

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**ESTUDO NUMÉRICO E EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO E
DIFUSÃO DE NÍQUEL VIA PLASMA EM AMOSTRAS DE FERRO NA
CONFIGURAÇÃO ÂNODO-CÁTODO CONFINADO**

Dissertação submetida à

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

para a obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

RODRIGO PERITO CARDOSO

Florianópolis, maio 2003

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

**Estudo Numérico e Experimental do Processo de Deposição e
Difusão de Níquel via Plasma em Amostras de Ferro na
Configuração Ânodo-Cátodo Confinado**

RODRIGO PERITO CARDOSO

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

**ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final.**

Clovis Raimundo Maliska, Ph.D. - Orientador

Ana Maria Maliska, Dra. Eng. - Co-Orientadora

José Antônio Bellini da Cunha Neto, Dr. - Coordenador do Curso

BANCA EXAMINADORA

Pedro Amedeo Nannetti Bernardini, Dr. Eng. - Presidente

Joel Louis René Muzart, Dr.

Amir Antônio Martins de Oliveira Junior, Ph.D.

“Há duas coisas infinitas: o Universo e a tolice dos homens”

Albert Einstein

Aos meus pais Pedro Perito Cardoso e Jane Maria Seccon Cardoso
Aos meus avós Lydio, Paulina, Furtulino (“in memoriam”) e Clélia (“in memoriam”)
À minha noiva Lígia

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Clovis Raimundo Maliska e a minha co-orientadora Ana Maria Maliska por todo apoio e auxílio prestado para garantir o bom andamento e finalização do trabalho e também pelo apoio nos demais aspectos da vida acadêmica.

Ao Professor Joel que sempre se mostrou disposto a discutir e me ajudar durante o desenvolvimento do trabalho e pela ajuda em outros aspectos de minha vida acadêmica.

Ao Juliano que me auxiliou como bolsista durante parte dos trabalhos experimentais.

Ao Professor Carlos Augusto que doou material para a realização da pesquisa e sempre se mostrou disposto a auxiliar quando necessitei.

A minha noiva Lúgia que esteve sempre do meu lado me auxiliando durante os dois anos de mestrado.

Aos meus pais, pelo incentivo em todos os sentidos para que realizasse o mestrado.

Aos demais parentes que de alguma forma me auxiliaram.

Aos meus amigos Henrique, Lobão, Bruno e Breno pela amizade durante o mestrado e no decorrer de minha vida acadêmica e por todo e qualquer tipo de auxílio que me prestaram.

Aos demais colegas, do Sinmec e do Labmat, que direta ou indiretamente auxiliaram no decorrer do trabalho, seja com sugestões, uma palavra amiga ou até mesmo passando suas experiências pessoais e possibilitando meu crescimento.

Ao Seu Victor e a Dona Olga pela amizade, acolhimento e pela estadia durante os dois anos de mestrado.

Ao Seu Fábio pelo apoio moral em diversas situações.

A todos que me auxiliaram de alguma maneira e que por um lapso de memória eu tenha esquecido de agradecer.

À UFSC e ao Departamento de Engenharia Mecânica que me acolheram e possibilitaram minha formação desde a graduação até o mestrado.

Ao CNPq pelos três anos de bolsa de iniciação científica durante a graduação.

À CAPES pela bolsa de mestrado que me auxiliou na subsistência durante a realização do mesmo.

A todos meu MUITO OBRIGADO

Rodrigo Perito Cardoso

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS.....	viii
SIMBOLOGIA	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Motivação	1
1.2 Revisão bibliográfica.....	2
1.3 Escopo do trabalho.....	3
2 FUNDAMENTAÇÃO DO PROBLEMA	5
2.1 Uma visão geral do processo.....	5
2.2 Descargas luminescentes (plasma) – noções gerais.....	7
2.2.1 Descargas de corrente contínua – aspectos gerais.....	7
2.2.2 Arquitetura da descarga	9
2.2.3 Principais processos colisionais que ocorrem no plasma.....	10
2.2.4 Interação plasma superfície	11
2.2.5 A pulverização catódica (“ <i>sputtering</i> ”)	13
2.2.6 Energia dos íons em uma descarga luminescente	15
2.2.7 Transporte do material pulverizado até a amostra	18
2.2.8 Deposição de átomos sobre um substrato	18
2.3 Difusão de massa	20
2.3.1 Processo de transferência de massa acoplados	20
2.3.2 As leis de Fick.....	21
2.3.3 Fundamento de difusão em sólidos.....	22
2.3.4 Coeficientes de difusão.....	25
2.4 O sistema binário Fe-Ni	27
3 MODELOS MATEMÁTICOS	29
3.1 Justificativas para a simplificação 1D.....	29
3.2 O modelo para a fase gasosa	31
3.3 O modelo para a amostra	33

3.4 Condições de contorno	34
3.5 Avaliação da energia relativa entre os íons para diferentes tesões de pico (modelo aproximado).....	35
4 MODELO NUMÉRICO	37
4.1 Discretização da equação de transporte 1D para coordenadas cartesianas	37
4.2 Discretização da equação de transporte 1D na direção do raio para coordenadas cilíndrica.....	41
4.3 Solução do sistema de equações, cálculo das propriedades nas fases dos volumes e tratamento das não linearidades	44
4.4 Implementação computacional.....	45
5 APARATO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA.....	46
5.1 O reator de plasma	46
5.2 Fabricação dos cátodos de níquel e montagem ânodo-cátodo confinado	48
5.3 Obtenção da amostras.....	51
5.4 Procedimento utilizado para realização dos experimentos.....	52
5.5 Caracterização das amostras e obtenção dos perfis de concentração.....	54
5.6 Experimentos realizados.....	55
5.6.1 Estudo da variação da tensão de pico	55
5.6.2 Estudo da variação do tempo de deposição.....	56
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
6.1 Validação do modelo numérico implementado e testes numéricos	57
6.1.1 Validação numérica.....	57
6.1.2 Estudo numérico do refino de malha.....	63
6.1.3 Estudo numérico da sensibilidade ao passo de tempo.....	66
6.2 Resultados experimentais, numéricos e discussões	66
6.2.1 Estudo numérico da sensibilidade do modelo para o estado sólido com a difusividade.....	67
6.2.2 Comparação entre os valores de fluxo de massa depositados considerando fonte contínua e fonte pulsada	68
6.2.3 Variação da taxa de deposição com a voltagem de pico da fonte	69
6.2.4 Variação da taxa de deposição com o tempo de tratamento	71
6.2.5 Análise dos perfis de concentração obtidos experimentalmente e numericamente	72
6.2.6 Comparação entre os resultados experimentais e os obtidos com a utilização dos modelos para a fase gasosa	80
6.2.7 Variação da morfologia da superfície depositada com o tempo e com a voltagem de pico	86

6.2.8 Morfologia superficial e variação de porosidade superficial em amostras sinterizadas submetidas ao tratamento de deposição	88
6.2.9 Análise da secção transversal das amostras.....	89
6.2.10 Análise por difração de raios X.....	92
6.2.11 Teste para verificação da possibilidade de redução dos óxidos de alumínio pela modificação da mistura gasosa	92
7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	94
7.1 Comentários e conclusões	94
7.2 Sugestões para trabalhos futuros	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
APÊNDICES A.....	100
APÊNDICE B.....	102

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1 – Esquema da configuração ânodo cátodo confinado, apresentando uma vista frontal e uma vista lateral.....	6
Fig. 2.2 – Esquema simplificado do processo de deposição.....	6
Fig. 2.3 – Curva de Paschen para início de descarga (modificada de RICKERBY e MATTHEWS (1991 p.20)).....	8
Fig. 2.4 – Relação corrente-voltagem para vários regimes de descarga entre dois eletrodos para um caso particular (modificada de RICKERBY e MATTHEWS (1991 p.21)).....	8
Fig. 2.5 – Distribuição de potencial na descarga anormal.....	10
Fig. 2.6 – Interação plasma-superfície.....	12
Fig. 2.7 – Variação de α com a relação m_e/m_i . Comparação entre valores teóricos e experimentais (PIVIN, 1983).....	13
Fig. 2.8 – Contribuição de íons (linha traço ponto) e espécies neutras (linha tracejada) na taxa de erosão total (linha cheia) em uma descarga luminescente em regime anormal com um gás monoatômico em função da relação d/λ (modificado de ABRIL, 1984).....	15
Fig. 2.9 – Curvas $pd \times V$ para um cátodo de Fe para vários gases, extraído dos dados de GUNTHERSCHULZE (1930) apresentado por von Engel (1993).....	17
Fig. 2.10 – Mecanismo de formação de filmes finos sobre um substrato.....	19
Fig. 2.11 – Mecanismos de difusão.....	23
Fig. 2.12 – Comparação entre a difusividade aparente (linha tracejada) (considerando a difusividade volumétrica e via contorno de grão) e a difusividade volumétrica (linha cheia) para o caso da prata, dados extraídos de SHEWMON (1963).....	24
Fig. 2.13 – Coeficiente de difusão do níquel no ferro a 1150 °C para toda faixa de concentração, valores extraídos de SMITELLS (1992).....	26
Fig. 2.14 – Diagrama binário Fe-Ni (modificado de KUBASCHEWSK (1992)).....	28
Fig. 3.1 – Solução do problema análogo de difusão de calor e massa. (a) campo de concentrações e (b) linhas de isoconcentração.....	30
Fig. 3.2 – Esquema apresentando a região onde cada modelo é válido e suas condições de contorno no caso aqui estudado.....	35
Fig. 3.3 – Valores da pressão de vapor para o ferro (linha contínua) e para o níquel (linha tracejada) com a temperatura.....	35
Fig. 4.1 – Malha utilizada para integração, destacando o volume P.....	37
Fig. 4.2 – Malha utilizada para integração, destacando o volume P, em coordenadas cilíndricas.....	41

Fig. 5.1 – Desenho esquemático do reator de plasma.....	46
Fig. 5.2 – Esquema da forma de pulso de tensão da fonte (note que os valores de pico são negativos e estão representados no lado positivo do eixo das coordenadas) para dois casos: (a) t_{on} de 100 μ s e (b) t_{on} de 180 μ s.....	47
Fig. 5.3 – Esquema da montagem ânodo cátodo confinado e da montagem da amostra no superte, as dimensões estão cotadas em mm	49
Fig. 5.4 – Análise de EDX da chapa de Níquel 200	50
Fig. 5.5 – Variação da temperatura ao longo do tempo de processamento para 1 h de tratamento para os casos: 700V com amostra de IF (linha contínua), 600V com amostra de IF (linha traço ponto), 500V com amostra de IF (linha pontilhada), 700V com amostra sinterizada (“xs”), 600V com amostra sinterizada (losangos), 500V com amostra sinterizada (quadrados)	54
Fig. 6.1 – Solução numérica para o caso unidimensional cartesiano com coeficiente de difusão constante ($D=5e-11$ $cm^2.s^{-1}$) em regime permanente com fluxo e concentração prescritos ($\rho=1$ $g.cm^{-3}$).....	58
Fig. 6.2 – Comparação entre solução numérica e analítica para o caso unidimensional em coordenadas cilíndricas com coeficiente de difusão constante com concentração prescrita e em regime permanente.....	59
Fig. 6.3 – Comparação entre solução numérica e analítica para o caso unidimensional em coordenadas cilíndricas com coeficiente de difusão constante com fluxo prescrito e em regime permanente.....	59
Fig. 6.4 – Comparação entre solução numérica (1000 volumes) e analítica para o caso unidimensional cartesiano com coeficiente de difusão constante ($D= 1e-11$ $cm^2.s^{-1}$) com concentração superficial prescrita, utilizando passo de tempo de 1 s	60
Fig. 6.5 – Comparação entre solução numérica e analítica para o caso unidimensional cartesiano com coeficiente de difusão constante com fluxo prescrito, utilizando passo de tempo de 1 s.....	61
Fig. 6.6 – Comparação entre solução numérica e analítica para o caso unidimensional em coordenadas cilíndricas com coeficiente de difusão constante em um corpo semi-infinito, com concentração prescrita, para os tempos de 3600 e 36000 s. Os “xs” representam os valores analíticos e as linhas a solução numérica.....	61
Fig. 6.7 – Comparação entre solução numérica e analítica para o caso unidimensional em coordenadas cilíndricas com coeficiente de difusão constante com fluxo prescrito em um corpo semi-infinito, para o tempo de 3600 e coeficientes de difusão de $1e-10$ e $5e-10$ $cm^2.s^{-1}$. Os “xs” representam os valores analíticos e as linhas a solução numérica.....	62

Fig. 6.8 – Comparação entre solução numérica e analítica para o caso unidimensional difusão-advecção em coordenadas cartesianas com coeficiente de difusão constante, com fluxo prescrito e com concentração prescrita em regime permanente com $u=1e-8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ e $D=5e-11 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ e apresentação dos resultados numéricos para coordenadas cilíndricas. Para as soluções numéricas foi utilizado um passo de tempo de 1s.....	63
Fig. 6.9 – Estudo de refino de malha para a difusão no estado sólido	64
Fig. 6.10 – Estudo de refino de malha para a difusão no estado gasoso	65
Fig. 6.11 – Estudo da sensibilidade ao refino do passo de tempo	66
Fig. 6.12 Estudo da sensibilidade ao coeficiente de difusão – comparação entre valores de D para Ni em ferro puro ($2,4 \text{ e-}11 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), Ni em Ni ($1,29 \text{ e-}10 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), o valor máximo da Fig. 2.13 ($2,59 \text{ e-}10 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) e o valor de D variável com C (Fig. 2.13).....	67
Fig. 6.13 – Estudo da sensibilidade ao coeficiente de difusão – Comparação entre os resultados para o coeficiente de difusão da Fig. 2.13 e para valores com $\pm 20\%$	68
Fig. 6.14 – Comparação entre valores do perfil de fração molar para a fase gasosa considerando o termo fonte contínuo (linha contínua) e considerando o termo fonte transiente, com t_{on} de $180 \mu\text{s}$ (a linha tracejada representa os valores no ultimo instante do período ligado da fonte e a linha pontilhada no ultimo instante do tempo desligado da fonte, este com o processo de deposição já em regime periódico permanente)	69
Fig. 6.15 –Variação de massa da amostra (a) e do cátodo (b) em função da tensão de pico da fonte para 1 h de tratamento. Os “xs” representam experimentos realizados com amostras sinterizadas e os quadrados representam experimentos realizados com amostras de aço IF.....	70
Fig. 6.16 – Variação da fração mássica superficial de níquel em função da tensão de pico fixada na fonte para 1 h de tratamento. Os “xs” representam experimentos realizados com amostras sinterizadas e os quadrados representam experimentos realizados com amostras de aço IF.....	71
Fig. 6.17 – Variação de massa com o tempo de processamento para voltagens de pico da fonte de 500 V (losangos), 600 V (quadrados) e 700 V (triângulos).....	72
Fig. 6.18 – Variação dos resultados numéricos com a massa específica e com a velocidade	74
Fig. 6.19 – Variação dos resultados com temperatura	75
Fig. 6.20 – Comparação entre os perfis de concentração entre as amostras de IF tratadas com voltagem de pico de 700 V e tempo de tratamento de 0 (a), 0,5 (b), 1 (c) e 2 h (d).....	77
Fig. 6.21 – Variação da concentração superficial com o tempo de processamento, comparação entre dados experimentais e numéricos, para voltagem de 700 V.....	78
Fig. 6.22 – Comparação entre os perfis de concentração entre as amostras de IF (a/c/e) e sinterizadas (b/d/f) tratadas por uma hora com voltagem de pico de 700 V ((a) e (b) respectivamente), 600 V ((c) e (d) respectivamente) e a 500 V ((e) e (f) respectivamente).	79

Fig. 6.23 – Parâmetros da descarga comparados com uma curva adaptada de GUNTHERSHULZE (1930) apresentada por von ENGEL (1993)	81
Fig. 6.24 –Valores de S_p em função da energia das espécies para átomos de Ar	83
Fig. 6.25 – Fração molar na fase gasosa (a linha contínua representa o caso simulado para 500V e $\lambda_{stop} = 3,5x\lambda$, a tracejada para 600V e $\lambda_{stop} = 3,5x\lambda$, a pontilhada para 700V e $\lambda_{stop} = 3,5x\lambda$ e a traço ponto para 700V e $\lambda_{stop} = 2,5x\lambda$)	85
Fig. 6.26 – – Variação da morfologia superficial de amostras de IF. Amostra não tratada (a) e amostras tratadas com voltagem de pico de 700 V e tempo de tratamento de 0 (b), 0,5 (c), 1 (d), 1,3 (e), e 2 h (f).....	87
Fig. 6.27 – Variação da morfologia superficial para voltagens de pico de 500 (a), 600 (b) e 700 V (c) e tempo de tratamento de 1 h em amostras de IF	88
Fig. 6.28 – Variação da morfologia da superfície das amostras para uma hora de tratamento utilizando voltagem de pico de 500 (a) e (b), 600 (c) e (d) e 700V (e) e (f).....	89
Fig. 6.29 – Secção transversal das amostras submetidas a tratamentos de 0,5 h (a), 1 h (b) e 2 h(c) utilizando voltagem de pico de 700 V e amostras de IF	90
Fig. 6.30 – Secção transversal das amostras submetidas a tratamento de uma hora utilizando voltagem de pico de 500 (a) IF e (b) sinterizada, 600 (c) IF e (d) sinterizada e 700V (e) IF e (f) sinterizada	91
Fig. 6.31 – Difractograma de uma amostra tratada a 700 V durante 1 h.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Composição química das chapas de Ni 200 (dados fornecidos na página da empresa, http://www.hpalloy.com/index.html)	48
Tabela 5.2 – Composição química do pó TRIFER DC 177 (dados fornecidos pela empresa)	51
Tabela 5.3 – Distribuição de tamanho de partícula do pó TRIFER DC 177 (dados fornecidos pela empresa).....	51
Tabela 5.4 – Composição química do aço IF utilizado nos estudos (dados fornecidos pelo laboratório de conformação)	52
Tabela 6.1 – Variação das taxas de deposição e retro-deposição com o refino de malha ..	65
Tabela 6.2 – Estimativas de velocidade de deslocamento da superfície.....	73
Tabela 6.3 – Parâmetros da descarga e valores de p.d estimados com ajuda da curva adaptada de GUNTHERSHULZE (1930)	82
Tabela 6.4 – Parâmetros da descarga e valores de algumas propriedades da fase gasosa	83
Tabela 6.5 – Valores de energia média estimada utilizando o modelo	83
Tabela 6.6 – Valores simulados do fluxo de átomos depositados, considerando a energia dos íons igual à voltagem medida entre os eletrodos.....	84

SÍMBOLOGIA

Alfabeto Latino:

c	Densidade atômica	[átomos.cm ⁻³]
C	Fração mássica	
c _p	Calor específico	[J/kgK]
D	Coeficiente de difusão	[cm ² .s ⁻¹]
d	Espessura da bainha catódica	[cm]
E	Energia cinética	[eV]
F	Fluxo de espécies rápidas atingindo o cátodo	[espécie.cm ⁻²]
g	Aceleração da gravidade	[m.s ⁻²]
I _d	Densidade de corrente	[A.cm ⁻²]
j	Fluxo mássico	[g.cm ⁻² .s ⁻¹]
J	Fluxo molar	[átomos.cm ⁻² .s ⁻¹]
k	Coeficiente de condução de calor	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
L	Distância entre eletrodos	[cm]
m	Massa de uma espécie	[g]
M	Massa molar	[g.mol ⁻¹]
N	Concentração molar	[mol.cm ⁻³]
p	Pressão	[Pa]
Sp	Coeficiente de “ <i>sputtering</i> ”	[átomos.íon ⁻¹]
T	Temperatura	[K]
t	Tempo	[s]
U ₀	Energia de ligação de um átomo à superfície	[eV]
V _p	Potencial do plasma	[V]
X	Fração molar	

Alfabeto Grego:

γ	Coeficiente de atividade	
β	Coeficiente de expansão térmica	$[K^{-1}]$
λ	Livre caminho médio	$[cm]$
μ	Viscosidade	$[N.s.m^{-2}]$
α	Difusividade térmica	$[cm^2.s^{-1}]$
ν	Viscosidade cinemática	$[cm^2.s^{-1}]$
ρ	Massa específica	$[g.cm^{-3}]$

Índices:

e	correspondente à fase leste
E	correspondente ao volume leste
i	referente ao íon
o	valores iniciais;
t	referente ao alvo – “target”
w	correspondente à fase oeste
W	correspondente ao volume oeste
on	referente ao pulso ligado da fonte
off	referente ao pulso desligado da fonte

RESUMO

A aplicação industrial de técnicas de processamento de materiais por plasma vem apresentando um notável crescimento nos últimos anos. Este crescimento deve-se a algumas características particulares destes processos, dentre elas pode-se citar: fácil automação do processo, economia de gases (por trabalhar-se em geral à baixas pressões), vantagens ecológicas (uma vez que tratamentos por plasma são, em geral, não poluentes ou muito pouco poluentes) e qualidade dos tratamentos.

Dentre os tratamentos por plasma destacam-se os do tipo físicos (deposição de filmes e sinterização) e os termoquímicos (nitretação, boretação, cementação). O foco do presente trabalho é o estudo experimental e teórico do processo físico de deposição de níquel proveniente da pulverização catódica sobre amostras de ferro.

O processo de deposição foi realizado em condições equivalentes às utilizadas na sinterização por plasma na configuração ânodo-cátodo confinado. A amostra (ânodo) foi posicionada concentricamente no interior do cátodo cilíndrico, com espaçamento de 6,25 mm. O cátodo é constituído de Níquel 200 (níquel comercialmente puro) e as amostras de aço IF (*interstitial free*) e de ferro puro sinterizado. Para os tratamentos foram fixados os seguintes parâmetros: fluxo de gases em 240 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), mistura gasosa em 80% Ar / 20% H₂ e temperatura em 1150 °C. Foram estudadas as variações do processo de deposição em função da tensão da fonte (500, 600 e 700 V) e do tempo de processamento (0, 0,5, 1, 1,3 e 2 h).

As amostras foram caracterizadas por medidas de ganho de massa, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e por micro análise por energia dispersiva de raios X. No estudo teórico, foi utilizado o método dos volumes finitos para a simulação da difusão de massa na amostra e na fase gasosa.

Os experimentos mostraram que o processo de deposição ocorre com taxa de deposição constante em relação ao tempo de processamento e que a taxa de deposição varia de maneira linear com a tensão aplicada na fonte, para as condições estudadas. Os resultados do modelo de difusão aplicado para a amostra apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Já no modelo para a fase gasosa encontrou-se dificuldade para estimar alguns parâmetros necessários, entretanto este ajudou a esclarecer alguns aspectos importantes na fenomenologia do processo. Estudos mais aprofundados, sobretudo sobre a descarga elétrica, são necessários para completa compreensão deste processo.

ABSTRACT

Materials processing by plasma techniques are experiencing a notable growth in industrial applications. This growing is due to some particular features of these processes, like easy automation, economy of gases (since it works at low pressure), ecologic advantages (plasma process is in most cases a low pollutant process) and good quality of the treatment.

Among the plasma treatments one can classify as physical treatments, like film deposition and sintering, and thermo-chemical treatments, like nitriding, boreting, carburizing, and others. This work has its focus on the theoretical and experimental study of nickel deposition in the iron sample from the sputtering of the cathode

The deposition process was conducted in conditions similar to that used for sintering, using the anode-cathode configuration. The sample (anode) was placed into the cylindrical cathode separated by a gap of 6,25 mm. The cathode was made from Nickel 200 (nickel commercially pure) and the samples were made from IF steel (Interstitial free steel) and sintered pure iron. The gas flow was fixed in 240 sccm (standard cubic centimeters per minute), the gas mixture in 80% Ar / 20% H₂ and the temperature in 1150 °C. Variations in the deposition process with the voltage of the power supply (500, 600 and 700 V) and with the processing time (0, 0.5, 1, 1.3 and 2 h) were studied.

The samples were characterized by mean of mass weight gain, optical microscopy, electronic scanning microscopy and dispersive X ray microanalysis. The phenomenon was also mathematically modeled and solved numerically using a conservative finite volume method.

The experiments showed that the deposition process occurs at a constant deposition rate with the mass flux changing linearly with the voltage, at least into the limits studied in this work. The results obtained from the theoretical diffusion model applied to the sample showed good agreement with the experimental values. Although it was difficult to estimate some parameters needed in the model applied to de gaseous phase, the model proposed helped to clarify some phenomenological aspects of the process. Studies, principally in the area of electrical discharges, are needed to permit a complete comprehension of this process.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Processamentos utilizando técnicas de plasma vêm ganhando importância na indústria, sendo aplicados desde o processamento e análise de materiais até no tratamento de efluentes e esterilização de instrumentos hospitalares.

Na área de materiais sua aplicação ocorre, em geral, na produção de produtos de alto valor agregado. Uma das principais aplicações industriais de plasmas está na produção de componentes eletrônicos, onde os principais processos utilizados são a gravura e a deposição de filmes finos. Outra aplicação de plasmas da indústria encontra-se na fabricação de ferramentas de corte ou outras peças que necessitam uma elevada dureza superficial. Nestes casos aplica-se plasma para tratamentos termoquímicos de endurecimento superficial (nitretação, cementação, boretação) e deposição de filmes de elevada dureza por processos PVD (*physical vapor deposition*) ou CVD assistido por plasma (*plasma assisted chemical vapor deposition*). Estas técnicas são capazes de conferir as características tribológicas necessárias para estas peças.

Recentemente passou-se a utilizar industrialmente técnicas de plasma também para limpeza de superfícies e tratamento superficial de polímeros, visando aumento da adesão de pinturas. Existem ainda novas aplicações de plasma em desenvolvimento na área de tratamentos de materiais, podendo-se citar como exemplo a sinterização por plasma, a retirada de ligantes de peças produzidas por injeção de pós, tratamentos com plasma à pressão atmosférica, entre outros (BOGAERTS, 2002) (RICKERBY; MATTHEWS, 1991) (BRUNATTO, 2000).

A sinterização por plasma apresenta diversas vantagens com relação aos métodos convencionais de sinterização. Pode-se citar como principais:

- Possibilidade de se trabalhar com uma atmosfera com gases de maior pureza, uma vez que o tratamento é realizado a baixas pressões e assim tem-se um baixo consumo de gases. A utilização de uma atmosfera de maior pureza facilita a redução de óxidos e melhora o processo de sinterização.
- Possibilidade de se realizar a sinterização e posterior tratamento termoquímico (nitretação, por exemplo) em ciclo único.
- Aumento da mobilidade dos átomos na superfície da amostra, devido ao bombardeamento de espécies rápidas, e a ocorrência do fenômeno da pulverização catódica seguida da re-deposição de átomos, melhorando a sinterização superficial e o fechamento de poros superficiais. Isso ocorre de maneira mais intensa na configuração cátodo (BATISTA, 1998) e cátodo oco (BRUNATTO, 2000).

- Possibilidade de se produzir um enriquecimento superficial com elemento de liga simultaneamente à sinterização, na configuração cátodo oco e cátodo-ânodo confinado (LAWALL, 2001).

O processo de sinterização com deposição simultânea de elementos de liga apresenta grandes potencialidades e interesse para aplicação industrial. Uma das principais vantagens deste método de sinterização é a possibilidade de se fabricar uma peça de ferro puro, ou outro metal de baixo custo, enriquecida superficialmente, por exemplo, com níquel ou cromo (metais nobres) durante o processo de sinterização. Neste caso pode-se ter a melhora das propriedades mecânicas superficiais e da resistência a corrosão, sem a necessidade de adição de elemento de liga em todo o volume a peça. Outra importante aplicação em potencial seria a deposição de elementos de liga sobre peças que serão posteriormente submetidas a um tratamento de endurecimento superficial. Neste caso pode-se adicionar elementos de liga que proporcionem um aumento na dureza da camada tratada, como por exemplo os elementos Cr e Ti, no caso da nitretação, provocando um aumento significativo da dureza da camada nitretada.

No caso de se produzir uma peça enriquecida superficialmente, é importante determinar como o fenômeno de deposição se comporta com os parâmetros do plasma, bem como o perfil de concentração do elemento depositado na peça para que se possa fabricar uma peça com as características desejadas. Estes assuntos ainda não foram estudados para as condições de sinterização.

Motivado nas potencialidades do processo, na carência de estudos experimentais e na ausência de estudos de modelação e simulação nesta área propõe-se o estudo experimental do processo de deposição de elementos de liga por plasma e a difusão destes em amostras de ferro puro e sua modelagem matemática e simulação numérica. A modelação e simulação numérica são de elevada importância para auxiliar o entendimento dos fenômenos físicos envolvidos, auxiliando no entendimento do processo e na redução de custos com a realização de experimentos na determinação das condições do processo. A possibilidade de antever os resultados do processamento através de simulação numérica pode também vir a auxiliar a implementação de sistemas de sinterização por plasma com enriquecimento superficial a nível industrial, apesar deste ser um estudo preliminar.

1.2 Revisão bibliográfica

Por se tratar de uma área de pesquisa muito recente, não foram encontrados na literatura trabalhos que estudassem a deposição de elementos de liga nas condições de trabalho da sinterização. O que foi encontrado foram estudos do processo de deposição a baixas pressões e temperaturas (aplicados à deposição de filmes finos), dos fenômenos de difusão e dos aspectos relacionados com o plasma propriamente dito.

MASON e PICHILINGI (1994) foram os pesquisadores que apresentam o estudo mais próximo ao estudo aqui proposto, estudando a perda de massa do cátodo em pressões de até 3,5 Torr (465 Pa). Entretanto os gases utilizados, bem como os parâmetros da descarga e a temperatura de processamento, não são comparáveis com os utilizados neste trabalho. Em seu trabalho MASON e PICHILINGI (1994) apresentam também um modelo simplificado para a perda de massa de um cátodo, mas o intuito dos autores é de simplesmente avaliar a influência das principais variáveis do sistema sobre a taxa de erosão do cátodo.

O modelo apresentado por MASON e PICHILINGI (1994) considera que os átomos arrancados do cátodo são ejetados com uma dada energia cinética (maior que a energia cinética equivalente à temperatura do meio gasoso) e são então termalizados¹ devido à perda de energia por sucessivas colisões com as demais moléculas do gás. Após a termalização estes átomos difundem via fase gasosa até encontrar uma superfície onde se condensar. Desta maneira tem-se concentração zero de átomos metálicos termalizados na fase gasosa nas regiões adjacentes às paredes do sistema e ao cátodo, se desconsiderarmos a pressão de vapor do elemento. Na análise dos resultados, MASON e PICHILINGI (1994) sugerem que uma grande parte da pulverização catódica seja ocasionada por bombardeamento de átomos neutros rápidos e não por bombardeamento iônico e que após uma dada pressão (>3,5 Torr) o fenômeno de autopulverização catódica (*self-sputtering*) torna-se importante.

Por não terem sido encontrados artigos que tratassem especificamente do assunto proposto, nesta dissertação os dados encontrados na literatura considerados relevantes para o entendimento dos fenômenos envolvidos no processo aqui estudado serão apresentados no Capítulo 2 (Fundamentação do problema).

1.3 Escopo do trabalho

Propõe-se estudar a deposição de átomos metálicos pulverizados de um cátodo de níquel (Ni200 – níquel comercialmente puro) e sua difusão na amostra, em condições de processamento equivalentes às condições de sinterização, sobre amostras de aço IF (*interstitial free*) e ferro puro sinterizado. As condições de tratamento utilizadas foram: temperatura de 1150 °C, pressão variando entre 1,9 a 5,2 Torr (250 a 700 Pa), dependendo da voltagem de pico da fonte (500, 600 ou 700V), e mistura gasosa de 20% em volume de H₂ e 80% de Ar sob fluxo de 240 sccm ($4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ sob condições normais de pressão e temperatura). Estas condições de tratamento, comparados aos processos usuais de

¹ Termalização: entenda-se por termalização o processo de perda de energia cinética sofrida por uma espécie rápida (espécie de elevada energia cinética) até que esta atinja uma energia cinética equivalente à energia cinética média das espécies do meio gasoso (referente à temperatura). Este processo ocorre por meio de sucessivas colisões entre as espécies rápida com as demais espécies do meio gasoso.

deposição, podem ser consideradas de elevada pressão e temperatura, não sendo usadas em processos convencionais de deposição por plasma por não serem de interesse econômico e nem prático para deposição de filmes metálicos. Durante a sinterização, contrariamente aos processos de deposição de filmes, as condições de pressão e temperatura são intrínsecas do processo e mesmo não estando em condições ideais a deposição ocorre.

Para estudar os fenômenos propostos foram utilizadas amostras de aço IF (aproximadamente Fe puro – 99,7%) e amostras sinterizadas de Fe puro para avaliar o processo de deposição e difusão com e sem a presença de poros superficiais. As amostras porosas utilizadas foram previamente sinterizadas em forno resistivo (1h a 1150 °C) para se evitar influências do processo de sinterização durante a deposição e difusão dos átomos de níquel.

Foram utilizados como método de análise as técnicas de medida de variação de massa, caracterização microestrutural por microscopia ótica e eletrônica e a técnica de micro-análise por energia dispersiva de raios X, pela qual foram medidos os perfis de concentração de níquel.

O objetivo deste trabalho é estudar isoladamente o processo de deposição e difusão dos átomos pulverizados na amostra variando o tipo de amostra, o tempo de processamento e a tensão aplicada ao cátodo, realizando estudos experimentais e teóricos, objetivando modelar o processo de deposição de átomos pulverizados sobre amostras e sua posterior difusão para o interior da mesma. Os modelos foram resolvidos numericamente pelo método de volumes finitos e seus resultados foram comparados com os dados experimentais. A modelagem é de grande importância para a predição de fenômenos sem a necessidade de maiores gastos, uma vez que testes experimentais apresentam elevado custo. Na área científica uma aplicação adequada dos dois métodos de estudo tende a proporcionar um maior avanço no entendimento dos fenômenos envolvidos.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO DO PROBLEMA

Na pesquisa bibliográfica realizada para este trabalho não foram encontrados estudos específicos do fenômeno de deposição de átomos pulverizados do cátodo na faixa de pressão e temperatura utilizada, pressões de 250 e 700 Pa (1,9 a 5,2 Torr) e temperatura de 1150 °C, como já citado na secção 1.2. Assim tornou-se necessária a realização de uma pesquisa bibliográfica voltada aos fenômenos físicos básicos que regem o processo. Além disto, também foi necessária uma pesquisa sucinta do método numérico de volumes finitos, utilizado aqui como ferramenta para a solução dos modelos matemáticos. Este método foi escolhido por apresentar grande simplicidade em sua formulação (bastante ligada à física do problema), facilidade de implementação computacional e versatilidade para resolução de problemas variados.

Este capítulo será dedicado à apresentação dos fenômenos físicos que regem o processo de deposição, focando os aspectos considerados mais importantes para a compreensão do assunto aqui estudado.

