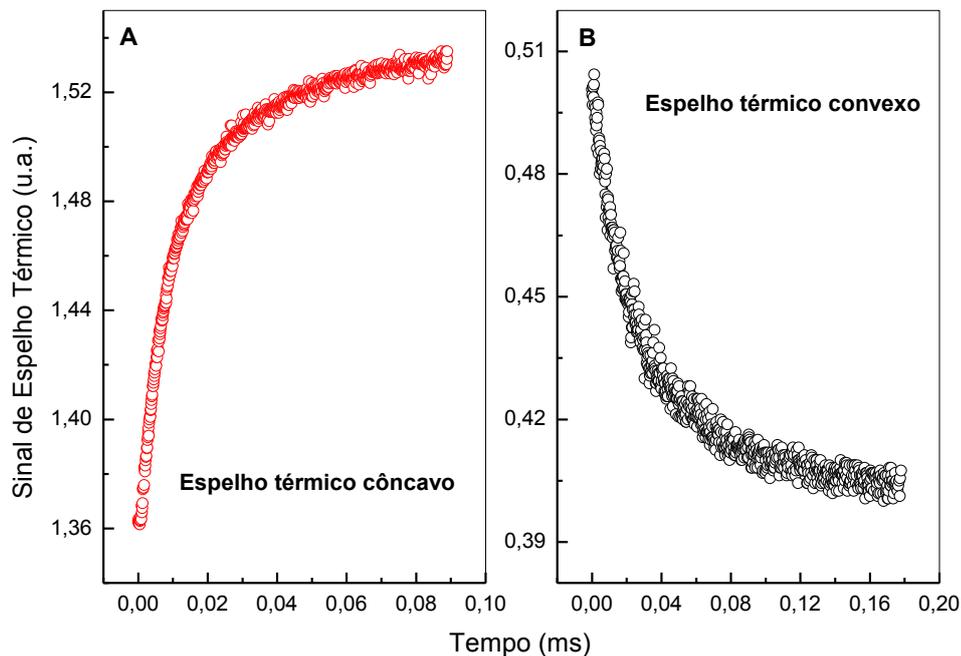


Figura 2.6 – Representação do sinal de Espelho Térmico (A) côncavo e (B) convexo [9].

O material a ser estudado foi fixado em um suporte de alumínio com pasta térmica e laminas flexíveis para permitir o efeito fototérmico. O suporte foi colocado dentro de um forno resistivo, a leitura e controle da temperatura foram realizados com um controlador de temperatura (Lake Shore, modelo 340) utilizando um sensor de temperatura PT-100.

Para a realização dos experimentos adotamos como procedimento padrão aquecer a amostra de temperatura ambiente até 373K. Executamos a medida variando a cada 0,5K na região da transição de fase e com variações de 1K e 5K, conforme afastamos da temperatura da transição.

A medida ocorreu na forma de “degrau”, ou seja, aguardava-se a estabilização em cada temperatura, alinhava-se o laser de prova e com baixa potencia (próxima de 10mW) maximizava-se o sinal. Após o alinhamento a potencia do laser de excitação era aumentada, em pelo menos um fator 5, para medida do transiente. Os parâmetros geométricos obtidos para o procedimento experimental estão mostrados na tabela 1.

m	V	$Z_2 (10^{-2}m)$	$\omega_{0e}(10^{-6}m)$	$\omega_{1p} (10^{-6}m)$
$(37,3 \pm 0,6)$	$(5,6 \pm 0,1)$	$(2,95 \pm 0,05)$	$(79,0 \pm 0,5)$	$(482,0 \pm 0,5)$

Tabela 1. Parâmetros geométricos fixos para ajuste da parte experimental.

2.2. DEFLEXÃO FOTOTÉRMICA

A detecção feita através da técnica de Deflexão Fototérmica (DF) baseada na propriedade da luz de desviar de sua trajetória inicial ao passar por regiões onde apresenta gradiente no índice de refração possui diversas aplicações na ciência como, por exemplo, “caracterização mecânica de metais, medidas de calorimetria, localização de defeitos estruturais em amostras sólidas, detecção de mudança de fase em metais, difusividade térmica e etc.” [51].

Desenvolvida em 1980 por Boccara e Fournier, a DF tem como princípio o aquecimento de um material por um feixe de excitação que incide perpendicularmente a superfície [52]. O material absorve a radiação luminosa gerando calor no mesmo, que se propaga por toda a vizinhança.

Como no Espelho Térmico, um Laser de Prova de baixa potencia é utilizado para monitorar o comportamento da superfície, no entanto, na DF o feixe de prova não incide sobre a superfície do material e sim tangenciando a mesma, que ao ser aquecida provoca gradiente no índice de refração na região próxima a ela, desviando o feixe de prova, conforme mostra a figura 2.7.

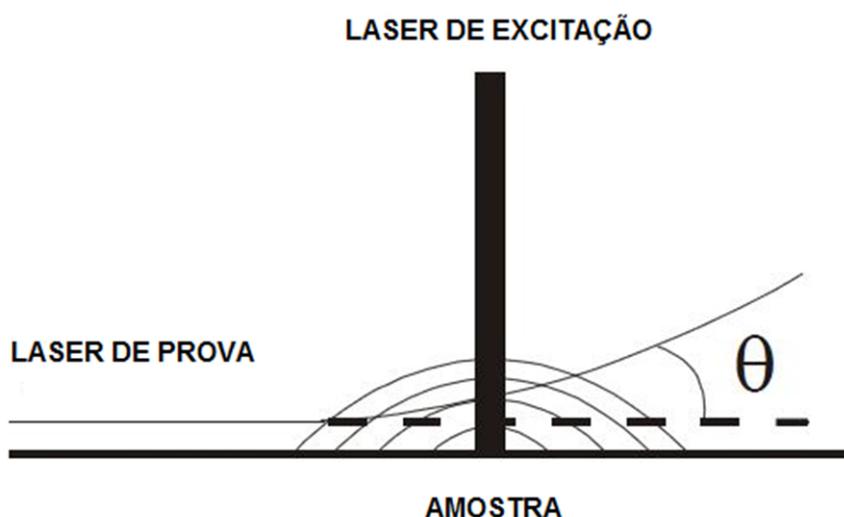


Figura 2.7 – Efeito Mirage (deflexão fototérmica) na Superfície de Materiais Sólidos[48].

Alguns fatores como variação de pressão, temperatura e concentração de espécies dissolvidas em solução podem induzir gradientes de índice de refração²

² Quando o fenômeno ocorre devido a variações de temperatura tem-se que a deflexão φ em relação à trajetória inicial é dada por: $\varphi = \frac{L}{n_0} \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{T_0} \left(\frac{\partial T_g}{\partial x} \right)_{x=x_0}$ onde L é o comprimento de interação da radiação

[51]. Em nosso caso, vamos utilizar uma montagem modificada, na qual excitaremos o material com um forno resistivo, provocando um aquecimento homogêneo (não localizado) na superfície da amostra, assim a difusão de calor pela amostra será a responsável pelo aumento da temperatura no gás e responsável por alterações no índice de refração numa região próxima a superfície. Detalhes da montagem são mostrados na seção seguinte.

2.2.1. Montagem da Técnica de Deflexão Fototérmica modificada.

Para a realização experimental de DF, utilizamos um modelo adaptado ao proposto por Rajasree [53]. No modelo sugerido pelo autor (ver fig.2.8), a amostra é colocada sobre um porta amostra, o qual é aquecido por um sistema elétrico (resistência) e acoplado a um controlador de temperatura que faz tanto a leitura como o controle da mesma.

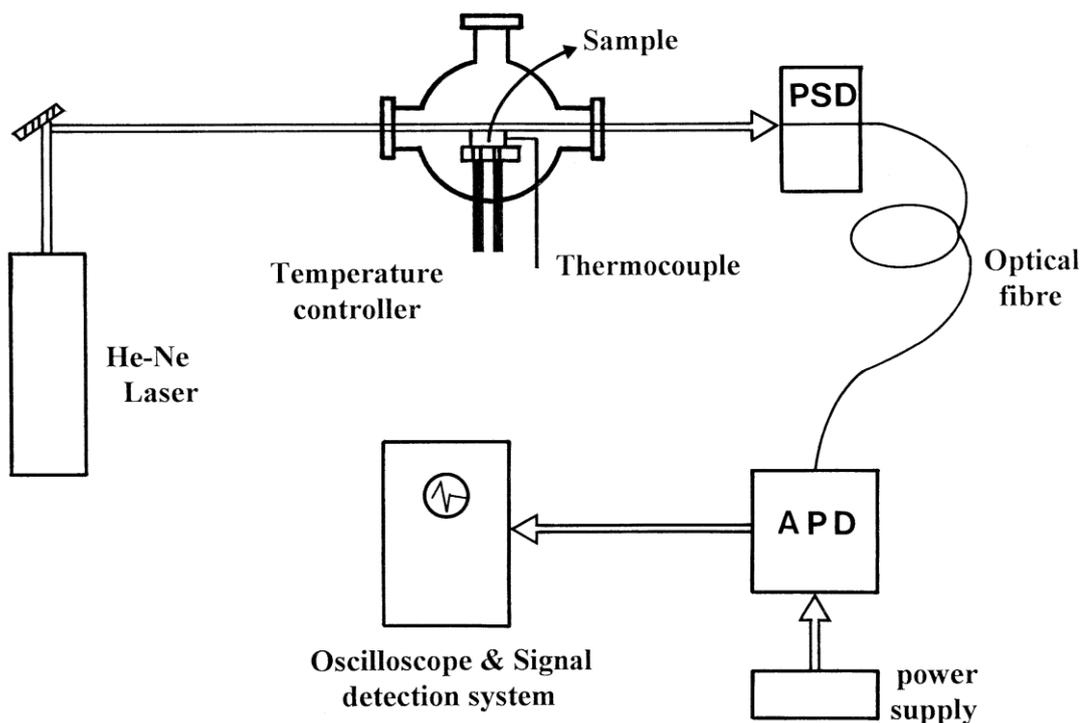


Figura 2.8. Representação do EM adaptado [53].

com o material estudado, T_0 é a flutuação de temperatura na camada de gás próxima à superfície aquecida da amostra, X_0 a distância entre a superfície e o feixe de prova e η_0 é o índice de refração do gás à temperatura ambiente T_0 [52].

Para minimizar o efeito das correntes de convecção o sistema é colocado dentro de uma câmara com janelas. Um Laser de He-Ne, com distribuição de intensidade Gaussiana, atravessa a câmara passando rasante a superfície da amostra. O sistema é alinhado para obter o máximo de sinal quando o feixe atinge o sensor de posição PSD que está conectado ao fotodiodo (APD) por uma fibra óptica. O sinal é monitorado usando um voltímetro digital (osciloscópio). Desta maneira, quando o material é aquecido o feixe de prova é desviado de sua trajetória inicial e a intensidade do sinal capturado pelo osciloscópio é atenuada.

Baseado na idéia de Rajasree, nosso experimento foi montado de maneira similar. A figura 2.9 apresenta um diagrama esquemático da montagem.

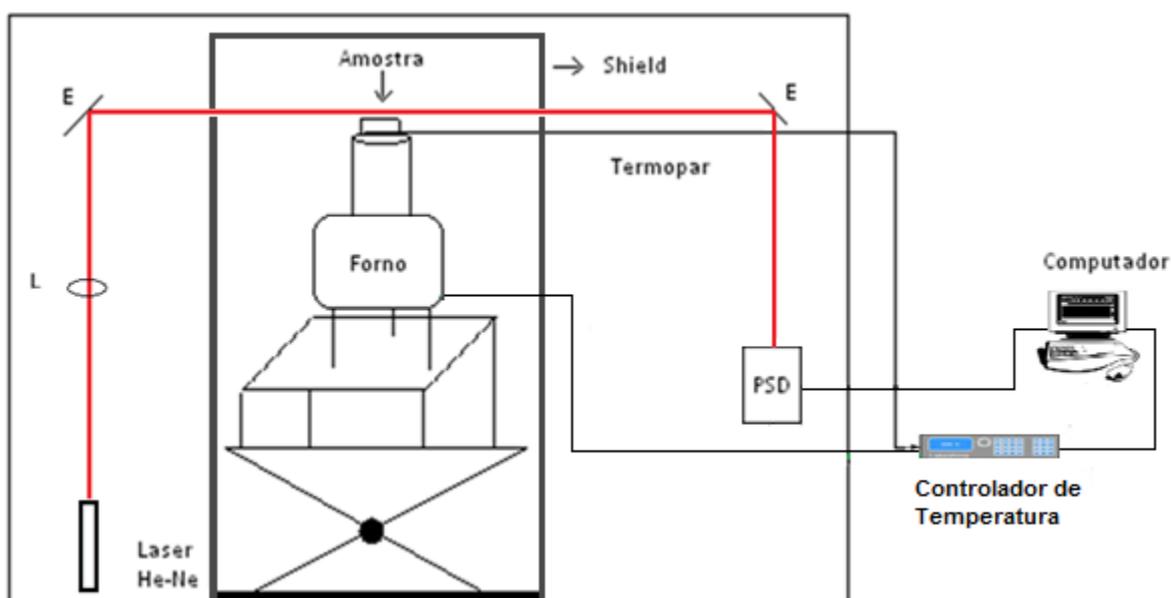


Figura 2.9. Diagrama esquemático da montagem utilizada para a técnica de DF.