Como até o momento ainda não foram mencionados detalhes sobre o processo, este capítulo terá início por uma visão geral do processo, seguida do detalhamento dos fenômenos envolvidos. Como todo o processo tem seu princípio na pulverização catódica, relacionada diretamente com a descarga elétrica, este capítulo iniciará as discussões fenomenológicas com as noções básicas de descarga luminescente, seguido de explicações sobre os fenômenos de difusão de massa envolvidos no processo de deposição.

2.1 Uma visão geral do processo

A Fig. 2.1 mostra um esquema da configuração ânodo-cátodo confinado, configuração esta escolhida para estudar o processo de deposição. Nesta figura estão suprimidas as paredes do reator e os anteparos de proteção térmica.

Nesta configuração a amostra, que faz parte do ânodo da descarga elétrica, é aquecida por transferência de calor do cátodo para amostra. O aquecimento do cátodo é ocasionado pelo bombardeamento de espécies rápidas, sendo este bombardeamento também responsável pelo desprendimento de átomos do cátodo (pulverização catódica) que se difundem via fase gasosa e podem ser depositados sobre a amostra. Um esquema simplificado do processo, mostrando estes fenômenos, é apresentado na Fig. 2.2.

O *sputtering* ocorre em toda a área do cátodo de níquel e do passador de corrente, de aço ABNT 1020, que também se comporta como cátodo nesta descarga. Assim não teremos erosão somente do material na superfície interna do cátodo, mas sim em toda superfície do cátodo e o transporte dos átomos pulverizados não se dará somente na direção da amostra mas sim na direção de todas as superfícies internas do reator. A taxa de

deposição de material será maior nas regiões mais próximas ao cátodo, como por exemplo na amostra, o suporte da amostra e o próprio cátodo (retrodeposição).

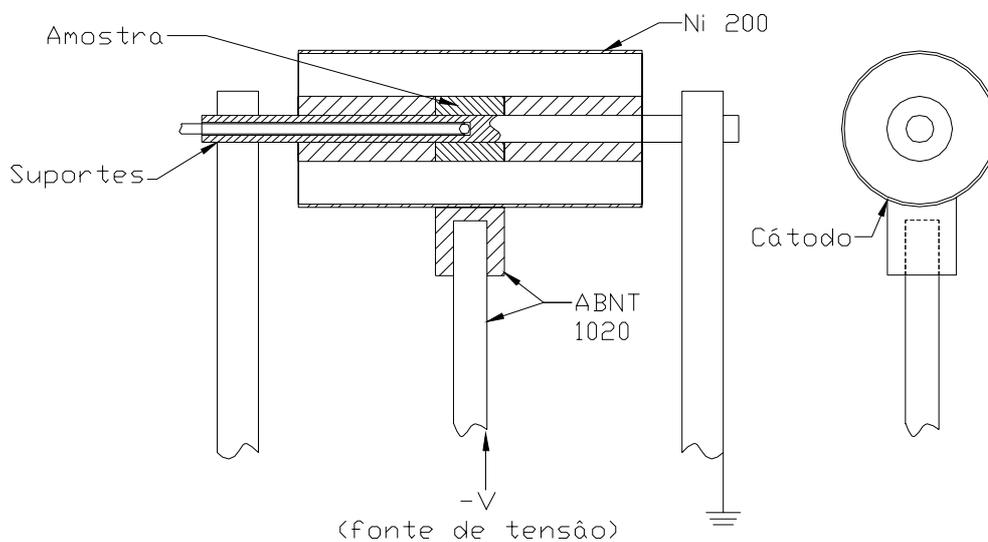


Fig. 2.1 – Esquema da configuração ânodo cátodo confinado, apresentando uma vista frontal e uma vista lateral.

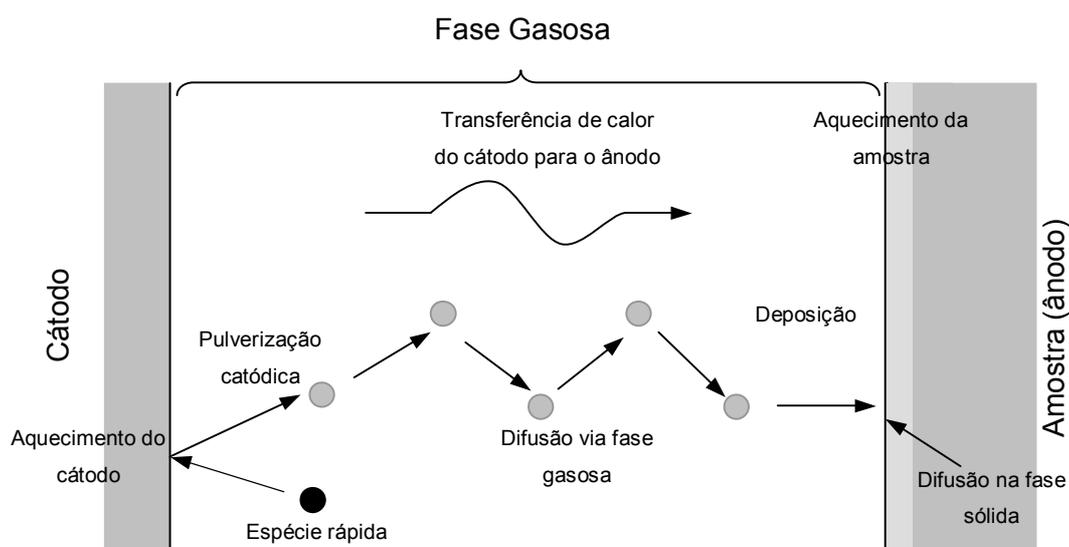


Fig. 2.2 – Esquema simplificado do processo de deposição.

A presença de átomos de ferro pulverizados das partes do cátodo de aço ABNT 1020 implica que estes também difundirão na fase gasosa, entretanto, devido à distância relativamente grande entre estas partes e a amostra não é esperada uma influência significativa destes no processo de deposição de níquel sobre a amostra.

2.2 Descargas luminescentes (plasmas) – noções gerais

Segundo a definição de BOGAERTS et al. (2002), plasmas são gases ionizados constituídos de íons (positivos e negativos), elétrons e espécies neutras. Um parâmetro importante para a classificação dos plasmas é o grau de ionização. O grau de ionização é definido como sendo o número de espécies ionizadas dividido pelo número total de espécies do meio gasoso. Este pode variar de 1 (gás completamente ionizado) até valores muito baixos (por exemplo 10^{-4} - 10^{-6} , para gases parcialmente ionizados). Esta diferença no grau de ionização existe devido à possibilidade de gerar plasmas por diferentes métodos de excitação, tais como aplicação de corrente contínua (pulsada ou não) entre eletrodos, rádio frequência, microondas, entre outros.

No caso deste trabalho utilizou-se um plasma de corrente contínua (DC) pulsada, onde o grau de ionização é tipicamente da ordem de 10^{-4} - 10^{-5} . Plasmas deste tipo são também comumente chamados de plasmas frios ou fracamente ionizados. Plasmas fracamente ionizados são definidos por CHAPMAN (1980) como sendo uma mistura de íons (positivo e negativos) e elétrons dispersos aleatoriamente em um grande número de átomos (ou moléculas) neutros. Neste meio, pares íon-elétron são criados pelo processo de ionização e destruídos por recombinação. Como o número de íons e elétrons deve ser o mesmo, devido à natureza dos processos de ionização e recombinação, o plasma permanece macroscopicamente neutro.

Uma das maneiras de se obter uma descarga luminescente deste tipo (fracamente ionizada) consiste simplesmente em aplicar-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos situados em um meio gasoso à baixa pressão (RICKERBY; MATTHEWS, 1991 p.19). Foi este o procedimento aplicado para a obtenção das descargas elétricas aplicadas neste trabalho.

Segundo BOGAERTS et al (2002) os plasmas pouco ionizados são classificados como sendo meios fora do equilíbrio térmico por conter elétrons, íons e neutros² com energia cinética muito diferente.

A seguir procura-se detalhar alguns aspectos de descargas elétricas de corrente contínua considerados importantes para o entendimento de processo de deposição.

2.2.1 Descargas de corrente contínua - aspectos gerais

O ponto de partida de uma descarga do tipo diodo (formada entre dois eletrodos) ocorre com a aceleração de elétrons sob ação do campo elétrico formado entre os eletrodos devido à aplicação de uma diferença de potencial. Estes elétrons provêm provavelmente da interação entre raios cósmicos ou UV (ultravioleta) e o gás, emitindo elétrons, ou ainda de elétrons livres em equilíbrio com o meio. Caso este elétron ganhe energia suficiente para

² Entenda-se por neutros as espécies neutras do plasma.

causar ionização quando colidir com um átomo (ou molécula) do gás esta ocorrerá, produzindo um íon e dois elétrons, que continuarão sendo acelerados pela ação do campo elétrico. Desta forma tem-se um efeito em cascata para a produção de elétrons e a descarga tem início. As condições de abertura da descarga variam com o gás, com a pressão e com a distância entre os eletrodos (L). A Fig. 2.3 mostra uma curva de Paschen típica para início de uma descarga elétrica do tipo diodo (RICKERBY; MATTHEWS, 1991 p.20). Na Fig. 2.3 pode-se perceber a presença de um ponto ótimo para o início de uma descarga elétrica entre eletrodos, onde se tem a mínima tensão necessária para a geração da descarga.

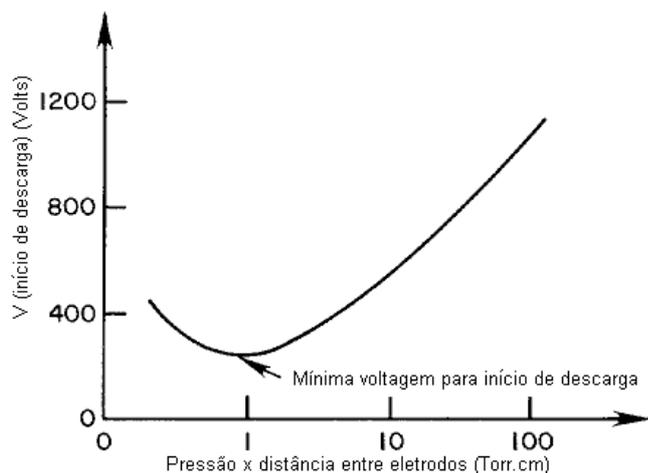


Fig. 2.3 – Curva de Paschen para início de descarga (modificada de RICKERBY e MATTHEWS (1991 p.20)).

Uma descarga do tipo diodo pode assumir diversos regimes. Antes da formação da descarga luminescente ocorrem as descargas chamadas “escuras” até a “abertura” da descarga (*breakdown*). Após o início da descarga luminescente, esta pode assumir os regimes: normal, anormal e de arco. A Fig. 2.4 mostra os diversos regimes de uma descarga do tipo diodo. Nesta figura é apresentado um caso particular, mas a tendência do comportamento é o mesmo para qualquer descarga do tipo diodo.

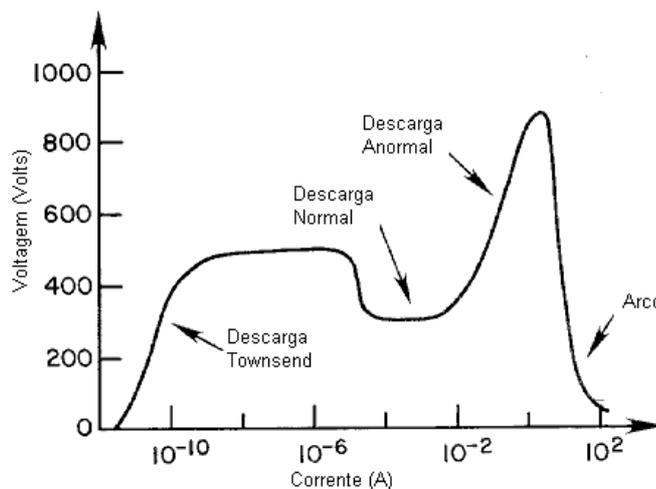


Fig. 2.4 – Relação corrente-voltagem para vários regimes de descarga entre dois eletrodos para um caso particular (modificada de RICKERBY e MATTHEWS (1991 p.21)).

Ao iniciar-se a aplicação de tensão entre os eletrodos a corrente da descarga aumenta com um pequeno aumento de tensão. Esta é a região chamada descarga Townsend, que se mantém até que a produção de elétrons secundários no cátodo seja suficiente para que a descarga se torne auto-sustentada. Neste ponto observa-se uma queda abrupta de tensão com um aumento abrupto de corrente e então a descarga torna-se luminescente. Neste momento a descarga entra no regime de descarga normal. No regime normal o cátodo não se apresenta completamente recoberto pela descarga e um aumento na potência fornecida pela fonte produz um aumento na área do cátodo recoberta pela descarga, de maneira que a tensão se mantenha praticamente constante. Este regime não apresenta interesse para aplicações em tratamento superficiais de materiais por não recobrir totalmente o cátodo e conseqüentemente não apresentar um tratamento uniforme em toda a superfície.

Aumentando-se a potência fornecida pela fonte, até que o cátodo apresente-se completamente recoberto pela descarga, inicia-se o regime de descarga anormal onde para aumentar-se a potência fornecida à descarga necessita-se aumentar a tensão aplicada. Nesta condição a descarga tem um comportamento resistivo apresentando uma variação de corrente que é função da tensão aplicada. Este regime é um dos mais utilizados para o tratamento de materiais, conferindo mais homogeneidade ao tratamento, e por apresentar fácil controle de potência, podendo esta ser controlada simplesmente pela tensão da fonte. Este regime se mantém até o ponto onde o aquecimento do cátodo é tal que a emissão de elétrons por efeito termiônico torna-se importante. Quando isto ocorre a descarga entra no regime de arco, sofrendo uma queda abrupta de tensão com grande aumento de corrente. Descargas do regime de arco também são aplicadas em alguns tratamentos de materiais (RICKERBY e MATTHEWS, 1991 p.21).

Trabalhando no regime anormal corre-se o risco de a descarga entrar no regime de arco por diversos motivos, como por exemplo a presença de contaminantes orgânico sobre o cátodo. Nesta condição a descarga apresenta elevada corrente, podendo comprometer os componentes da fonte. Uma maneira de se evitar possíveis arcos é através da utilização de fontes de tensão pulsadas. A fonte utilizada neste trabalho foi uma fonte de tensão pulsada e sua descrição detalhada é apresentada no Capítulo 4.

2.2.2 Arquitetura da descarga

Após atingir o regime permanente no pulso ligado da fonte, que segundo BUDTZ-JORGENSEN, KRINGHOJ e BOTTIGER (1999) isso ocorre nos primeiros μs , a descarga apresenta aproximadamente a distribuição de potencial apresentada na Fig. 2.5, que é idêntica à distribuição apresentada por uma descarga de corrente contínua utilizando uma fonte convencional de corrente contínua constante. Segundo CAPMAN (1980), esta não é a

distribuição real exata, mas é uma boa aproximação para o estudo dos fenômenos relacionados a este tipo de descarga, apresentando bons resultados em estudos teóricos.

A estrutura de uma descarga DC (corrente contínua) apresenta uma região central luminescente e duas regiões escuras, as bainhas catódica e anódica. Na bainha catódica os íons positivos são acelerados na direção do cátodo até que colidem com o mesmo, neste percurso os íons podem sofrer colisões com as espécies do meio gasoso perdendo energia. A região luminescente apresenta um potencial ligeiramente positivo (V_p) de maneira a “aprisionar” parte dos elétrons e garantir a existência do plasma. É nesta região onde ocorre a maior parte das “reações” do plasma, tais como ionização, relaxação e excitação. E por fim, temos a bainha anódica que não apresenta grande importância na aceleração de íons devido a seu fraco campo elétrico, quando comparado com a bainha catódica, mas que se apresenta como uma barreira para os elétrons, possibilitando que somente elétrons com energia cinética superior a V_p [eV] possam escoar pelo ânodo.

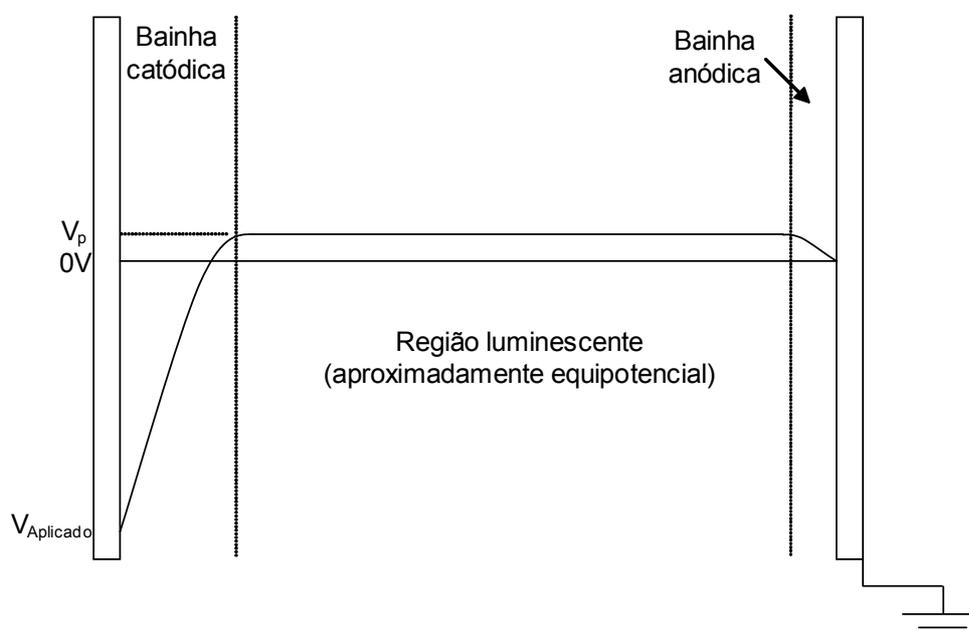


Fig. 2.5 – Distribuição de potencial na descarga anormal.

2.2.3 Principais processos colisionais que ocorrem no plasma

São os processos colisionais os responsáveis pela criação e destruição de espécies ativas no plasma. A maioria destas “reações” ocorrem na região luminescente. Os processos colisionais mais importantes são: ionização, excitação, dissociação, relaxação, troca de carga e recombinação. Estes serão descritos a seguir segundo CHAPMAN (1980).

A ionização é o processo de maior importância, pois sem ela a existência do plasma não seria possível. A ionização ocorre principalmente por colisões íon-neutro, metaestável-neutro e elétron-neutro. Entenda-se como “neutro” as espécies do plasma que não apresentam carga elétrica. O processo colisional de maior probabilidade em um plasma fracamente ionizado é a ionização por colisão elétron-neutro. Neste tipo de interação um elétron colide com um átomo (ou molécula) neutro e desde que tenha energia superior à

energia de ionização deste, produz um íon e dois elétrons. As demais formas de ionização apresentam na maioria dos casos probabilidade relativamente pequena de ocorrência e por isso não serão discutidas.

A excitação também é um processo colisional causado principalmente por colisões elétron-neutro, mas neste caso a energia que o elétron transfere para o neutro é menor que a energia para a ionização do mesmo. Entretanto, esta energia é suficiente para fazer com que um elétron do neutro seja transferido para um nível mais alto de energia. Este processo é seguido da relaxação, onde o elétron retorna para o estado eletrônico de equilíbrio, emitindo um fóton com energia equivalente à variação de energia entre os dois níveis eletrônicos, sendo este o processo responsável pela luminescência do plasma.

A dissociação é a quebra de ligações químicas, portanto só ocorre em gases moleculares. O limiar de energia para que a dissociação ocorra está diretamente relacionado à energia de ligação entre os átomos. O processo de dissociação tem grande importância nos tratamentos de materiais, pois os átomos dissociados apresentam maior reatividade que as moléculas de que foram originados.

A troca de carga é um processo colisional importante na região da bainha catódica, sendo responsável pela redução da energia dos íons enquanto estão sendo acelerados pelo campo elétrico e pela produção de neutros rápidos³. Neste processo, um íon com uma determinada energia cinética recebe um elétron de uma espécie neutra e é neutralizado, e a espécie neutra formada continua com uma alta energia cinética, proveniente do íon de que foi originado. O neutro que cede o elétron torna-se um íon, entretanto com energia cinética baixa. Uma discussão mais aprofundada sobre isso será apresentada na seção 2.2.6. Este processo não apresenta importância na região luminescente.

O processo de recombinação é o processo pelo qual um íon retorna ao seu estado fundamental, recebendo um elétron. Por motivos de conservação de energia, a colisão de um íon com um elétron, ocorrendo neutralização, é muito mais provável na presença de um terceiro corpo, que receberá o excedente de energia. Devido à baixa probabilidade de ocorrência de uma colisão de três partículas simultaneamente no meio gasoso, a recombinação se dá predominantemente na parede do reator, sendo esta o terceiro corpo.

2.2.4 Interação plasma superfície

A Fig. 2.6 apresenta as principais interações plasma superfície, partindo-se do princípio que a superfície é bombardeada por íons e espécies neutras rápidas, como é realmente o caso de uma descarga de corrente contínua.

³ Entenda-se por neutros rápidos as espécies neutras do plasma com elevada energia cinética.

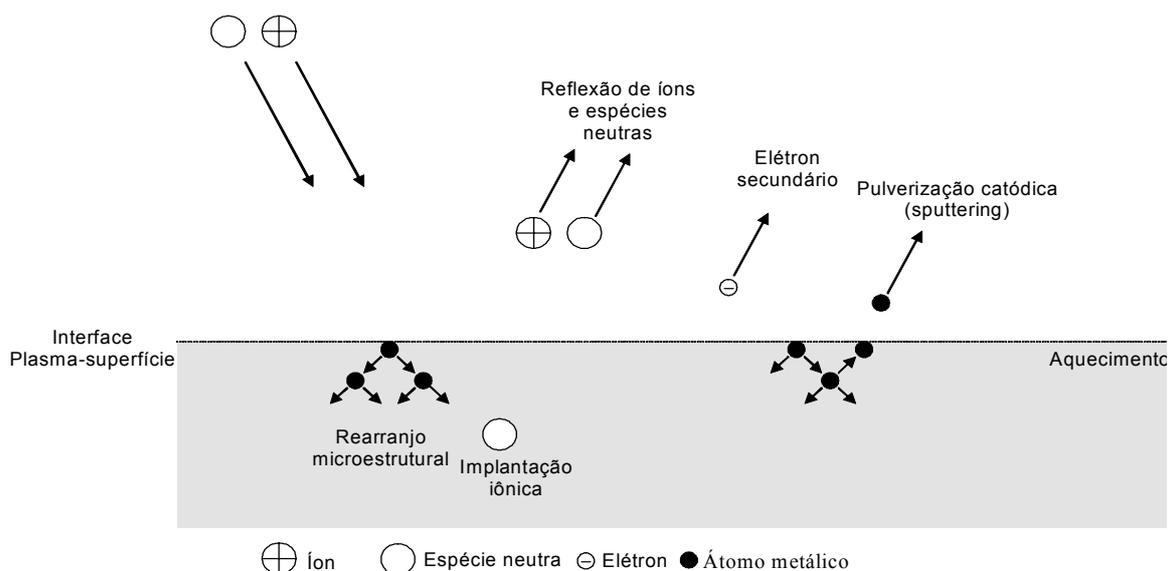


Fig. 2.6 – Interação plasma-superfície.

Segundo GAUTHERIN (1983), a maioria dos íons são neutralizados antes de atingir uma superfície, devido à emissão de elétrons Auger ou troca de carga ressonante. Desta forma, a interação íon-superfície se dá da mesma forma que a interação de espécies neutras rápidas com a superfície. Vários fenômenos estão ligados a esta interação e são estes os responsáveis pela transferência de energia do íon ou neutro rápido para a superfície. Pode-se citar como sendo os principais fenômenos que ocorrem nesta interação: emissão de elétrons secundários, aquecimento do cátodo, implantação iônica, pulverização catódica, rearranjo microestrutural entre outras.

O aquecimento se dá pela transferência da energia cinética da espécie incidente para o cátodo na forma de vibração da rede cristalina. O aquecimento é importante em alguns tipos de tratamentos, tais como nitretação e sinterização, e inconveniente para a maioria dos tratamentos de deposição de filmes finos, tornando na maioria das vezes necessária a utilização de sistemas de refrigeração do cátodo.

A emissão de elétrons secundários por bombardeamento iônico é de extrema importância, segundo CHAPMAN (1980) este é o fenômeno responsável pela manutenção da descarga.

O rearranjo microestrutural está ligado, em geral, à criação de defeitos cristalinos de diversos tipos, podendo causar aumentos significativos nos coeficientes de difusão dos elementos nas regiões adjacentes à superfície (ELTOKHY;GREENE, 1980).

A implantação iônica ocorre significativamente para o caso onde as partículas incidentes têm energia superior a 1 keV, assim sendo não apresenta importância neste trabalho uma vez que o maior potencial utilizado foi de 700V.

A pulverização catódica é a ejeção de átomos do cátodo devidos aos processos colisionais ocasionados pela interação entre espécies rápidas e átomos da superfície do

cátodo. Este fenômeno encontra-se na origem do processo de deposição, que é o objeto de estudo neste trabalho, assim sendo será tratado em detalhe na seção seguinte.

2.2.5 A pulverização catódica (“sputtering”)

O processo de pulverização catódica está diretamente relacionado à transferência de energia cinética de uma espécie rápida aos átomos do cátodo (alvo). Nesta interação a energia cinética da espécie incidente é transferida para os átomos do alvo. Este processo ocorre por meio de colisões entre os átomos do alvo, chamada de cascata colisional. A ejeção de um átomo ocorre quando uma colisão nesta cascata transferir energia cinética suficiente a um átomo da superfície para romper a ligação deste ao alvo. Assim sendo, este processo relaciona-se diretamente à energia cinética das espécies sofrendo colisão contra o cátodo. Devido às restrições para que ocorra, este é um processo de baixo rendimento, da ordem de 1% segundo CHAPMAN (1980).

CHAPMAN (1980) apresenta o modelo de SIGMUND (Eq. (2.1)) válido para íons incidentes monoatômicos com energia menor que 1 KeV, faixa na qual a implantação iônica não é relevante.

$$Sp = 3\alpha/(4\pi^2) \times 4m_i m_t / (m_i + m_t)^2 \times E/U_0 \quad (2.1)$$

Na Eq. 2.1, Sp é o coeficiente de “sputtering”, que significa o número de átomos arrancados do alvo por íon incidente, E é a energia cinética do íon incidente, α é uma função monotônica crescente de m_t/m_i (probabilidade de ejeção), m_i é a massa do íon, m_t é a massa do átomo que sofre a colisão (átomo do alvo – “target”) e U_0 é a energia de ligação do átomo na superfície, usualmente igualado ao calor de sublimação. α é uma grandeza sem dimensão que depende da relação entre a massa do íon incidente e a massa dos átomos do alvo. A Fig. 2.7 mostra a variação de α com a relação m_t/m_i .

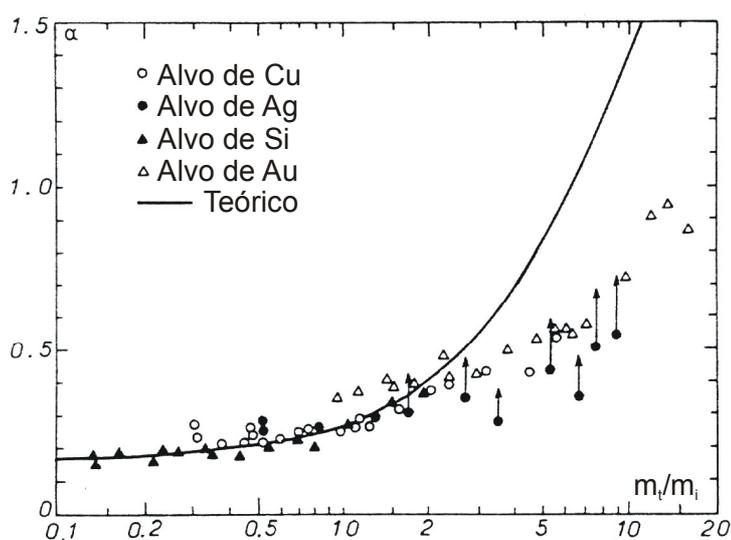


Fig. 2.7 – Variação de α com a relação m_t/m_i . Comparação entre valores teóricos e experimentais (PIVIN, 1983).

O modelo de SIGMUND foi desenvolvido considerando um alvo amorfo (sem considerar estrutura cristalina) e pequena quantidade de íons incidentes, de tal maneira que a interação entre os íons incidentes é desprezível (GAUTHERIN, 1983).

Este modelo, apesar de desenvolvido para um alvo amorfo, é bem aceito entre os cientistas da área para alvos cristalinos. Segundo MASON e PICHILINGI (1994) e GAUTHERIN (1983), a teoria de SIGMUND é a que melhor descreve o fenômeno da pulverização catódica. PIVIN (1983) também diz que este modelo é o que melhor descreve dados experimentais. Na bibliografia consultada o modelo de SIGMUND não é criticado, sendo quase unanimemente aceito.

YAMAMURA e TAWARA (1996) apresentam uma série de dados experimentais e obtidos por simulação para taxa de pulverização catódica em função da energia dos íons, estes incidindo na direção normal à superfície. Estes dados serão utilizados como base neste trabalho.

CHAPMAN (1980) e MASON e PICHILINGI (1994) afirmam que para materiais refratários a taxa de pulverização catódica não varia significativamente com a temperatura. Possíveis alterações na taxa de pulverização, para temperaturas mais elevadas, são atribuídas à variação de densidade do gás próximo ao cátodo, devido ao aquecimento do cátodo.

Entretanto, a variação da taxa de pulverização com a temperatura relatada por BOHDANSKY e ROTH (1987), para uma liga Cu-Li, mostrou-se muito complicada e de difícil extrapolação para outros casos. HONDA et al (1980) estudando somente a emissão de íons metálicos também mostraram uma complicada dependência da emissão destas espécies com a temperatura, evidenciando uma grande elevação na emissão destas espécies para elevadas temperaturas. BEGRAMBEKOV e ZAKHAROV (1994), estudando ligas Fe-Cu e Fe-Ni, com um canhão de íons, constataram uma elevação drástica na taxa de pulverização para temperaturas da ordem de 1000 °C. A dependência da taxa de produção de “*sputtering*” com a temperatura é complicada e pouco estudada, demonstrando uma tendência de aumento a temperaturas elevadas.

No caso de descargas luminescentes, MASON e ALLOTT (1994) mostram teoricamente que a energia dos neutros ao colidirem com o cátodo é próxima à energia dos íons e estimam ainda que a relação entre o número de neutros por íon incidindo no cátodo deve variar de 10 a 100 neutros por íon para uma descarga de argônio. Isso sugere que a pulverização catódica em uma descarga luminescente se dá principalmente por colisões espécies neutras - cátodo e não por íons.

ABRIL (1984) trata teoricamente uma descarga luminescente de corrente contínua, com o intuito de estudar a contribuição das espécies neutras rápidas frente ao processo global de pulverização catódica. O modelo trata principalmente dos fenômenos que ocorrem na bainha catódica. O principal mecanismo de interesse nesta região é a troca de carga,

responsável pela produção de espécies neutras energéticas e pela perda de energia dos íons, fazendo com que estes não atinjam o cátodo com a energia total da queda catódica. O modelo foi desenvolvido para gases nobres (monoatômicos). Um resultado para uma descarga “genérica” é apresentado na Fig. 2.8 onde são apresentadas curvas da taxa de erosão catódica total, causada por íons e causada por espécies neutras em função da relação entre a espessura da bainha catódica e o livre percurso médio para colisões de troca de carga.

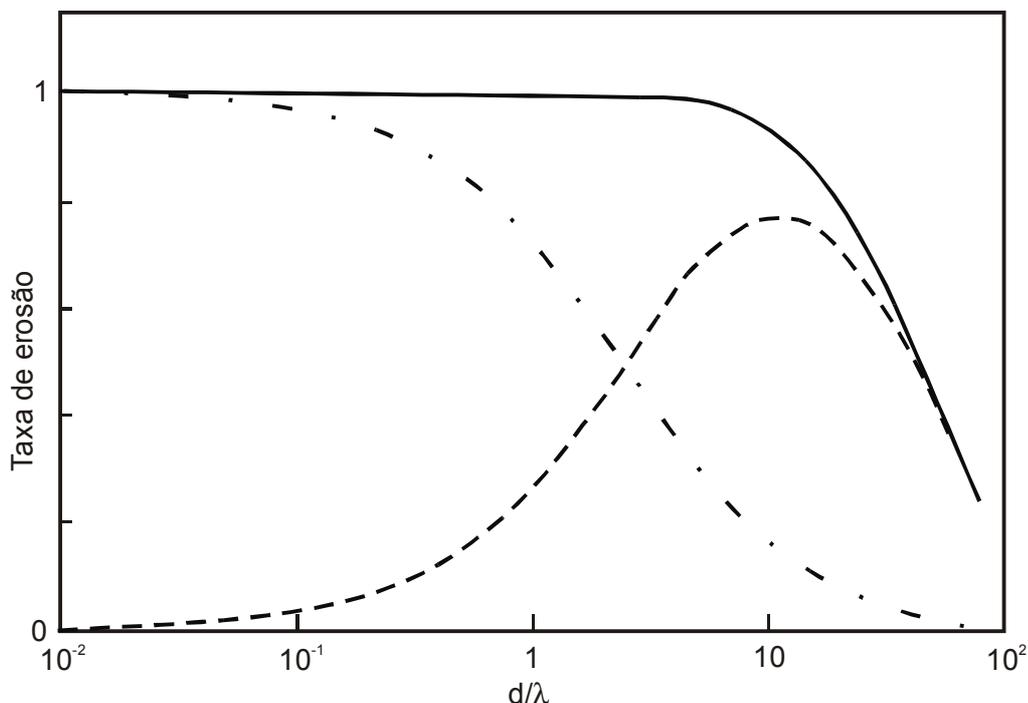


Fig. 2.8 – Contribuição de íons (linha traço ponto) e espécies neutras (linha tracejada) na taxa de erosão total (linha cheia) em uma descarga luminescente em regime anormal com um gás monoatômico em função da relação d/λ (modificado de ABRIL, 1984).

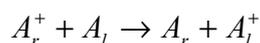
Como anteriormente mencionado, a pulverização catódica depende diretamente da energia cinéticas das espécies que colidem com o cátodo e, por este motivo, a próxima seção será dedicada a uma discussão sobre a energia dos íons na região catódica.

2.2.6 Energia dos íons em uma descarga luminescente

DAVIS e VANDERSICE (1963) foram uns dos primeiros a publicar um trabalho experimental apresentando o estudo da energia dos íons ao atingir o cátodo. Este trabalho apresentou também um modelo para os mecanismos de perda de energia na bainha catódica. Neste experimento, os íons, extraídos da descarga através de um pequeno furo no catodo, eram analisados por um analisador de energia. A faixa de pressão estudada foi limitada pelo furo que ligava a câmara onde o plasma era formado ao analisador em 13 Pa (0,1 Torr). Os resultados mostraram-se em boa concordância com o modelo proposto.

O modelo de DAVIS e VANDERSLICE (1963) considera que todos os íons têm origem na região luminescente (região de baixo campo elétrico) e que sofrem pelo menos

uma colisão antes de atingir o cátodo. Considera também que o mecanismo de perda de energia é dominado pela troca de carga, e principalmente por trocas de carga simétricas que por não necessitarem de uma energia de ativação para ocorrer apresentam maior seção de choque, quando comparadas às trocas assimétricas. Como explicado anteriormente neste processo colisional o íon colide com um neutro recebendo um elétron, gerando assim um novo íon com energia cinética “nula” e uma espécie neutra com energia igual à energia do íon que a originou. A troca de carga simétrica pode ser representada de seguinte forma:



onde os subscritos “r” e “l” significam rápido e lento, respectivamente.

O modelo de DAVIS e VANDERSLICE (1963) considera que a seção de choque para transferência de carga é independente da energia dos íons e que o campo elétrico decresce linearmente do cátodo até a região luminescente.

Recentemente BUDTZ-JORGENSEN e KRINGHOJ (2000) estudando experimentalmente a energia dos íons para uma descarga de argônio na faixa de pressão de 10-100 Pa mostram excelente concordância entre seus dados experimentais e o modelo de DAVIS e VANDERSLICE (1963), demonstrando que este é realmente válido.

Segundo o modelo proposto por DAVIS e VANDERSLICE (1963) a energia dos íons é determinada basicamente pela voltagem aplicada ao cátodo e relação d/λ onde d é a espessura da bainha catódica e λ é o livre percurso médio para colisões íon – espécie neutra. Sendo λ inversamente proporcional à densidade atômica a energia dos íons dependeria do produto pd e da voltagem aplicada ao cátodo.

Uma regra empírica diz que o produto pd (pressão x espessura da bainha catódica) é aproximadamente constante com a pressão, pressupondo uma independência da energia dos íons com relação à pressão. Esta regra mostrou boa concordância nos experimentos de BUDTZ-JORGENSEN e KRINGHOJ (2000), apesar deste apresentar ajustes de curva experimentais com resultados do modelo onde os valores d/λ decrescem com o aumento da pressão. Esta regra empírica apresentou ainda boa concordância nos experimentos de STRAATEN, BOGAERTS E GIJBELS (1994). Entretanto, para MASON e PICHILINGI (1994), que trabalharam em pressões mais elevadas onde $d < 1\text{mm}$, há evidências, não comprovadas, que o comportamento da d com p não é aproximadamente linear e sugerem uma tendência a redução da energia dos íons com o aumento da pressão.

O comportamento do produto pd com a tensão aplicada ao cátodo é mostrado na Fig. 2.9. À medida que a voltagem do cátodo (V_c) aumenta o produto pd diminui. Assim sendo, para uma determinada pressão, se aumentarmos o potencial aplicado ao cátodo teremos conseqüentemente um aumento na energia dos íons na região catódica, pois estes estarão expostos a um campo elétrico de maior intensidade e, com a redução da espessura da bainha catódica, estarão menos sujeitos a perder energia por colisões. Este aumento na

energia dos íons com o aumento da voltagem foi constatado experimentalmente por STRAATEN, BOGAERTS E GIJBELS (1994) e BUDTZ-JORGENSEN e KRINGHOJ (2000).

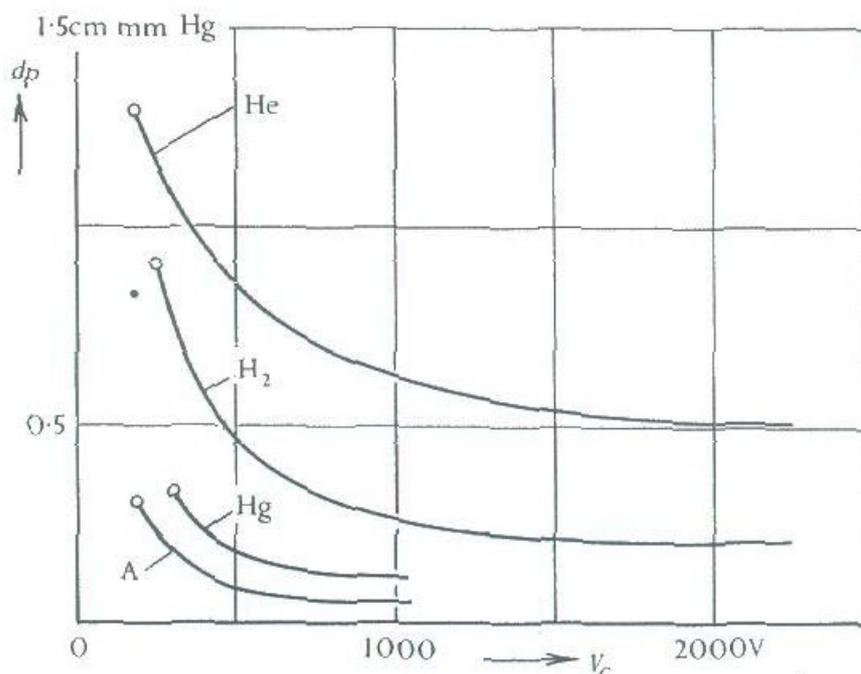


Fig. 2.9 – Curvas $pd \times V$ para um cátodo de Fe para vários gases, extraído dos dados de GUNTHERSCHULZE (1930) apresentado por von Engel (1993).

Baseado nesta teoria e em dados experimentais, STRAATEN, BOGAERTS E GIJBELS (1994) ressaltam a importância que os íons metálicos podem ter nas descargas luminescentes. Apesar destes apresentarem-se em baixa quantidade absoluta, apresentam baixa energia de ionização (em torno de 5-7 eV), quando comparado aos gases, e assim são facilmente ionizados. Devido ao fato de apresentarem-se em baixa quantidade no meio gasoso estes apresentam baixa probabilidade de sofrerem trocas de carga simétrica. Sabe-se também que as trocas de carga assimétrica apresentam pequena seção de choque e, assim sendo, os íons metálicos podem atingir o cátodo praticamente sem perdas de energia, ou seja ganhando praticamente toda a energia possível na bainha catódica. Graças a esta elevada energia estes podem ser responsáveis por até 80% da pulverização catódica, entretanto, no trabalho de STRAATEN, BOGAERTS E GIJBELS (1994) estes obtiveram no máximo 42 % de pulverização catódica devido à ação de íons metálicos do próprio cátodo. Este fenômeno é chamado de autopulverização catódica (*self-sputtering*).

Outras espécies que também apresentam elevada energia ao colidirem com o cátodo são as espécies compostas, presentes em descargas de misturas gasosas. Um destes casos é apresentado por BUDTZ-JORGENSEN, KRINGHO e BOTTIGER (1999) que estudaram a pulverização catódica em descarga Ar- H_2 (mistura aqui utilizada) a uma pressão de 59 Pa (0,44Torr). Neste trabalho foi encontrado um máximo para a taxa de pulverização catódica para misturas contendo de 5 e 20% de H_2 . Utilizando técnicas de medidas de energia e de espectrometria de massa dos íons que incidiam no cátodo, estes

pesquisadores atribuíram o máximo encontrado na pulverização catódica ao íon ArH^+ , que por não ser encontrado na forma neutra (ArH) torna impossível a perda de energia por troca de carga simétrica e conseqüentemente apresentavam uma energia média superior a energia média dos íons de Ar. Baseado nos resultados dos estudos experimentais atribui-se a maior parte do *sputtering* ao bombardeamento de íons ArH^+ . Neste trabalho evidenciou-se também que os valores medidos foram 10 vezes maiores que os teóricos, este valor foi explicado pelo fato de que a contribuição devido às espécies neutras foi desconsiderada nos cálculos teóricos.

Na bainha anódica, que apresenta normalmente uma queda de aproximadamente 10V, não é esperada a presença de íons energéticos, entretanto para descargas de corrente contínua pulsada quando a fonte entra no período desligado as espécies se rearranjam espacialmente de maneira a modificar o potencial do plasma e ocasionando bombardeamento energético do ânodo, podendo até mesmo ocasionar pulverização de átomos deste. Este fato é apresentado por BUDTZ-JORGENSEN, BOTTIGER e KRINGHOJ (2001) e foi o único artigo encontrado a tratar deste assunto.

2.2.7 O Transporte do material pulverizado do cátodo até a amostra

MASON e PICHILINGI (1994) apresentam um modelo simplificado para explicar o transporte de átomos do cátodo para o anodo. Neste modelo considera-se que os átomos são ejetados do cátodo com uma dada energia cinética e são posteriormente termalizados por colisões elásticas com as demais espécies do meio gasoso. Estes átomos, após termalizados, difundem na fase gasosa até encontrar uma superfície, onde se depositam. Nestas circunstâncias a atmosfera encontra-se fora do equilíbrio termodinâmico, ou seja com uma pressão parcial de átomos metálicos maior que a pressão parcial de equilíbrio (pressão de vapor), assim podemos considerar que todo átomo metálico que atinge uma superfície será depositado.

2.2.8 A deposição dos átomos sobre um substrato

CHAPMAN (1980) apresenta o mecanismo de deposição para o caso de formação de filmes finos, neste caso não é considerada a interdifusão entre o material do substrato e do filme depositado uma vez que a deposição de filmes finos é, em sua maioria, realizada a temperaturas suficientemente baixas para que o fenômeno de interdifusão não seja significativo. A Fig. 2.10 mostra o mecanismo de formação de filmes finos de maneira “cronológica”.

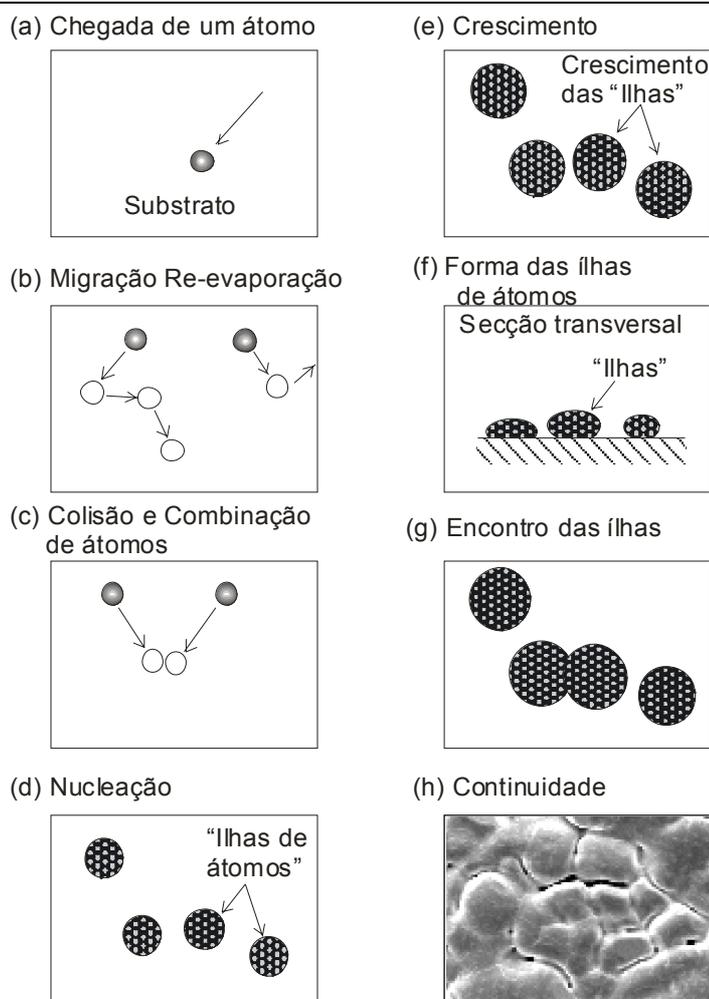


Fig. 2.10 – Mecanismo de formação de filmes finos sobre um substrato.

O primeiro estágio (Fig. 2.10 (a)) é chegada de um átomo à superfície do substrato, já no substrato o átomo pode migrar na superfície deste ou re-evaporar (Fig. 2.10 (b)). Os átomos não re-evaporados migram na superfície até que encontrem outro átomo e se combinem com este (Fig. 2.10 (c)), ocorrendo a nucleação e a formação de “ilhas de átomos” (Fig. 2.10 (d)). O fenómeno subsequente é o crescimento destes núcleos (Fig. 2.10 (e) e (f)), estes núcleos crescem até que ocorra o encontro das ilhas de átomos (Fig. 2.10 (g)) e a formação de um filme contínuo (Fig. 2.10 (h)).

A formação de filmes finos está diretamente relacionada com a energia cinética dos átomos depositados, quanto maior a energia maior será a mobilidade dos átomos depositados na superfície do substrato. Com maior mobilidade os átomos depositados formam um filme com maior homogeneidade (ou uniformidade) e conseqüentemente de maior qualidade.

No caso aqui estudado os átomos depositados estão termalizados, devido ao grande número de colisões sofridas no meio gasoso, no percurso entre o cátodo e o ânodo. A temperatura de tratamento (1150 °C) utilizada é suficiente para que os átomos depositados possam também difundir para o interior do substrato, bem como os átomos do substrato possam difundir para o interior das “ilhas de átomos”.

2.3 Difusão de massa

O fenômeno da difusão de massa pode ser tratado basicamente de duas maneiras; seguindo a hipótese do contínuo (tratando o problema “macroscopicamente”) ou estudando diretamente o movimento atômico (estudo em escala atômica). O primeiro é geralmente aplicado à resolução de problemas de engenharia, por ser representado por equações mais simples, enquanto que o segundo é aplicado para a compreensão e formulação de modelos para a difusividade. Os modelos atômicos não são aplicados em problemas reais por demandar um grande esforço computacional. Os níveis de formulação dos modelos podem ser vistos em MALISKA (2003).

Muitos estudos elementares da difusão têm sido realizados. A qualidade dos resultados tem se mostrado bastante dependente do meio em que se está estudando o processo. Para gases, os estudos têm mostrado bons resultados, uma vez que estes apresentam forças de interação muito fracas entre suas moléculas (ou átomos), sendo possível até mesmo desconsiderá-las em alguns modelos. Desconsiderando as forças intermoleculares considera-se que as moléculas (ou átomos) percorrem uma trajetória retilínea até sofrer uma colisão com outra molécula e alterar a direção do movimento. Estes modelos têm permitido obter-se valores de difusividade com boa concordância com valores experimentais para o caso de misturas binárias de gases, a precisão dos resultados é melhor para pressões menores onde o comportamento dos gases é muito próximo do comportamento de um gás ideal. Já para líquidos, onde as forças de interação entre as moléculas são grandes, o modelamento é mais complicado, e por isso os resultados apresentam qualidade inferior aos obtidos com gases. Em se tratando de sólidos a modelagem torna-se ainda mais complicada e os resultados também não apresentam uma qualidade satisfatória (HINES e MADDOX, 1985).

2.3.1 Processos de transporte de massa acoplados

Sabe-se, por exemplo, que um gradiente de concentração pode causar transporte de calor e que um gradiente de temperatura pode causar transporte de massa. Estes fenômenos acoplados são conhecidos respectivamente como efeito de Dufour e efeito de Soret. Além destes efeitos a difusão de uma espécie pode ainda ser afetada por gradientes de pressão, forças de campo, entre outros. Estes fenômenos podem ser tratados matematicamente adicionando-se termos à lei de Fick, que representam o transporte de massa em um gradiente de concentração. Estes são tratados com base na teoria de Onsager que considera cada efeito independente.

Os fenômenos de transporte acoplados são uma parte da termodinâmica dos processos irreversíveis, sendo descritos pela teoria de Onsager. A teoria de Onsager (descrita em HINES e MADDOX (1985)) é baseada em três suposições :

- Os processos irreversíveis ocorrem próximo ao equilíbrio e variáveis termodinâmicas podem ser utilizadas para descrever o sistema.
- Para sistemas próximos ao equilíbrio, a relação linear entre fluxos e a força motriz é assumida ser válida. Sendo escrita na forma,

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j \quad (2.2)$$

onde, L_{ij} é um coeficiente fenomenológico e X_j é a força motriz.

- Os coeficientes fenomenológicos são simétricos, isto é,

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (2.3)$$

Assim sendo, se considerarmos a existência somente de gradientes de concentração (na realidade potencial químico) e temperatura teremos:

$$J_H = L_{HH} X_H + L_{Hi} X_i \quad (2.4)$$

e

$$J_i = L_{ii} X_i + L_{iH} X_H \quad (2.5)$$

onde, J_H e J_i são respectivamente os fluxos de calor e de massa, X_H e X_i são respectivamente os gradientes de temperatura e potencial químico. Os coeficientes fenomenológicos L_{Hi} e L_{iH} estão relacionados aos efeitos de Dufour e Soret respectivamente e têm valores iguais. Os primeiros termos, $L_{HH} X_H$ e $L_{ii} X_i$, são respectivamente a lei de Fourier e a lei de Fick.

Correlacionando a lei de Fick ao termo equivalente na teoria de Onsager, substituídas as propriedades termodinâmica, veremos que a força motriz da difusão de massa é na realidade o gradiente de potencial químico e não de concentração como descrito na lei de Fick. Mas como em termos práticos a realização de medidas do potencial químico não são viáveis, utilizam-se medidas do gradiente de concentração e escreve-se a primeira lei de Fick em função do gradiente de concentração.

Nos modelos utilizados neste trabalho os fenômenos acoplados serão desconsiderados.

2.3.2 As leis de Fick

A primeira lei de Fick (Eq. (2.6)) descreve o fluxo de massa de um componente i , esta é análoga à lei de Fourier para difusão de calor. A primeira lei de Fick diz que o fluxo de massa é diretamente proporcional a ao seu gradiente de concentração.

$$j_i = -\rho D_i \nabla C_i \quad (2.6)$$

Na Eq. (2.6), j_i é o fluxo de massa do componente i , ρ é a massa específica, C_i é a fração mássica do componente i (força motriz para o fluxo) e D_i é uma constante de proporcionalidade ou difusividade intrínseca do componente i .

Realizando um balanço de massa em um volume de controle cujo referencial se move com a velocidade média mássica obtém-se a também chamada segunda lei de Fick, dada por,

$$\frac{\partial(\rho C_i)}{\partial t} + \nabla j_i = 0 \quad (2.7)$$

Substituindo-se a Eq. (2.6) na Eq. (2.7) temos:

$$\frac{\partial(\rho C_i)}{\partial t} = \nabla(\phi D_i \nabla C_i) \quad (2.8)$$

Reescrevendo a Eq. (2.8) para um sistema de coordenadas fixo e na sua forma conservativa temos:

$$\frac{\partial(\rho C_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \vec{V} C_i) = \nabla(\phi D_i \nabla C_i) \quad (2.9)$$

onde \vec{V} é a velocidade mássica média.

A Eq. (2.9) está escrita em sua forma conservativa, isto porque esta é uma das exigências para que possamos obter as equações discretizadas por integração direta da equação utilizando-se o método dos volumes finitos (MALISKA, 2003).

Várias soluções (analíticas e numéricas) para problemas deste tipo são apresentadas por CRANK (1975). Neste livro são apresentadas soluções para regime permanente e transiente em diversas geometrias e condições de contorno.

2.3.3 Fundamentos de difusão de massa em sólidos

Para estudar a difusão de massa no estado sólido, deve-se ter em mente que estes podem apresentar uma estrutura cristalina e que por isso apresentam mecanismos de difusão diferenciados.

A Fig. 2.11 mostra os principais mecanismos de difusão em sólidos cristalinos. Podemos dividir estes mecanismos em dois grupos, a difusão de átomos intersticiais e de átomos substitucionais. Os átomos se difundem intersticialmente quando têm raio atômico bem menor que os átomos do cristal em que está difundindo (Fig. 2.11 (d) e (e)) e substitucionalmente quando estes possuem raio atômico comparável ao do cristal em que está difundindo. Neste trabalho, como Fe e Ni têm raios atômicos muito próximos, a difusão se dá de forma substitucional (Fig. 2.11 (a), (b) e (c)).

O mecanismo apresentado na Fig. 2.11 (a) e (b) é o mecanismo de anel, este pode ocorrer aos pares (Fig. 2.11 (a)) entre três átomos ou até entre quatro átomos (Fig. 2.11(b)) a distorção na rede cristalina para que estes fenômenos ocorram é muito grande,

necessitando conseqüentemente de uma energia de ativação elevada, assim sendo estes mecanismos são pouco prováveis de ocorrer. No caso de átomos substitucionais difundindo em uma matriz de estruturas cristalina CFC (cúbica de face centrada) o mecanismo mais provável é o mecanismo de difusão por lacunas onde a energia de ativação necessária para que esta ocorra é muito menor que nos outros casos. Entretanto neste caso é necessária a existência das lacunas para que a difusão ocorra, sendo este o fator limitante para a difusão por este mecanismo, mantendo baixos os valores dos coeficientes de difusão por este mecanismo (REED-HILL,1970).

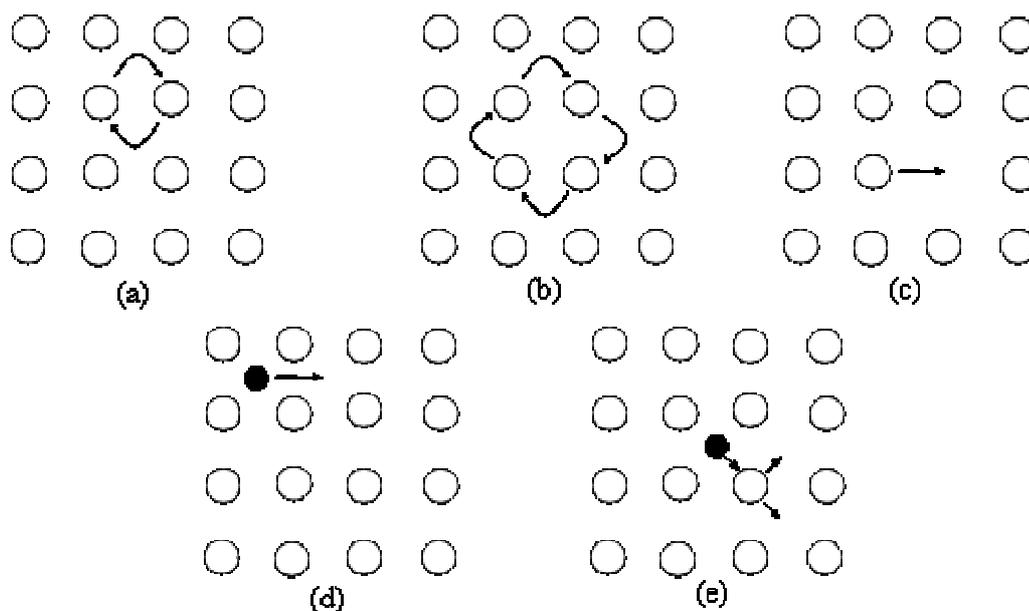


Fig. 2.11 – Mecanismos de difusão.

Entre os mecanismos de difusão de átomos intersticiais (Fig. 2.11 (d) e (e)) o fenômeno mais provável e que notadamente provoca menor distorção da rede cristalina é a difusão intersticial (Fig. 2.11 (d)). Valores de difusividade são em geral mais elevados para a difusão de átomos intersticiais que para a difusão de átomos substitucionais (SHEWMON, 1963).

Outro mecanismo, não mencionado anteriormente, é o mecanismo de *divacâncias* que se torna importante para temperaturas próximas à temperatura de fusão do sólido, onde a probabilidade de ocorrência de lacunas e de pares de lacunas é maior. A difusão por este mecanismo pode ser considerada independente dos outros mecanismos, podendo ser tratada como um termo aditivo ao coeficiente de difusão que considera somente o mecanismo de *mono-vacâncias* (GLICKSMAN, 2000).

Como comentado anteriormente a estrutura cristalina é um fator importante para a difusão em sólidos, e por este motivo os coeficientes de difusão são da ordem de 100 vezes maior para estruturas cúbica de corpo centrada (CCC) que para estruturas cúbicas de face centrada (CFC), isto porque o fator de empacotamento é menor na estrutura CCC e assim

as distorções para a movimentação de átomos na sua rede cristalina são menores (GLICKSMAN, 2000).

Como a difusão de átomos depende da facilidade com que os átomos podem se deslocar, devemos lembrar que átomos da superfície têm menores forças de ligação apresentando maior facilidade de movimentação, quando comparados com os átomos do volume. Por isso a difusão superficial é facilitada e os coeficiente de difusão superficial são muito superiores aos da difusão volumétrica. Outro fato importante é a existência dos contornos de grão na maioria dos sólidos, que são regiões ricas em vazios (contornos de grão são defeitos cristalinos), e assim sendo apresenta coeficientes de difusão maiores que os volumétricos. Uma vez que, em sua maioria, sólidos apresentam estrutura policristalina e que a difusão superficial praticamente não apresentam influência no volume, a difusão volumétrica e via contorno de grão passam a ter maior importância prática, salvo algumas exceções.

Quando estudamos a difusão em sólidos policristalinos a difusão ocorre tanto de forma volumétrica como via contorno de grão. Sabe-se que a dependência destas duas formas de difusão com a temperatura se dá de forma diferente, a difusão volumétrica apresenta um crescimento maior com o aumento da temperatura que a difusão via contorno de grão, podendo em alguns casos desconsiderar-se a difusão via contorno de grão. A Fig. 2.12 mostra um exemplo deste fato para o caso da prata, mostrando que a aproximadamente 700 °C (0,73 do ponto de fusão) a difusividade volumétrica é preponderante. Podemos observar que após uma dada temperatura a difusividade aparente se confunde com a volumétrica, mostrando a predominância desta.

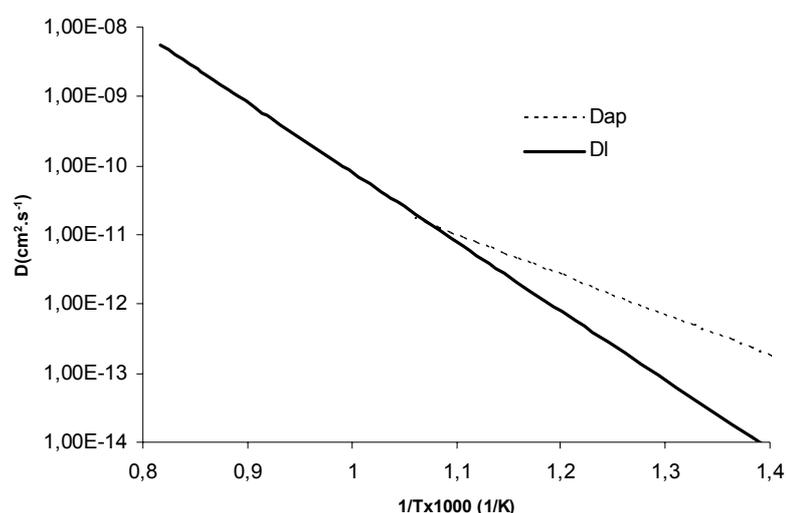


Fig. 2.12 – Comparação entre a difusividade aparente (linha tracejada) (considerando a difusividade volumétrica e via contorno de grão) e a difusividade volumétrica (linha cheia) para o caso da prata, dados extraídos de SHEWMON (1963).

Outro efeito comumente observado no estudo da difusão em pares metálicos é existência de coeficientes de difusão assimétricos, ou seja $D_{12} \neq D_{21}$, conhecido como efeito

Kirkendall. Experimentos têm mostrado que o coeficiente de difusão do átomo do metal com menor ponto de fusão no metal de maior ponto de fusão é maior que o coeficiente de difusão do metal de maior ponto de fusão no de menor ponto de fusão (REED-HILL, 1970) (GLICKSMAN, 2000).

2.3.4 Coeficientes de difusão

Existem diferentes tipos de coeficientes de difusão de massa, e eles são determinados por definições que geralmente estão ligados aos métodos de medida utilizados. O coeficiente de difusão químico (D) descreve o fenômeno da difusão em um gradiente de concentração de uma maneira “global”, e assim sendo para uma mistura binária o coeficiente de difusão químico tem o mesmo valor para os dois elementos, $D_{12} = D_{21}$. O coeficiente de difusão intrínseca (D_A) leva em conta a difusão de cada elemento separadamente e com estes coeficientes pode-se prever o efeito Kirkendall. O coeficiente de auto-difusão (D^*_A) é o menos dependente da concentração e pode ser relacionado com o coeficiente de difusão intrínseco através de relações termodinâmicas, na forma,

$$D_A = D^*_A \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right) \quad (2.10)$$

onde γ_A é o coeficiente de atividade do elemento A e N_A é a concentração molar do elemento A (SMITELLS, 1992) (BIRD, 1960).

A diferença entre os coeficientes está basicamente na formulação empregada e na maneira de descrever o processo difusivo. Neste trabalho optou-se pela utilização do coeficiente de difusão de Fick (coeficiente de difusão químico) considerando sua variação com a concentração.

O coeficiente de Fick é um coeficiente que leva em conta todos os fatores relacionados com o processo difusivo em um gradiente de concentração, uma vez que este é medido aproximadamente nas condições onde a difusão ocorre. O coeficiente de difusão químico é calculado em relação a um sistema de coordenada fixo (superfície de Matano) e por isso considera de maneira indireta o efeito Kirkendall. Este coeficiente descreve bem o processo difusivo desde que não ocorra porosidade pelo efeito Kirkendall.

Para gases ideais ou misturas ideais todos os coeficientes de difusão acabam se tornando o mesmo, uma vez que estas variações devem-se às não idealidades presentes nas misturas.

A variação do coeficiente de difusão para sólidos com a temperatura em uma determinada fase obedece aproximadamente a equação de Arrhenius, sendo este um processo físico termicamente ativado. Entretanto esta aproximação só pode ser realizada se restringirmos a validade dos resultados para uma faixa de temperatura, pois fora desta faixa outros fatores não ligados unicamente à temperatura influenciariam nos valores de difusividade, por isso os valores de difusividade encontrados na literatura sempre são

apresentados acompanhados de sua faixa de validade. A Eq. (2.11) é a equação de Arrhenius usualmente utilizada para descrever a variação do coeficiente de difusão com a temperatura.

$$D = Ae^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.11)$$

Na Eq. (2.11), D é o coeficiente de difusão, A é a constante de proporcionalidade (independente da temperatura), Q é a energia de ativação para o processo difusivo, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura absoluta (K).

Diversos valores para o coeficiente de difusão podem ser encontrados na literatura, como por exemplo em SMITELLS (1992), que apresenta uma grande quantidade de dados referentes a coeficientes de difusão para diversas ligas metálicas, estes dados são uma coletânea de valores encontrados em livros e artigos científicos publicados considerados confiáveis pelo autor. Na internet também são encontrados dados a sobre os coeficientes de difusão, como por exemplo em <http://dfw.nims.go.jp/diffus2>, uma página do instituto japonês NATIONAL RESEARCH FOR MATERIALS SCIENCE onde são encontrados diversos coeficientes de difusão para ligas de ferro.

Dentre os valores de coeficiente de difusão encontrados na literatura observou-se uma variação não significativa, salvo alguns casos, e optou-se por utilizar um dos conjunto de valores apresentados por SMITELLS (1992), mostrados graficamente na Fig. 2.13.

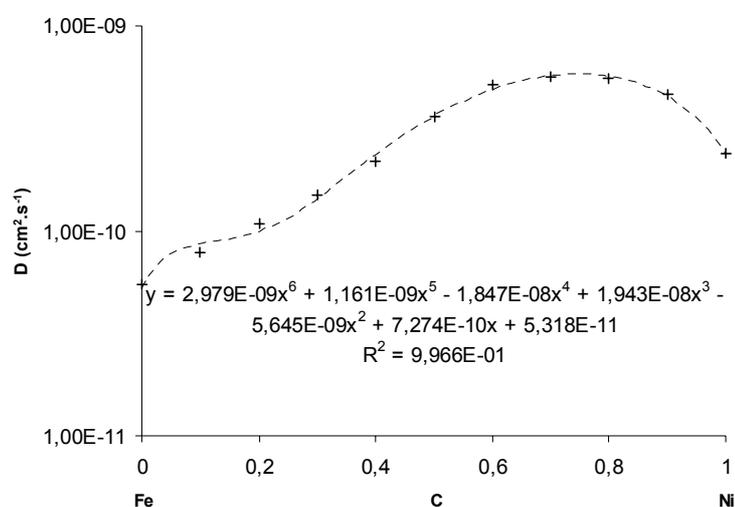


Fig. 2.13 – Coeficiente de difusão do níquel no ferro a 1150°C para toda faixa de concentração, valores extraídos de SMITELLS (1992).

Para entrar com os dados apresentados na Fig. 2.13 no programa de solução numérica, foi ajustada a curva apresentada na figura. Apesar do ajuste por um polinômio não ter sentido físico, ele representa bem a variação dos valores de difusividade com a fração mássica de níquel.

2.4 O sistema binário Fe-Ni

Níquel pode ser considerado um metal “nobre” que apresenta elevada importância econômica. Este metal é normalmente adicionado a ligas de ferro, com intuito de melhorar as propriedades de resistência à corrosão ou até mesmo mecânicas. Este elemento é também utilizado para fabricação de superligas, projetadas para trabalhar sob esforço mecânico a elevadas temperaturas.

O diagrama binário Fe-Ni é apresentado na Fig. 2.14 (KUBASCHEWSK, 1992). O diagrama da Fig. 2.14 apresenta pequenas diferenças quando comparado a HANSEN (1958), as maiores diferenças encontradas entre estes dois autores esta nas regiões de baixas temperaturas onde KUBASCHEWSK (1992) apresenta maiores detalhes, isto provavelmente deve-se ao fato deste conter dados mais recentes. O diagrama mostra que a 1150 °C, na qual se realizaram os tratamentos, para quaisquer concentrações de Fe e Ni teremos a presença de uma única fase com estrutura cristalina FCC.

Com o diagrama de fases apresentado é interessante comentarmos um dado empírico apresentado por SHEWMON (1963) e GLICKSMAN (2000) que diz que o coeficiente de difusão tende a ser maior quando menor o ponto de fusão da liga. A validade desta regra para este caso torna-se clara quando comparamos os valores do coeficiente de difusão, apresentados na Fig. 2.13, com o ponto de fusão da liga Fe-Ni para as diversas concentrações apresentados no diagrama Fe-Ni (Fig. 2.14).