Utilizamos um laser de He-Ne com potencia de 5 mW passando rasante a superfície da amostra, a qual foi posicionada sobre um suporte de alumínio, cilíndrico, de 10 mm diâmetro, aproximadamente o diâmetro da amostra. O suporte foi acoplado ao forno para o contato térmico, porém a amostra estava a uma altura de aproximadamente 5 cm da superfície do forno, garantindo assim que o aquecimento do gás próximo a superfície é provocado pela própria amostra. Fixamos o forno em uma base com ajuste de altura e colocamos uma “*shield*” ao redor do forno para minimizar o efeito de correntes de convecção conforme ilustra o esquema.

Para aquecimento do forno e conseqüentemente da amostra, utilizamos um controlador de temperatura (marca: LakeShore, modelo 331) e monitoramos o aquecimento através de um termopar tipo K (cobre/constantan), conectado diretamente na base da amostra. Para obtenção dos dados utilizamos um sensor de posição PSD (SpotOn Analog USB da Melles Griot). A aquisição de dados foi realizada através de um microcomputador conectado ao sensor via interface USB e um software desenvolvido pelo prof. Dr Jurandir Hillmann Rohling e o doutorando Hilton Souza Bernabé do grupo GEFF.

Nesta configuração a deflexão do feixe de prova é provocada pelo aquecimento do gás que se encontra ao redor da amostra, a qual é uniformemente aquecida através do forno resistivo, assim o que nos interessa é a variação total do feixe no sensor de posição, o qual pode ocorrer em ambas direções, horizontal e vertical, de modo que para análise de dados utilizamos o módulo de deslocamento.

Para comparação e análise dos dados utilizamos como amostra padrão aço inox (360L), o qual apresenta propriedades térmicas semelhantes às ligas NiTi, em temperatura ambiente, e não apresenta transição de fase na região de interesse. As medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre ambiente e 383K com uma taxa de aquecimento constante de 0,5K/min.

2.3. CALORÍMETRO DE RELAXAÇÃO TÉRMICA

O calorímetro de relaxação térmica utilizado neste trabalho foi desenvolvido no GEFF, juntamente com o programa de aquisição de dados. A essência do modelo consiste em analisar a variação da temperatura de um material em função do tempo, após um pulso de calor incidir em um substrato de Prata, onde o material de interesse é fixado. O local onde o material fica posicionado é sustentado pôr fios de cobre que estão presos ao reservatório térmico. A figura 2.10 representa a montagem do Calorímetro de Relaxação Térmica.

O arranjo experimental é composto por um laser de Diodo (Coherent, 31-1050) de potencia variável até 10 mW responsável por aquecer o sistema (material+substrato).

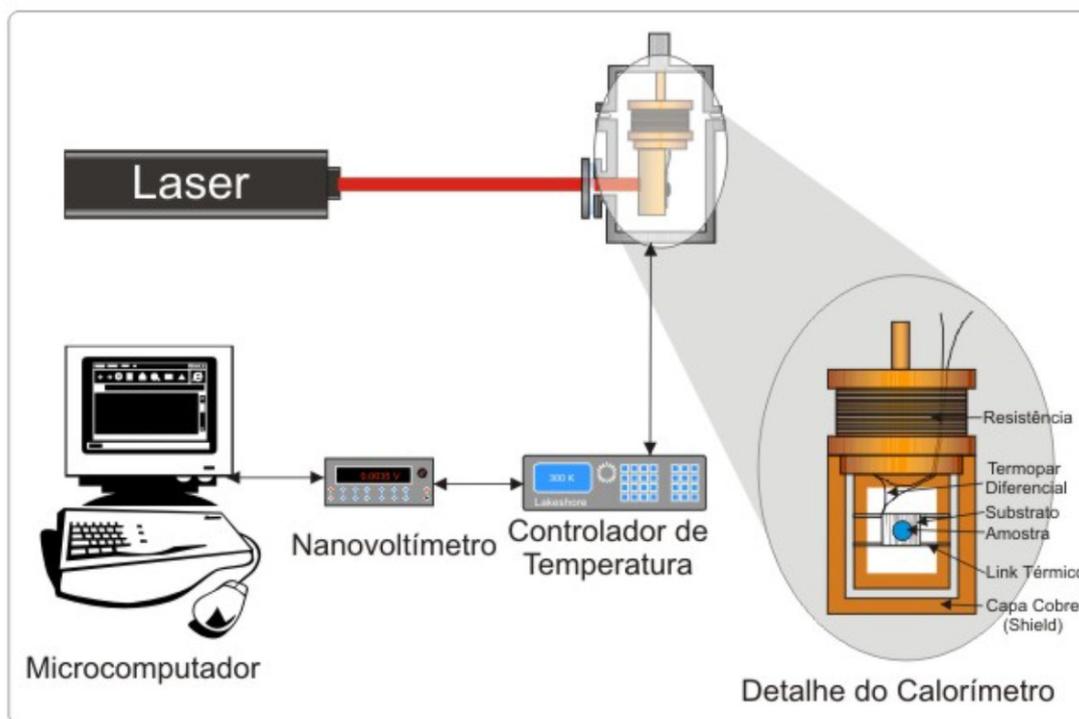


Figura 2.10. Arranjo da Técnica de Calorimetria de Relaxação Térmica [54].

Ao incidir no substrato, a parte do feixe de luz absorvida, decai de forma não radiativa, convertendo a energia eletromagnética em térmica, o que gera a diferença de temperatura entre o reservatório térmico e o sistema (amostra+substrato). Um termopar (tipo K), na configuração diferencial, conectado a um nanovoltímetro (Keithley, modelo 2182) mede a diferença de potencial, a qual é proporcional a diferença de temperatura, em função do tempo. A transferência desta informação é controlada por um microcomputador por meio de uma placa GPIB. O controle e a leitura da temperatura do reservatório térmico são realizados por um controlador de temperatura (marca LakeShore modelo 340). O ajuste das curvas de relaxação térmica permite obter o valor da capacidade térmica do sistema. Esta medida é realizada inicialmente com o sistema vazio (sem amostra), de modo a obtermos os parâmetros do substrato, depois a medida é repetida com a amostra fixada ao substrato e conhecendo a massa do material, podemos obter o valor do calor específico a partir da seguinte equação³:

³ O tratamento teórico a respeito da técnica de Calorimetria de Relaxação Térmica pode ser encontrado com maiores detalhes na referência [55].

$$C_{p_amostra} = \frac{\frac{P\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}}{m_{amostra}} \quad (8)$$

Sendo P a potência absorvida pelo substrato, τ e ΔT são o tempo de relaxação e a variação máxima da temperatura entre o substrato e o reservatório térmico, respectivamente, obtidos a partir do ajuste das curvas de relaxação e m a massa da amostra.

No entanto, é necessário conhecer o valor da potencia absorvida do feixe no substrato. Antes que qualquer medida seja executada é feito uma calibração no sistema. A potência absorvida pelo substrato é calculada fazendo a medida em uma amostra de alumínio padrão, e utilizando a equação abaixo podemos obter a potência incidente no substrato, dada por:

$$P = \frac{C_{padr\tilde{a}}}{\frac{\tau_{total}}{\Delta T_{total}} - \frac{\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}} \quad (9)$$

em que τ_{total} é o tempo de relaxação térmica do sistema (substrato + alumínio), $\tau_{substrato}$ é o tempo de relaxação térmica apenas do substrato, $\Delta T_{substrato}$ e ΔT_{total} são as variação máximas da temperatura entre o sistema vazio e o sistema com amostra com relação ao reservatório térmico, respectivamente e $C_{padr\tilde{a}}$ a capacidade térmica da amostra padrão (alumínio).

As medidas de Calorimetria foram realizadas no modo “degrau” entre temperatura ambiente e 380K, com incremento de 0,5K, e estabilidade melhor que 0,003K.

2.4. CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE VARREDURA (Differential Scanning Calorimetry - DSC)

As medidas de DSC foram realizadas no laboratório de análises térmicas da Central de Análises Avançadas de Materiais (CAM) do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), da UEM.

O estudo de ciclos térmicos foi realizado em um sistema de análise térmica simultâneo da marca NETZSCH modelo STA 409 PG, a partir do seguinte procedimento: a amostra foi acondicionada em cadinho de PtRh, resfriada até a temperatura de 278K onde permaneceu por 5 minutos para estabilização. Em seguida, foi aquecida até a temperatura de 473K onde foi mantida por 30 minutos. Durante o processo de aquecimento, foi utilizada a taxa de 5K/min. Decorrido os 30 minutos de estabilização em alta temperatura as amostras eram resfriada até condição inicial e o procedimento repetido por mais três vezes sem que a amostra fosse retirada do sistema. Todas as medidas foram realizadas em atmosfera inerte (Nitrogênio com 30ml/min)

Para a medida de histerese térmica utilizamos um DSC da marca TA Instruments modelo Q20, executando a seguinte rotina: resfriamento da amostra até atingir temperatura de 123K; estabilização por 5 minutos nessa temperatura; aquecimento até a temperatura de 423K com taxa de aquecimento de 10K/min, seguido de resfriamento até a temperatura inicial (123K) com a taxa de 10K/min. A medida foi realizada em cadinho de Al, e em atmosfera inerte (He com 50ml/min).

2.5. DILATÔMETRO

As medidas de Dilatometria também foram realizadas no laboratório de Análises Térmicas/CAM/COMCAP/UEM, onde foi utilizado um dilatômetro comercial da marca NETZSCH modelo DIL 402 PC, o qual foi calibrado utilizando uma amostra padrão de sílica fundida. A medida foi realizada no intervalo de temperatura entre 308K e 473K com uma taxa de aquecimento de 1K/min, em fluxo de nitrogênio (100ml/min).

2.6. DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

As medidas dos padrões de difração na amostra de NiTi foram realizadas em um difratômetro para amostras policristalinas da marca BRUKER modelo D8

Advance, instalado no Laboratório de Difração de raios-X /CAM/COMCAP/UEM. Neste experimento foi usada radiação de cobre $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$), operando com 40KV e 40mA. Os padrões de difração foram obtidos no modo de varredura por passos, na região de 2θ entre 10 e 120° , com passos de $0,02^\circ$ e com tempo de contagem de 10seg/passos. A geometria utilizada foi a Bragg-Brentano.

As medidas de DRX em função da temperatura foram realizadas utilizando uma câmara de temperatura, marca Anton Paar modelo XRK900, no intervalo de temperatura entre 298K e 388K, com incremento de 10K. Realizamos ainda uma medida a 423K para confirmação da fase de alta temperatura.

2.7. DENSIDADE DE MASSA VOLUMÉTRICA

A densidade foi determinada utilizando o método de Arquimedes [56]. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente utilizando água Mili-Q como líquido de imersão. Assim, o valor da densidade da amostra de NiTi foi obtido através da equação:

$$\rho_{\text{NiTi}} = \left(\frac{M_{\text{ar}}}{M_{\text{ar}} - M_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (10)$$

sendo, $\rho_{\text{água}}$ a densidade da água, M_{ar} e $M_{\text{água}}$ a massa da amostra (no ar) e a massa aparente (quando imersa em água), respectivamente.

2.8. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

A amostra de NiTi foi preparada no Laboratório de Metais e Ligas do Dep. de Eletrônica Quântica – IFGW/UNICAMP, foram utilizados lingotes de Ni e Ti com 99,99% de pureza. A amostra foi fundida em forno de arco, em atmosfera de argônio, para garantir à homogeneidade a amostra foi refundida por seis vezes. A perda de massa durante o processo pode ser desprezada, sendo inferior a 0,1%.

Após as fusões a amostra foi selada em tubo de quartzo, em atmosfera de argônio e submetida a tratamento térmico a 1123K por vinte e quatro horas.

Finalizado o período de tratamento térmico, a amostra foi rapidamente resfriada em água à temperatura ambiente para formação da fase NiTi.