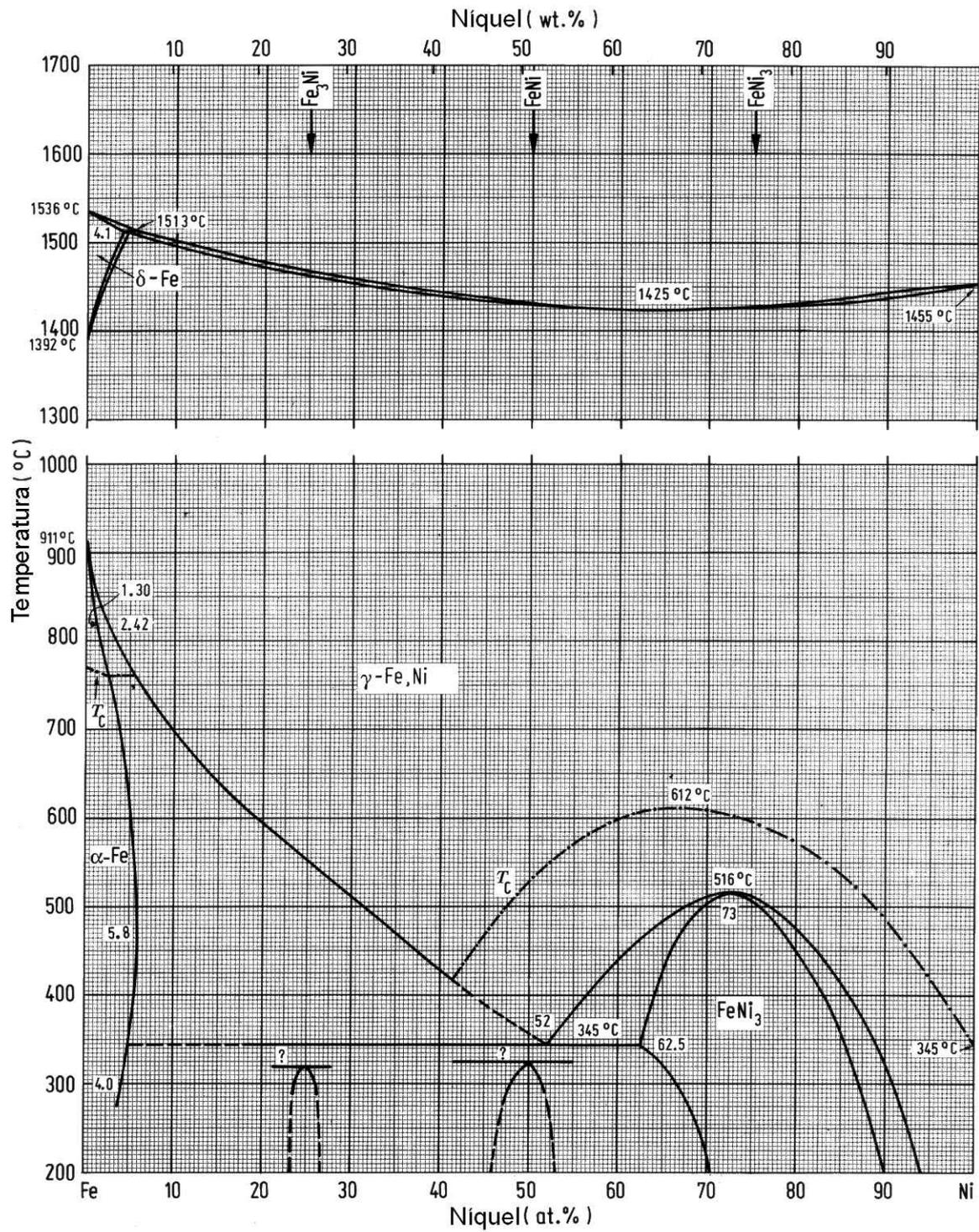


Fig. 2.14 – Diagrama binário Fe-Ni (modificado de KUBASCHEWSK (1992)).

CAPÍTULO 3

MODELOS MATEMÁTICOS

Neste capítulo serão discutidos os modelos matemáticos aplicados para cada caso estudado, bem como as hipóteses simplificativas adotadas. As hipóteses simplificativas adotadas podem apresentar grande importância na interpretação dos resultados fornecidos pelos modelos e por isso serão tratadas detalhadamente neste capítulo.

3.1 Justificativas para a simplificação 1D

Como se pôde perceber na secção 2.1, o problema em questão é um problema tridimensional, contudo será tratado neste trabalho como sendo unidimensional.

A opção pela modelagem unidimensional, está fundamentada no fato de que na região onde se encontra a peça a modelagem 1D é válida para a fase gasosa, como será discutido neste Capítulo e sendo válida para a fase gasosa é também válida para a amostra.

Anteriormente à adoção dos modelos unidimensionais de transporte do material pulverizado do cátodo até a superfície da amostra e da superfície desta até seu interior foram realizados alguns testes para verificar sua validade. Os testes foram realizados para definição das dimensões dos cátodos, visando garantir ao máximo a unidimensionalidade do problema. Estes testes foram realizados utilizando o programa educacional CFD Studio (MALISKA, 2003). Para a utilização deste programa, que não resolve a equação de transporte de massa, utilizou-se a analogia entre as equações de difusão de calor e a de difusão de massa. Para a validade desta analogia, aplicada à fase gasosa, algumas considerações são necessárias:

- O efeito de Soret pode ser desprezado
- A convecção natural pode ser desprezada (Ra baixo), ou seja, transporte de massa se dá puramente por difusão
- Durante o processamento, o transporte de massa na fase gasosa encontra-se em regime permanente.
- O coeficiente de difusão é constante para todo o domínio.
- Mistura gasosa diluída.

Os testes, realizados no CFD Studio, consideram simetria na região central da amostra de maneira a simular-se somente a metade da região entre o cátodo e a amostra, para reduzir o esforço computacional envolvido.

A condição de contorno utilizada na abertura lateral foi a de concentração nula. Esta condição é conservadora uma vez que impõe uma condição de perda de massa mais severa que as reais, tendendo a aumentar as variações de concentração na região onde se encontra posicionada a amostra. Os átomos foram considerados sendo “gerados” em uma linha próxima ao cátodo (na analogia isto é equivalente a uma geração de calor), como se

fossem imediatamente termalizados nesta linha. Como a solução normalizada para regime permanente é independente do coeficiente de difusão, dependendo somente da geometria, condutividade térmica e das condições de contorno do problema, o valor do coeficiente de difusão (análogo à difusividade térmica) foi arbitrado 1.

Para definir as dimensões para fabricação dos cátodos foram realizados testes com comprimento do cátodo de 30, 40, 50 e 60 mm. Após a realização dos testes optou-se por utilizar a medida de 50 mm. Esta opção foi feita priorizando-se a garantia da unidimensionalidade do problema na região da amostra, já que para um cátodo de 40 mm de comprimento as variações de concentração na região da amostra eram irrisórias. A Fig. 3.2 (a) mostra o campo de concentração (análogo à temperatura) e a Fig. 3.2 (b) mostra as linhas de isoconcentração, obtidos em uma simulação utilizando o CFD Studio para um cátodo de 22 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento, medidas estas adotadas na construção dos cátodos.

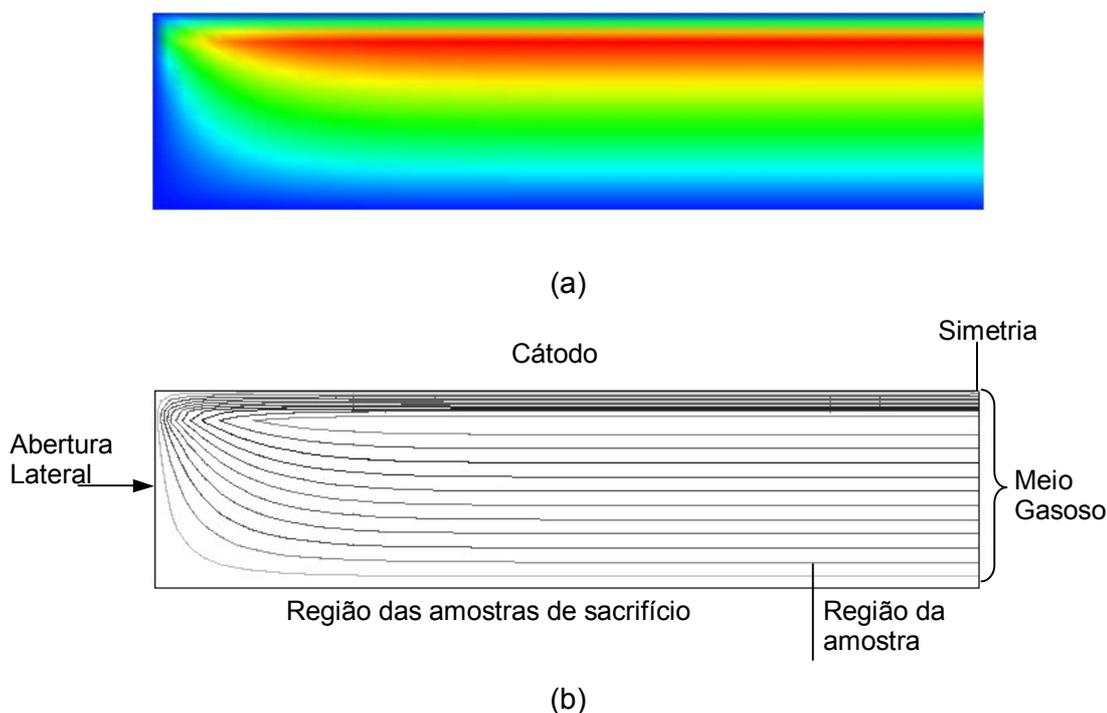


Fig. 3.1 – Solução do problema análogo de difusão de calor e massa. (a) campo de concentrações e (b) linhas de isoconcentração

Como podemos observar nas Fig.s 3.2 (a) e (b), próximo à região de simetria (lado direito das figuras – centro da amostra), o campo de concentração apresenta-se constante até aproximadamente o centro da figura. A região onde se encontra a amostra estende-se desde a região de simetria até 1/5 do comprimento da figura, assim sendo a aproximação unidimensional parece ser uma boa aproximação para este caso.

A consideração de regime permanente na fase gasosa parece ser coerente com a física do problema, uma vez que o fenômeno de transporte de massa, nesta fase, se da

rapidamente (elevado coeficiente de difusão e baixa densidade) se comparado aos demais estados da matéria, espera-se assim que o regime permanente seja atingido rapidamente. Esta condição foi também verificada experimentalmente. Estimativas do coeficiente de difusão no meio gasoso, contendo uma mistura de gases perfeitos, realizada com base em modelos apresentados por BIRD (1960) foram aplicadas para estimar o coeficiente de difusão do níquel na fase gasosa e são apresentadas no Apêndice A. Os valores estimados ficaram da ordem de 10^2 a 10^3 cm^2/s dependendo das condições de pressão e temperatura, mostrando que estes são realmente elevados.

A aproximação de número de Rayleigh baixo também parece adequada. Estimativas realizadas utilizando modelos de gás perfeito apresentados por BIRD (1960) resultaram em valores de Ra que ficam seguramente abaixo da ordem de 10^2 , já que os valores estimados foram da ordem de 10^1 ou 10^0 , dependendo das condições e de algumas considerações necessárias. Trata-se portanto de um problema basicamente difusivo. As estimativas do número de Rayleigh realizadas são apresentadas no Apêndice B.

Com os argumentos apresentados acima é considerada válida a condição de unidimensionalidade para fase gasosa. Esta condição pode ser diretamente estendida para a amostra, já que se esta condição é válida para a fase gasosa a deposição ocorre de forma homogeneia sobre a superfície da amostra.

Em seguida são apresentados os modelos utilizados para descrever o transporte de massa na fase gasosa e na amostra, e um modelo aproximado para avaliação da energia relativa dos íons.

3.2 O modelo para a fase gasosa

Para a fase gasosa aplicou-se o mesmo modelo proposto por MASON e PICHILINGI (1994) adicionado da consideração de coordenadas cilíndricas, desprezada por este autor. Neste modelo a convecção natural pode ser desconsiderada devido ao baixo número de Rayleigh, e mesmo sabendo-se que não é verdade desconsidera-se também a variação de temperatura na fase gasosa.

Para podermos levar em conta a variação de temperatura na fase gasosa, necessitaríamos de um modelo muito mais elaborado que um simples modelo de condução de calor, uma vez que em uma descarga tem-se a presença de íons de energia cinética muito superior ao valor de energia cinética correspondente à temperatura das espécies neutras do gás. Através de colisões as espécies rápidas transferem energia para as demais espécies do gás, alterando o perfil de temperatura deste. Um modelo numérico para avaliar a temperatura do gás em uma descarga luminescente é apresentado por REVEL, PITCHFORD e BOEUF (2000). Neste trabalho é citado um trabalho de SERIKOV e NANBU (1997) que leva em conta também a contribuição dos átomos pulverizados no campo de temperatura do gás. Estes autores calculam temperaturas na fase gasosa até 30 K superior

à temperatura do cátodo (a 300 K), para uma descarga com densidade de corrente de $1\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, e assinalam para uma maior diferença de temperatura quanto maior a densidade de corrente da descarga. A densidade de corrente em que estas estimativas foram feitas é muito menor que as medidas durante os experimentos neste presente trabalho, assim espera-se que a diferença de temperatura entre o cátodo e a amostra seja maior que 30 K.

Como para gases ideais a densidade atômica varia com o inverso da temperatura e o gradiente térmico foi desconsiderado, esta variação será também desconsiderada. Entretanto é importante ter em mente que na região próxima ao cátodo tem-se maior temperatura e conseqüentemente menor densidade.

Com estas considerações, e lembrando que a mistura gasosa é diluída, a equação que descreve o transporte de átomos de níquel termalizados provenientes da pulverização do cátodo até a amostra é dada pela Eq. (3.1). As equações para a fase gasosa são escritas em termos molares, como é conveniente para gases ideais.

$$c \frac{\partial}{\partial t}(X) = \frac{Dc}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial(X)}{\partial r} \right) + S \quad (3.1)$$

Na Eq. (3.1), c é a densidade atômica do gás, X é a fração molar do componente de interesse (neste caso o níquel), D é o coeficiente de difusão deste componente, r é o raio e S é o termo fonte.

O termo que representa o fenômeno da termalização dos átomos é o termo fonte. O valor de S apresenta um decaimento exponencial do cátodo em direção à amostra, na realidade S representa a variação do fluxo de átomos de níquel movendo-se devido à energia cinética adquirida no processo de pulverização (movimento dos átomos não termalizados).

MASON e PICHILINGI (1994) apresentam o fluxo de átomos sendo termalizados para coordenadas cartesianas, como,

$$J_x = FSp \exp(-x / \lambda^{\text{stop}}) \quad (3.2)$$

Onde, J_x é o fluxo atômico de átomos pulverizados sendo termalizados, F é o fluxo de espécies rápidas colidindo contra a superfície do cátodo, Sp é o coeficiente de “sputtering”, x é a distância percorrida desde o cátodo e λ^{stop} é o livre caminho médio para termalização. $\lambda^{\text{stop}} = 1/cq^{\text{stop}}$ onde q^{stop} é a secção de choque para a termalização de átomos pulverizados. O termo exponencial representa a função de probabilidade de termalização.

Considerando que a termalização se dará em uma região muito próxima do cátodo, podemos considerar válida a mesma função de probabilidade de termalização para coordenadas cilíndricas, e a Eq. (3.2), reescrita para coordenadas cilíndricas resulta na Eq. (3.3), onde r_0 é o raio onde se encontra o cátodo.

$$J_r = FSp \exp(-(r - r_0) / \lambda^{\text{stop}}) \quad (3.3)$$

Realizando um balanço de massa para um volume infinitesimal obteremos o termo fonte, S , na forma da Eq. (3.4). É este termo que representa todo o fluxo de massa pulverizado do cátodo.

$$S = -\frac{1}{r} \frac{\partial(rJ_r)}{\partial r} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rFS \exp(-(r-r_0)/\lambda^{stop})) \quad (3.4)$$

S depende diretamente de F e este está diretamente relacionado com a corrente da descarga. Como neste trabalho utilizaremos uma fonte pulsada, temos a possibilidade de admitir este termo constante com o tempo, considerando um fluxo de partículas médio ou considerar que este varia com o pulso da fonte. É importante mencionar que para levarmos em conta o termo fonte variável necessitamos assumir que a descarga entra em regime permanente e extingue-se de maneira instantânea, já que não está sendo utilizado um modelo para o transiente da descarga propriamente dita, que seria referente a uma modelagem da descarga.

A avaliação de S_p (coeficiente de “sputtering”) será realizada utilizando-se a equação de SIGMUND apresentada no Capítulo 2, considerando a energia média dos íons. S_p será também avaliada utilizando-se a base de dados publicada por YAMAMURA e TAWARA (1996).

O fluxo de espécies rápidas pode ser escrito na forma,

$$F = \frac{I_d}{1,6 \times 10^{-19}} \cdot N \quad (3.5)$$

onde I_d é a densidade de corrente da descarga e N é o número que relaciona o número de íons com o número total de espécies rápidas atingindo o cátodo (N é sempre maior que 1). Esta forma de se escrever F é útil por tê-lo em função de I_d , que é um parâmetro de fácil medida na descarga. Como foi discutido no Capítulo 2, o número de espécies neutras, atingindo o cátodo, é proporcional à corrente da descarga. N pode ser estimado com base na Fig. 2.8.

3.3 O modelo para a fase sólida (amostra)

Para estudos de difusão em sólidos geralmente despreza-se o fluxo advectivo de massa, com a justificativa de que este é muito pequeno. No entanto o caso aqui estudado representa a deposição de átomos sobre a superfície de uma amostra, como os átomos depositados (níquel) têm raio muito próximo ao raio dos átomos da amostra (Fe), formando uma solução substitucional, os átomos de níquel depositados ocupam posições na rede cristalina do ferro anteriormente ocupadas por átomos de ferro, isto ocasiona o “crescimento” da amostra (deposição de “camada”), e torna-se evidente a importância do termo advectivo.

O modelo que representa o transporte de massa advectivo e difusivo está representado pela Eq. (3.6), onde ρ é a massa específica e C a fração mássica.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C) + \frac{u}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r\rho C) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\rho D \frac{\partial(C)}{\partial r} \right) \quad (3.6)$$

Para verificar o efeito da curvatura da amostra e visando outras aplicações para amostras planas este caso foi também modelado considerando a amostra como sendo uma placa plana infinita. O modelo para coordenadas cartesianas está mostrado na Eq. (3.7).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C) + u \frac{\partial}{\partial x}(\rho C) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right) \quad (3.7)$$

Neste modelo u é a velocidade com que a superfície se desloca em função da deposição. Esta foi considerada constante e seu valor é estimado experimentalmente com base nos valores de ganho de massa medidos. Numericamente u pode ser equivalente a uma velocidade de deslocamento da malha.

3.4 Condições de contorno

A Fig. 3.2 mostra de uma forma esquemática o processo de deposição, apresentando a região onde os modelos são aplicados e suas condições de contorno.

Para a amostra, nos tempos de processamento aqui utilizados, esta se comporta como sendo um corpo semi-infinito para os átomos de níquel depositados. A condição de corpo semi-infinito consiste em uma condição de concentração prescrita e igual à concentração no instante inicial ou a uma condição de derivada nula.

Na superfície da amostra foi considerada a condição de fluxo prescrito (constante com o tempo), como poderia ser pressuposto considerando o trabalho de MASON e PICHILINGI (1994) e como foi verificado experimentalmente, o que será mostrado no Capítulo 6. Na interface fase gasosa – amostra poderíamos acoplar os dois problemas adicionando uma equação de superfície, entretanto, para fins práticos, nas condições aqui estudadas os problemas se mostraram desacoplados.

Já na fase gasosa foi considerada a condição de contorno de concentração prescrita para as regiões em contato com as superfícies. A concentração foi considerada igual à concentração equivalente à pressão parcial de átomos de níquel equivalente à temperatura em que se encontra a superfície. A Fig. 3.3 mostra os valores de pressão de vapor para o níquel e para o ferro, de onde foram extraídos os valores de concentração nas superfícies.

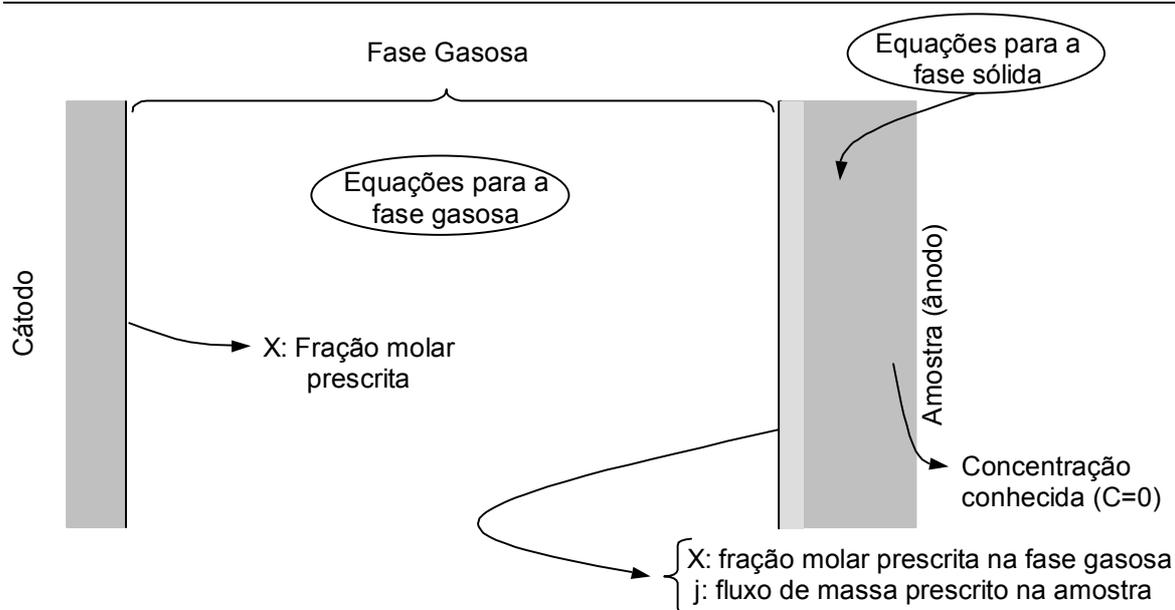


Fig. 3.2 – Esquema apresentando a região onde cada modelo é válido e suas condições de contorno no caso aqui estudado.

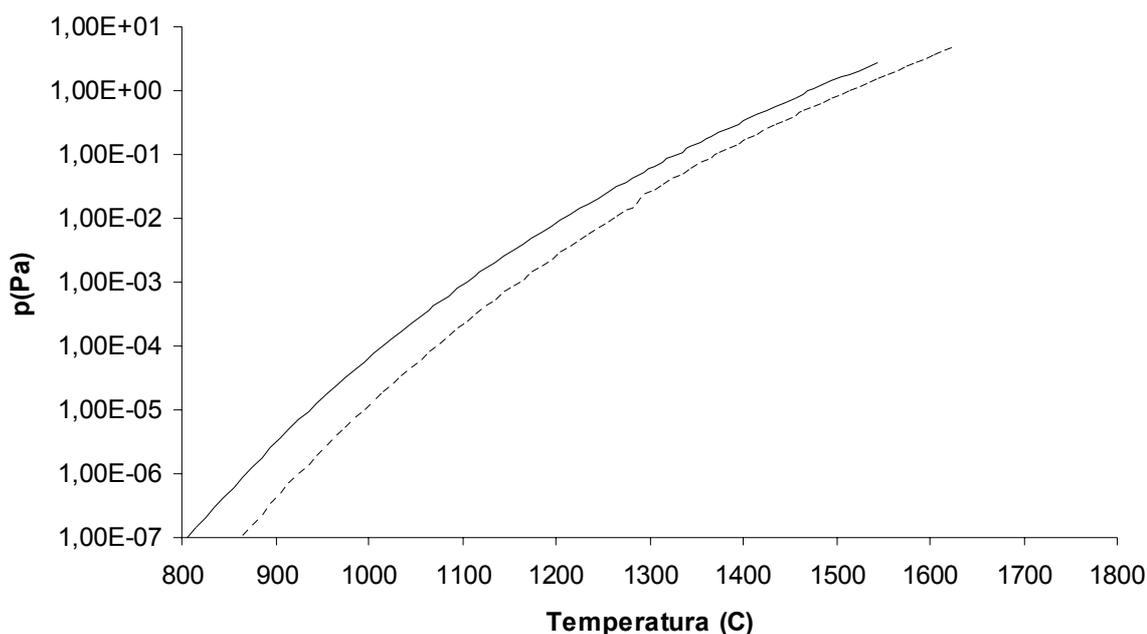


Fig. 3.3 – Valores da pressão de vapor para o ferro (linha contínua) e para o níquel (linha tracejada) com a temperatura.

3.5 Avaliação da energia relativa entre os íons para diferentes voltagens de pico (modelo aproximado)

MALISKA et al. (2003) apresentam uma aproximação para estimar-se a energia relativa dos íons entre condições distintas de descarga, com diferentes valores de voltagem aplicada. Este modelo é baseado em dados de GUNTERSCHULZE (1930) citado por von ENGEL (1993). Nesta avaliação considera-se válida a regra empírica que diz que o produto

pd (pressão x espessura da bainha catódica) é aproximadamente constante com a pressão. Esta avaliação parte do princípio que a energia de um íon, ao colidir com o cátodo, é diretamente proporcional à ddp (diferença de potencial) aplicada ao cátodo (ligada ao ganho de energia) e inversamente proporcional ao número de colisões que este sofre na bainha catódica até atingir o cátodo (relacionada à perda de energia), ou seja,

$$E_{ions} \propto \frac{V}{n^{\circ} \text{decolisões}},$$

O número de colisões por sua vez é diretamente proporcional à espessura da bainha catódica e inversamente proporcional ao livre caminho médio para colisões. Como o livre percurso médio é inversamente proporcional à pressão (na realidade densidade atômica) temos:

$$E_{ions} \propto \frac{V}{pd}$$

Em dados da literatura comumente cita-se a pressão ao invés da densidade atômica neste tipo de avaliação, isso ocorre porque na maioria dos casos estudados a temperatura da descarga é a temperatura ambiente.

Para estimar a energia relativa, faz-se uma adaptação dos valores de pd encontrados na Fig. 2.9 para a mistura gasosa utilizada. A adaptação é realizada utilizando simplesmente uma média ponderada das curvas de pd para os gases da mistura gasosa. Com a curva adaptada ajustam-se os pontos experimentais sobre esta curva, e assim, obtêm-se os valores de pd para a descarga estudada. Com os valores de pd estima-se a energia relativa entre as situações estudadas, baseadas na relação apresentada anteriormente.

Para aplicar-se este modelo para as descargas aqui utilizadas tem-se que fazer algumas considerações importantes, já que este pressupõe certas hipóteses que não ocorrem na prática. São simplificações importantes no modelo apresentado:

- Considerar o produto pd para uma mistura gasosa como sendo simplesmente uma composição proporcional do produto pd para os gases separadamente.
- Considerar o produto pd constante com a pressão.

Para aplicarmos este modelo para a descarga real temos ainda que fazer as seguintes considerações:

- A relação entre as espécies do plasma e sua quantidade relativa não varia com a pressão e com a ddp aplicada.
- Toda e qualquer alteração na energia dos íons estará relacionada única e exclusivamente com a as variações de V e do produto pd.

Este modelo para estimativa do produto pd contém simplificações bastante fortes e por isso só pode ser utilizado como uma relação aproximada, entretanto, relativamente ao que se tem disponível nesta área, pode ser utilizado, apesar de bastante limitado.

CAPÍTULO 4

MODELO NUMÉRICO

Neste capítulo será apresentado o modelo numérico utilizado, iniciando pela discretização das equações em coordenadas cartesianas e cilíndricas, seguida de uma apresentação do método utilizado para a solução do sistema de equações, do tratamento das não linearidades e avaliação de propriedades nas interfases dos volumes, e por fim uma apresentação a respeito da implementação computacional dos problemas. Serão também explicados os aspectos mais relevantes do método dos volumes finitos no decorrer deste capítulo. A apresentação tanto do caso em coordenadas cartesianas quanto cilíndricas ocorre porque ambos os casos foram implementados. A implementação dos dois casos visa a comparação entre os valores obtidos em coordenadas cartesianas e cilíndricas e a aplicação futura do programa para a solução de outros casos.

4.1 Discretização da equação de transporte 1D em coordenadas cartesianas

A equação de transporte generalizada para um elemento i em um sistema binário na forma unidimensional conservativa e em coordenadas cartesianas é representada pela Eq. (4.1), onde C é a fração mássica do componente i e ρ é a massa específica. Esta é a equação molar se C for considerado a fração molar e ρ a densidade atômica.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u C) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right) + S^{\varphi} \quad (4.1)$$

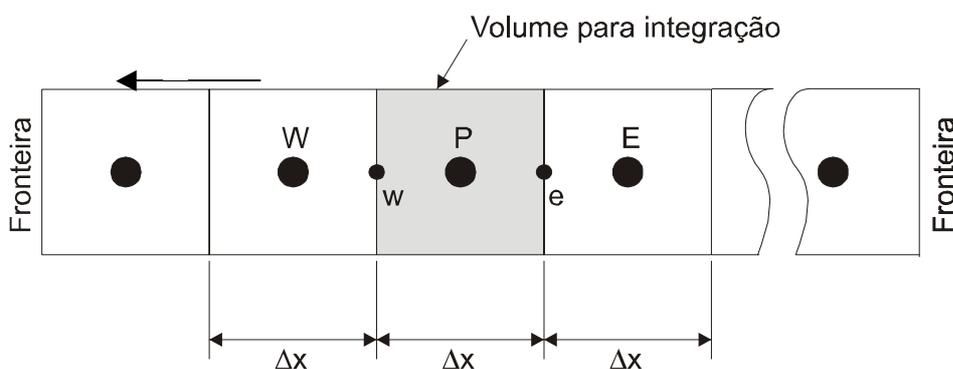


Fig. 4.1 – Malha utilizada para integração, destacando o volume P

Para discretizarmos a Eq. (4.1), integra-se a equação em um volume finito, no caso o volume P (Fig. 4.1), e no tempo, ou seja, de “w” a “e” e de t a $t+\Delta t$, como mostra a Eq. (4.2). Para a realização desta integral considera-se que as propriedades são constantes dentro do volume, considera-se também que a função e sua derivada são constantes ou lineares na direção normal às fases do volume. O vetor velocidade apresentado na figura representa o

movimento da malha, equivalente a uma advecção de massa no sentido inverso. Na integração S^φ será considerado constante.

$$\int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial t} (\rho C) dt dx + \int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial x} (\rho u C) dt dx = \int_w^e \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right) dt dx + \int_w^e \int_t^{t+\Delta t} S^\varphi dt dx \quad (4.2)$$

Realizando a integração da Eq. (4.2) no tempo tem-se ,

$$\int_w^e \left((\rho C) - (\rho C)^0 \right) dx + \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} (\rho u C) dx \Delta t = \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right) dx \Delta t + \int_w^e S^\varphi dx \Delta t \quad (4.3)$$

O sobrescrito ⁰ significa o valor no tempo anterior (ou iteração anterior) e os valores no tempo atual serão representados sem sobrescrito por simplicidade, como proposto por MALISKA (2003). Para integração foi escolhido o método totalmente implícito por apresentar melhor estabilidade. Por este método as propriedades têm seus valores avaliados no tempo em que a integração esta sendo realizada. Contudo, devido à boa convergência deste mesmo com elevados passos de tempo, a escolha de um passo de tempo excessivamente elevado pode levar ao calculo de um transiente que não é real (MALISKA, 2003).

Dividindo todos os termos por Δt e realizando a integração no volume tem-se,

$$\left((\rho C_P) - (\rho C_P)^0 \right) \frac{\Delta x}{\Delta t} + (\rho u C)|_e - (\rho u C)|_w = \left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right)|_e - \left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right)|_w + S^\varphi \Delta x \quad (4.4)$$

Aplicando o esquema de interpolação UDS (esquema de primeira ordem) para os termos advectivos e diferenças centrais (CDS, esquema de segunda ordem) para os termos difusivos, considerando u no sentido positivo do eixo x (advecção de massa), teremos as seguintes aproximações:

$$(\rho u C)|_e = (\rho u)_e C_P \quad (4.5-a)$$

$$(\rho u C)|_w = (\rho u)_w C_W \quad (4.5-b)$$

$$\left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right)|_e = (\rho D)_e \left(\frac{C_E - C_P}{\Delta x} \right) \quad (4.5-c)$$

$$\left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right)|_w = (\rho D)_w \left(\frac{C_P - C_W}{\Delta x} \right) \quad (4.5-d)$$

Substituindo as Eqs. (4.5-a), (4.5-b), (4.5-c) e (4.5-d) na Eq. (4.4) tem-se a Eq. (4.6), que já é a equação discretizada pelo método dos volumes finitos. É importante resaltar aqui que os valores de Δx são escrito sem índice por terem valores iguais (malha igualmente espaçada).

$$\left((\rho C_P) - (\rho C_P)^0 \right) \frac{\Delta x}{\Delta t} + (\rho u)_e C_P - (\rho u)_w C_W = (\rho D)_e \left(\frac{C_E - C_P}{\Delta x} \right) - (\rho D)_w \left(\frac{C_P - C_W}{\Delta x} \right) + S^\varphi \Delta x \quad (4.6)$$

É conveniente para a implementação computacional e estruturação do sistema de equações resultante que a Eq. (4.6) seja reescrita na forma,

$$A_p C_p = A_e C_e + A_w C_w + B \quad (4.7)$$

Reescrevendo a Eq. (4.6) na forma da Eq. (4.7) teremos os seguintes coeficientes:

$$A_p = \rho \frac{\Delta x}{\Delta t} + (\rho u)_e + \frac{(\rho D)_e}{\Delta x} + \frac{(\rho D)_w}{\Delta x} \quad (4.8-a)$$

$$A_e = \frac{(\rho D)_e}{\Delta x} \quad (4.8-b)$$

$$A_w = \frac{(\rho D)_w}{\Delta x} + (\rho u)_w \quad (4.8-c)$$

$$B = S^\phi \Delta x + (\rho C_p)^0 \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (4.8-d)$$

Estes coeficientes são válidos para todos os volumes internos, resta agora aplicar as condições de contorno para obtermos as equações para os volumes de fronteira.

Para o volume da fronteira leste (que representa o interior da amostra no modelo para a fase sólida e a superfície da amostra para o modelo da fase gasosa) será aplicada uma condição de contorno de corpo semi-infinito, optou-se por utilizar a condição de contorno de concentração constante (C_0) por apresentar aplicação tanto para a fase gasosa como para a amostra. Assim sendo, na fronteira leste do domínio computacional a Eq. 4.5-c deve ser substituída pela Eq. 4.9.

$$\left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right) \Big|_e = (\rho D)_e \left(\frac{C_0 - C_p}{\frac{\Delta x}{2}} \right) \quad (4.9)$$

Substituindo as Eqs. (4.9), (4.5-a), (4.5-b) e (4.5-d) na Eq. (4.4) teremos os coeficientes para a fronteira leste, apresentados nas Eqs. (4.10-a), (4.10-b), (4.10-c) e (4.10-d).

$$A_p = \rho \frac{\Delta x}{\Delta t} + (\rho u)_e + \frac{2(\rho D)_e}{\Delta x} + \frac{(\rho D)_w}{\Delta x} \quad (4.10-a)$$

$$A_e = 0 \quad (4.10-b)$$

$$A_w = \frac{(\rho D)_w}{\Delta x} + (\rho u)_w \quad (4.10-c)$$

$$B = S^\phi \Delta x + (\rho C_p)^0 \frac{\Delta x}{\Delta t} + \frac{2(\rho D)_e}{\Delta x} C_0 \quad (4.10-d)$$

Resta ainda aplicar a condição de contorno na fronteira oeste do domínio, para o modelo da fase gasosa esta fronteira é a superfície do cátodo e para o modelo da fase sólida esta fronteira é a superfície da amostra. Nesta fronteira foi aplicada a condição de fluxo prescrito e de concentração prescrita, permitindo o uso do programa tanto para a simular a fase gasosa quanto para a amostra.