Para checar a homogeneidade da liga, cortamos duas pequenas calotas, que denominamos NiTi_G (45,5mg) e NiTi_P (20,84mg) as quais foram caracterizadas por DSC. O corte foi realizado utilizando uma serra diamantada Isomet (low speed saw da marca Buehler).

O restante da amostra foi cortado nas seguintes dimensões: diâmetro de 6mm e espessura de 2,5mm, satisfazendo as condições prescritas no modelo para o Espelho Térmico. A mesma amostra foi utilizada para as medidas do Efeito Mirage e DRX.

A amostra NiTi foi polida com uma politriz da marca PANAMBRA modelo DPU-100 de tal forma que a superfície ficasse espelhada. Trabalhamos com rotação inferior a 220 rpm, utilizando lixas d'água, da marca 3M com grãos desde 800 a 2500 e finalizamos polindo a amostra com pasta diamantada de 3 µm e 1µm. Utilizamos um microscópio óptico da marca Olemann modelo NJF-120A com uma Câmera Digital Color CCD da marca BIOCAM para observarmos a superfície da amostra após o polimento.

Capítulo III

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3.1 apresenta os resultados para as medidas de DSC para os vários ciclos térmicos realizados nas amostras NiTi_G (Fig. 3.1a) e NiTi_P (Fig. 3.1b).

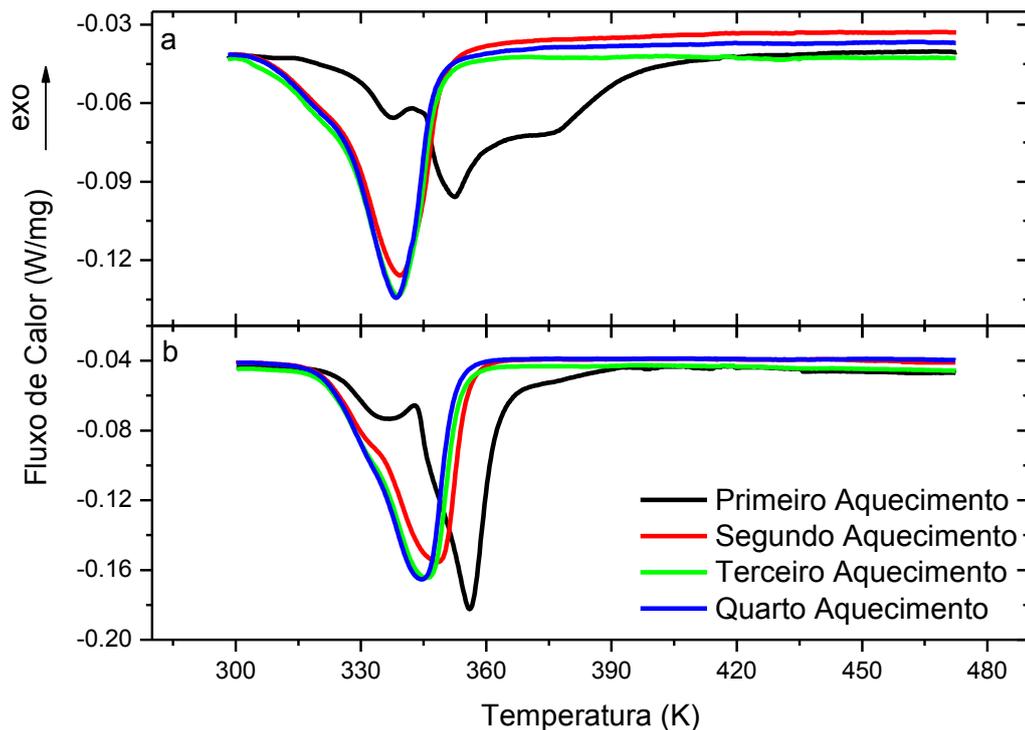


Figura 3.1. Medidas de DSC realizadas durante os aquecimentos nos Ciclos Térmico das Amostras NiTi_G (a) e NiTi_P (b).

Como podemos observar na figura acima, o primeiro aquecimento apresenta um comportamento bastante diferente dos demais. Essa variação pode estar relacionada ao histórico da preparação da amostra.

Considerando que as ligas de NiTi podem sofrer variações nas temperaturas de transição de fase e em seu comportamento quando sujeitas a procedimentos termomecânicos (temperatura e/ou tensão) [47,57], podemos atribuir o comportamento diferenciado dessa amostra durante o primeiro ciclo térmico a fatores mecânicos.

Após o tratamento térmico, para obtenção da fase NiTi e evitar a formação de fases espúrias, o processo de resfriamento da liga deve ser rápido, assim os átomos da rede cristalina apresentam grande stress residual, e um primeiro ciclo térmico faz-

se necessário para aliviar o material do excesso de tensões e definir a partir dos demais ciclos as temperaturas de transição de fase [29].

A literatura também reporta que nas ligas com Memória de Forma a base de Ni e Ti, é comum o surgimento de uma fase intermediária Romboédrica ou fase-R[33] que aparece devido ao modo de produção, a estequiometria ou até mesmo por aplicação de tensão nessas ligas. Diante do resultado de DSC apresentado, é possível visualizar no primeiro ciclo térmico, a presença de um pequeno pico próximo de 336K. A superposição dos picos dificulta sua definição, no entanto, este pode ser um indício da presença da fase-R como atribuído por HOU [58].

Com base no exposto acima, a diferença na curva de DSC para o primeiro aquecimento, pode ser consequência tanto da presença da fase-R quanto do stress induzido pelo resfriamento rápido da amostra, não sendo possível concluir qual destes efeitos é o responsável pelo comportamento observado. Entretanto, acredita-se que esse pequeno pico tem origem relacionada ao stress mecânico, pois seu comportamento não é reproduzível.

No segundo ciclo térmico observamos a redução na temperatura do pico endotérmico associado à transição de fase Martensita-Austenita, e a partir do terceiro ciclo as curvas de DSC apresentam comportamentos semelhantes, mostrando homogeneidade da amostra após estes procedimentos.

Considerando que o principal objetivo deste trabalho é verificar a aplicabilidade das técnicas fototérmicas ao estudo da transição de fase na liga NiTi, faz-se necessário termos uma amostra homogênea e com o intervalo da transição muito bem definido. Neste sentido, para realização de todos os demais experimentos, cujos resultados serão discutidos a seguir, optamos por fazer em toda amostra quatro ciclos térmicos seguindo o procedimento descrito na secção 2.4.

Uma vez garantido a homogeneidade das amostras, executamos uma nova medida de DSC, realizando agora medidas tanto no aquecimento quanto no resfriamento, cujo resultado é mostrado na *Figura 3.2*.

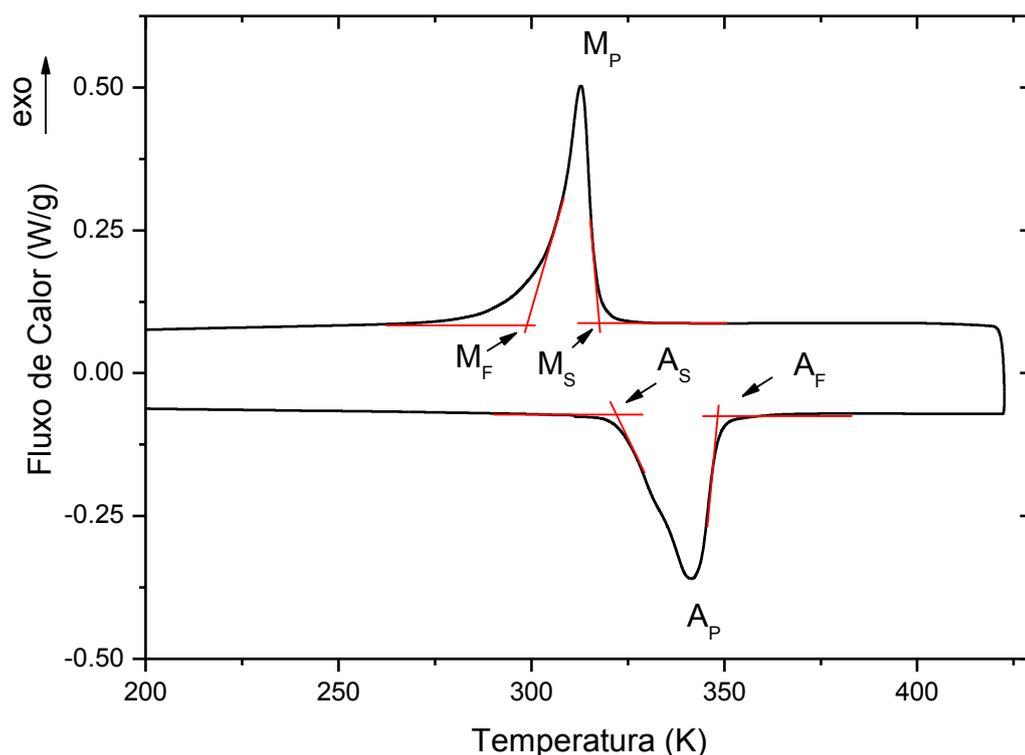


Figura 3.2. Medida de DSC para a amostra de NiTi.

A partir desta medida de DSC, identificamos as temperaturas características da transição de fase, como indicado na figura 3.2 e listadas na tabela 2. Os valores observados para as temperaturas iniciais da transição de fase ($A_s \sim 323\text{K}$ e $M_s \sim 317\text{K}$) resultando numa histerese térmica da ordem de 6K, bem como a Entalpia obtida na região da transição de fase ($\sim 25\text{J/g}$) concordam muito bem com os dados encontrados na literatura para a liga equiatômica NiTi [49].

Aquecimento		Arrefecimento	
A_s (K)	323,4	M_s (K)	316,7
A_p (K)	341,6	M_p (K)	312,8
A_f (K)	348,3	M_f (K)	298,9
Entalpia (J/g)	25,4	Entalpia (J/g)	25,9

Tabela 2. Valores obtidos para as temperaturas de transição de fase austenita-martensita e a entalpia associada à transição.

Assim, os resultados obtidos pelo DSC contribuíram para definirmos o tratamento térmico (número de ciclos) adequado para obtenção de uma amostra homogênea, as temperaturas de transição de fase bem como a energia entálpica

envolvida na transição. A partir daqui vamos nos concentrar na transição de fase durante o processo de aquecimento, ou seja, a transição da fase martensita de baixa temperatura para a fase Austenita de alta temperatura.

Uma característica importante desta transição é que a mesma ocorre em um intervalo de temperatura. Como pode ser observado dos resultados de DSC, e da tabela 1, em nossa amostra a transição inicia-se por volta de 320K terminando ao redor de 350K, ou seja, em temperatura ambiente o material deve apresentar-se na fase martensita e em alta temperatura na fase austenita. Entretanto, no intervalo de aproximadamente 30K no qual a transição ocorre as duas fases devem coexistir. Para verificar esta hipótese foram realizadas as medidas de DRX.

Na figura 3.3 é mostrado o padrão de difração de raios-X para a amostra NiTi em temperatura ambiente (298K), o qual é representado pela linha em azul e comparado com as reflexões correspondentes a ficha 035-1281 fornecida pela International Center for Diffraction Data (ICDD), em vermelho.

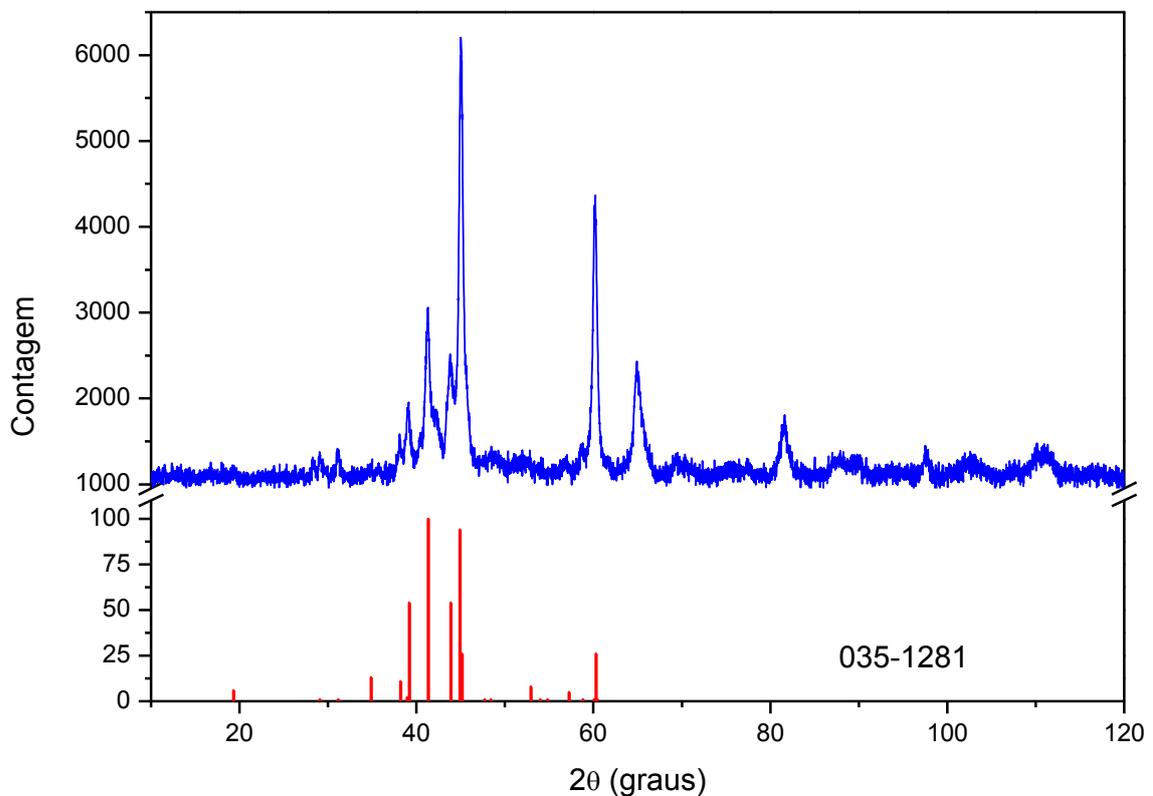


Figura 3.3. Padrão de Difração da liga NiTi em temperatura ambiente (azul) e as reflexões normalizadas esperadas para a fase martensita (JCPDF: 035-1281).

A análise dos difratograma realizadas em comparação com a ficha 035-1281-ICDD-PDF permite identificar as reflexões características da fase Martensita na liga NiTi com estrutura monoclinica, grupo espacial $P2_1/m$.

Embora a fase martensita tenha sido identificada, observa-se na figura 3.3 que a relação das intensidades das reflexões da ficha padrão não coincide com as apresentadas pela amostra. Tal diferença pode estar relacionada com o modo em que as amostra foram medidas, isto é, o difratograma padrão fornecido pela ICDD é feito para amostras de NiTi equiatômica na condição de pó enquanto que as medidas realizadas em nossa amostra foram feitas com a amostra na condição de “bulk”. O fato de a medida ter sido realizada com a amostra nessa condição pode resultar em uma direção preferencial para os grãos, ou seja, a amostra encontra-se texturizada, favorecendo a intensidade de alguns picos, como foi observado.

Apesar da diferença nas intensidades realizamos o ajuste dos picos de difração, utilizando o software EVA® (Bruker-AXS), para o qual consideramos a estrutura Monoclinica, com grupo espacial $P2_1/m$, e obtivemos os parâmetros de rede mostrados no gráfico da figura 3.4 e listados na tabela 3.

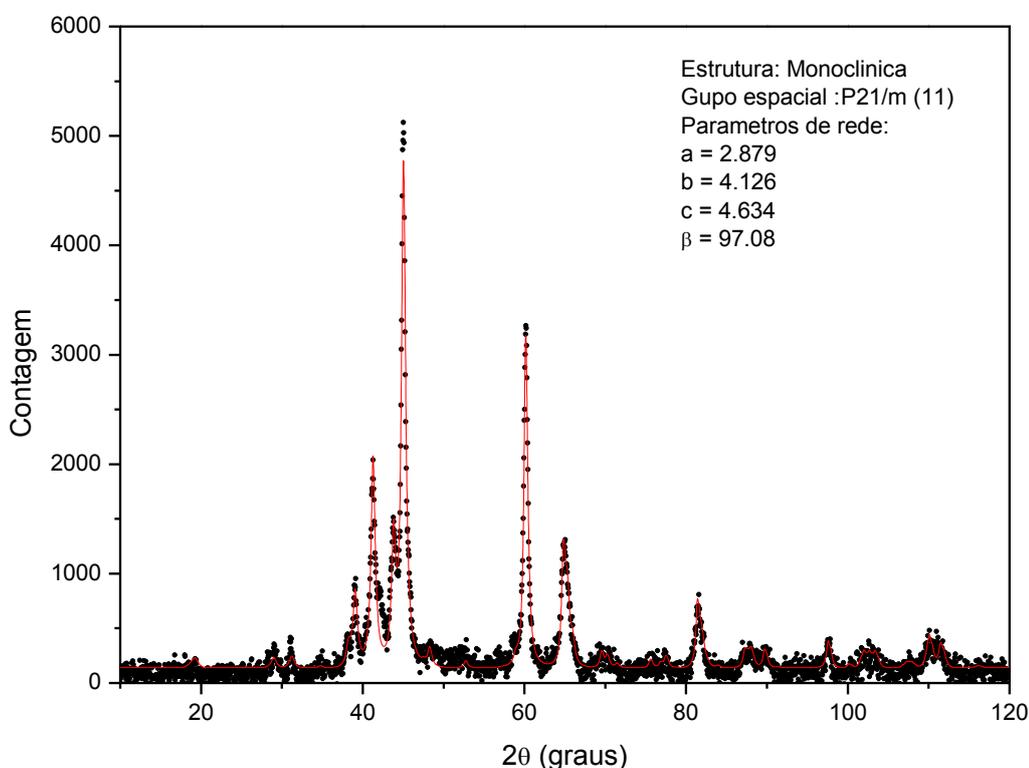


Figura 3.4 – Ajuste do padrão de difração de raios-X para a amostra NiTi em temperatura ambiente, considerando estrutura monoclinica com grupo espacial $P2_1/m$.

Uma vez comprovada a fase da amostra em temperatura ambiente, nos concentramos no comportamento da liga durante a transição de fase, já que há uma larga região de transformação, como mostrado anteriormente pelo DSC; nosso objetivo é de verificar a coexistência das duas fases, martensita-austenita, durante a transformação de fase.

A figura 3.5 mostra os padrões de difração de raios-X para a liga NiTi em função da temperatura.

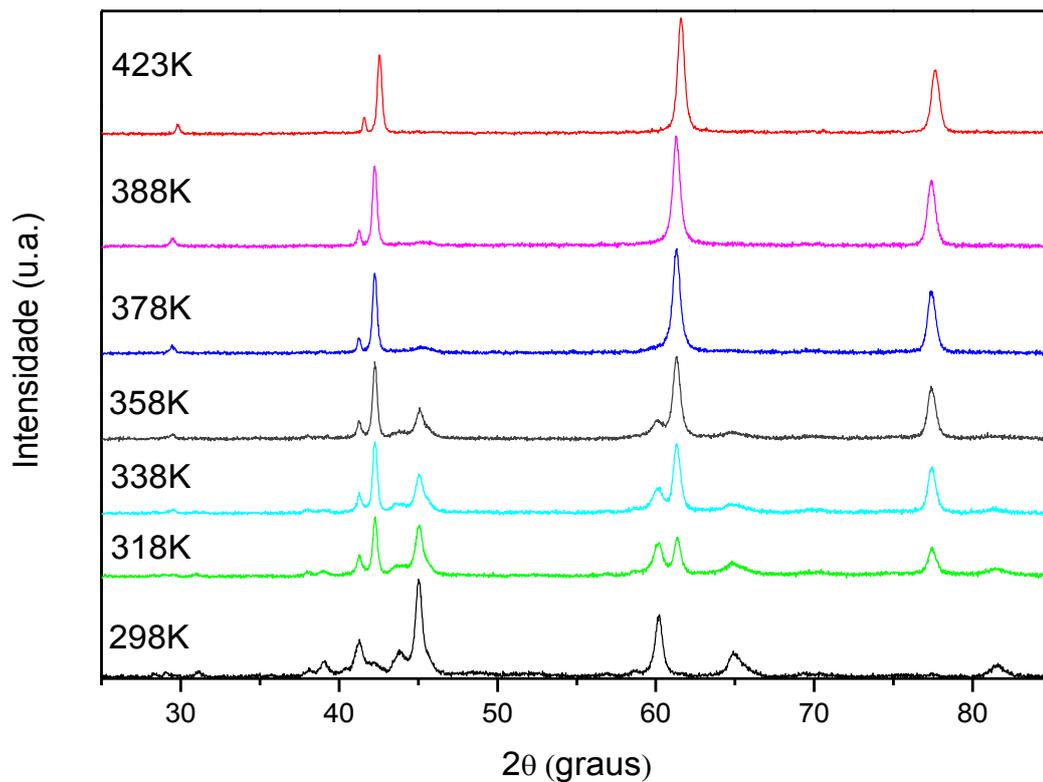


Figura 3.5. Difrátogramas para a Liga NiTi em função da temperatura.

Na temperatura de 298K observamos a fase Martensita, como discutido anteriormente, com o aquecimento as intensidades dos picos característicos desta fase são significativamente reduzidas e picos de uma nova fase começam a surgir e aumentam sua intensidade com o aumento da temperatura. Isto pode ser claramente observado para os difratogramas obtidos entre 318K e 358K, mostrando a coexistência de duas fases nesta região de temperatura, em concordância com os resultados de DSC.

Para a temperatura de 388K praticamente todos os picos da fase martensita desapareceram, o que é comprovado com a medida na temperatura de 423K. A

análise deste difratograma realizada por comparação com a ficha JCPDF: 018-0899 (ICDD) permite identificar as reflexões características da fase Austenita na liga NiTi com estrutura cúbica a qual pertence ao grupo espacial Pm-3m.

Como para a fase martensita, a fase cúbica também apresenta a intensidade dos picos diferentes ao apresentado pela ficha padrão, fato este que também relacionamos ao modo como a amostra foi medida, ou seja, em “bulk”.

Na figura 3.6 é mostrado o difratograma da amostra NiTi na temperatura de 423K, o qual é representado pelos pontos em preto e comparado com o ajuste realizado através do software EVA® (Bruker-AXS) considerando as reflexões correspondentes a estrutura cúbica, grupo espacial Pm-3m, em vermelho, de onde obtivemos os parâmetros de rede, listados também na tabela 3.

	Fase	Estrutura
T = 298K	Martensita	Monoclínica Grupo espacial: P21/m Parâmetros de rede a = 2,879 (2) b = 4,126 (4) c = 4,634 (4) $\alpha = \gamma = 90,00^\circ$ $\beta = 97,08^\circ (2)$
T = 423K	Austenita	Cúbica Grupo espacial: Pm-3m Parâmetros de rede a = b = c = 3,020 (2) $\alpha = \gamma = \beta = 90,00^\circ$

Tabela 3. Caracterização estrutural para a liga NiTi obtido por difratometria de raios-X.

Na figura 3.6, observamos também a presença de um pequeno pico entre os ângulos de 41° e 42° , mostrado no detalhe da figura. Este pico não é característico da fase austenita. No entanto, com o auxílio do programa EVA® foi possível sua identificação. De acordo com a ficha padrão JCPDF:05-0687(ICDD) esse pico é referente a reflexão de maior intensidade da fase Ti_2Ni . Utilizando também a

estimativa da quantidade de cada fase, realizada pelo mesmo software, encontramos que sua concentração é no máximo de 8%. Segundo Urbina[59] a presença desse precipitado de Ti_2Ni é comum nas ligas de NiTi ricas em Ti.

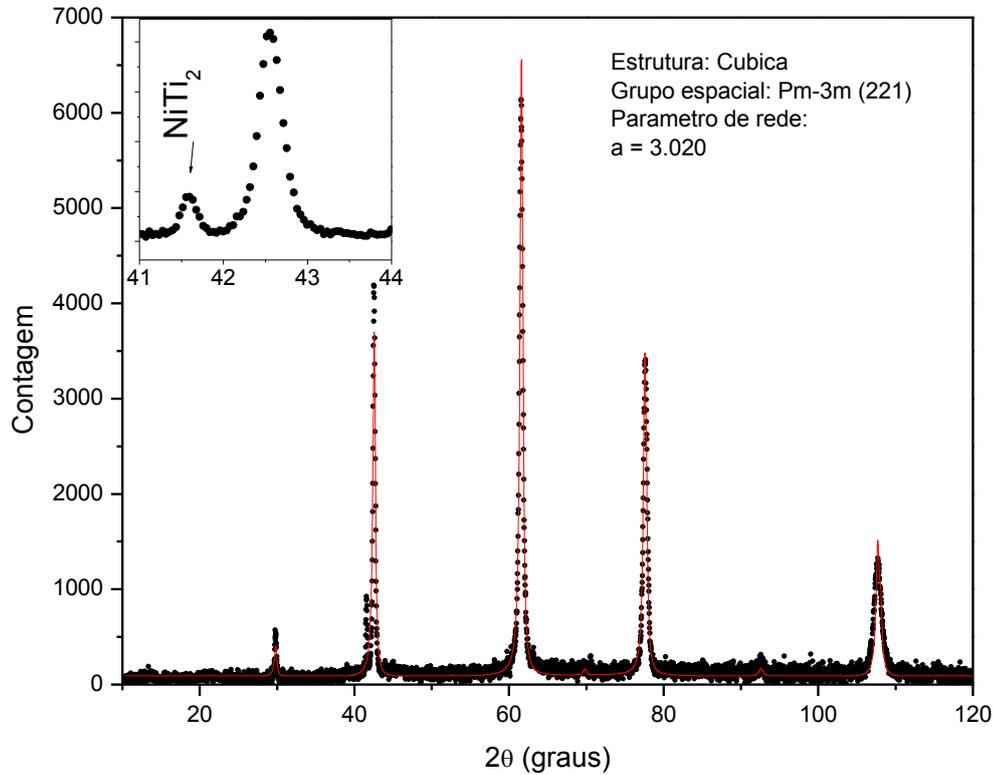


Figura 3.6. Comparação do padrão de difração de raios-X para a liga NiTi na fase austenita em 423K (pontos) e o ajuste considerando a estrutura cúbica, grupo espacial Pm-3m (linha). Detalhe: pico observado entre 41° e 42° atribuído a fase Ti_2Ni .