Aplicando a condição de concentração prescrita (C_s) à fronteira oeste teremos as seguintes aproximações:

$$\left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right) \Big|_w = (\rho D)_w \left(\frac{C_p - C_s}{\frac{\Delta x}{2}} \right) \quad (4.11-a)$$

$$(\rho u C) \Big|_w = (\rho u)_w C_s \quad (4.11-b)$$

Substituindo as Eqs. (4.11-a), (4.11-b), (4.5-a) e (4.5-c) na Eq. (4.4) teremos os coeficientes para o volume da fronteira oeste com concentração prescrita, estes estão apresentados nas Eqs. (4.12-a), (4.12-b), (4.12-c) e (4.12-d).

$$A_p = \rho \frac{\Delta x}{\Delta t} + (\rho u)_e + \frac{(\rho D)_e}{\Delta x} + \frac{2(\rho D)_w}{\Delta x} \quad (4.12-a)$$

$$A_e = \frac{(\rho D)_e}{\Delta x} \quad (4.12-b)$$

$$A_w = 0 \quad (4.12-c)$$

$$B = S^\phi \Delta x + (\rho C_p)^0 \frac{\Delta x}{\Delta t} + \frac{2(\rho D)_w}{\Delta x} C_s + (\rho u)_w C_s \quad (4.12-d)$$

Aplicando a condição de contorno de fluxo prescrito temos:

$$j_s = (\rho u C) \Big|_w - \left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right) \Big|_w \quad (4.13)$$

Substituindo as Eqs. (4.13), (4.5-a) e (4.5-c) na Eq. (4.4) teremos os coeficientes para o volume da fronteira oeste com fluxo prescrito, estes estão apresentados nas Eqs. (4.14-a), (4.14-b), (4.14-c) e (4.14-d).

$$A_p = \rho \frac{\Delta x}{\Delta t} + (\rho u)_e + \frac{(\rho D)_e}{\Delta x} \quad (4.14-a)$$

$$A_e = \frac{(\rho D)_e}{\Delta x} \quad (4.14-b)$$

$$A_w = 0 \quad (4.14-c)$$

$$B = S^\phi \Delta x + (\rho C_p)^0 \frac{\Delta x}{\Delta t} + j_s \quad (4.14-d)$$

Assim temos os coeficientes para todos os volumes. As equações de todos os volumes formam um sistema de equações, que pode ser linear ou não, e a solução deste sistema de equações são as concentrações nos centros dos volumes.

4.2 Discretização da equação de transporte 1D na direção do raio em coordenadas cilíndricas

A equação de transporte de um elemento em um sistema binário na forma mássica unidimensional conservativa e em coordenadas cilíndricas é representada pela Eq. (4.15). Esta equação é exatamente a equação em sua forma molar se considerarmos ρ a densidade atômica e C a fração molar.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho u C) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D \frac{\partial(C)}{\partial r} \right) + S^{\varphi} \quad (4.15)$$

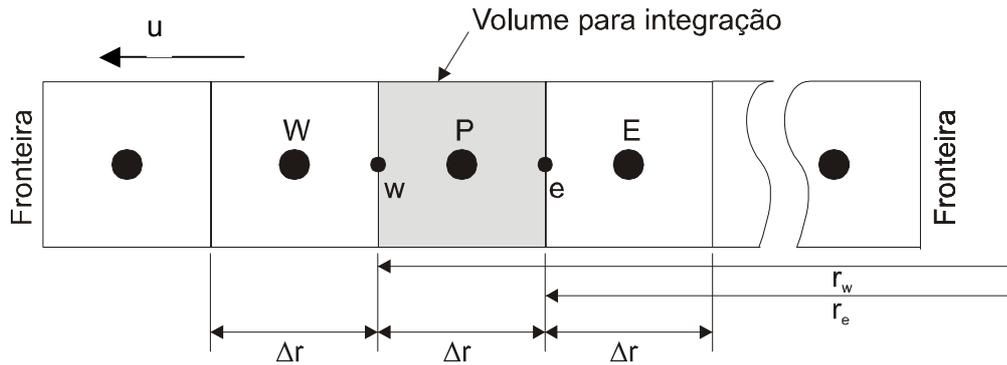


Fig. 4.2 – Malha utilizada para integração, destacando o volume P, em coordenadas cilíndricas.

Para discretizarmos a Eq. (4.15) integra-se a equação no volume, no caso o volume P (Fig. 4.2) e no tempo, ou seja, de r_w a r_e e de t a $t+\Delta t$, como mostra a Eq. (4.16). É importante ressaltar que como aqui as integrais estão sendo realizadas no sentido inverso do eixo r , assim seus valores são negativos. A velocidade u mostrada na Fig. 4.2 é a velocidade de deslocamento da malha, equivalente a uma velocidade causada pela advecção de massa no sentido inverso. Na Eq. 4.15, u representa a advecção, esta é considerada negativa por estar no sentido inverso do raio, assim sendo quando tratarmos de u seu sentido já estará sendo levado em conta. Na integração S^{φ} será considerado constante.

$$\begin{aligned} & - \int_{r_w}^{r_e} \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial t}(\rho C) dt 2\pi r dr - \int_{r_w}^{r_e} \int_t^{t+\Delta t} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho u C) dt 2\pi r dr = \\ & - \int_{r_w}^{r_e} \int_t^{t+\Delta t} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D \frac{\partial(C)}{\partial r} \right) dt 2\pi r dr - \int_{r_w}^{r_e} \int_t^{t+\Delta t} S^{\varphi} dt 2\pi r dr \end{aligned} \quad (4.16)$$

Realizando a integração da Eq. (4.16) no tempo tem-se a Eq. (4.17). As notações são as mesmas adotadas na secção 4.1. Optou-se também por utilizar o método completamente implícito para coordenadas cilíndricas.

$$-\int_{r_w}^{r_e} ((\rho C) - (\rho C)^0) dr - \int_{r_w}^{r_e} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho u C) dr \Delta t = - \int_{r_w}^{r_e} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \rho D \frac{\partial(C)}{\partial r} \right) dr \Delta t - \int_{r_w}^{r_e} S^\varphi r dr \Delta t \quad (4.17)$$

Dividindo todos os termos por Δt e realizando a integração no volume tem-se a Eq. (4.18), aqui já consideramos u negativo e u_e e u_w são os módulos da velocidade.

$$\begin{aligned} & - \left((\rho C_P) - (\rho C_P)^0 \right) \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2\Delta t} \right) + (r_e (\rho u)_e - r_w (\rho u)_w) = \\ & - \left(r_e \left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial r} \right)_e - r_w \left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial r} \right)_w \right) - S^\varphi \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (4.18)$$

Aplicando o esquema de interpolação UDS para os termos advectivos e diferenças centrais (CDS) para os termos difusivos, teremos a seguintes aproximações:

$$(\rho u C)|_e = (\rho u)_e C_P \quad (4.19-a)$$

$$(\rho u C)|_w = (\rho u)_w C_W \quad (4.19-b)$$

$$\left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial r} \right)|_e = -(\rho D)_e \left(\frac{C_E - C_P}{\Delta r} \right) \quad (4.19-c)$$

$$\left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial r} \right)|_w = -(\rho D)_w \left(\frac{C_P - C_W}{\Delta r} \right) \quad (4.19-d)$$

Substituindo as Eqs. (4.19-a), (4.19-b), (4.19-c) e (4.19-d) na Eq. (4.18), tem-se a Eq. (4.20), que é a equação discretizada. É importante resaltar aqui, que como no caso de coordenadas cartesianas, os valores de Δr são escritos sem índice por serem iguais para todos os volumes, e que os sinais negativos das derivadas significam que estas estão sendo consideradas no sentido inverso do eixo.

$$\begin{aligned} & - \left((\rho C_P) - (\rho C_P)^0 \right) \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2\Delta t} \right) + (r_e (\rho u)_e C_P - r_w (\rho u)_w C_W) = \\ & \left(r_e (\rho D)_e \left(\frac{C_E - C_P}{\Delta r} \right) - r_w (\rho D)_w \left(\frac{C_P - C_W}{\Delta r} \right) \right) - S^\varphi \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (4.20)$$

É conveniente para a implementação computacional e boa estruturação do sistema de equações que a Eq. (4.20) seja reescrita na forma,

$$A_P C_P = A_e C_E + A_w C_W + B \quad (4.21)$$

Reescrevendo a Eq. (4.20) na forma da Eq. (4.21) teremos os seguintes coeficientes:

$$A_P = -\rho \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2\Delta t} \right) + r_e (\rho u)_e + r_e \frac{(\rho D)_e}{\Delta r} + r_w \frac{(\rho D)_w}{\Delta r} \quad (4.21-a)$$

$$A_e = r_e \frac{(\rho D)_e}{\Delta r} \quad (4.21-b)$$

$$A_w = r_w \frac{(\rho D)_w}{\Delta r} + r_w (\rho u)_w \quad (4.21-c)$$

$$B = -S^\phi \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2} \right) - (\rho C_P)^0 \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2\Delta t} \right) \quad (4.21-d)$$

Estes coeficientes são válidos para todos os volumes internos, resta agora aplicar as condições de contorno para obtermos as equações para os volumes de fronteira.

Para o volume da fronteira leste será aplicada a mesma condição de contorno aplicada para coordenadas cartesianas. Assim sendo, na fronteira leste do domínio computacional a Eq. (4.19-c) deve ser substituída pela Eq. (4.22).

$$\left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right) \Big|_e = -(\rho D)_e \left(\frac{C_0 - C_P}{\frac{\Delta r}{2}} \right) \quad (4.22)$$

Substituindo as Eqs. (4.22), (4.19-a), (4.19-b) e (4.19-d) na equação (4.18) teremos os coeficientes para o volume da fronteira leste, este são apresentados nas Eqs. (4.23-a), (4.23-b), (4.23-c) e (4.23-d).

$$A_P = -\rho \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2\Delta t} \right) + r_e (\rho u)_e + r_e \frac{2(\rho D)_e}{\Delta r} + r_w \frac{(\rho D)_w}{\Delta r} \quad (4.23-a)$$

$$A_e = 0 \quad (4.23-b)$$

$$A_w = r_w \frac{(\rho D)_w}{\Delta r} + r_w (\rho u)_w \quad (4.23-c)$$

$$B = -S^\phi \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2} \right) - (\rho C_P)^0 \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2\Delta t} \right) + r_e \frac{2(\rho D)_e}{\Delta r} C_0 \quad (4.23-d)$$

Resta agora aplicar a condição de contorno na fronteira oeste do domínio. Serão aplicadas as condições de fluxo prescrito e de concentração prescrita.

Aplicando a condição de concentração prescrita (C_s) à fronteira oeste teremos:

$$\left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial x} \right) \Big|_w = -(\rho D)_w \left(\frac{C_P - C_s}{\frac{\Delta r}{2}} \right) \quad (4.24-a)$$

$$(\rho u C) \Big|_w = (\rho u)_w C_s \quad (4.24-b)$$

Substituindo as Eqs. (4.24-a), (4.24-b), (4.19-a) e (4.19-c) na Eq. (4.18) teremos os coeficientes para o volume da fronteira oeste com concentração prescrita, estes são apresentados nas Eqs. (4.25-a), (4.25-b), (4.25-c) e (4.25-d).

$$A_P = -\rho \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2\Delta t} \right) + r_e (\rho u)_e + r_e \frac{(\rho D)_e}{\Delta r} + r_w \frac{2(\rho D)_w}{\Delta r} \quad (4.25-a)$$

$$A_e = r_e \frac{(\rho D)_e}{\Delta r} \quad (4.25-b)$$

$$A_w = 0 \quad (4.25-c)$$

$$B = -S^\phi \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2} \right) - (\rho C_p)^0 \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2\Delta t} \right) + r_w \frac{2(\rho D)_w}{\Delta r} C_s + r_w (\rho u)_w C_s \quad (4.25-d)$$

Aplicando a condição de contorno de fluxo prescrito temos:

$$j_s = (\rho u C) \Big|_w - \left(\rho D \frac{\partial(C)}{\partial r} \right) \Big|_w \quad (4.26)$$

Substituindo as Eqs. (4.26), (4.19-a) e (4.19-c) na Eq. (4.18) teremos os coeficientes para o volume da fronteira oeste com fluxo prescrito, estes estão apresentados nas Eqs. (4.27-a), (4.27-b), (4.27-c) e (4.27-d).

$$A_p = -\rho \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2\Delta t} \right) + r_e (\rho u)_e + r_e \frac{(\rho D)_e}{\Delta r} \quad (4.27-a)$$

$$A_e = r_e \frac{(\rho D)_e}{\Delta r} \quad (4.27-b)$$

$$A_w = 0 \quad (4.27-c)$$

$$B = -S^\phi \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2} \right) - (\rho C_p)^0 \left(\frac{r_e^2 - r_w^2}{2\Delta t} \right) + r_w j_s \quad (4.27-d)$$

Assim, temos os coeficientes para todos os volumes. As equações de todos os volumes formam um sistema de equações, que pode ser linear ou não, e a solução do sistema são as concentrações nos centros dos volumes.

4.3 Solução do sistema de equações, cálculo de propriedades nas faces dos volumes e tratamento de não linearidades

Para a resolução do sistema de equações optou-se por utilizar o método TDMA (*TriDiagonal Matrix Algorithm*), que no caso 1D linear é um método direto de solução. Nos casos não lineares (coeficiente de difusão e/ou massa específica variando com a concentração) as não linearidades foram tratadas simplesmente iterando diversas vezes dentro do mesmo passo de tempo e recalculando os coeficientes das equações a cada iteração. O método TDMA com enfoque voltado para volumes finitos é apresentado por MALISKA (2003).

Como as propriedades foram armazenadas nos centros dos volumes, e é necessário saber o valor destas propriedades nas fronteiras do volume para a integração e cálculo do fluxo, necessita-se de um método para avaliação destas propriedades nas fronteiras. O método assumido foi o de realizar uma média harmonica entre os valores dos volumes vizinhos, este método representa melhor a física do problema do que uma média aritmética para o caso dos coeficientes de difusão (PATANKAR, 1980). Os coeficientes de difusão

calculados por médias harmônicas nas faces e e w são representados respectivamente pelas Eqs. (4.28-a) e (4.28-b).

$$D_w = 2 \frac{D_W D_P}{D_W + D_P} \quad (4.28-a)$$

$$D_w = 2 \frac{D_W D_P}{D_W + D_P} \quad (4.28-b)$$

Para o caso da densidade utilizou-se uma média aritmética simples, pois esta representa melhor a física envolvida com esta propriedade.

4.4 Implementação computacional

O programa foi implementado utilizando a linguagem de programação C++, seguindo a filosofia de programação estruturada. Os passos que o programa segue durante a execução são os seguintes:

1. Leitura das condições iniciais
2. Entra no laço de iterações no tempo
3. Calcula os coeficientes da equação de transporte
4. Resolve o sistema linear de equações
5. Recalcula os coeficientes de difusão para o novo campo de concentrações
6. Teste da convergência das não linearidades, se convergido toma os valores de concentração como condição inicial e entra em um novo passo de tempo, se não retorna ao passo 3 até a convergência.
7. O programa termina quando o número de iterações no tempo ou o regime permanente é atingido.

CAPÍTULO 5

APARATO EXPERIMENTAL E METODOLOGIA

Neste capítulo serão descritos os equipamentos e procedimentos experimentais empregados no decorrer deste trabalho. Inicialmente será apresentada uma descrição detalhada do reator de plasma e seus componentes, a seguir serão descritos os procedimentos utilizados para a fabricação dos cátodos de níquel, das amostras de ferro puro sinterizado e de aço IF (*interstitial free*), utilizadas nos tratamentos de deposição. Será apresentada também uma descrição detalhada dos procedimentos utilizados na etapa de tratamento, dos métodos de diagnóstico aplicados para caracterização das amostras e obtenção dos perfis de concentração e por fim será apresentada uma breve descrição dos estudos realizados.

5.1 O reator de plasma

O sistema utilizado para a realização dos tratamentos de deposição é mostrado esquematicamente na Fig. 5.1.

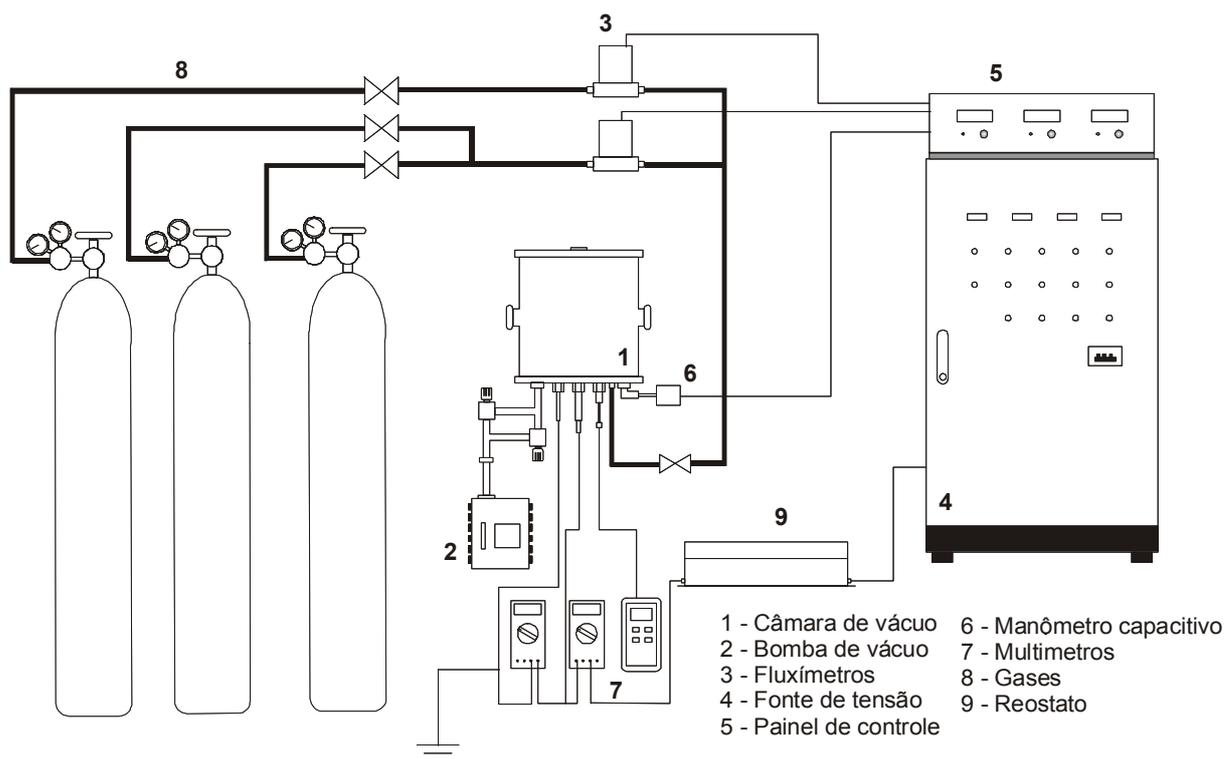


Fig. 5.1 – Desenho esquemático do reator de plasma

O reator é constituído de uma câmara de vácuo cilíndrica, de 300 mm de altura por 300 mm de diâmetro construída em aço inoxidável ABNT 310, e contém duas janelas laterais que possibilitam a observação da descarga elétrica durante o tratamento. A vedação da câmara, entre o cilindro e as tampas, é realizada por anéis de silicone. A câmara é evacuada por uma bomba de vácuo mecânica de duplo estágio, da marca EDWARDS e

com capacidade de vazão de $20,5 \text{ m}^3/\text{h}$. O sistema como um todo apresenta um vácuo limite na ordem de 10^{-2} Torr ($\sim 10^0 \text{ Pa}$).

O ajuste da pressão da câmara é realizado através de duas válvulas manuais, que controlam a perda de carga nos dutos entre a bomba de vácuo e câmara. As duas válvulas são montadas em paralelo e têm dimensões diferentes. A maior delas é utilizada quando se trabalha a pressões mais baixas (menores perdas de carga) e a válvula menor (maior perda de carga) é utilizada quando se trabalha a pressões mais altas, isso aumenta a sensibilidade do ajuste.

A tubulação de alimentação de gases é construída em tubos de cobre comuns, de $6,35 \text{ mm}$ de diâmetro, e as conexões são de latão. O controle do fluxo dos gases é realizado por dois fluxímetros com capacidade máxima de fluxo de 500 sccm ("*standart cubic centimeter per minute*"), ou seja $8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ nas condições normais de pressão e temperatura. A medida de pressão é realizada por um medidor de pressão absoluta (sensor capacitivo), da marca MKS, com faixa de medida de 0 a 10 Torr (0 a 1333 Pa). O controle e alimentação dos fluxímetros, e a alimentação do sensor de pressão são realizados pelo painel de controle.

Utilizou-se uma fonte de tensão de corrente contínua pulsada com forma de onda quadrada, que possibilita alguns ajustes fixos de V_{pico} , com o máximo de 700 V . O período da fonte é $200 \text{ }\mu\text{s}$ e o tempo de pulso ligado (t_{on}) pode ser variado de 10 a $180 \text{ }\mu\text{s}$. A potência fornecida pela fonte é controlada pelo tempo do pulso. A Fig. 5.2 mostra esquematicamente os pulso da fonte para t_{on} de $100 \text{ }\mu\text{s}$ (a) e $180 \text{ }\mu\text{s}$ (b).

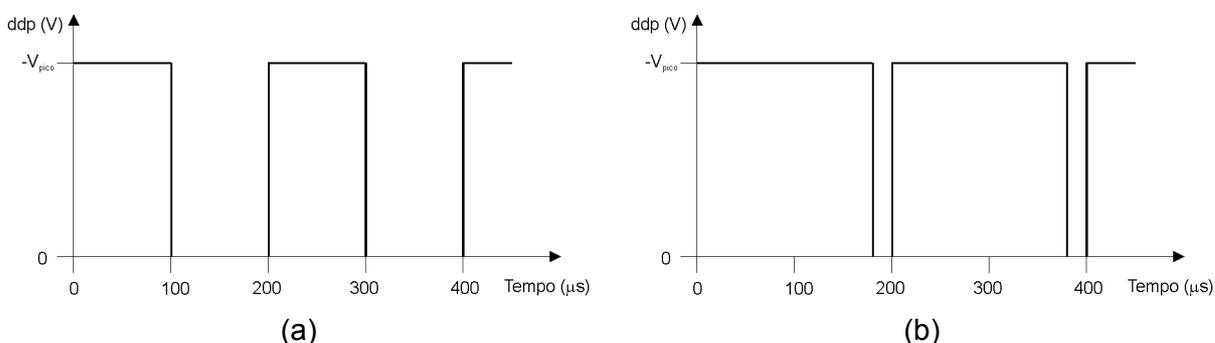


Fig. 5.2 – Esquema da forma de pulso de tenção da fonte (note que os valores de pico são negativos e estão representados no lado positivo do eixo das coordenadas) para dois casos:

(a) t_{on} de $100 \text{ }\mu\text{s}$ e (b) t_{on} de $180 \text{ }\mu\text{s}$.

Como a fonte contém um transformador isolador seus terminais não apresentam um potencial fixo, para que isto ocorra é necessário que se fixe um dos pólos a uma referência. Neste trabalho fixou-se o pólo positivo da fonte ao terra, de maneira a fornecer um pico de potencial negativo ao cátodo e manter a carcaça do reator aterrada. Para auxiliar na proteção da fonte em casos de arco, onde a corrente é muita elevada, foi utilizado um

reostato de aproximadamente 54Ω em série com a fonte, que limita a corrente total do sistema em caso de arco.

Nesta montagem o sistema permite a utilização de dois gases simultaneamente, os gases utilizados foram o hidrogênio (H_2), ultrapuro (99,998%), e o argônio (Ar), de pureza analítica (99,999%). Estes gases são os usualmente utilizados para a sinterização por plasma para garantir uma atmosfera de elevada pureza.

Os parâmetros da descarga foram medidos com multímetros Minipa ET2700. A temperatura foi medida utilizando-se um termopar do tipo K (chromel-alumel) de diâmetro 1,63 mm (bitola 14 AWG) com proteção metálica de aço ABNT 310 e isolamento cerâmico. O erro máximo destes termopares, na faixa de medição de 0 a 1260 °C, é de $\pm 0,75\%$. As leituras de temperatura do termopar foram tomadas através de um termômetro digital da marca Minipa, cujo erro de leitura é de $\pm 0,3\% + 1^\circ C$.

5.2 Fabricação dos cátodos de níquel e a montagem ânodo-cátodo confinado

Para fabricação dos cátodos foram utilizadas chapas de Níquel 200 (níquel comercialmente puro) de 0,031” (0,78 mm) de espessura fornecidos pela High Performance Alloys, Inc. USA . A composição química destas é apresentada na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Composição química das chapas de Ni 200 (dados fornecidos na página da empresa, <http://www.hpalloy.com/index.html>)

elemento	C (máx.)	Mn (máx.)	Si (máx.)	P (máx.)	Ni +Co (min.)	Fe (máx.)	Cu (máx.)
% em massa	0,15	0,35	0,35	0,05	99,0	0,4	0,25

Os cátodos foram produzidos por conformação das chapas na forma de tubo, este foi então soldada pelo processo TIG sem utilização de material de adição. Após a “costura” do tubo foi soldada a base de encaixe do cátodo ao passador de corrente, fabricada em aço ABNT 1020. A Fig. 5.3 mostra o cátodo e o sistema de fixação de amostra e medida de temperatura utilizados (montagem ânodo cátodo confinado).

O suporte da amostra consiste em uma haste cilíndrica de aço ABNT 1020 medindo 90 mm de comprimento por 4 mm de diâmetro. Esta haste contém um furo central de 2 mm de diâmetro, com profundidade de 45mm (até o centro da amostra), por onde é introduzido o termopar.

O passador de corrente, onde o cátodo é encaixado, foi produzido em ABNT 1020 e é isolado eletricamente da carcaça por meio de um tubo de alumina e um tubo de vidro e a vedação de vácuo destes passadores foi realizada por anéis de borracha.

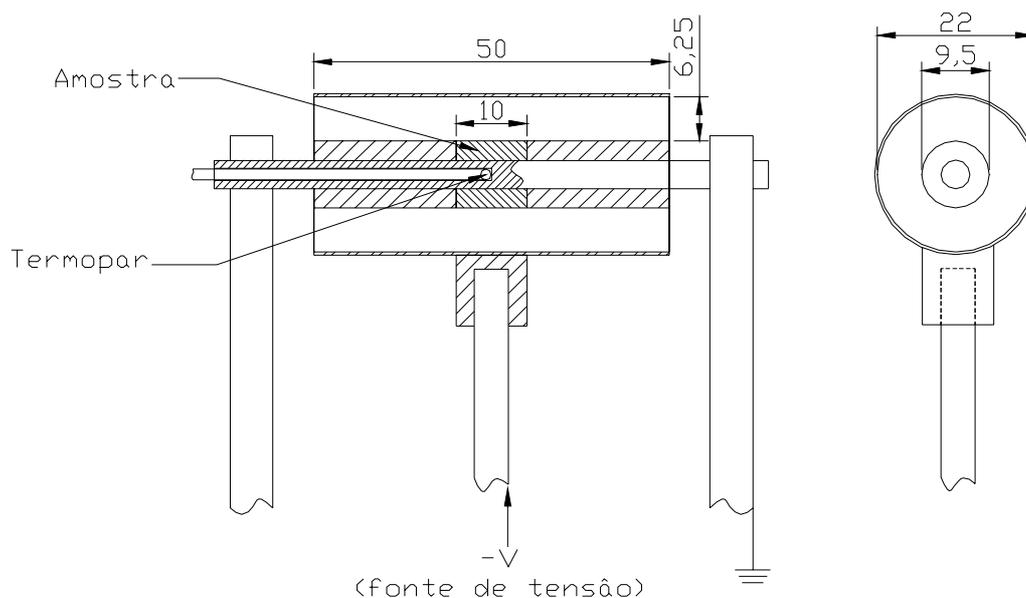


Fig. 5.3 – Esquema da montagem ânodo-cátodo confinada e da montagem da amostra no superte. Dimensões em mm.

Os cátodos foram utilizados por no máximo 2 h de ciclo a 1150 °C, pois após aproximadamente 3 h de ciclo ocorria o aparecimento de contaminação de óxido de alumínio na superfície do cátodo. Estes óxidos causavam uma alteração, não controlada, nos parâmetros da descarga e na taxa de deposição. Inicialmente não se suspeitou que a contaminação fosse procedente do cátodo, uma vez que análises de EDX da chapa de níquel 200 utilizada (Fig. 5.4) não mostravam a presença de quantidades detectáveis de alumínio. Assim sendo, não era esperada uma quantidade significativa de alumínio para causar tal contaminação.

Após esgotadas as hipóteses sobre as fontes da contaminação, foi realizada uma análise por absorção atômica, que apresenta maior sensibilidade que a análise por EDX, onde se detectou a presença de Al nas chapas de Ni 200. Durante a dissolução (“abertura”) da amostra para realização da análise por absorção atômica, ocorreu a formação de um precipitado que poderiam conter alumínio, esta precipitação era em pequena quantidade e por isso não pode ser analisada. Assim mesmo detectou-se 0.06 % de Al, valor que pode estar subestimado devido à possibilidade do precipitado formado durante a dissolução das amostras conter Al.

Em esclarecimento pedido à empresa, esta comunicou que pequenas quantidades de alumínio poderiam existir nas chapas de Ni 200, sendo esta “contaminação” originada no processo de fabricação das chapas, onde se adiciona alumínio ao banho de níquel para “capturar” o oxigênio presente no metal fundido e evitar a presença de inclusões de óxidos.

A contaminação se dá possivelmente porque a pequena quantidade de alumínio presente na chapa de Ni 200 difunde até a superfície da amostra e ao entrar em contato

com o oxigênio residual do reator forma óxidos. Estes óxidos são muito estáveis e não são reduzidos pelas espécies químicas da descarga. Para a solução deste problema sugere-se a utilização de Ni 270, obtido por metalurgia do pó e que apresenta elevada pureza.

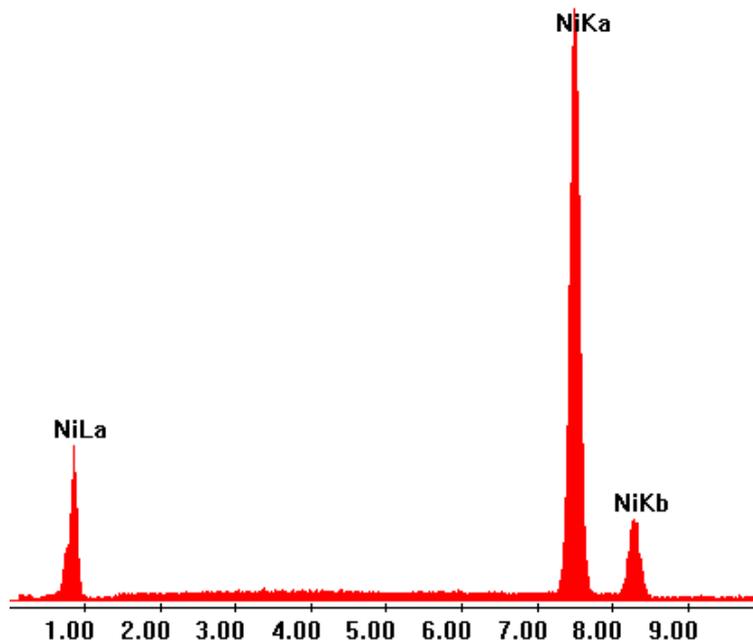


Fig. 5.4 – Análise de EDX da chapa de Níquel 200

A chapa de Ni foi também seccionada transversalmente, embutida em resina, preparada metalograficamente e analisada por microscopia ótica e EDX. As análises demonstraram a presença de algumas inclusões, as análises destas inclusões via EDX mostraram a presença de magnésio, silício e oxigênio, sendo provavelmente inclusões óxidas. A presença de magnésio havia também sido citado como possível contaminante na resposta da empresa, sendo este também adicionado ao banho de níquel fundido com a mesma função do Al.

Como mostra a Fig. 5.3, a montagem ânodo-cátodo confinado apresenta como característica fundamental o posicionamento da amostra sobre o ânodo da descarga elétrica, sendo esta aquecida, principalmente por radiação proveniente do cátodo aquecido pelo bombardeamento iônico e de neutros rápidos. Nesta montagem procurou-se ao máximo manter a simetria radial, posicionando a amostra concentricamente ao cátodo, para possibilitar uma modelagem unidimensional no sentido do raio como apresentado no capítulo 3.

Como o fenômeno a ser estudado é de superfície, não apresentando variações significativas no volume total da amostra, estas puderam ser perfuradas de maneira a permitir uma montagem segura e estável a elevadas temperaturas. Nesta montagem a medida de temperatura foi realizada introduzindo-se o termopar através de um furo no suporte da amostra até o centro da amostra. Para melhorar a homogeneidade da descarga foram montadas juntamente com a amostra duas amostras de sacrifício de aço ABNT 1020,

de mesmo diâmetro e altura de 20 mm de maneira a preencher toda área do suporte no interior do cátodo.

5.3 Obtenção das amostras

As amostras sinterizadas foram produzidas a partir do pó TRIFER DC 177 produzido pela Höganäs Brasil LTDA. A composição química e distribuição de tamanho de partícula deste pó são apresentadas nas tabelas 5.2 e 5.3, respectivamente.

Tabela 5.2 – Composição química do pó TRIFER DC 177 (dados fornecidos pela empresa)

Elemento	C (máx.)	S (máx.)	Si (máx.)	P (máx.)	Mn (máx.)	O (máx.)	Fé
% em massa	0,015	0,020	0,05	0,015	0,15	0,2	Bal.

Tabela 5.3 – Distribuição de tamanho de partícula do pó TRIFER DC 177 (dados fornecidos pela empresa)

Malha da peneira	>60 (máx.)	60 – 100 (máx.)	100 -140	140 - 200	200 - 325	<320
%	0,1	15	10 - 30	10 - 30	20 - 40	10 – 25

O pó de ferro foi adicionado de 0,6 % de estearato de zinco (lubrificante sólido), como usualmente feito na metalurgia do pó, misturado em um misturador em “Y” durante 1,5 h e posteriormente foi compactado em uma prensa uniaxial de duplo efeito com uma pressão de 600 MPa. Os compactados foram levados a um forno resistivo com atmosfera controlada para a realização da retirada do lubrificante sólido (“*Dewaxing*”) e sinterização. A retirada do lubrificante sólido foi realizada a uma temperatura de 500 °C durante 0,5 h, utilizando-se atmosfera sob fluxo de H₂ comercial (fluxo aproximado 1 bolha/segundo). Após o tempo de 0,5 h de retirada do estearato de zinco as amostras foram aquecidas até 1150 °C e foram sinterizadas nesta temperatura por um período de 1 h na mesma atmosfera.

As dimensões das amostras sinterizadas foram de 9,5 mm de diâmetro e de 10 ±1 mm de altura, este diâmetro foi escolhido devido às dimensões da matriz disponível e a altura foi arbitrada.

Após a sinterização, estas amostras foram perfuradas para que se encaixassem no suporte da configuração cátodo ânodo utilizada. O furo tinha diâmetro 4 mm, e era realizado no sentido do eixo central da amostra (Fig. 5.3).

As amostras de aço IF foram produzidas por usinagem a partir de uma placa de lingotamento contínuo (estado bruto de fusão) fornecido pela CSN (Companhia Siderúrgica Nacional) ao laboratório de conformação que doou a quantidade de material necessária para realização deste trabalho. A composição química do aço IF é apresentada na tabela 5.4. As amostras foram produzidas na forma cilíndrica de 9,5 mm de diâmetro e 10 mm de altura

com um furo de 4 mm no sentido do eixo central do cilindro, ou seja, nas mesmas dimensões das amostras sinterizadas.

Tabela 5.4 – Composição química do aço IF utilizado nos estudos (dados fornecidos pelo laboratório de conformação)

elemento	C	Mn	Al	Si	P	S	N	Ti	Fe
% em massa	0,0048	0,156	0,039	0,01	0,008	0,0042	0,0021	0,0550	Bal.

Por prevenção uma amostra de aço IF foi preparada metalograficamente, atacada e analisada por microscopia ótica e EDX. Na análise por microscopia ótica não foram encontradas colônias de perlita e nem de inclusões. A análise por EDX mostrou a presença de ferro puro, uma vez que os demais elementos estão em quantidades muito pequenas para a sensibilidade desta técnica de análise.

5.4 Procedimento utilizado para realização dos tratamentos

Após a fabricação dos cátodos estes apresentavam resíduos óxidos superficiais provenientes do processo de soldagem, assim como resíduos orgânicos devido ao manuseio dos mesmos, por isso antes da realização de qualquer tratamento foi realizada uma limpeza destes cátodos em uma atmosfera de H₂ por um período de 1 h, a uma pressão de 3 Torr (400 Pa), fluxo de 200 sccm de H₂ e a uma temperatura tal que o termopar instalado no suporte das amostras indicasse 350 °C. Após este tratamento de limpeza o cátodo era manuseado com auxílio de um pinça, garantindo a manutenção de uma superfície suficientemente limpa.

Antes de serem tratadas, as amostras de aço IF e as de ferro puro sinterizadas foram lavadas em banho de acetona no ultra-som durante cinco minutos e então armazenadas sob vácuo em um dissecador.

Imediatamente antes de realização do vácuo no reator de plasma, todas as amostras foram medidas com um micrômetro e pesadas em uma balança de precisão, com resolução de 0,0001 g. O cátodo era também pesado na mesma balança.

O reator era evacuado até que a subida de pressão, quando com as válvulas completamente fechadas (sem ação da bomba de vácuo), fosse inferior a 5 mTorr/min, valor este que garantia uma atmosfera suficientemente limpa e um tratamento de boa qualidade. Cálculos realizados demonstraram que com esta subida de pressão e com o fluxo de gases de 240 sccm obtém-se uma taxa de impurezas de 3e-8. Os gases utilizados apresentam uma taxa de impurezas de 2e-5, assim esta taxa de subida de pressão garante a pureza da atmosfera com um confortável fator 1000. Para que este valor fosse atingido era necessário um bombeamento de aproximadamente 3 h.

Mesmo após este bombeamento, antes de execução do tratamento, era realizada uma descarga de limpeza em atmosfera de H_2 , com fluxo de 200 sccm, durante 10 minutos a uma temperatura de 350 °C sob uma pressão de 3 Torr. Este procedimento busca a redução de possíveis óxidos ou resíduos orgânicos ainda remanescentes na amostra ou no cátodo. Para a limpeza, a temperatura era controlada pelo ajuste do tempo ligado da fonte.

Testes realizados mostraram que durante o processo de limpeza não era detectada uma variação de massa nas amostras e nem no cátodo, ao menos na precisão da balança utilizada. A partir deste dado pode-se dizer que nem a amostra e nem o cátodo apresentavam quantidade significativa de resíduos anteriormente a limpezas realizadas. Pode-se dizer também que durante o processo de limpeza não ocorre uma taxa de pulverização catódica significativa, dado este que poderia ser esperado uma vez que o hidrogênio apresenta baixa massa atômica e conseqüentemente baixa eficiência na produção de “*sputtering*”.

Após a etapa de limpeza a fonte era desligada e o fluxo de 200 sccm de H_2 era substituído por um fluxo de 240 sccm de uma mistura de 20% em volume de H_2 e 80% de Ar. Esta proporção foi escolhida por ter sido previamente estudada por BATISTA (1998) e LAWALL (2001) que definiram esta como sendo a melhor proporção para realização de sinterização devido ao fato de esta proporção apresentar maior temperatura, densidade de corrente e oferta de hidrogênio atômico. O aumento de temperatura foi atribuído por BATISTA (1998) a uma possível melhora na limpeza do cátodo proporcionando uma maior emissão de elétrons secundários, isto baseado no estudo da oferta de hidrogênio atômico realizado por espectroscopia ótica. Entretanto, segundo BUDTZ-JORGENSEN, KRINGHOJ e BOTTIGER (1999) para misturas Ar/ H_2 encontra-se um máximo na energia dos íons que atingem o cátodo, e conseqüentemente na taxa de erosão do cátodo, para misturas contendo entre 5 e 20 % de H_2 . Assim sendo, ambos os fatores podem ser responsáveis pela maior temperatura obtida para esta mistura, entretanto, se considerarmos a baixa estabilidade dos óxidos (para os casos estudados pelos autores em questão) nas temperaturas atingidas pelo cátodo nas condições de sinterização e a boa vedação da câmara de vácuo parece mais provável que o fator predominante para o máximo de temperatura, densidade de corrente, disponibilidade de hidrogênio atômico e taxa de erosão do cátodo nestas proporções seja a maior energia dos íons.

Para a realização dos ciclos de deposição o t_{on} da fonte foi fixado em seu máximo (180 μ s) visando maiores taxas de deposição. Para atingir a mesma temperatura para os diferentes valores de V_{pico} foi variada a pressão.

Por motivos de estabilidade (arcos) da descarga, não é possível iniciar a descarga diretamente com t_{on} de 180 μ s, então uma forma sistemática para a subida de temperatura foi elaborada e fixada para todos os experimentos de deposição. Este procedimento consistia no seguinte: a descarga era iniciada com t_{on} de 10 μ s e a cada 2 minutos o t_{on} era aumentado para 20, 40, 60, 90, 120 e 180 μ s, respectivamente. Para que a temperatura

fosse controlada a pressão era variada de acordo com a necessidade para que com 20 minutos as condições de descarga fossem aproximadamente constantes e a temperatura de 1150 °C. Atingidas as condições de estabilidade considerou-se o tempo zero de tratamento.

Depois de atingido o tempo desejado de tratamento a fonte era desligada, a mistura gasosa era substituída por um fluxo de 200 sccm de hidrogênio e as válvulas de controle de pressão eram abertas completamente, mantendo uma pressão de aproximadamente 0,7 Torr, isso garantia que o tempo de resfriamento fosse aproximadamente o mesmo para todas as condições de tratamento.

Depois do tratamento tanto a amostra como o cátodo eram novamente pesados e a amostra era novamente medida, obtendo-se assim as variações de massa das amostras e do cátodo, bem como as variações de diâmetro das amostras.

A Fig. 5.5 mostra o acompanhamento da temperatura com o tempo real de processamento para os casos de V_{pico} de 500, 600 e 700 V com tratamentos de 1 h. Esta figura mostra uma boa repetitibilidade dos ciclos quanto à temperatura.

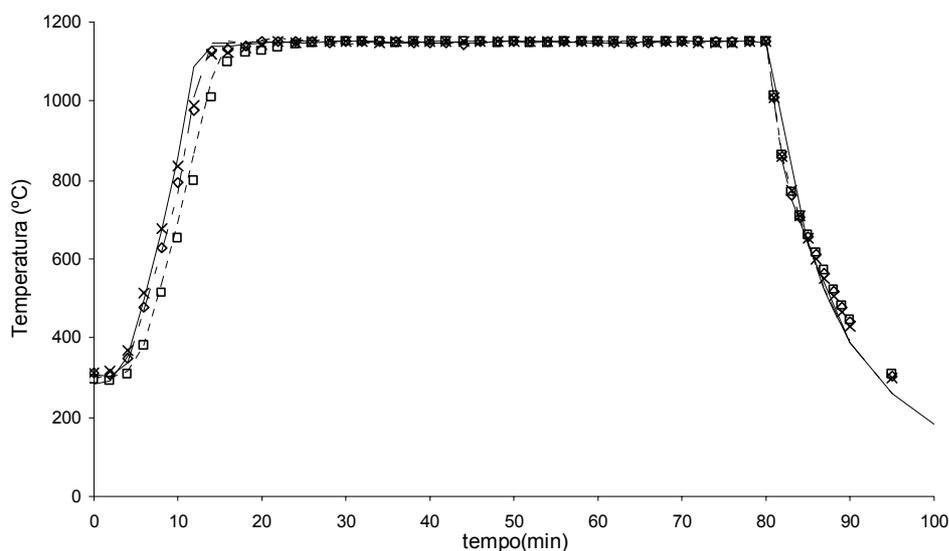


Fig. 5.5 – Variação da temperatura ao longo do tempo de processamento para 1 h de tratamento para os casos: 700V com amostra de IF (linha contínua), 600V com amostra de IF (linha traço ponto), 500V com amostra de IF (linha pontilhada), 700V com amostra sinterizada ("xs"), 600V com amostra sinterizada (losangos), 500V com amostra sinterizada (quadrados)

5.5 Caracterização das amostras e obtenção dos perfis de concentração

Após o tratamento, foi realizada uma caracterização superficial das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por micro-sonda de energia dispersiva de raios X (EDX). Nesta primeira análise foram analisadas a morfologia da superfície, a concentração superficial de níquel, bem como a variação espacial destas na superfície da

amostra. As análises via EDX foram realizadas no mínimo em três pontos da superfície da amostra.

No caso das amostras sinterizadas, foram realizadas micrografias da superfície antes e após os tratamentos de deposição. Estas micrografias foram realizadas em pontos marcados para que se pudesse encontrar a mesma região após o tratamento. As marcas, em número de quatro, estavam localizadas na região central da amostra e dispostas aproximadamente a cada 90 graus. Este procedimento tinha como objetivo observar a variação da porosidade superficial devido à deposição de níquel. Estas marcas também possibilitaram que se soubesse a posição relativa entre a amostra e o cátodo durante o tratamento e assim pôde-se estudar as variações decorrentes da posição espacial da amostra relativa ao cátodo.

Após as análises superficiais as amostras foram seccionadas perpendicularmente ao seu eixo na região central, a aproximadamente 5 mm da base. O corte foi realizado com uma serra de precisão com disco adiantado, isto para que não ocorresse o aquecimento excessivo da amostra, alterando suas características e influenciando as análises subseqüentes. Então uma das secções foi embutida a quente em resina epóxi (Baquelite) e preparada metalograficamente, e em alguns casos foi atacada com nital a 2%.

Com as amostras seccionadas e preparadas foram medidos os perfis de concentração de níquel, realizados via EDX. Para cada amostra foram realizados de 3 a 4 perfis separados de 120° quando em número de três e de 90° quando em número de quatro. Para a realização dos perfis de concentração utilizou-se um aumento de 1000 vezes (exceto para a amostra de tempo zero onde utilizou-se aumento de 2000 vezes). As análises foram realizadas sobre uma área retangular de 3 μm no sentido da profundidade por 15 μm no outro sentido (1,5 e 7,5 μm respectivamente para as amostras de tempo zero). O primeiro ponto era tomado de maneira que o lado maior retângulo estivesse aproximadamente 3 μm da superfície, esta profundidade era medida a cada análise. As análises subseqüentes eram realizadas da mesma maneira, entretanto, com uma profundidade de 3 a 10 μm superior à medida anterior, dependendo da amostra. Este procedimento era repetido até que a concentração de níquel fosse da ordem de 1%, buscando que as análises dos perfis tivessem pelo menos 5 pontos de medida.

5.6 Experimentos realizados

Os estudos básicos realizados foram a da variação do processo de deposição com a tensão da fonte, com o tempo de deposição e com as amostras utilizadas.

5.6.1 Estudo da variação da tensão de pico

Para este estudo foram utilizadas as tensões de pico de 700, 600 e 500 V. Pretendia-se também trabalhar com 400 V, mas as elevadas pressões necessárias para atingir-se a

temperatura desejada tornavam a descarga altamente instável impossibilitando o tratamento nesta condição. A temperatura foi fixada em 1150 °C e a pressão foi variada de maneira a obter-se a temperatura desejada. Foram realizados dois lotes de amostras, um onde o tempo de tratamento foi de 1 h e outro onde o tempo de tratamento foi dito 0 h, ou seja, tempo necessário para atingir-se a temperatura de 1150 °C e uma pressão aproximadamente estável (como já explicado anteriormente), o que levava de 18 a 20 minutos. Este estudo foi realizado utilizando tanto amostras de aço IF como amostras sinterizadas.

5.6.2 Estudo da variação do processo com o tempo de deposição

Para estudar a variação com o tempo de deposição foram fixadas a tensão de pico (fixando automaticamente a pressão) e a temperatura, nos valores de 700 V e 1150°C respectivamente. Os tempos de tratamento foram de 0, 0,5, 1, 1,3 e 2 h. Neste estudo foram utilizadas apenas amostras de aço IF. Devido às características do processamento para cada tempo estudado era necessária a utilização de uma amostra diferente.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será inicialmente apresentada a validação numérica do algoritmo desenvolvido, para ter certeza de sua correta implementação. Na seqüência serão apresentados os resultados experimentais e a comparação destes com os resultados do modelo e as discussões pertinentes.

6.1 Validação do modelo numérico implementado

A utilização de um modelo numérico implementado computacionalmente deve ser precedida de uma etapa de validação, onde os resultados obtidos pelo modelo são comparados com resultados analíticos ou valores encontrados na bibliografia, buscando garantir que a solução numérica da equação diferencial, que representa o problema, está sendo corretamente realizada. A etapa de validação deve buscar avaliar a equação diferencial completa. Inicialmente procura-se validar os resultados para casos mais simples, chegando-se até os casos mais complexos onde seja possível a comparação com dados da literatura ou de soluções analíticas.

A utilização de métodos numéricos implica na utilização de malhas para discretizar a equação espacialmente e temporalmente, e estas interferem na qualidade dos resultados numéricos. Para garantir que os resultados são independentes do tamanho de malha, necessita-se também estudar estes aspectos do método, que se resumem basicamente no estudo do refino de malha espacial e temporal.

6.1.1 Validação numérica

Caso 1: Problemas puramente difusivos em regime permanente

A validação teve início pela solução do problema puramente difusivo em regime permanente e coordenadas cartesianas. As condições de contorno utilizadas foram as de concentração prescrita em uma das faces e concentração nula na outra, e de fluxo prescrito em uma das faces e concentração nula na outra. Os resultados foram comparados com suas respectivas soluções analíticas (Fig. 6.1).

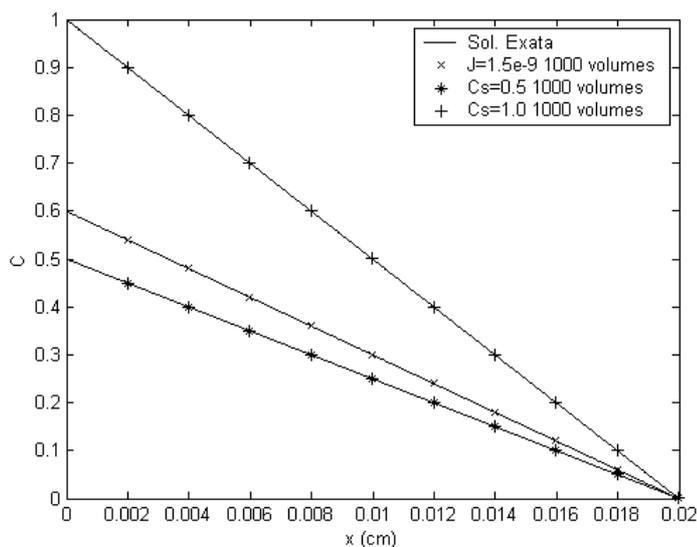


Fig. 6.1 – Solução numérica para o caso unidimensional cartesiano com coeficiente de difusão constante ($D=5e-11 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) em regime permanente com fluxo e concentração prescritos ($\rho=1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Percebe-se que os resultados mostrados, na Fig. 6.1, têm comportamento linear, concordando com a solução analítica para regime permanente. No caso onde a condição de contorno era de fluxo prescrito a inclinação da reta (derivada de C em relação à x) multiplicada por D vezes ρ é exatamente o fluxo prescrito.

A Fig. 6.2 mostra os resultados obtidos para um caso puramente difusivos em regime permanente com concentrações prescritas em coordenadas cilíndricas. Neste caso, para uma malha de 1000 volumes, os valores coincidem com os valores da solução analítica. A malha utilizada tem dimensões compatíveis com a peça, ou seja, raio externo de 0,475 cm estendendo-se até uma profundidade de 200 μm onde em casos reais de tratamento as concentrações permanecem inalteradas. Pode-se observar na Fig. 6.2 que a solução aproxima-se muito de uma reta, não mostrando influência significativa da consideração de coordenadas cilíndricas, podendo ser aproximada sem muitas perdas por uma placa semi-infinita (coordenadas cartesianas).

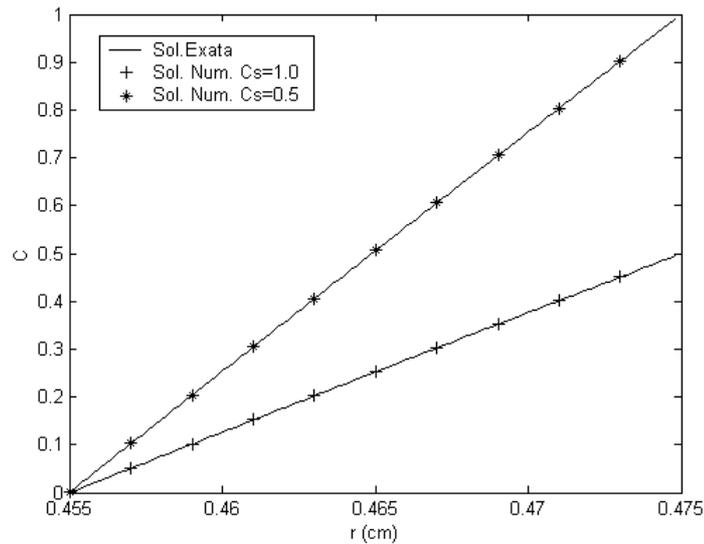


Fig. 6.2 – Comparação entre solução numérica e analítica para o caso unidimensional em coordenadas cilíndricas com coeficiente de difusão constante com concentração prescrita e em regime permanente.

A Fig. 6.3 mostra a solução do problema com concentração prescrita em uma das faces e com fluxo prescrito na outra, as malhas são as mesmas utilizadas para a Fig. 6.2. Da mesma forma que na Fig. 6.2 os resultados numéricos apresentam excelente concordância com os resultados analíticos.

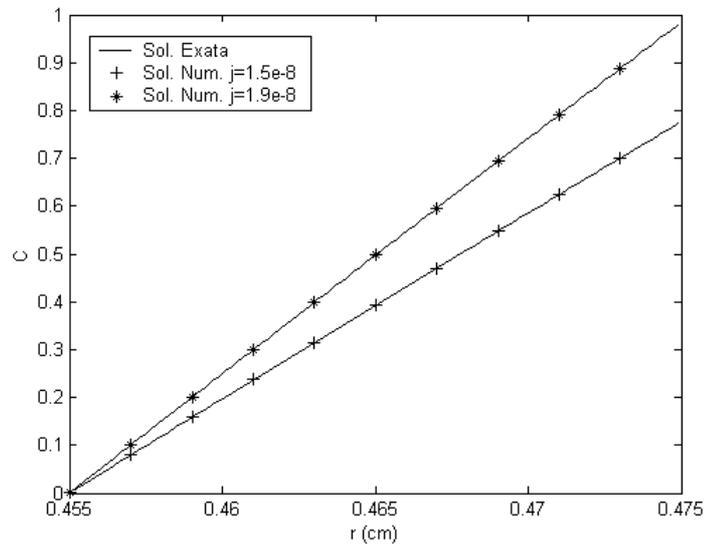


Fig. 6.3 – Comparação entre solução numérica e analítica para o caso unidimensional em coordenadas cilíndricas com coeficiente de difusão constante com fluxo prescrito e em regime permanente.

Estes testes validam o algoritmo para a solução de problemas puramente difusivos para coordenadas cartesianas e cilíndricas em regime permanente. Restando agora validar os resultados para o regime transiente.

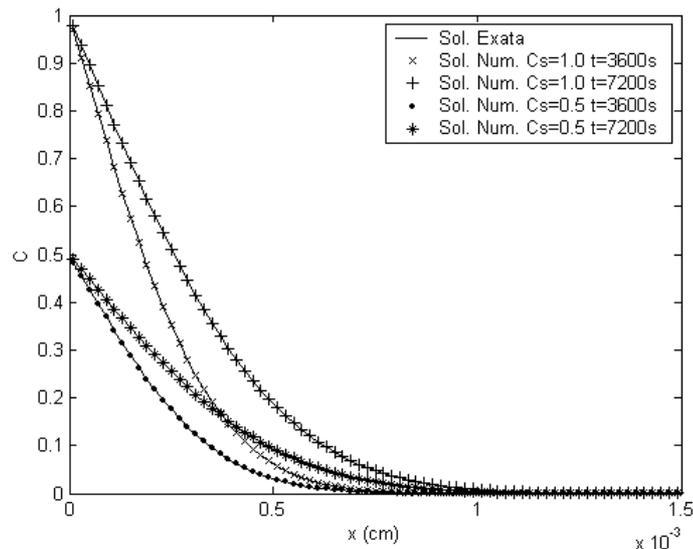
Caso 2: Problemas puramente difusivos em regime transiente

Fig. 6.4 – Comparação entre solução numérica (1000 volumes) e analítica para o caso unidimensional cartesiano com coeficiente de difusão constante ($D= 1e-11 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) com concentração superficial prescrita, utilizando passo de tempo de 1 s.

O segundo caso testado foi o caso de corpo semi-infinito com concentração superficial prescrita (C_s) e concentração no infinito igual a zero em coordenadas cartesianas e em regime transiente. Os resultados são mostrados na Fig. 6.4.

Pode-se observar na Fig. 6.4 que os resultados fornecidos pelo programa coincidem com a solução analítica, para a malha de 1000 volumes. Neste caso a malha utilizada tinha extensão total de 0,02 cm. O gráfico da Fig. 6.4 mostra somente a região próxima à superfície.

A Fig. 6.5 mostra o teste realizado para a condição de corpo semi-infinito com fluxo prescrito na superfície e concentração nula no infinito e sua comparação com a sua solução analítica. Como no caso anterior os valores numéricos e analíticos coincidem. A malha utilizada neste caso foi a mesma da situação apresentada na Fig. 6.2.

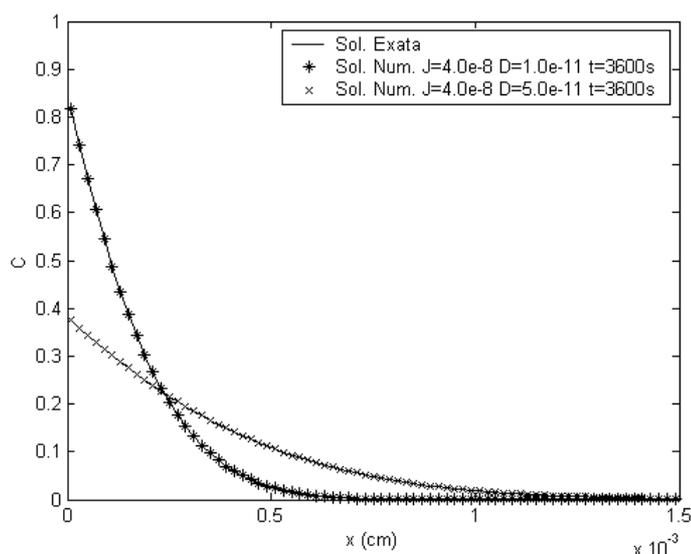


Fig. 6.5 – Comparação entre solução numérica e analítica para o caso unidimensional cartesiano com coeficiente de difusão constante com fluxo prescrito, utilizando passo de tempo de 1 s.

A Fig. 6.6 mostra a comparação entre os resultados obtidos numericamente com a solução analítica do problema de difusão em coordenadas cilíndricas com concentração superficial prescrita ($C_s=1$) em um corpo semi-infinito, com coeficiente de difusão constante ($D=1e-10 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), $\rho=1 \text{ g.cm}^{-3}$, para os tempos de 3600 e 36000 s. Para a solução numérica foi utilizada uma malha com 1000 volumes e passo de tempo de 1 s para o caso com tempos final de 3600 s e de 10 s para o outro caso. Pode-se perceber que nesta figura que os resultados numéricos apresentam excelente concordância com resultados analíticos.

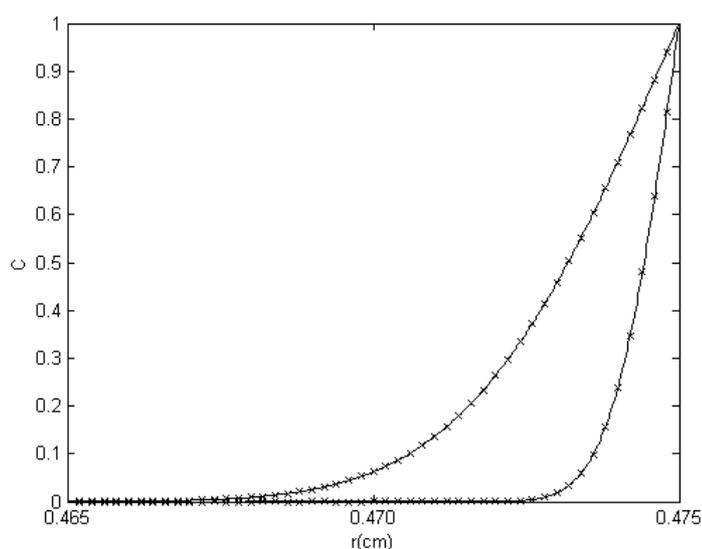


Fig. 6.6 – Comparação entre solução numérica e analítica para o caso unidimensional em coordenadas cilíndricas com coeficiente de difusão constante em um corpo semi-infinito, com concentração prescrita, para os tempos de 3600 e 36000 s. Os “xs” representam os valores analíticos e as linhas a solução numérica.

A Fig. 6.7 mostra a comparação entre os resultados obtidos numericamente comparados com a solução analítica do problema de difusão em coordenadas cilíndricas com fluxo superficial prescrito ($j_s=1e-7 \text{ g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) em um corpo semi-infinito, com coeficientes de difusão constantes ($D=1e-10$ e $D=5e-10 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), $\rho=1 \text{ g.cm}^{-3}$, para o tempo de 3600 s. Para a solução numérica foi utilizada uma malha com 1000 volumes e passo de tempo de 1 s. Pode-se perceber que nesta figura que os resultados numérico apresentam excelente concordância com resultados analíticos.

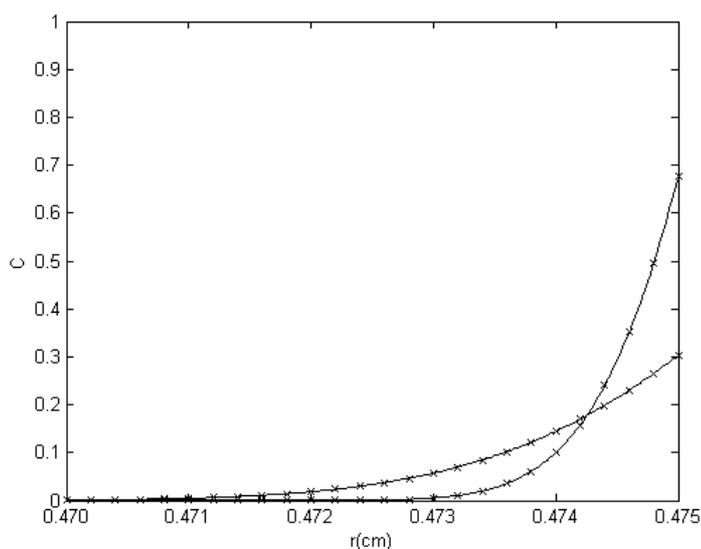


Fig. 6.7 – Comparação entre solução numérica e analítica para o caso unidimensional em coordenadas cilíndricas com coeficiente de difusão constante com fluxo prescrito em um corpo semi-infinito, para o tempo de 3600 e coeficientes de difusão de $1e-10$ e $5e-10 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Os “xs” representam os valores analíticos e as linhas a solução numérica.

Como mencionado anteriormente, a solução numérica depende do passo de tempo e do refino de malha utilizados, os testes apresentados até o momento mostraram excelente concordância entre os valores analíticos e obtidos numericamente, evidenciando que tanto os passos de tempo utilizados quanto a malha já são adequadas para a solução dos problemas.

Com estes testes pode-se considerar validado o código para solução de problemas difusivos transientes em coordenadas cartesianas e cilíndricas.

Caso 3: Problemas advectivo-difusivos em regime permanente

Validadas as soluções numéricas para problemas difusivos resta agora realizar testes para validar o programa para resolução de casos difusivos - advectivos. A Fig. 6.8 mostra a solução numérica de problemas deste tipo para o caso de coordenadas cartesianas e cilíndricas em regime permanente para fluxo prescrito em uma das superfícies e concentração nula na outra, e para concentração prescrita em uma das superfícies e concentração nula na outra. A plotagem dos casos de coordenadas cilíndricas foi adaptada para possibilitar a comparação entre os dados, o caso cilíndrico representa uma casca

cilíndrica de raio interno 0,455 cm e raio externo 0,475, idêntica à malha utilizada para solução dos perfis de concentração de níquel nas amostras.

A Fig. 6.8 mostra excelente concordância entre os resultados analíticos e numéricos para o problema em coordenadas cartesianas. Para o caso de coordenadas cilíndricas, onde não se obteve uma solução analítica, o desvio em relação à solução para coordenadas cartesianas foi pequeno. Este desvio deu-se no sentido uma maior concentração para os casos em coordenadas cilíndricas, sendo coerente com o esperado uma vez que a resistência à difusão é maior para o caso cilíndrico que no caso cartesiano. O desvio será maior quanto maior a relação entre o raio externo e o raio interno.

Estando a implementação para coordenadas cartesianas validada e tendo os resultados para coordenadas cilíndricas um desvio de acordo com a física do problema consideram-se estes casos também validados.

Com este teste considera-se validado o programa para a resolução de problemas advectivos-difusivos unidimensionais em coordenadas cartesianas e cilíndricas.

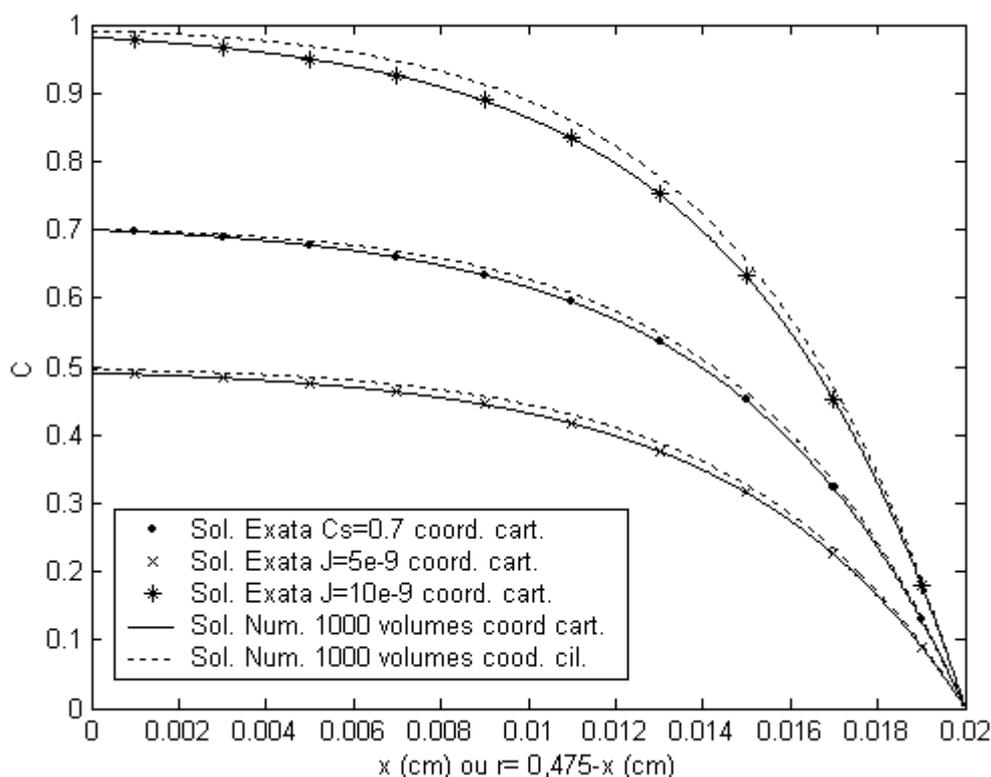


Fig. 6.8 – Comparação entre solução numérica e analítica para o caso unidimensional difusão-advectão em coordenadas cartesianas com coeficiente de difusão constante, com fluxo prescrito e com concentração prescrita em regime permanente com $u=1e-8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ e $D=5e-11 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ e apresentação dos resultados numéricos para coordenadas cilíndricas. Para as soluções numéricas foi utilizado um passo de tempo de 1s.