Conforme mencionamos anteriormente (sessão 1.1.2), as ligas de NiTi são de grande aplicabilidade, principalmente em áreas médicas e odontológicas. Na ortodontia, por exemplo, é bastante utilizado em aparelhos ortodônticos [60] por exercerem forças baixas e constantes durante a transição de fase (martensita-austenita) modelam o osso sem danificar o tecido humano, neste caso o material é propositalmente preparado para reduzir de volume durante a transição de fase, ou seja, contrair. Desta maneira realizamos medida de Dilatometria para verificar essa possível redução volumétrica durante a transição de fase.

Na figura 3.7 apresentamos o comportamento da variação relativa do comprimento da amostra (dL/L_0), em preto, e o coeficiente de expansão térmico linear, em azul, calculado a partir da derivada numérica da curva de expansão.

A partir dos ensaios de Dilatometria, podemos observar que durante a transição de fase o comprimento da amostra sofre uma forte redução entre 330K e 340K, que é evidenciado por um coeficiente de expansão térmico negativo, situação essa que caracteriza a contração.

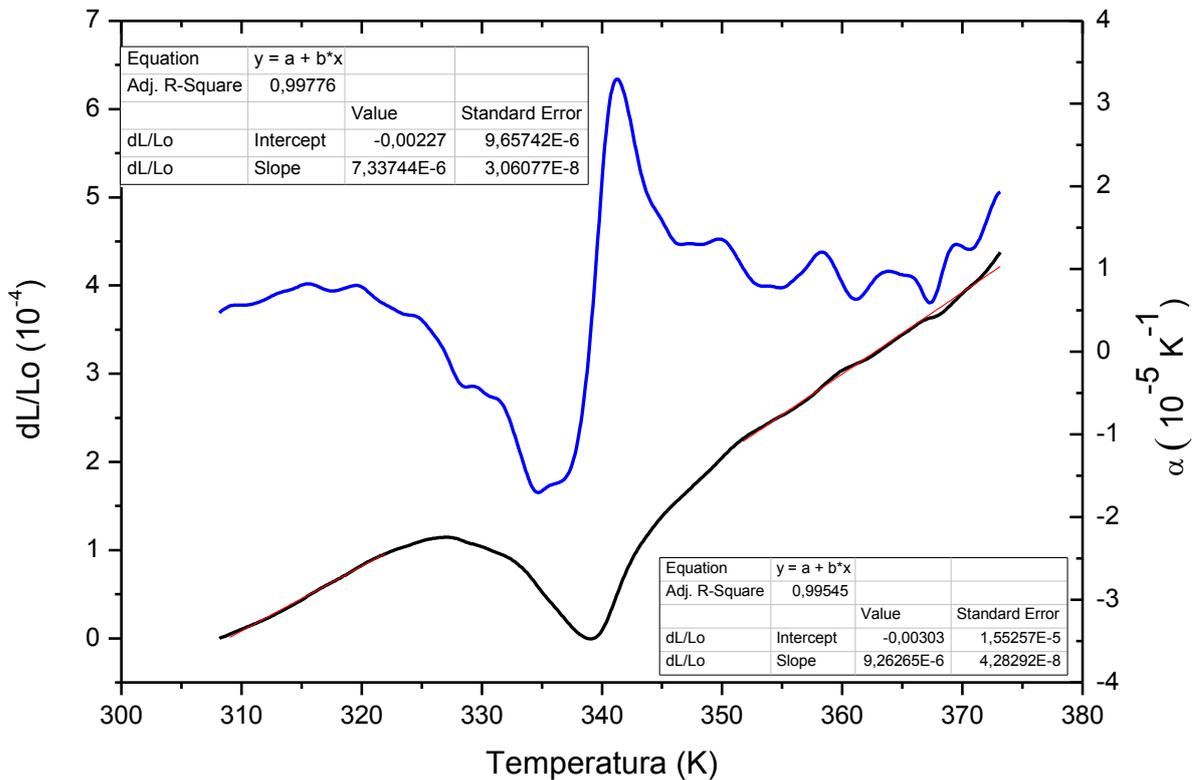


Figura 3.7. Resultados obtidos para Dilatometria. A linha em azul representa o comportamento do coeficiente de expansão térmica linear (α) e a linha em preto a variação do comprimento relativo em função da temperatura (dL/L_0).

Para determinar os valores do coeficiente de expansão térmica linear para as fases Martensita e Austenita, fizemos a regressão linear dos dados da variação relativa do comprimento para baixas ($T < 320K$) e altas ($T > 355K$) temperaturas e tomamos os coeficientes angulares. Os ajustes estão representados em vermelho na região antes e após a transição. Utilizando este procedimento encontramos $\alpha_T = (7,33 \pm 0,03) \times 10^{-6} K^{-1}$ para a fase Martensita e $\alpha_T = (9,26 \pm 0,05) \times 10^{-6} K^{-1}$, para a fase Austenita, os quais estão em razoável concordância com os apresentados na literatura ($7 \times 10^{-6} K^{-1}$ para a fase martensita e $11 \times 10^{-6} K^{-1}$ para a fase austenita) [61], lembrando que uma pequena variação na estequiometria dessa liga pode mudar significativamente os parâmetros físicos e propriedades desses materiais.

Enfim, com as temperaturas de transição de fase definida pelo DSC, identificado às fases da liga antes e após a transição e a verificação da coexistência das duas fases durante a transição com o DRX e analisado ainda o comportamento do coeficiente de expansão térmico com o ensaio de Dilatometria, o qual permitiu constatar a redução no volume da amostra durante a transição de fase, nos concentraremos agora em nosso principal interesse que é a aplicação de técnicas fototérmicas para o estudo de transição de fase na liga NiTi em especial a utilização da técnica de ET.

Antes de discutirmos os resultados obtidos pelo ET, realizamos medidas de calorimetria pelo método de relaxação térmica. A figura 3.8 apresenta os resultados para o calor específico para a amostra NiTi_G em função da temperatura.

É válido comentarmos que em procedimentos de teste, feito anteriormente no calorímetro, percebemos que ao fazer a média das curvas perdíamos informações da amostra, relacionadas principalmente com o stress da amostra cuja intensidade é maior no primeiro aquecimento, conforme observado pelo DSC. No calorímetro de relaxação térmica a variação entre o valor do calor específico para um único aquecimento e a média dos aquecimentos chegou a apresentar uma diferença de 70%.

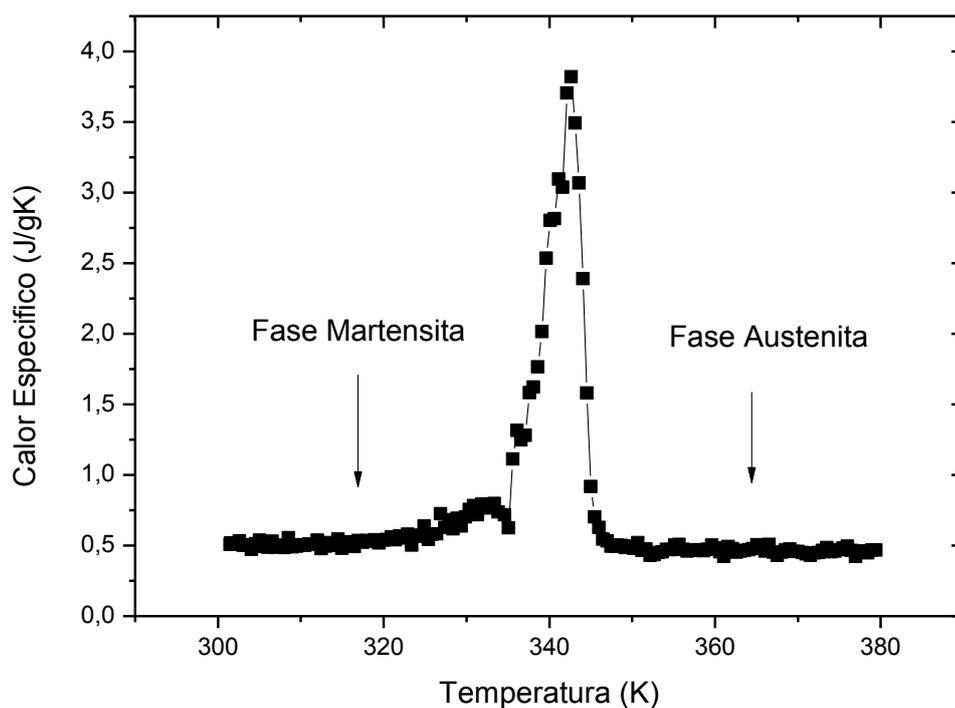


Figura 3.8. Calor Específico em Função da Temperatura para NiTi_G.

Ao considerarmos o gráfico da figura 3.8, percebemos que a faixa de transição de fase é coerente com os resultados apresentados pelo DSC, o que era de se esperar, pois após diversos ciclos térmicos realizados na amostra, a mesma tende a convergir para um mesmo range de transição.

É importante atentarmos ao resultado exibido pelo calorímetro, o qual apresenta uma drástica queda ao passar pela região de máximo da transição. Ao comparar com o resultado obtido com o DSC, no qual o fenômeno aparenta ocorrer de maneira mais suave, podendo ser atribuída a forma como a aquisição dos dados é feita, pois no DSC a medida é realizada no modo de varredura, já para o calorímetro a medida é realizada na forma de “degrau”, ou seja, é necessário que o sistema atinja o equilíbrio em cada temperatura e somente após esse procedimento inicia-se a aquisição de dados.

Em temperatura ambiente o valor obtido para o calor específico (0,5J/gK) mostra excelente acordo com o reportado na literatura para a liga NiTi[62]. Para a região entre 330K e 350K observamos um grande aumento no valor obtido, atingindo um máximo de 4J/gK, ou seja, um aumento da ordem de 700% quando comparado com o valor em ambiente.

Este resultado mostra que a utilização do calorímetro de relaxação térmica com aquecimento fototérmico mostrou-se muito eficaz, tanto para a caracterização térmica (determinação dos valores do calor específico) quanto para a detecção da transição de fase, objetivos centrais deste trabalho.

Dando continuidade aos nossos estudos passamos às medidas de ET, inicialmente visando a caracterização da liga tanto na fase martensita como austenita.

A Figura 3.9 mostra um transiente de ET (linha em preto) para a amostra de NiTi, na temperatura de 295K e excitada com uma potência de aproximadamente 23mW. Utilizando os parâmetros geométricos listados na tabela 1, sessão 2.1.1, e considerando o modelo de alta absorção (HAM) ajustamos a equação 5 a estes dados (linha em vermelho) obtendo $\theta/P_{Abs} = -1,25 W^{-1}$ e $t_c = 0,28ms$.

A partir da expressão para Θ_{ET} no modelo HAM (equação 2), considerando a razão de Poisson $\vartheta = 0,33$ [63] e assumimos a amostra não fluorescente ($\varphi=1$),

$$\text{obtemos } \frac{\alpha_T}{k} = -\frac{\Theta_{ET}\lambda_p}{P_e(1+\vartheta)\varphi} = 5,95 \times 10^{-7} \text{ m/W}$$

Usando o valor de $\alpha_T = 7,33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, obtido pela medida de dilatométrica, podemos determinar a condutividade térmica $k = 12,3 \text{ W(mK)}^{-1}$. Cabe ressaltar, que para a fase martensita os valores de condutividade térmica encontrados na literatura variam de $8,5 \text{ W(mK)}^{-1}$ [31] a $12,6 \text{ W(mK)}^{-1}$ [64], portanto o valor estimado pela medida de ET, apesar de estar dentro do intervalo encontrado na literatura, está entre os maiores valores reportados.

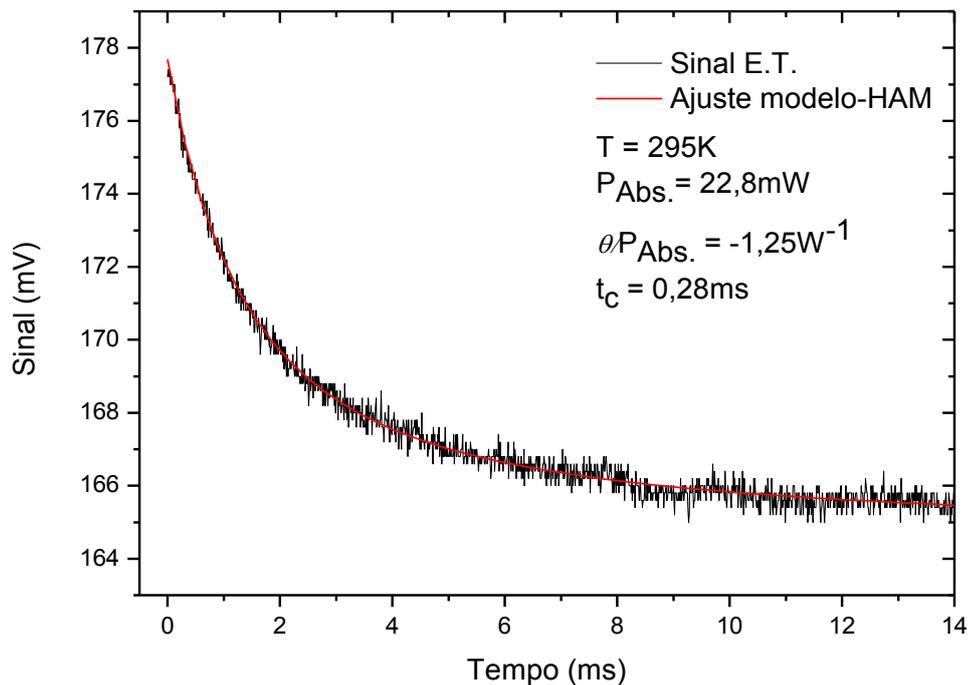


Figura 3.9. Transiente de Espelho Térmico para a liga NiTi na fase Martensita.

Utilizando o valor de t_c , obtido do ajuste, na equação 6, podemos estimar o valor da difusividade térmica para a temperatura de 295K, $D_{295K} = 5,57 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, e através do método de Arquimedes determinamos a densidade $\rho = 6,7 \text{ g/cm}^3$, a qual está em razoável acordo com o valor $6,45 \text{ g/cm}^3$ reportado por Geroldo[31]. Assim a partir da relação $k = \rho C_p D$, e utilizando o calor específico medido em temperatura ambiente obtivemos $k = 18,6 \text{ W(mK)}^{-1}$, resultado $\sim 50\%$ maior que o encontrado através do parâmetro Θ_{ET} .

A figura 3.10 apresenta a curva característica de Espelho Térmico bem como o ajuste para a temperatura de 357K, após a transição, ou seja, para a fase de alta temperatura (Austenita).

Utilizando procedimento análogo ao descrito anteriormente, obtemos para esta temperatura $\frac{\alpha_T}{k} = 4,76 \times 10^{-7} \text{ m/W}$. Usando o valor de $\alpha_T = 9,26 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, obtido da dilatométrica, determinamos a condutividade térmica $k = 19,5 \text{ W(mK)}^{-1}$.

Segundo Geroldo [31] a liga NiTi apresenta diferentes valores para a condutividade térmica nas fases martensita e austenita, sendo que para a fase de alta temperatura o valor da condutividade térmica é de 18 W(mK)^{-1} . Assim nosso resultado, apesar de apresentar qualitativamente um comportamento compatível com a literatura, ou seja, a condutividade térmica da fase de alta temperatura (austenita) maior que a da fase de baixa temperatura (martensita), os valores encontrados mostram-se significativamente maiores.

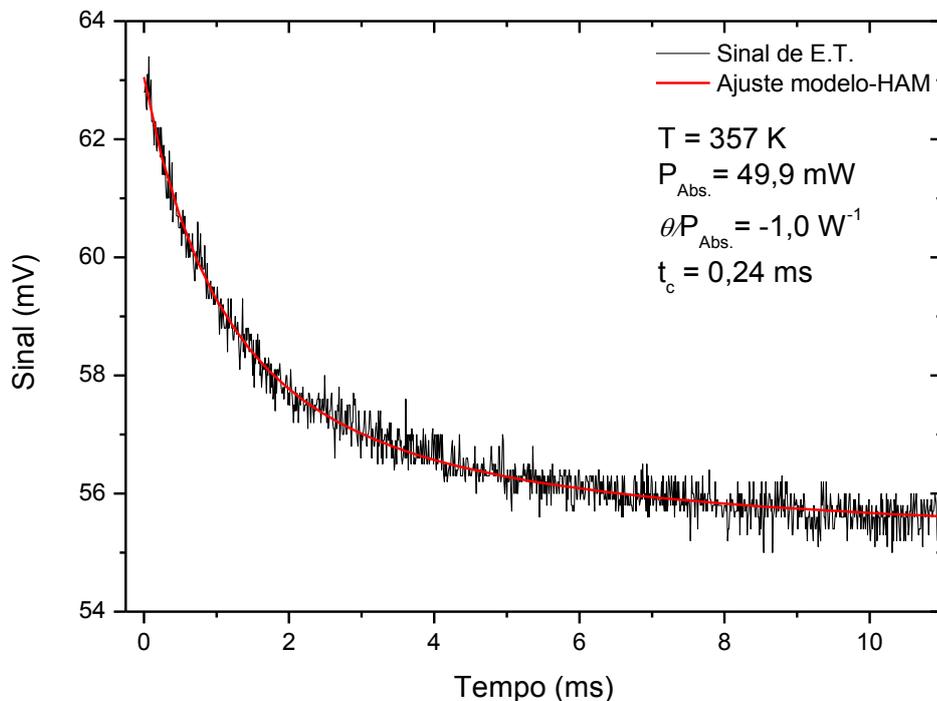


Figura 3.10. Transiente de Espelho Térmico para a liga NiTi na fase Austenita.

Analogamente ao realizado para a fase martensita, a partir do t_c obtido do ajuste, determinamos a difusividade em 357K, $D_{357K} = 6,50 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, e a partir deste, da densidade ($6,7 \text{ g/cm}^3$) e do calor específico ($C_p = 0,47 \text{ J/gK}$) estimamos o valor para a condutividade térmica $k_{357K} = 20,5 \text{ W/mK}$, o qual, apesar de ser bem próximo do encontrado através do parâmetro Θ_{ET} , ainda é significativamente maior.

Para podermos discutir as diferenças observadas na condutividade térmica, principalmente na fase martensita, dois pontos importantes devem ser considerados

em relação ao modelo utilizado: (i) para as equações de difusão de calor e deformação termoelástica a amostra foi considerada como um meio semi-infinito e (ii) o sistema foi considerado isotrópico.

Recentemente Astrath e colaboradores [65] mostraram que para materiais isolantes e com baixa absorção óptica (vidro aluminossilicato de cálcio) a espessura da amostra altera significativamente o transiente do ET e um modelo considerando o tamanho finito da amostra deve ser utilizado para a correta caracterização dos parâmetros físicos.

O material aqui em estudo é uma liga metálica, portanto opaco, de modo que a região na qual ocorre a absorção do laser de excitação é muito menor que a espessura da amostra, no entanto, apresenta condutividade térmica bastante alta, de modo que o calor gerado na superfície deve se propagar a uma profundidade bastante significativa quando comparada a espessura da amostra, o que pode provocar alterações no perfil de deformação medido.

Este fato pode ser um dos responsáveis pelas discrepâncias existentes entre os valores dos parâmetros térmicos, no entanto mais estudos serão necessários para checar esta hipótese.

Outro fato importante é que não existe, até o momento, nenhum modelo para o ET que considere a anisotropia nas propriedades físicas. Como vimos nos resultados de difração de raios-X a amostra apresenta orientação preferencial, o que sugere que tanto a difusão de calor quanto a deformação devem ser diferentes quando consideramos as direções radial e normal à superfície. Como o aquecimento é localizado e não uniforme, seria necessário resolver um sistema de equações de difusão de calor e termoelásticas que considere o caráter tensorial dos parâmetros físicos.

Cabe ressaltar que a fase martensita possui estrutura monoclinica, com uma grande anisotropia nos valores dos parâmetros de rede, enquanto a fase austenita apresenta estrutura cúbica, para qual é esperada uma menor anisotropia nas propriedades físicas. Se compararmos as discrepâncias observadas no ET, verificamos que na fase martensita estas são muito maiores que as da fase austenita, o que corrobora com a hipótese de que a anisotropia pode ser um dos fatores responsáveis pelas diferenças observadas.

Apesar das discrepâncias nos valores absolutos dos parâmetros obtidos pelo ET observamos que qualitativamente estes são significativamente diferentes em

cada uma das fases, o que sugere que a técnica é sensível à mudança de fase e pode ser utilizada para determinação das temperaturas de transição, bem como o estudo do comportamento (dependência) das propriedades físicas durante o processo de mudança de fase.

Assim, passamos agora aos resultados para o ET em função da temperatura na região da transição de fase. Como mencionamos anteriormente, as medidas foram realizadas no modo degrau, ou seja, para cada ponto a temperatura é estabilizada, o sistema é alinhado e é obtido um transiente.

A cada transiente é então ajustada à equação 3 e obtemos os parâmetros Θ_{ET} e t_c . Na figura 3.11 apresentamos o comportamento de Θ/P_{Abs} em função da temperatura, desde 322K até 365K, o qual apresenta um pico bastante pronunciado próximo a 340K evidenciando a transição de fase.

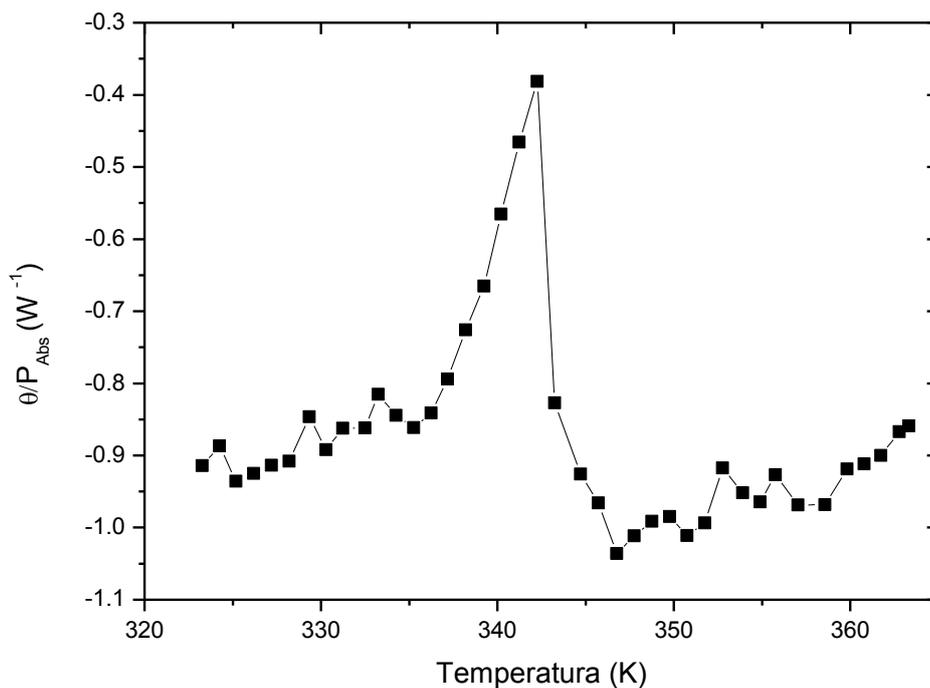


Figura 3.11. Comportamento de Θ/P_{Abs} em função da temperatura para a amostra NiTi.

Durante a transição de fase a potência do laser de excitação precisou ser aumentada em um fator 3 comparada à utilizada para a fase martensita. Isso está relacionado com o fato da própria mudança de fase, ou seja, a energia fornecida para a amostra é utilizada para modificar sua estrutura exigindo maior energia para excitação da superfície.