6.1.2 Estudo numérico do refino de malha

A utilização de um método numérico para a solução de um modelo implica na utilização de malhas para discretização das equações, o que implica na existência de erros

de truncamento devido às aproximações utilizadas como funções de interpolação. Estes erros de truncamento dependem das dimensões da malha, sendo maior quanto maior as dimensões da malha. Por este motivo normalmente faz-se um estudo de refino de malha para problemas resolvidos numericamente, a fim de se certificar que os erros de truncamento não têm forte influência sobre os resultados obtidos.

Apesar dos resultados numéricos já terem se mostrados adequados com as malhas utilizadas na seção anterior decidiu-se apresentar nesta seção um estudo mais completo deste aspecto.

A Fig. 6.9 mostra um estudo de malha realizado para um problema genérico advectivo-difusivo de transporte de massa utilizando-se $u=3e-7$ cm.s⁻¹, passo de tempo de 3,6 s e tempo total de 3600 s (1000 passos de tempo), fluxo superficial prescrito em $1,8e-6$ g.cm⁻².s⁻¹ e coeficiente de difusão igual ao apresentado na Fig. 2.13. Este problema é equivalente ao problema da difusão dos átomos depositados para o interior da amostra. Utilizou-se coordenadas cilíndricas e o raio externo de 0,475 cm (raio das amostras), com um malha que se estendia até o raio de 0,455 cm (0,02 cm), sendo esta suficiente para representar um corpo semi-infinito.

Pode-se perceber que para as malhas “grosseiras” os resultados apresentam-se fortemente influenciados pelos erros de truncamento e que para uma malha de 1000 volumes os resultados já são muito próximos da solução de referência (10000 volumes e passo de tempo de 0,1 s). Assim sendo foi esta a malha adotada para a solução destes problemas.

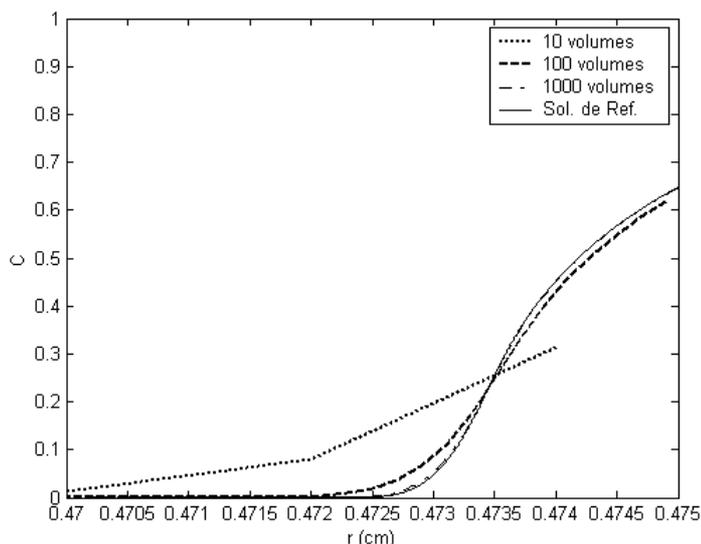


Fig. 6.9 – Estudo de refino de malha para a difusão no estado sólido

Como o problema da difusão de átomos de níquel na fase gasosa apresenta características bastante diferentes do problema da difusão destes átomos na amostra (fase sólida) deve-se realizar um estudo de refino de malha para um problema equivalente a esta situação. A Fig. 6.10 mostra o estudo de refino de malha para a fase gasosa com uma taxa

de produção de “sputtering” primário (átomos arrancados do cátodo) de $7,52 \times 10^{16}$ átomos. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, livre caminho médio de termalização de 0,038 cm, coeficiente de difusão de $575 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, coordenadas cilíndricas com raio externo de 1,1 cm (cátodo) e interno de 0,475 cm (amostra) e densidade do gás de $3,51 \times 10^{16}$ átomos. cm^{-3} , estes valores são compatíveis com os valores do problema real.

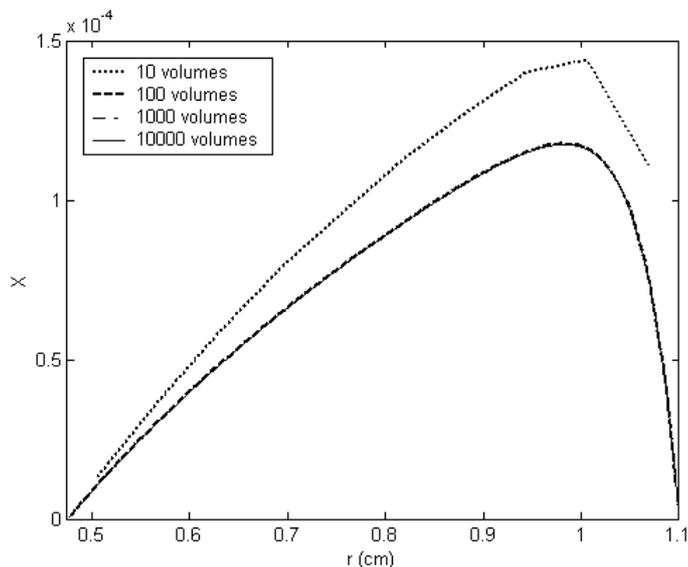


Fig. 6.10 – Estudo de refino de malha para a difusão no estado gasoso

Pode-se perceber na Fig. 6.10 que para a malha de 10 volumes os erros numéricos são bastante significativos, já para uma malha com 100 volumes os valores já são muito próximos dos valores considerados corretos. A Tabela 6.1 apresenta os valores da taxa de deposição superficial na amostra e os valores da taxa de retro-deposição para os casos apresentados na Fig. 6.10. Pode-se perceber que quando a malha é grosseira os valores da taxa de deposição na amostra são maiores e que a taxa de retro-deposição é menor, isso se deve principalmente a erros na aproximação do termo fonte que tem decaimento exponencial. Entre as malhas de 1000 e 10000 volumes os valores na tabela 6.1 permanecem constantes, assim sendo optou-se por utilizar uma malha com 1000 volumes nas simulações para a fase gasosa.

Tabela 6.1 – Variação das taxas de deposição e retro-deposição com o refino de malha

Número de volumes	Fluxo na superfície do cátodo (retro-deposição)(%)	Fluxo obtido na superfície da amostra (%)
10	94,96	5,04
100	95,82	4,18
1000	95,83	4,17
10000	95,83	4,17

6.1.3 Estudo numérico da sensibilidade ao passo de tempo

Assim como no caso da malha espacial existe uma “malha temporal” (discretização no tempo), esta está sujeita aos mesmos erros de truncamento antes mencionados. Mesmo sabendo-se que os passos de tempo utilizados nas seções anteriores já eram adequados, optou-se pela realização de um estudo da influência do passo de tempo nos resultados do modelo numérico para melhor visualização de sua influência. Os resultados deste estudo são mostrados na Fig. 6.11.

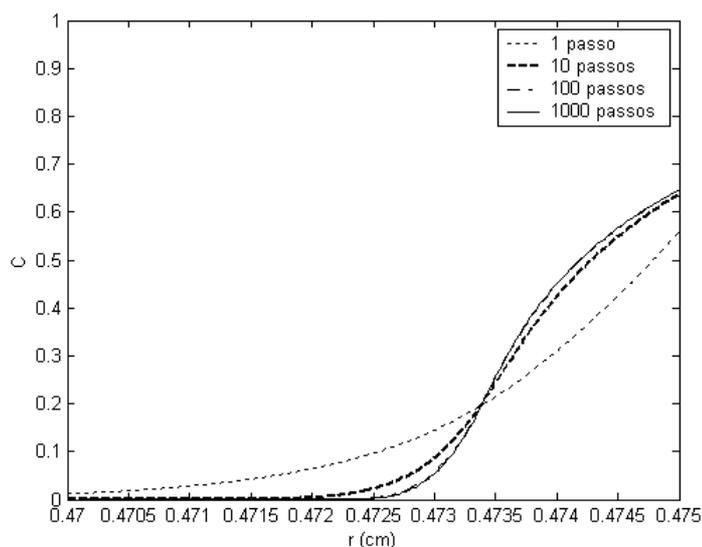


Fig. 6.11 – Estudo da sensibilidade ao refino do passo de tempo.

Para obtenção dos resultados mostrados na Fig. 6.11 foram utilizados: D igual ao apresentado na Fig. 2.13, malha de 1000 volumes, fluxo superficial prescrito em $1,8e-6$ $g.cm^{-2}.s$, velocidade $u=3e-7$ $cm.s^{-1}$, coordenadas cilíndricas nas mesmas condições do estudo de refino de malha e tempo total de simulação de 3600 s. Os resultados mostram que para passos de tempo muito grandes, os erros de truncamento têm uma forte influência na solução numérica do problema, entretanto para passos 3,6s (1000 passos de tempo) os resultados já apresentam boa qualidade, como pode ser visto na Fig. 6.9, onde é mostrada a comparação deste mesmo resultado com a solução de referência. É importante lembrar que os erros de truncamento referentes a discretização temporal são acumulativos e quanto maior o tempo total simulado maior o erro total quando comparado à solução analítica.

6.2 Resultados experimentais, numéricos e discussões

Esta seção será dedicada à apresentação dos resultados experimentais e numéricos e discussões pertinentes.

6.2.1 Estudo numérico da sensibilidade do modelo para o estado sólido com a difusividade

Os valores de coeficiente de difusão do Ni no Fe encontrados na literatura apresentam valores ligeiramente diferentes, por isso procurou-se estudar a sensibilidade dos resultados do modelo com a variação do coeficiente de difusão. Os parâmetros utilizados foram: $u=3e-7$ cm.s⁻¹, para a velocidade de crescimento da camada devido à deposição, fluxo superficial prescrito em $1,8e-6$ g.cm⁻².s⁻¹, coordenadas cilíndricas e condição de corpo semi-infinito. A malha contém 1000 volumes e engloba a região entre os raios 0,475 e 0,455 cm. Este estudo teve por objetivo avaliar até que ponto os valores diferentes tomados na literatura pode influenciar nos resultados numéricos. A Fig. 6.12 mostra os resultados obtidos para alguns valores de difusividade constantes, referentes aos limites e ao máximo mostrados na Fig. 2.13, e sua comparação com o coeficiente de difusão variável (Fig. 2.13).

Como se pode observar na Fig 6.12 quanto maior o coeficiente de difusão menos evidente é a presença da advecção de massa e maior a profundidade de penetração da frente de difusão. Quando comparamos o caso com D variável e com D constante e igual ao coeficiente referente à concentração nula de níquel, tem-se um perfil de concentração diferente mas com uma profundidade de penetração da frente de difusão aproximadamente igual, resultado que parece bastante coerente uma vez que mesmo no caso de D variável o coeficiente de difusão na frente de difusão será o de concentração de níquel nula.

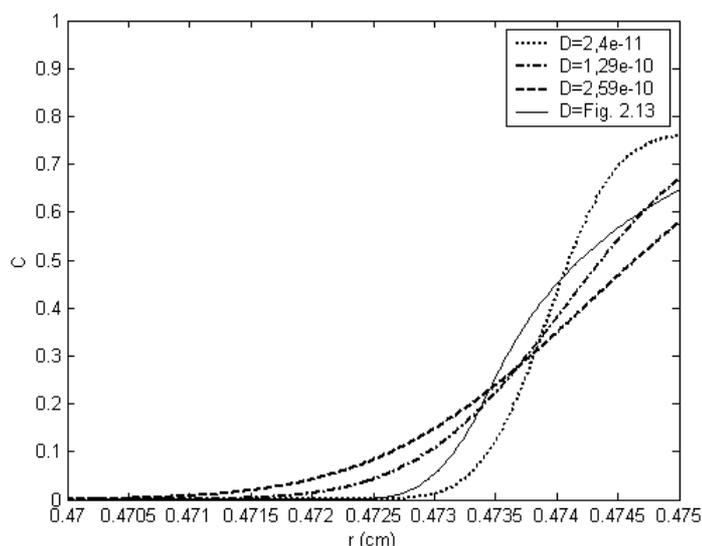


Fig. 6.12 – Estudo da sensibilidade ao coeficiente de difusão – comparação entre valores de D para Ni em ferro puro ($2,4 e-11$ cm².s⁻¹), Ni em Ni ($1,29 e-10$ cm².s⁻¹), o valor máximo da Fig. 2.13 ($2,59 e-10$ cm².s⁻¹) e o valor de D variável com C (Fig. 2.13)

A Fig. 6.13 mostra a solução para valores de D variável de acordo com a Fig. 2.13 e para estes valores acrescidos de 20% ou decrescidos de 20%. As variações nos resultados mostram que o modelo não é muito sensível a estas variações, assim exclui-se a excessiva

preocupação com as variações de D encontradas na literatura. Estas variações, da ordem de 20%, têm uma influência no perfil de concentração que é menor que os erros experimentais de medida dos perfis.

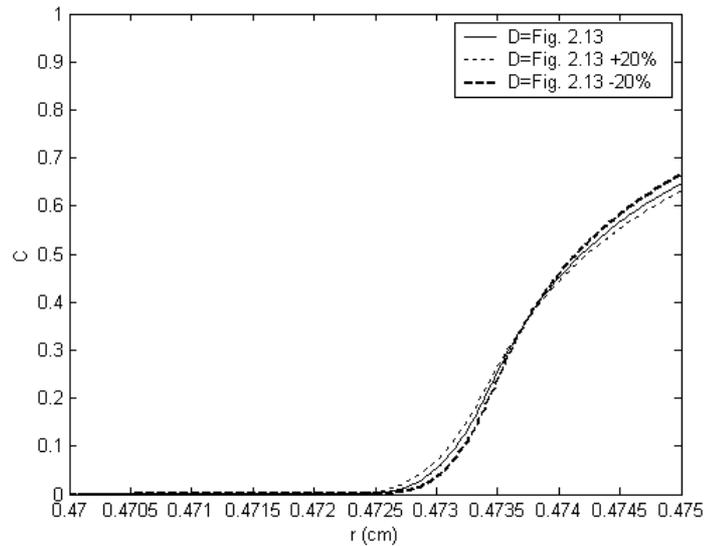


Fig. 6.13 – Estudo da sensibilidade ao coeficiente de difusão – Comparação entre os resultados para o coeficiente de difusão da Fig. 2.13 e para valores com $\pm 20\%$.

6.2.2 Comparação entre os valores de fluxo de massa depositados considerando fonte contínua e fonte pulsada.

Como já foi explicado capítulo 3, para o modelo aplicado à fase gasosa podemos considerar o termo fonte, que representa a termalização dos átomos ejetados do cátodo, de duas maneiras: transiente, seguindo os pulsos da fonte, ou como sendo contínuo, considerando um valor médio dos pulsos ao longo do tempo. A Fig. 6.14 mostra a comparação entre estes dois casos para as mesmas condições utilizadas na secção 6.1.2 quando tratou-se da fase gasosa. Para o caso considerando o termo fonte transiente utilizou-se passo de tempo de $1 \mu\text{s}$.

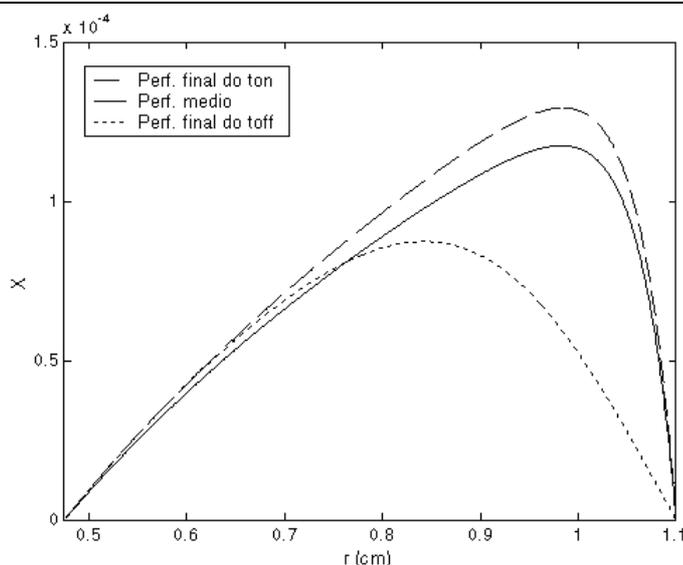


Fig. 6.14 – Comparação entre valores do perfil de fração molar para a fase gasosa considerando o termo fonte contínuo (linha contínua) e considerando o termo fonte transiente, com t_{on} de $180 \mu s$ (a linha tracejada representa os valores no ultimo instante do período ligado da fonte e a linha pontilhada no ultimo instante do tempo desligado da fonte, este com o processo de deposição já em regime periódico permanente).

Os termos t_{on} e t_{off} , utilizados na figura 6.14, representam o período em que a fonte encontra-se com o pulso liga e desligado respectivamente.

Para as condições utilizadas na Fig. 6.14 observou-se que o periódico permanente é atingido em um tempo menor que $0,01 s$.

Observando a Fig. 6.14 percebe-se que o fluxo de átomos de níquel sendo depositados sobre a amostra é dependente dos pulsos da fonte, comportando-se como uma taxa de deposição variável. Contudo se realizarmos uma média deste fluxo ao longo de um período da fonte obtemos um valor médio igual ao valor obtido quando se considera o termo fonte contínuo.

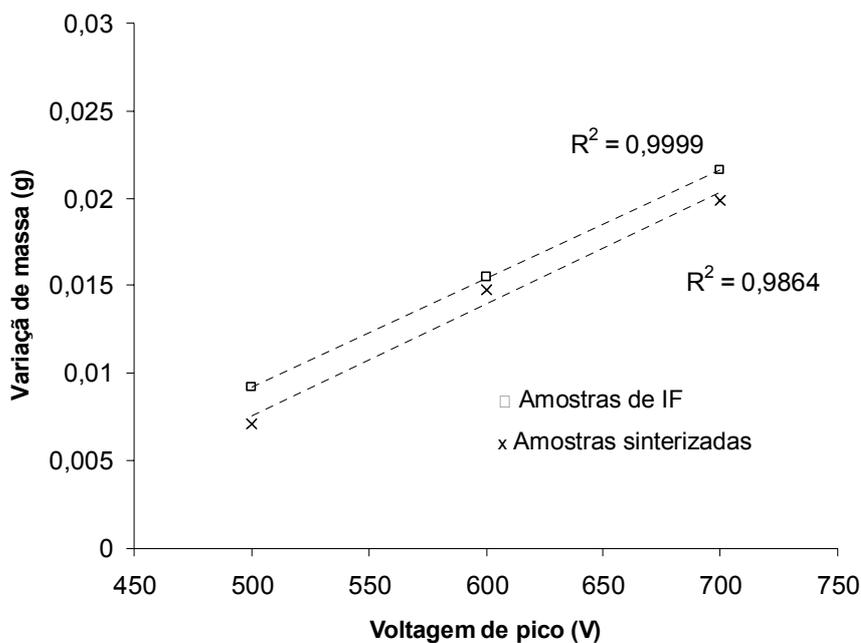
É importante lembrar aqui que não foi utilizado um modelo para prever a “ignição” e a extinção do plasma, e considerou-se que estes dois fenômenos são instantâneos. Segundo BUDTZ-JORGENSEN, BOTTIGER e KRINGHOJ (2001) o tempo para que o regime permanente seja atingido, após a “ignição” no plasma, é de $1 \mu s$ e o tempo para extinção completa pode ser ainda maior.

6.2.3 Variação da taxa de deposição com a voltagem de pico da fonte

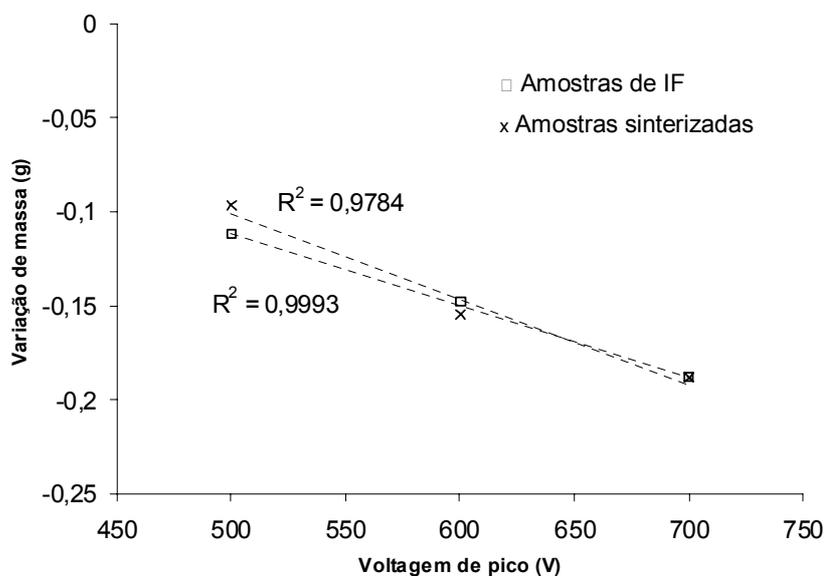
A Fig. 6.15 (a) e (b) mostram respectivamente a variação de massa das amostras e do cátodo com a tensão de pico da fonte. Com base nestas figuras pode-se afirmar que a variação de massa tanto do cátodo como das amostras têm comportamento aproximadamente linear na faixa de parâmetros aqui estudado.

De uma forma qualitativa os resultados apresentam-se coerentes com o que era esperado, mostrando um aumento na taxa de deposição com o aumento da tensão (que implica também em uma redução na pressão).

Pode-se perceber na Fig. 6.15(a) uma maior proximidade da linearidade para os valores de ganho de massa para as amostra de aço IF em relação às amostras sinterizadas. Isso é atribuído às maiores variações de dimensão nas amostras sinterizadas devido ao processo de produção destas, ocasionando maior variação de altura.



(a)



(b)

Fig. 6.15 –Variação de massa da amostra (a) e do cátodo (b) em função da tensão de pico da fonte para 1 h de tratamento. Os “xs” representam experimentos realizados com amostras sinterizadas e os quadrados representam experimentos realizados com amostras de aço IF.

No caso da perda de massa do cátodo (Fig. 6.15(b)), o maior desvio da linearidade também foi apresentado nos casos onde as amostras tratadas eram sinterizadas. Os resultados apresentaram até mesmo uma inversão da tendência para o caso de 500 V, onde era esperado um valor de perda de massa menor que no caso das amostras de IF se observarmos os valores para 600 e 700 V na Fig. 6.15(a). Esta variação foi atribuída a presença de instabilidades na descarga a 500 V, já que nesta condição a descarga não se apresenta tão estável quanto para as demais voltagens utilizadas.

Os valores de concentração superficial apresentados na Fig. 6.16 mostram-se coerentes com as variações de massa e mostram a equivalência entre as amostras de IF e as amostras sinterizadas para o processo aqui estudado, apresentando valores muito próximos de fração mássica para os dois tipos de amostras. Isso mostra que para ambos os casos a influencia dos elementos diferentes do ferro na liga não têm influência significativa na difusão do Ni na matriz de Fe.

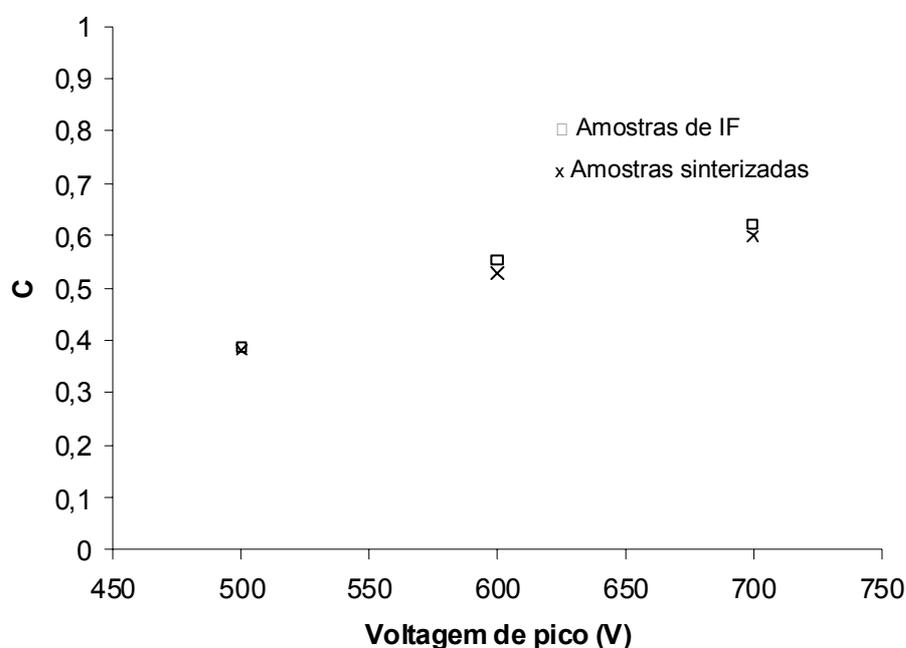


Fig. 6.16 –Variação da fração mássica superficial de níquel em função da tensão de pico fixada na fonte para 1 h de tratamento. Os “xs” representam experimentos realizados com amostras sinterizadas e os quadrados representam experimentos realizados com amostras de aço IF.

6.2.4 Variação da taxa de deposição com o tempo de processamento

A Fig. 6.17 mostra a variação da taxa de deposição com o tempo de processamento. O estudo da variação da taxa de deposição com o tempo foi realizado para a tensão de pico da fonte de 700 V onde é possível obter maior estabilidade da descarga e conseqüentemente maior facilidade para realização dos testes. Este estudo mostrou que a variação da massa das amostras tem um comportamento linear com o tempo de processamento, ou seja, uma taxa de deposição constante ao longo do tempo. Para as

demais voltagens são apresentados dados com poucos pontos experimentais e por isso estes valores são menos representativos. Para cada ponto apresentado na Fig.6.17 foi necessária a utilização de uma amostra diferente, dadas as características do processo.

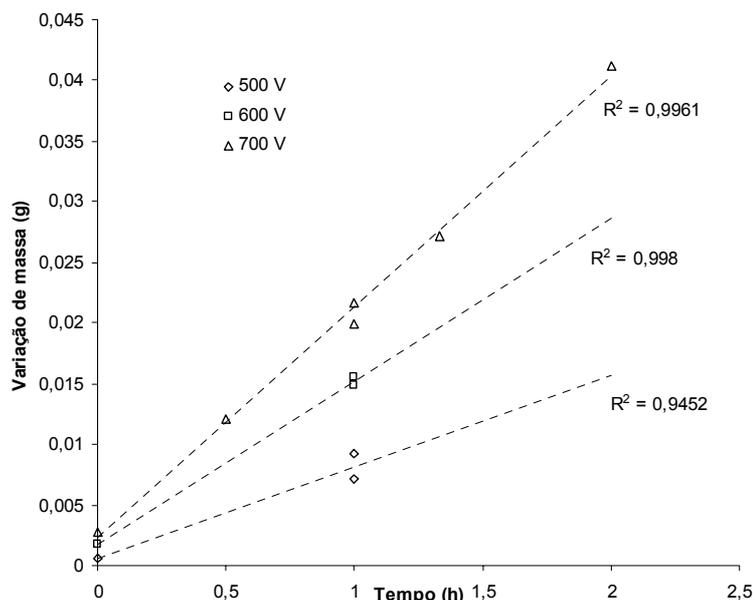


Fig. 6.17 – Variação de massa com o tempo de processamento para voltagens de pico da fonte de 500 V (losangos), 600 V (quadrados) e 700 V (triângulos).

Uma taxa de deposição constante mostra que nas condições consideradas tempo zero, a estabilidade do processo já era adequada e que o sistema já se encontrava em condições que podem ser consideradas de regime permanente.

Com este resultado pode-se concluir que a taxa de deposição dos átomos de níquel, ao menos para fins práticos, não depende da concentração superficial das amostras. Pode-se dizer também que o fenômeno da re-evaporação mostrada na Fig. 2.10 (b) não apresenta influência significativa neste processo, pois se assim o fosse seria esperada uma variação da taxa de deposição com o tempo em virtude da variação da composição superficial, que levaria a uma variação nas forças de interação entre os átomos depositados e o substrato. Assim sendo, pode-se também considerar válida a utilização das condições de contorno proposta para o modelo da fase gasosa. Esta condição de contorno é a condição de concentração de átomos de níquel igual à concentração equivalente à pressão de vapor no níquel na temperatura da superfície.

Com as taxas de deposição medidas simulou-se a difusão destes átomos depositados nas amostras de aço IF e ferro sinterizado, mostrados na secção seguinte.

6.2.5 Análise dos perfis de concentração obtidos experimentalmente e numericamente.

Nesta secção procura-se apresentar os dados experimentais e numéricos discutindo os aspectos físicos do modelo.

Da Fig. 6.17 obtemos as equações para as melhores retas para a variação de massa das amostras com o tempo, são elas:

- $\Delta m = 0,0191.t + 0,0023$ para 700V
- $\Delta m = 0,0135.t + 0,0017$ para 600V
- $\Delta m = 0,0076.t + 0,0006$ para 500V

com Δm em g e t em h.

Os coeficientes angulares destas retas significam o fluxo de massa de níquel sendo depositado sobre a amostra. Se dividirmos estes valores pela área superficial da amostra teremos a taxa de deposição específica.

Considerando a amostra com um diâmetro de 0,95 cm e mudando a unidade de tempo para segundos calculamos os seguintes fluxos de massa: $1,78e-6$, $1,26e-6$ e $7,08e-7$ $g.cm^{-2}.s^{-1}$ para as tensões da fonte de 700, 600 e 500 V respectivamente. Com as mesmas considerações podemos estimar a velocidade com que a amostra “cresce” (velocidade de deslocamento da superfície) e obtemos os seguintes valores: $2,253e-7$, $1,593e-7$, $8,965e-8$ $cm.s^{-1}$ para 700, 600 e 500 V respectivamente, com $\rho=7,89$ $g.cm^{-3}$ (100% Fe), e obtemos: $1,997e-7$, $1,412e-7$ e $7,948e-8$ $cm.s^{-1}$ para 700, 600 e 500 V respectivamente, com $\rho=8,9$ $g.cm^{-3}$ (100% Ni). Os dados de velocidade são melhor visualizados na tabela 6.2

Tabela 6.2 – Estimativas de velocidade de deslocamento da superfície

ρ ($g.cm^{-3}$)	Tensão de pico (V)		
	500	600	700
7,89	$8,965e-8$	$1,593e-7$	$2,253e-7$
8,9	$7,948e-8$	$1,412e-7$	$1,997e-7$

Para solução deste problema existe a dificuldade de avaliação da densidade com a variação da concentração relativa de Fe e Ni. Na literatura consultada não foram encontrados dados referentes à variação desta propriedade com a concentração. Alguns dados encontrados em www.goodfellow.com e em www.matweb.com para algumas composições específicas levam a acreditar que esta variação é aproximadamente linear.

Como apresentado na secção 6.2.2 o fluxo de átomos de níquel sendo depositado é periódico. A frequência de variação no fluxo é a mesma do pulso da fonte (5 kHz), como a inércia para a difusão na fase sólida é muito grande pode-se considerar o fluxo de níquel como sendo a média de um período do fluxo, ou seja, a variação de massa medida dividida pelo tempo de processamento.

Nos perfis experimentais pode-se notar claramente que na maioria das vezes um dos perfis apresenta concentrações inferiores aos demais. Testes para estudar a variação da concentração superficial da amostras em relação ao posicionamento relativo entre a

amostra e o cátodo foram realizados e constatou-se que sistematicamente ocorre uma menor concentração superficial de níquel para a região da amostra posicionada na região da solda do cátodo. Isso pode ser atribuído a difusão de átomos de ferro do suporte do cátodo na chapa de níquel durante a soldagem, na produção deste, ou a um pequeno efeito da convecção natural. Como a amostra deve estar a uma temperatura menor que o cátodo devem ocorrer correntes advectivas da amostra na direção do cátodo nesta região, dificultando a deposição. Este é o fator mais provável para a menor concentração nestas regiões.

Anteriormente à apresentação de todos os casos optou-se por mostrar o estudo da influência dos parâmetros nos resultados numéricos. O resultado deste estudo é mostrado na Fig. 6.18. Nesta figura são mostrados perfis obtidos numericamente variando a velocidade e massa específica e os valores obtidos experimentalmente para tratamento de uma hora com tensão da fonte de 700V. Dentre os dados experimentais mostrados estão os valores obtidos de uma amostra de aço IF e de uma amostra de ferro sinterizada.

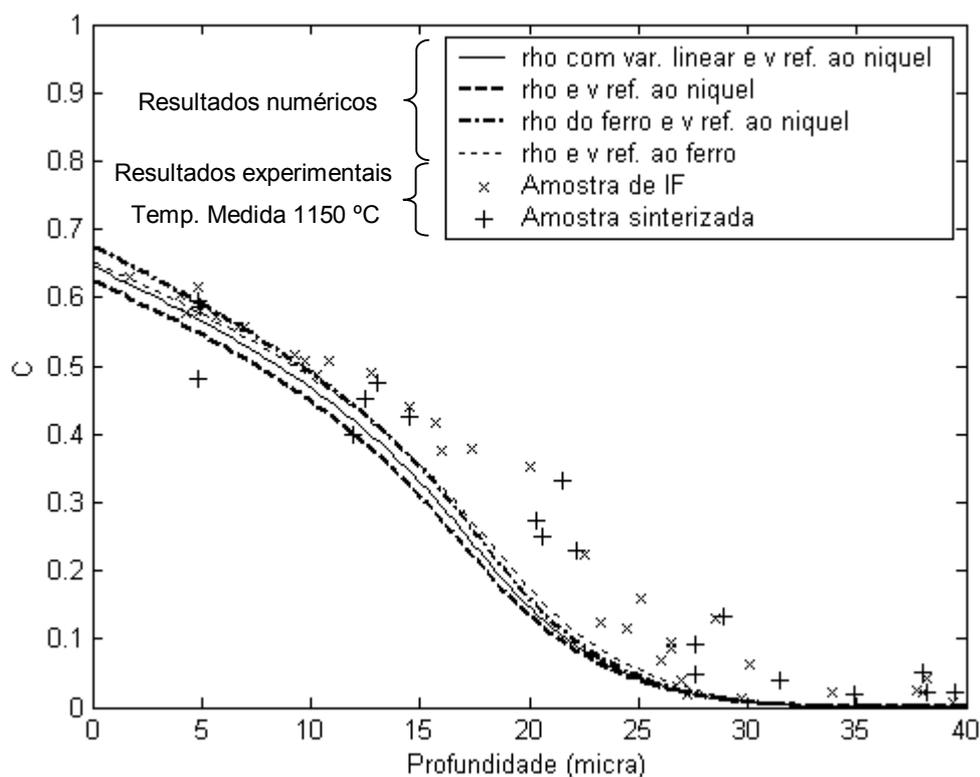


Fig. 6.18 – Variação dos resultados numéricos com a massa específica e com a velocidade.