Semelhante ao observado na medida de C_p , podemos verificar também a queda abrupta ao passar pela transição, o que é característica das medidas realizadas estabilizando a temperatura. A figura 3.11 mostra também a concordância das temperaturas de transição de fase com as obtidas pelo DSC, Dilatômetro e o Calorímetro de Relaxação Térmica.

Compreender o que realmente ocorre durante a transição de fase utilizando a ET, não é trivial, pois o parâmetro Θ_{ET} depende de várias propriedades físicas do sistema: coeficiente de expansão térmica, condutividade térmica e razão de Poisson, além disto, temos que lembrar ainda que parte da energia absorvida será utilizada para a transição (calor latente). Assim separar e discutir isoladamente a contribuição de cada um destes parâmetros ao comportamento de Θ_{ET} torna-se muito difícil. Por outro lado, esta composição de parâmetros físicos pode ser muito interessante quando buscamos identificar mudanças de fase, pois isto torna o parâmetro Θ_{ET} susceptível a variação das diferentes propriedades (térmica, mecânica e óptica) e não apenas a uma delas.

Conforme observamos no resultado das medidas de dilatométrica (ver fig. 3.6), durante a transição a amostra sofre uma contração, resultando em valores negativos para o coeficiente de expansão térmica linear, sendo assim, uma inversão no sinal de Θ/P_{Abs} . deveria acontecer. Como podemos observar na figura 3.11, durante a transição Θ/P_{Abs} mostra uma grande redução (em módulo), no entanto, a inversão no transiente durante a transição de fase não foi observada.

Isto pode estar associado ao fato que na medida do coeficiente de expansão térmico linear o aquecimento da amostra é uniforme e estamos “provando” apenas a variação da espessura da amostra, ou seja, apenas na direção normal a superfície, enquanto no ET, a variação do sinal depende da alteração na frente de onda do laser de prova, o qual depende da deformação total na superfície. E como mencionamos anteriormente, não existe ainda nenhum modelo que possa descrever a deformação induzida pelo laser de excitação localizado em sistemas anisotrópicos.

Embora não tenha sido possível verificar a inversão no transiente durante a mudança de fase, o comportamento do parâmetro Θ_{ET} evidencia claramente a presença e o intervalo de temperatura da transição de fase.

Para análise do comportamento das propriedades de transporte de calor, na figura 3.12 apresentamos o gráfico para a difusividade térmica, obtidos a partir dos valores de t_c , em função da temperatura.

A amostra inicialmente na fase martensita, ante de transição apresenta difusividade térmica da ordem de $5,7 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ e para a fase austenita, após a transição, valores da ordem de $7,0 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Assim, fica evidente o comportamento diferenciado para a difusão de calor antes e após a transição de fase. De acordo com a figura, durante a transição de fase de Martensita para Austenita ocorre uma queda no valor para a difusividade térmica da amostra, a qual coincide com o pico observado em Θ/P_{Abs} , que pode ser atribuído a temperatura de máximo da transformação, após sofre um aumento, o que está coerente com os resultados apresentados para a condutividade térmica em altas temperaturas em que é maior que na fase martensita.

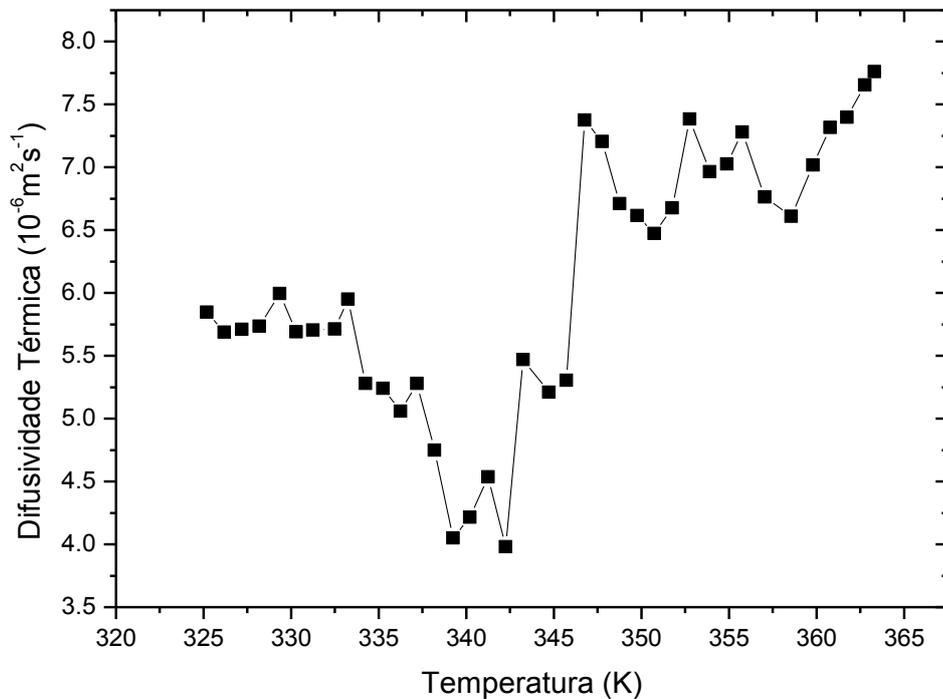


Figura 3.12. Difusividade Térmica para a liga NiTi em função da Temperatura.

Podemos atribuir a queda observada no valor da difusividade térmica ao fato que durante a transformação de fase a amostra passa a utilizar grande parte da energia fornecida para mudar sua estrutura, conseqüentemente sofre uma queda na difusão de calor. Porém, logo após a transição, a amostra passa a difundir o calor normalmente com um valor maior, como mencionado anteriormente.

Uma vez constatado a possibilidade de verificar a transição de fase através da medida da difusividade térmica, obtida com a técnica de Espelho Térmico,

podemos buscar outras técnicas fototérmicas, cujo princípio baseia-se na difusão do calor, para determinação da transição de fase, em particular neste trabalho utilizamos o fenômeno da deflexão fototérmica.

A figura 3.13 apresenta o deslocamento do laser de prova em função da temperatura da amostra medido na montagem da deflexão fototérmica modificada, descrita na secção 2.2.1, para comparação mostramos o resultado obtido para uma amostra de aço inox, que não apresenta transição nesta região de temperatura, a qual denominamos de linha de base.

Para a medida do aço inox observamos que o aumento da temperatura da amostra provoca o aumento linear do deslocamento do feixe laser, ou seja, ao transferirmos calor do forno para o aço, este se difunde pela amostra chegando à superfície onde aquece o ar provocando a mudança do índice de refração e provocando o desvio da direção de propagação do laser.

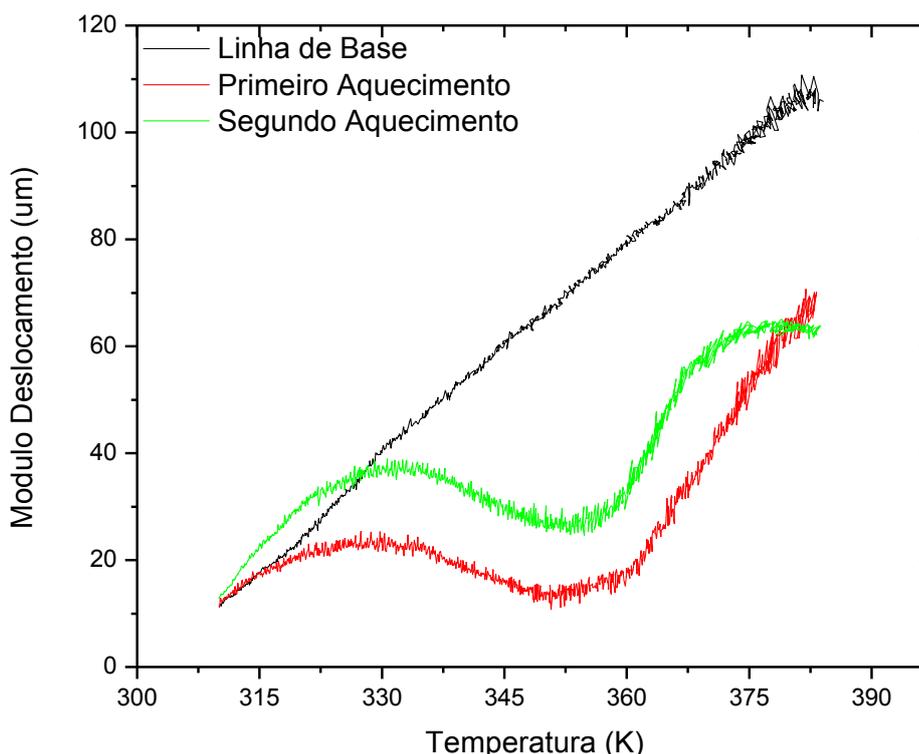


Figura 3.13. Método Miragem para Detecção de Transição de Fase.

Para o NiTi, observamos um aumento inicial do deslocamento semelhante ao obtido para o aço inox, no entanto a partir de 325K este deslocamento é fortemente reduzido, passando por um mínimo em aproximadamente 355K, voltando a aumentar linearmente a partir desta temperatura.

Este comportamento pode ser entendido considerando o resultado da difusividade térmica obtido pelo ET (figura 3.12). Inicialmente o calor transferido do forno para a amostra se difunde rapidamente pela mesma, aquecendo o ar e provocando o desvio do feixe de forma análoga ao que acontece com a linha de base (aço inox), no entanto ao atingir a temperatura de início da transição parte da energia passa a ser utilizada para a mudança de estrutura, e a difusão do calor pela amostra é fortemente reduzida, assim menos calor chega ao gás provocando um menor deslocamento do feixe laser.

Após passar pela transição, o calor se difunde novamente pela amostra com uma taxa de difusão (difusividade térmica) maior que a observada antes da transição, conforme mostrado na figura 3.12, portanto o deslocamento do feixe volta a crescer linearmente, porém com uma inclinação maior que a observada antes da transição, pois nessa região a difusão do calor pelo material é maior.

Assim podemos definir as temperaturas para os pontos de máximo e mínimo do deslocamento como o início ($A_s = 327\text{K}$) e final ($A_f = 355\text{K}$) da transição, respectivamente, as quais mostram um bom acordo com as obtidas a partir das medidas de DSC.

Nota-se, a partir da figura que o segundo aquecimento apresenta comportamento semelhante ao primeiro, com pequenas diferenças nos valores dos deslocamentos do feixe, e uma tendência diferente do primeiro na região de alta temperatura ($\sim 373\text{K}$) após a transição de fase, o que pode ser atribuída a acomodação da amostra causando o desalinhamento do feixe com relação a amostra.

CONCLUSÃO

Este trabalho teve como principal objetivo a utilização de técnicas fototérmicas para a determinação e estudo da transição de fase na liga metálica equiatômica NiTi, em especial, o Espelho Térmico e a Deflexão Fototérmica.

Inicialmente realizamos a caracterização estrutural das fases de baixa (martensita) e alta (austenita) temperatura, bem como a determinação do intervalo de temperatura no qual ocorre a transição de fase, com a coexistência de ambas as fases, utilizando técnicas convencionais tais como: DRX, DSC e dilatométrica.

A aplicação das técnicas fototérmicas: calorimetria de relaxação térmica com aquecimento fototérmico, Espelho Térmico e Deflexão Fototérmica, mostraram ser eficazes para identificar o intervalo de temperatura para o qual ocorre a transição de fase, mostrando boa concordância com as obtidas pelas técnicas convencionais (DSC, DRX e Dilatometria).

Em particular, para o ET, o comportamento tanto do parâmetro θ_{ET} quanto da difusividade térmica, mostram significativas alterações na região de transição de fase, permitindo assim a determinação de suas temperaturas características. No entanto, apesar de qualitativamente o comportamento destes parâmetros apresentarem boa concordância com o esperado pela comparação com os resultados obtidos pelas técnicas convencionais, quantitativamente os valores obtidos, principalmente para a condutividade térmica, mostram discrepâncias bastante significativas. O que foi atribuído a necessidade de se considerar o tamanho finito da amostra, bem como possíveis efeitos da anisotropia dos parâmetros térmicos e mecânicos, no modelo para descrever o comportamento da deformação superficial induzido pelo aquecimento localizado do feixe de excitação.

Por fim, foi possível comprovarmos a presença da transição de fase utilizando a técnica de Deflexão Fototérmica modificada, mostrando que a amostra passa a difundir menos calor durante a transição, confirmando a queda nos valores da difusividade obtidos pelo ET.

Até onde sabemos, esta é a primeira vez que estas técnicas são empregadas para o estudo de materiais metálicos em função da temperatura, em particular para a determinação de transições de fase de primeira ordem.

REFERÊNCIAS

- 1 - M. P. BELANÇON. *Análise das técnicas de espelho térmico e de lente térmica para o estudo de materiais semitransparentes e opacos*. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR (2009).
- 2 - J. Shen; R. D. Lowe; R.D. Snook. *A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry*. Chem. Phys. **165**,385 (1992).
- 3 - F. Sato. *Estudo da bebida do café utilizando a espectroscopia de lente térmica e a interferometria óptica*. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR(2005).
- 4 - A. R. Nunes, *Avaliação quantitativa das propriedades ópticas e térmicas do monocristal Nd:YAG em função da temperatura* Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR(2003).
- 5 - O. A. Sakai. *Aplicação da interferometria óptica no estudo da anisotropia de sistemas uniaxiais em função da temperatura*. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR(2004).
- 6 - P. K. Kuo; M. Munidasa. *Single-beam interferometry of a thermal bump*. Applied Optics, **29**, 5326-5331(1990).
- 7 - F. SATO. *Desenvolvimento da técnica de Espelho Térmico*. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR (2009).
- 8 - H. Saito; M. Irikura; M. Haraguchi; M. Fukui. *New type of photothermal spectroscopic technique*. Applied Optics, **31**, 2047-2054 (1992).
- 9 - G. S. Bianchi. *Aplicação da técnica do Espelho Térmico na análise do aço Inoxidável*. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR (2009).

- 10 - B. C. Li; Z. Zhen; S. He. *Modulated photothermal deformation in solids*. Journal of Physics D: Applied Physics, **24**, 2196-3004 (1991).
- 11 - N. G. C. ASTRATH; et al. *Time-resolved thermal mirror for nanoscale surface displacement detection in low absorbing solids*. Applied Physics Letters, **91**, 191908, (2007).
- 12 - Y. V. B. Santana. *Propriedades Estruturais e Magnéticas de Ligas Ni_{2,18}Mn_{0,82}Ga obtidos por síntese mecânica*. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR (2009).
- 13 - J. Ryhanen. *Biocompatibility evaluation of Nickel-Titanium shape memory metal alloy*. Departamento de Cirurgia. Hospital Universitário de Oulu: Oulu (1999).
- 14 - C. D. J. Barras; K. A. Myers. *Nitinol – Its Use in Vascular Surgery and Other Applications*. Eur J Vasc Endovasc Surg. **19**, 564–569 (2000)
- 15 - A. Falvo. *Thermomechanical characterization of Nickel- tanium Shape Memory Alloys*. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Della Callabria (2008).
- 16 - K. Otsuka; C. M. Wayman. *Shape Memory Alloys*. Cambridge University Press (1998).
- 17 - T. Q. W. Reis. *Caracterização de Ligas de Níquel-Titânio para ortodontia*. Departamento de Engenharia, Instituto Militar de Engenharia: Rio de Janeiro-RJ (2001).
- 18 - A. M. G, Figueiredo. *Caracterização da Fadiga Mecânica de Baixo Ciclo em Ligas Superelásticas de Niti*. Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais: Minas Gerais-MG (2006).
- 19 - C. Zanotti et al. *Thermal diffusivity of Ni-Ti SMAs*. Journal of Alloys and Compounds, **473**, 231-237 (2009).

- 20 - P. C. D. Ducos. *Transformações de fase em ligas de Níquel-Titânio para ortodontia*. Mestrado em Ciência dos Materiais: Instituto Militar de Engenharia: Rio de Janeiro-RJ(2006).
- 21 - E. M. Sashihara. *Produção da liga Ni-Ti com efeito de memória de forma em forno de fusão por feixe eletrônico e sua caracterização*. Departamento de Física. Instituto Tecnológico de Aeronáutica: São José dos Campos-SP (2007).
- 22 - M. A. Meyer; K. K. Chawla. *Mechanical Behavior of Materials*. Prentice-Hall, (1998).
- 23 - J. A. Shaw; S. Kyriakides. *Thermomechanics Aspect of NiTi*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, **43**, 1243-1281(1995).
- 24 - L. G. Machado; M. A. Savi. *Medical applications of shape memory alloys*. Brazilian Journal Biological Research, **36**, 683-691(2003).
- 25 - R. M. Born. *Aplicação de ligas com memória de forma magnética em atuadores lineares*. Departamento de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro-RJ (2007).
- 26 - C. A. R. Gouvêa et al. *Caracterização mecânica de fios ortodônticos de NITINOL*. 17^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu- PR, Brasil, 2006.
- 27- G. Kauffman; M. Isaac. *Memory Metal*. Chem. Matters Oct. 4-7 (1997).
- 28 - D. E. Hodgson et al. Shape Memory Alloy. ASM Handbook, **2**, 887-902 (1992).
- 29 - C. M. L. SANTOS. *Ligas de NiTi Ricas em Ni: Tratamento Térmico, Termomecânico e Efeito de Micromemória de Forma*. Doutorado em Ciência dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro-RJ (2006).

- 30 - K. Otsuka; X. Ren. *Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys*. Progress in Materials Science, **50**, 511–678 (2005).
- 31 - A. C. B. Geroldo. *Estudo do efeito de memória de forma de fios ortodônticos da liga ni-ti nas condições comercial e após tratamentos térmicos*. Departamento de Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul: Porto Alegre-RS (2009).
- 32 - V. T. L. Vieira. *Caracterização e propriedades mecânicas de uma lima rotatória de NiTi fabricada através de torção*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Grande Rio: Rio de Janeiro: RJ (2010).
- 33 - J. Uchil; F. M. Braz Fernandes; K. K. Mehesh. *X-ray diffraction study of the phase transformations in NiTi shape memory alloy*. Materials Characterization, **58**, 243-248 (2007).
- 34- M. A. A. Gasperini. *Estudo Estrutural e Térmico da Liga Ni₄₆Ti₅₄*. Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis-SC (2005).
- 35 - T. Goryczka; H. Morawiec. *Structure studies of the R-phase using X-ray diffraction methods*. Journal of Alloys and Compounds, **367**, 137–141 (2004).
- 36 - G. Kuhn; L. Jordan. *Fatigue and mechanical properties of nickel–titanium endodontic instruments*. Journal of Endodontics, **28**, 716–20 (2002).
- 37 - K. Miyai et al. *Influence of phase transformation on the torsional and bending properties of nickel–titanium rotary endodontic instruments*. International Endodontic Journal, **39**, 119–126 (2006).
- 38 - A. Paiva; M. A. Savi; P. M. C. L. Pacheco. *Modelos Constitutivos para Ligas com Memória de Forma*. Série Arquimedes, Anais do DINCON, **2**, (2003).
- 39 - S. Miyazaki; Y. IGO; K. Otsuka. *Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni alloys*. Acta Metallurgica, **34**, 2045-2051 (1986).

- 40 - Y. Motemani et al. *Effect of cooling rate on the phase transformation behavior and mechanical properties of Ni-rich NiTi shape memory alloy*. Journal of Alloys and Compounds, **469**, 164–168 (2009).
- 41 - S. A. Shabalovskaya. *Biological aspects of TiNi alloys surfaces*. Journal de Physique IV, **5**, 1199-1204 (1995).
- 42 – R. Hang et al. *Corrosion behavior of NiTi alloy in fetal bovine serum*. Electrochimica Acta, **55**, 5551-5560 (2010).
- 43 - D. J. Wever et al. *Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy*. Biomaterials, **19**, 761-769 (1998).
- 44 - D. J. Wever et al. *Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy*. Biomaterials, **18**, 1115-1120 (1997).
- 45 – R. Hang; Y. Qi. *A study of biotribological behavior of DLC coatings and its influence to human serum albumin*. Diamond and Related Materials, **19**, 62 - 66 (2010).
- 46 - M. M. Souza. *Caracterização de uma liga com efeito de Memória de Forma*. Tese de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ, 2005, 114p.
- 47 - B. S. Souza Filho et al. *Caracterização de Materiais com Efeito de Memória de Forma a Base de NiTi Tratadas a Laser para Aplicação Médica*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, **6**, 59-76 (2011).
- 48 - M. E. S. Gugliotti. *Novas Aplicações de Técnicas Fototérmicas para o Estudo de Interface*. Instituto de Química. Universidade de São Paulo: São Paulo-SP (2001).
- 49 - M. B. V. Ribeiro. *Desenvolvimento das técnicas experimentais de medição da fotocondutividade, de espectroscopia de deflexão fototérmica (PDS) e de caracterização de células solares para o estudo de filmes finos semicondutores em*

aplicações Fotovoltaicas. Departamento de Física. Universidade do Minho: Portugal (2009).

50 - F. Sato et al. *Time-resolved thermal mirror method: A theoretical study*. *Journal of Applied Physics*, **104**, 053520 (2008).

51 - J. P. C. Trigueiro; T. Matencio; G. A. Moraga; C. Lopez; *Princípio e Utilização da Técnica de Efeito Mirage de Concentração*. *Química Nova*, **29**, 1078-1085 (2006).

52 - L. Olenka. *Utilização De Técnicas Fototérmicas Na Determinação De Propriedades Ópticas E Térmicas De Polímeros Impregnados*. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR (2003).

53 - K. Rajasree et al. *Use of mirage effect for the detection of phase transitions in liquid crystals*. *Materials Letters*, **36**, 76-80 (1998).

54 - F. Pedrochi. *Aplicação de Técnicas Fototérmicas no Estudo de Biomateriais*. Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR (2008).

55 - A. N. Medina. et. al. *Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **304**, 299-305 (2002).

56 - A. M. Farias. *Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Er:Yb*, Departamento de Física. Universidade Estadual de Maringá: Maringá-PR (2010).

57 - J. Rao et al. *Nickel titanium and nickel titanium hafnium shape memory alloy thin films*. *Surface and Technology*, **204**, 2331-2336 (2006).

58 - X. M. Hou et al. *Phase transformation behaviour and bending property of twisted nickel-titanium endodontic instrument*. *International Endodontic Instrument*, **44**, 253-258 (2011).

- 59 – C. Urbina et al. *Quantitative XRD analysis of the evolution of the TiNi phase transformation behaviour in relation to thermal treatments*. *Intermetallics*, **18**,1632-1641 (2010).
- 60 – M. Dekker. *Biomaterials in Orthopedics*. Inc – N. Y. (2004), p. 457.
- 61 - J. Uchil et al. *Thermal expansion in various phases of Nitinol using TMA*. *Physica B*, **270**, 289-297 (1999).
- 62 - A. P. Jardine. *Calorimetric measurements of transformation thermodynamics and thermal efficiencies of NiTi Helices*. *Journal of Materials Science*, **23**, 3314-3320 (1988).
- 63- Nitinol Technical Properties. Disponível em: <http://jmmedical.com/resources/221/Nitinol-Technical-Properties.html>. Acessado em: 17/08/2011.
- 64 - M. Chirtoc et al. *Temperature-dependent quantitative 3 ω scanning thermal microscopy: Local thermal conductivity changes in NiTi microstructures induced by martensite-austenite phase transition*. *Review of Scientific Instruments*, **79**, 093703 (2008).
- 65 – N. G. C. Astrath et al. *Finite-size effect on the surface deformation thermal mirror method*. *Optical Society of America*, **28**, 1735-1739 (2011).
- 66 - Y. Tereda et al. *Thermal Conductivity of B2-type aluminides and titanides*. *Intermetallics*, **3**, 347-355 (1995).
- 67 - K. Gall; H. J. Maier. *Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys*. *Acta Materialia*, **50**, 4643–4657 (2002).
- 68 - J. A. Shaw; S. Kyriakides. *Thermomechanical aspects of NiTi*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **43**,1243-1281 (1995).

69 - S. B. Alapat et al. *Micro-XRD and temperature-modulated DSC Investigation of nickel–titanium rotary endodontic instruments*. Dental Materials, **25**, 1221-1229 (2009).

70 - T. Kurita; H. Matsumoto; H. Abe. *Phase transformation behavior of Ti-rich NiTi alloy by calorimetric method*. Journal of Materials Science, **39**, 4391-4392 (2004).

71– A. C. Boccara; D Fournier; J. Badoz. *Thermo-optical spectroscopy: detection by the mirage effect*. Appl. Phys. Lett. 36 (2), 130-132 (1980).

72 - J. Zhang et al. *Reversible change in transformation temperatures of a Ti-51at%Ni alloy associated with alternating aging*. Scripta Materialia, **41**, 1109–1113 (1999).

73 - C. S. Campista. *Comportamento Mecânico de Ligas com Efeito Memória – Relação do Processamento Termomecânico com a Eficiência em Tratamento Ortodôntico*. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro-RJ (2005).

74 - J. Frenzel et al. *Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys*. Acta Materialia, **58**, 3444-3458 (2010).