Na Fig. 6.18 a linha continua representa os resultados considerando ρ varia linearmente com a concentração, a linha tracejada considera ρ constante e igual ao do níquel, a linha traço ponto considera ρ constante e igual ao do ferro, para estes casos utilizou-se uma velocidade calculada com base na densidade do níquel e a linha pontilhada considera ρ constante e igual ao do ferro e velocidade calculado com base na densidade do

ferro (maior que nos outros casos). Nesta figura utilizou-se um coeficiente de difusão para 1200 °C, e o motivo será explicado no decorrer desta secção.

Pode-se observar na Fig. 6.18 que a variação dos perfis com a variação dos parâmetros não é muito grande quando comparada às variações dos valores experimentais. Pode-se perceber também que os valores experimentais são ligeiramente diferentes dos numéricos. A comparação entre valores numéricos e experimentais será discutida posteriormente.

Como as variações não são muito significativas a escolha dos parâmetros será feita de maneira a ser mais coerente com a física do problema. Assim para as simulações foi utilizada uma densidade com variação linear com a concentração e uma velocidade igual à média entre a calculada com base na densidade do ferro e do níquel. Esta velocidade poderia ser considerada variável com a concentração superficial, mas isto não traria melhora significativa nos resultados.

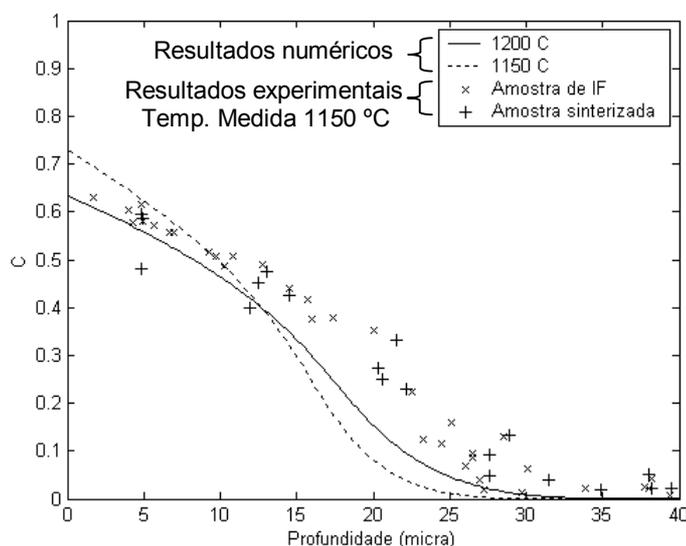


Fig. 6.19 – Variação dos resultados com temperatura.

A Fig. 6.19 mostra a variação do perfil de concentração para as temperaturas de 1150 e 1200 °C. Pode-se perceber que a curva para 1200 °C apresenta valores com melhor concordância com os valores experimentais.

Inicialmente percebeu-se que o coeficiente de difusão ou a velocidade utilizados no modelo estavam com valores abaixo dos apresentados experimentalmente. A velocidade não deveria estar mal estimada a ponto de ocasionar tal variação (no modelo aqui proposto), então concluiu-se que o coeficiente de difusão para o caso experimental deveria ser maior que o teórico, já que o tratamento estava sendo realizado a 1150 °C. Este poderia estar se comportando desta maneira devido ao bombardeamento da amostra por espécies rápidas ou por um erro de medida de temperatura.

A primeira suspeita foi que este aumento no coeficiente de difusão era causado pelo bombardeamento da superfície da amostra por espécies rápidas (BUDTZ-JORGENSEN,

BOTTIGER e KRINGHOJ, 2001), entretanto os trabalhos de ELTOKHY e GREENE (1980) e KING, HOOD e HOLT (1991), apresentam dados mostrando que para temperaturas elevadas o efeito térmico tem importância superior ao efeito de bombardeamento no aumento do coeficiente de difusão de átomos substitucionais, sendo este relevante somente a temperaturas inferiores a 0,5 da temperatura de fusão da liga.

O segundo fator que deve ser levado em conta é um possível erro na medida de temperatura. Se considerarmos somente o termopar (erro de $\pm 0,75\%$), teríamos um erro ± 9 °C, podemos ainda ter um erro de medida no termômetro digital que é de $0,3\% + 1^\circ\text{C}$ ($\pm 4,6$ °C). Se considerarmos ainda um possível erro de medida devido à resistência de contato entre a amostra e o suporte e entre o suporte e o termopar podemos ter um erro ainda maior, parecendo ser este um fator importante nos desvios experimentais. Mesmo não sendo comprovada a existência de um erro de medida de temperatura da amostra de 50 °C (considerado elevado), utilizou-se nas simulações um coeficiente de difusão equivalente a 1200 °C. Isso porque com estes valores ocorria melhor concordância entre os valores simulados e experimentais, no entanto, podem existir ainda outros fatores com influência sobre o coeficiente de difusão, no sentido de aumentá-lo, que não foram considerados aqui. Deve-se notar ainda que um erro de temperatura de 50 °C não é tão elevado (4%), se comparado com o valor absoluto da temperatura, entretanto, sua influência no coeficiente de difusão e conseqüentemente nos perfis de concentração é elevada.

Erros também podem estar sendo cometidos ao considerar a velocidade de deslocamento da superfície constante, esta poderia levar em conta a variação de densidade (efeito não relevante) e a formação de porosidade por efeito KIRKENDALL (não modelado neste trabalho).

A Fig. 6.20 mostra os perfis experimentais e numéricos com a variação do tempo de deposição para amostras de IF. Nos dados experimentais aqui apresentados, e que serão apresentados posteriormente, os dados são discriminados por perfil 0, perfil 1, perfil 2, perfil 3 e perfil 4. Os dados denominados perfil 0 são dados obtidos em posições aleatórias, nos casos onde são apresentados os perfis 1, 2, e 3 são situados a 120° em relação aos demais, e nos casos onde são apresentados os perfis 1, 2, 3 e 4 estão situados a 90° .

Na Fig. 6.20 (a) não é mostrada uma curva referente a dados simulados porque as tentativas de simular o período de aquecimento do sistema não foram bem sucedidos, pois neste período é extremamente complicado prever o fluxo de átomos de níquel sendo depositados. Isso ocorre porque durante o aquecimento, vários parâmetros da descarga variam, desde os intencionalmente variados (t_{on} , pressão e temperatura) até parâmetros não controlados, como por exemplo a composição da atmosfera que pode ser influenciada por outros gases advindos da degasagem das paredes durante o aquecimento, o que pode alterar fortemente as características do plasma.

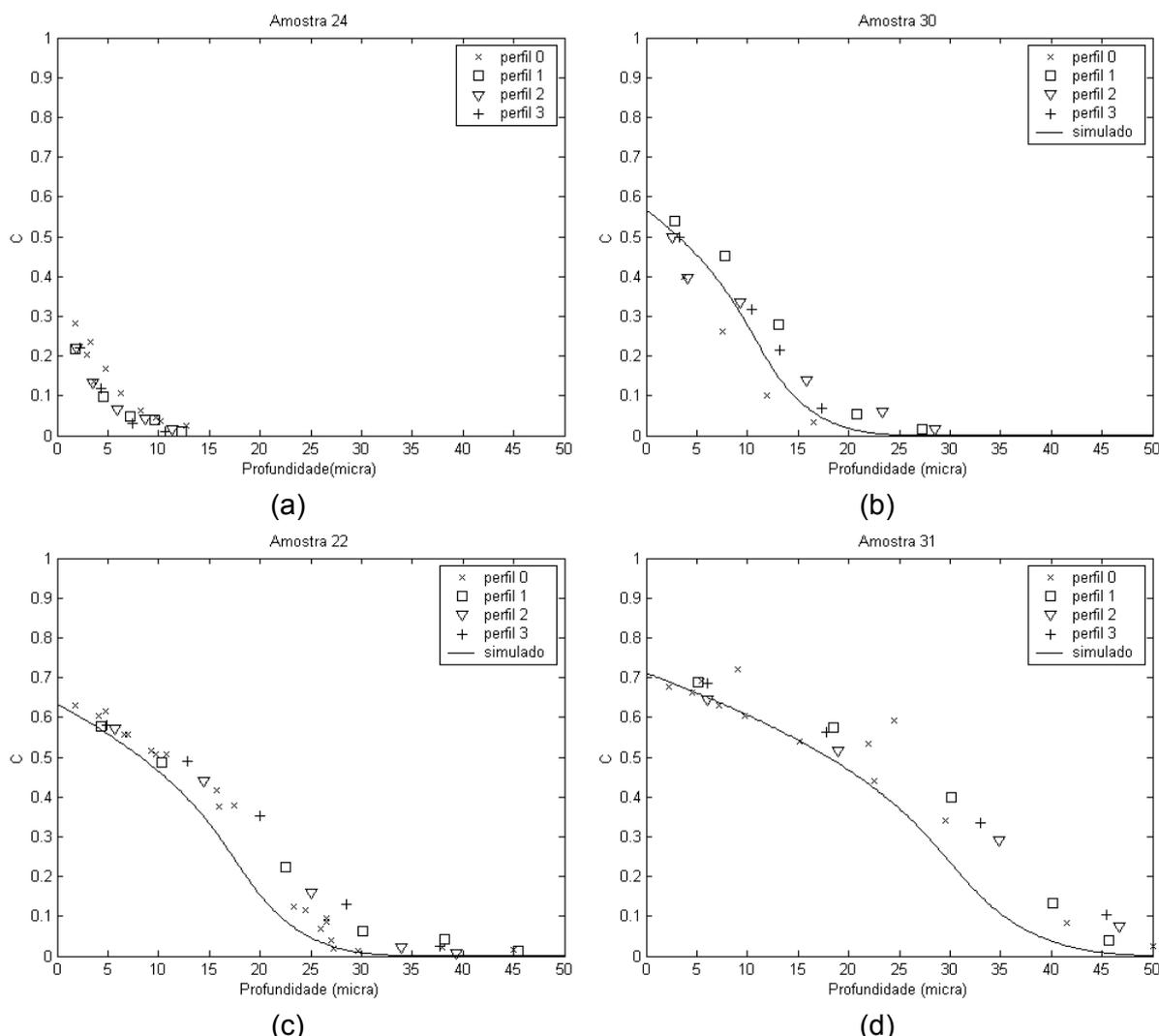


Fig. 6.20 – Comparação entre os perfis de concentração entre as amostras de IF tratadas com voltagem de pico de 700 V e tempo de tratamento de 0 (a), 0,5 (b), 1 (c) e 2 h (d).

Pode-se observar na Fig. 6.20 que existe uma maior concordância entre resultados experimentais e numéricos para a amostra tratada com 0,5 h (Fig. 6.20 (b)), devido provavelmente à menor espessura da camada , com menor influência da porosidade na camada depositada.

Para estudar como os resultados experimentais se comportam com o tempo de tratamento foi realizado um estudo da variação da concentração superficial com o tempo de processamento. Os resultados deste estudo são mostrados na Fig. 6.21. Nesta figura os dados numéricos mostrados correspondem à concentração a 0,5 μm de profundidade, uma vez estes são comparados com os dados de análises superficiais via EDX, que apresentam um valor de concentração médio da região de interação do feixe eletrônico, que é de aproximadamente 1 μm de profundidade neste caso (análises a 20 keV).

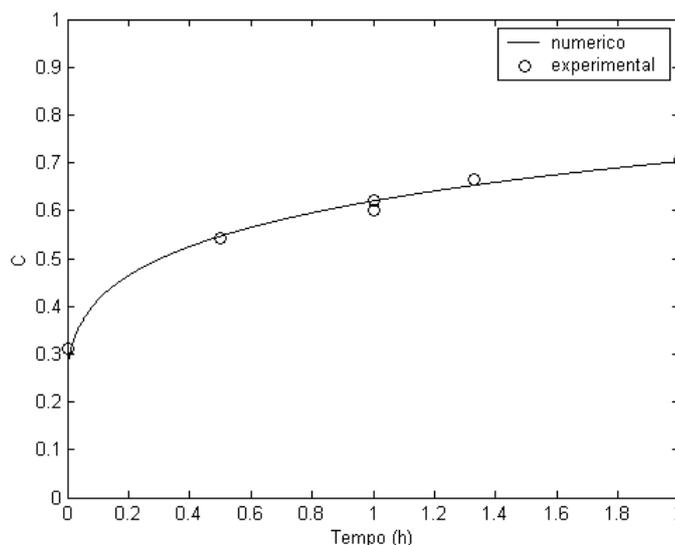


Fig. 6.21 –Variação da concentração superficial com o tempo de processamento, comparação entre dados experimentais e numéricos, para voltagem de 700 V.

Os resultados apresentados na Fig. 6.21 apresentam uma excelente concordância entre os dados experimentais e numéricos, mostrando que o modelo representa bem o comportamento da concentração com o tempo de processamento.

A Fig. 6.22 mostra a comparação entre os perfis obtidos numericamente e experimentalmente variando-se a voltagem da fonte e o tipo de amostra utilizada. Pode-se perceber nesta figura que os resultados experimentais são aproximadamente os mesmos para as amostras de aço IF e de ferro sinterizado.

Os desvios dos resultados teóricos e experimentais para as amostras tratadas a 500 e 600 V podem ser devidos a uma deficiência na avaliação da taxa de deposição, como já discutido na secção 6.2.4. Outro fator que certamente está causando desvios é a presença de poros na camada depositada, bastante evidentes para as amostras tratadas a 600 e 700V, com mostrado na Fig. 6.30. Estes poros causariam uma maior penetração (aparente) da frente de difusão em relação à superfície, equivalente a um maior coeficiente de difusão. Os possíveis motivos para a presença destes poros serão apresentados na secção 6.2.9. Apesar dos desvios dos resultados do modelo dos experimentais, pode-se dizer que a tendência dos perfis é coerente com as curvas experimentais.

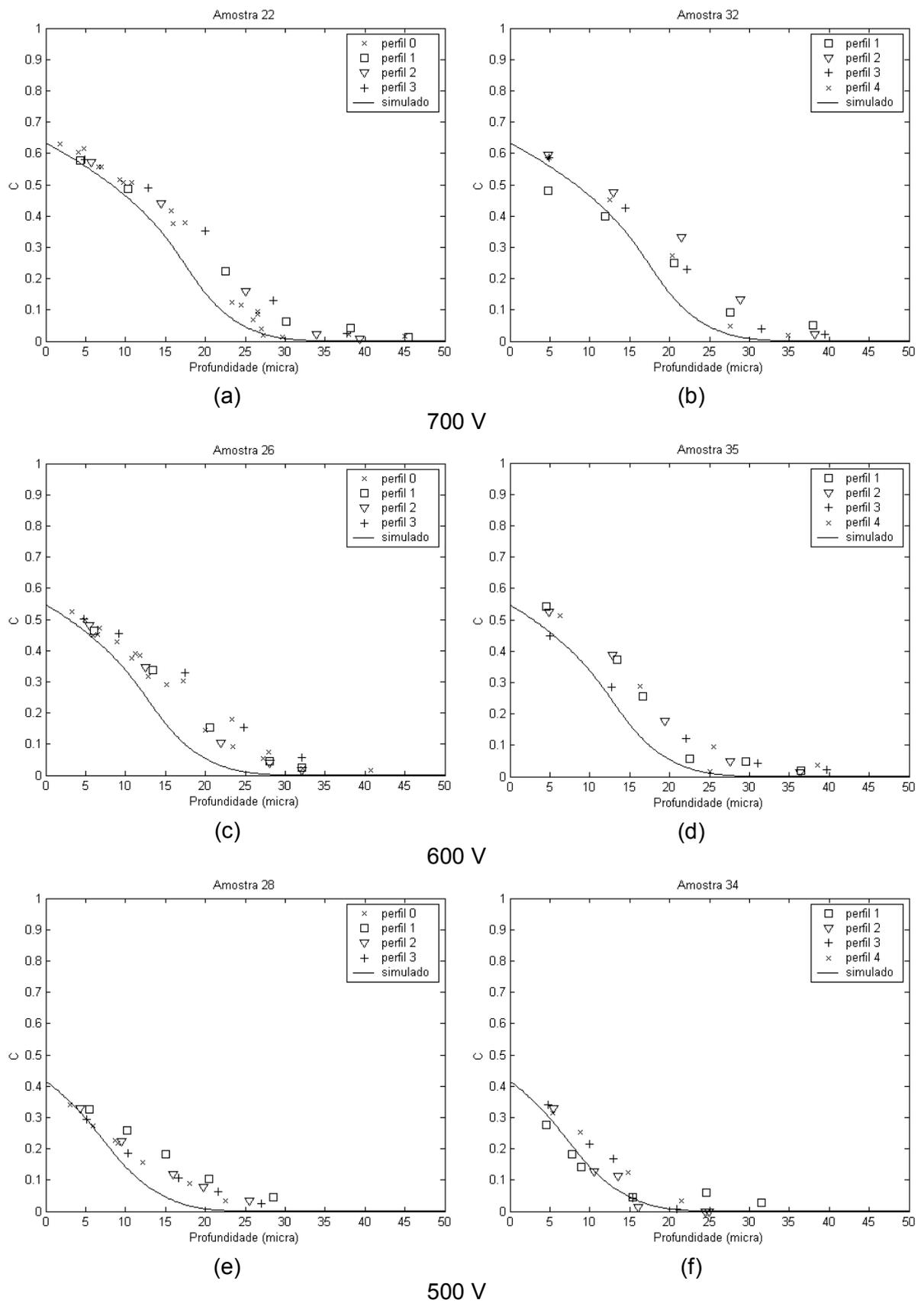


Fig. 6.22 – Comparação entre os perfis de concentração entre as amostras de IF (a/c/e) e sinterizadas (b/d/f) tratadas por uma hora com voltagem de pico de 700 V ((a) e (b) respectivamente), 600 V ((c) e (d) respectivamente) e a 500 V ((e) e (f) respectivamente).

6.2.6 Comparação entre os resultados experimentais e os obtidos com a utilização dos modelos para a fase gasosa.

O modelo para fase gasosa busca completar a modelagem do fenômeno de transporte dos átomos de níquel desde o cátodo até o ânodo (amostra). Se fosse possível avaliar com precisão os parâmetros deste modelo não seria necessária a medida experimental do fluxo de massa na amostra, pois este seria fornecido pelo modelo da fase gasosa, necessitando-se somente de condições de contorno no cátodo e no interior da amostra. Assim, se acoplássemos os dois modelos, por meio de uma equação de interface, teríamos o resultado global do processo, ou seja, o perfil de concentração de níquel nas amostras e na fase gasosa. A avaliação destes parâmetros é uma tarefa difícil e ainda são necessários estudos para esclarecer os parâmetros ligados ao plasma.

Como medimos o fluxo de massa depositada sobre a amostra, que é o mesmo fluxo que deixa a fase gasosa na superfície da amostra, faremos uma análise inversa do problema, buscando obter este fluxo variando-se os parâmetros do modelo e buscando alguma conclusão a respeito do plasma.

Iniciaremos fazendo algumas estimativas de parâmetros necessários para a utilização do modelo. O modelo para a fase gasosa depende dos seguintes parâmetros: Densidade atômica (c), Coeficiente de difusão dos átomos de níquel na fase gasosa (D), o livre caminho médio para a termalização (λ_{stop}) e o coeficiente de *sputtering*. A densidade atômica foi calculada utilizando a lei dos gases ideais e o coeficiente de difusão foi calculado utilizando uma fórmula derivada da teoria cinética dos gases de Chapman-Enskog, mostrada no Apêndice A. O livre caminho médio para termalização por sua vez é difícil de ser estimado, e seu valor é dado, geralmente, em número de livres caminhos médios para colisão elástica. MASON e PICHILINGI (1994) utilizam $\lambda_{\text{stop}}=2,5 \times \lambda$ para o Cu em Ar, este valor parece estar subestimado, para o caso aqui estudado, se considerarmos que os átomos ejetados do cátodo possuem energia média de 10 eV (MASON e PICHILINGI, 1994) e uma atmosfera composta de Ar e H₂, onde colisões com moléculas de H₂ praticamente não reduzirão a energia dos átomos de níquel, devido a grande diferença de massa, e também as colisões com os átomos de Ar não terão a perda da metade da energia uma vez que o átomo de níquel apresenta maior massa atômica. CHAPMAN (1980) apresenta o livre caminho médio para colisão de átomos de níquel em argônio de 1 mm à 120 mTorr, e este valor foi utilizado como referência para o modelo. Os valores destes parâmetros nas condições de descarga utilizados são mostrados na tabela 6.3 (todas as estimativas foram realizadas considerando a fase gasosa a 1150 °C).

O livre caminho médio para colisões em gases ideais depende principalmente da densidade atômica e do diâmetro das moléculas. Para uma mistura gasosa não foram encontrados valores deste parâmetro na literatura, assim sendo optou-se pela realização de uma média ponderada dos valores de livre caminho médio de cada um dos gases.

Como os dados da literatura são, em geral, apresentados em temperatura ambiente foi calculada uma pressão aparente a 300 K, baseada na equivalência de densidade atômica, que auxiliou na comparação com dados experimentais e na compreensão da influência da temperatura. Estas pressões aparentes são mostradas na Tabela 6.3 para cada condição utilizada.

Seguindo o procedimento apresentado na secção 3.6 obteve-se a curva apresentada na Fig. 6.23. Os valores do produto $p.d$ obtidos da Fig. 6.23 são mostrados na tabela 6.3 juntamente com alguns parâmetros da descarga.

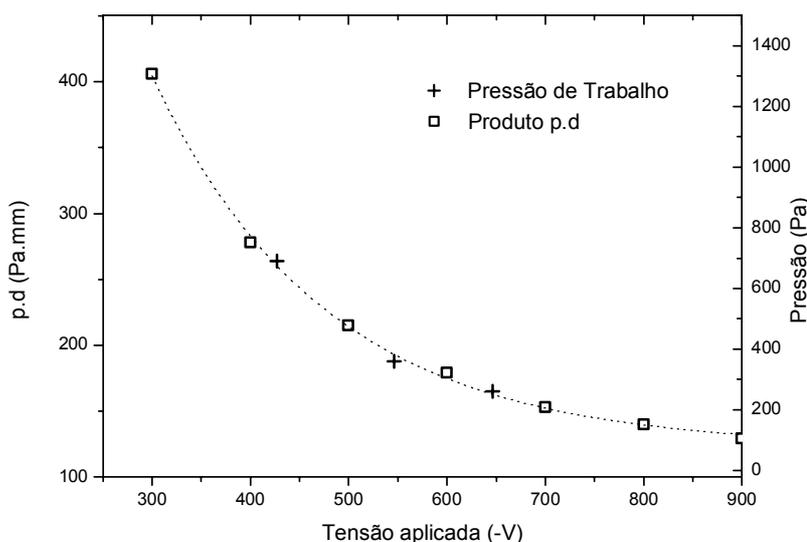


Fig. 6.23 – Parâmetros da descarga comparados com uma curva adaptada de GUNTHERSHULZE (1930) apresentada por von ENGEL (1993).

Analisando-se os valores de $V.(p.d)^{-1}$ obtém-se os seguintes valores relativos de energia de 1, 1,68 e 2,36 vezes, para tensão da fonte de 500, 600 e 700V respectivamente.

A taxa de deposição depende da taxa de produção de “sputtering” primário (diretamente relacionada à energia das espécies rápidas) e do livre caminho médio para termalização dos átomos pulverizados. A densidade atômica e o coeficiente de difusão interferem somente nos valores absolutos de fração molar e no tempo para que o regime permanente seja atingido. O parâmetro que controla a proporção de átomos depositados e retro-depositados é o livre caminho médio para termalização.

Os valores de N apresentados na tabela 6.3 representam a relação entre as espécies neutras mais íons em relação aos íons, como proposto na Eq. (3.5). Estes valores foram estimados com base nas estimativas acima apresentadas e nos dados da Fig. 2.8. É importante enfatizar que esta figura contém dados para um gás monoatômico e não para uma mistura de gases, onde se pode prever uma menor participação das espécies neutras devido à menor probabilidade destas sofrerem troca de carga na bainha catódica. Assim estes valores estão provavelmente sobre estimados.

Tabela 6.3 – Parâmetros da descarga e valores de p.d estimados com ajuda da curva adaptada de GUNTHERSHULZE (1930)

Tensão de pico na fonte (-V)	500	600	700
Tensão de pico medida na descarga (-V)	427	546	646
Pressão medida (Pa)	690	360	260
Pressão aparente a 300 K considerando atmosfera a 1423 K (Pa)	145	76	55
p.d(Pa.mm)	261	198	167
$V.(p.d)^{-1}$ (relativo a 700V)	1,64 (0,42)	2,76 (0,71)	3,87 (1)
d (mm) estimado	1,96	2,87	3,34
λ (cm) com relação a $\lambda=8,1$ cm a 0,133 Pa a 273 K para o Ar (von ENGEL, 1993)	8,16e-3	15,61e-3	21,55e-3
λ (cm) com relação a $\lambda=14,2$ cm a 0,133 Pa a 273 K para o H ₂ (von ENGEL, 1993)	14,31e-3	27,37e-3	37,77e-3
λ (cm) (ponderado pela fração molar de Ar e H ₂)	9,39e-3	17,96e-3	24,79e-3
d/ λ	20,5	16,0	13,5
N	11	8	7,5

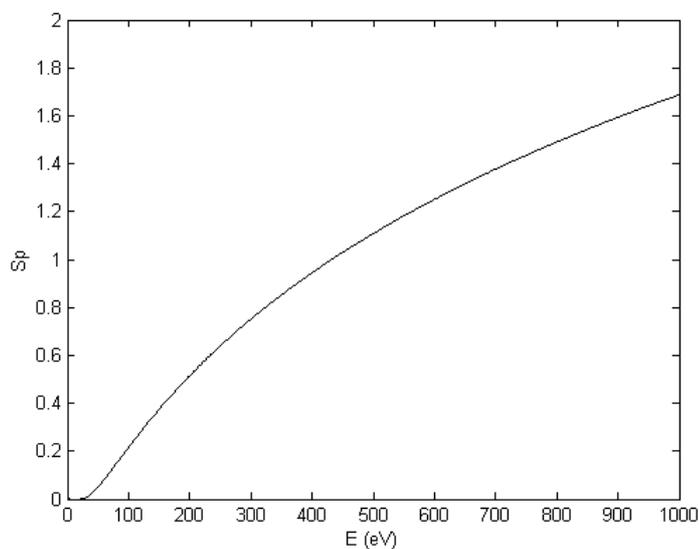
Os valores estimados da espessura da bainha catódica estão seguramente sobre-estimados, pois durante os experimentos, mesmo não sendo possível realizar a medida da espessura da bainha, visualmente pode-se afirmar que a espessura da bainha catódica não excede os 2 mm em nenhum dos casos. Utilizando-se os valores de livre caminho médio para a mistura e a expectativa de um valor menor para a espessura da bainha catódica poderíamos imaginar uma pequena probabilidade de colisão para os íons na bainha catódica, possibilitando que estes possam atingir o cátodo com elevada energia.

A tabela 6.4 mostra os valores dos parâmetros utilizados para realização das simulações para a fase gasosa baseados na estimativa apresentada acima.

Tabela 6.4 – Parâmetros da descarga e valores de algumas propriedades da fase gasosa.

Corrente média medida (A)	1,126	0,793	0,639
Densidade de corrente (mA.cm ⁻²)	14,3	10,0	8,1
Densidade atômica (átomos.cm ⁻³)	3,51e16	1,83e16	1,32e16
λ (cm) (com base no $\lambda=1$ mm do Ni em Ar a 300K e 120 mTorr) (CHAPMAN, 1980)	1.101e-2	2,100e-2	2,902e-2
D (cm ² .s ⁻¹) estimados (Apêndice A)	575	1104	1529
N	11	8	7,5

Utilizando os parâmetros estimados e medidos na descarga variou-se S_p (coeficiente de *sputtering* primário) no modelo até obter-se os valores experimentais da taxa de deposição, e pode-se, assim, estimar a energia média das espécies. Os resultados são mostrados na tabela 6.5. Para obter-se o valor da energia com o valor de S_p foram utilizados os dados de YAMAMURA e TAWARA (1996) mostrados na Fig. 6.24.

**Fig. 6.24** –Valores de S_p em função da energia das espécies para átomos de Ar.**Tabela 6.5** – Valores de energia média estimada utilizando o modelo.

Voltagem da fonte (V)	Energia média (eV) (energia relativa a 700V)		
	Número de livres caminhos médios para termalização		
	2,5	3,5	5,0
500	66,00 (0,57)	59,00 (0,63)	51,00 (0,66)
600	94,00 (0,82)	77,00 (0,83)	65,00 (0,84)
700	115,00 (1)	93,00 (1)	77,00 (1)

Se compararmos os valores relativos de energia, podemos notar que estes apresentam valores diferentes dos estimados com a ajuda da curva de GUNTHERSHULZE (1930) ($V \cdot (p \cdot d)^{-1}$ tabela 6.3), isto ocorre devido, provavelmente, às deficiências nesta estimativa.

Se tomarmos como base o valor médio de energia apresentado por MASON e ALLOTT (1994), uma energia média de 68 eV para uma descarga de Ar a 1 Torr, 450 K e 800 V, poderíamos considerar os valores mostrados na Tabela 6.5 razoáveis, considerando os efeitos da mistura gasosa no sentido de reduzir as perdas de energia e aumentar a energia média das espécies.

Devido à provável ocorrência de um pequeno número de colisões na bainha catódica, pela segura superestimação da espessura da bainha catódica, que levaria a uma relação menor d/λ e conseqüentemente a uma menor participação de espécies neutras na pulverização catódica, optou-se por realizar um teste considerando a pulverização catódica causada somente pelos íons, estando estes com a energia igual a voltagem medida entre os eletrodos. Os resultados são mostrados na tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Valores simulados do fluxo de átomos depositados, considerando a energia dos íons igual à voltagem medida entre os eletrodos.

Queda de voltagem na bainha catódica (V)	Fluxo de átomos sobre a amostra ($\text{átomos} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)			
	Número de livres caminhos médios para termalização			
	2,5	3,5	5,0	Valores experimentais
500	6,09e+15	8,52e+15	1,22e+16	7,26e+15
600	9,74e+15	1,36e+16	1,92e+16	1,29e+16
700	1,20e+16	1,67e+16	2,29e+16	1,82e+16
710	1.28e+16	1.77e+16	2.42e+16	
710 (1523K)	1.36e+16	1.88e+16	2.56e+16	

Os valores simulados mostrados na tabela 6.6, para $\lambda_{\text{stop}}=3,5\lambda$, são muito próximos dos valores experimentais, sendo uma evidencia de que a suspeita de que a energia dos íons ao atingir o cátodo é muito maior que a estimada anteriormente provavelmente se confirma. Os resultados para 500 e 600 V estão acima dos obtidos experimentalmente, como poderia ser esperado, uma vez que os íons tendem a perder energia devido a colisões na bainha catódica. Para 700 V o valor obtido foi menor que o experimental, podendo ser uma evidencia de que realmente o número de colisões na bainha catódica são muito poucas e ainda que a temperatura da fase gasosa esta subestimada, levando a uma subestimação no λ_{stop} . Isso parece bastante claro se observarmos os valores simulados para 710 V (queda de voltagem na bainha catódica considerando o potencial do plasma) e para 710 V e uma

temperatura de 1523 K. Os valores parecem bastante coerentes, e é muito provável que esta condição esteja ocorrendo na prática.

Os dois casos apresentados parecem ser os extremos possíveis para o processo, com forte tendência que o segundo caso ocorra, ou seja, menor número de colisões na bainha catódica e maior energia média das espécies.

Outro fator não antes comentado é a participação do mecanismo de deposição de átomos evaporados por efeito puramente térmico. Estudos realizados utilizando temperatura da amostra de 1150 °C e do cátodo de 1200 e 1250 °C mostraram que este mecanismo poderia ser responsável por até 2 e 5% da deposição total respectivamente para 700 V, sendo irrelevante neste estudo.

As taxas de retrodeposição encontradas com o modelo numérico ficaram entre 90 e 97% dependendo da situação simulada. Estes valores concordam com valores encontrados na literatura. Sendo uma evidencia que λ_{stop} esta bem estimado.

A Fig. 6.25 mostra o perfil de fração molar de átomos de níquel termalizados na fase gasosa nas soluções inversas. São mostrados somente alguns casos porque estes valores dependem somente da densidade da fase gasosa, do coeficiente de difusão, do λ_{stop} e taxa de produção total de *sputtering* primário (número de átomos ejetados). Desta forma, para obtermos um valor definido de fluxo de massa teríamos os mesmos perfis de concentração se a temperatura da fase gasosa fosse a mesma

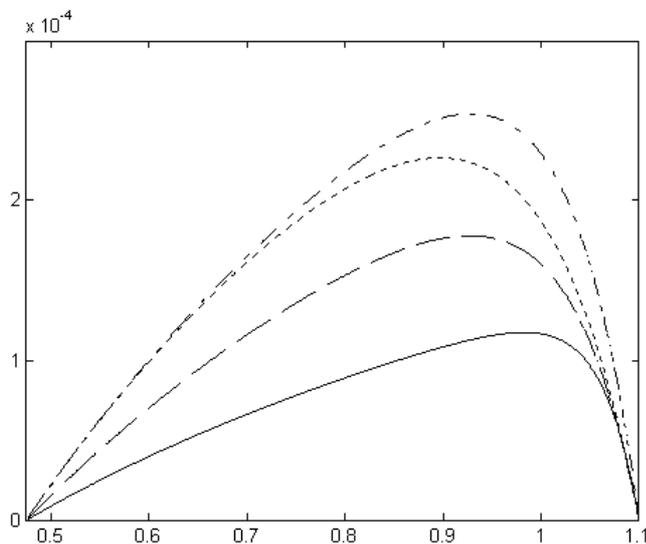


Fig. 6.25 – Fração molar na fase gasosa (a linha contínua representa o caso simulado para 500V e $\lambda_{\text{stop}} = 3,5x\lambda$, a tracejada para 600V e $\lambda_{\text{stop}} = 3,5x\lambda$, a pontilhada para 700V e $\lambda_{\text{stop}} = 3,5x\lambda$ e a traço ponto para 700V e $\lambda_{\text{stop}} = 2,5x\lambda$).

Pode-se perceber que os valores absolutos da fração molar dos átomos de níquel na fase gasosa são bastante pequenos, assim, mesmo com a baixa energia de ionização dos átomos metálicos, parece que a ionização destes e sua participação na pulverização

catódica é improvável. Contudo para confirmar esta afirmação um estudo muito mais profundo precisa ser realizado.

6.2.7 Variação da morfologia da superfície depositada com o tempo e com a voltagem de pico

A Fig. 6.26 mostra a evolução da morfologia superficial com o tempo de tratamento. Observando esta figura pode-se perceber que a qualidade do filme depositado não é boa se comparada aos requisitos de filmes finos, ou seja, um filme com pouca irregularidade superficial. Segundo RICKERBY e MATTHEWS (1991) e CHAPMAN (1980) isso pode ser devido a alguns fatores, tais como irregularidades no substrato e baixa energia dos átomos depositados. Se observarmos a Fig. 6.26 (a) podemos perceber que o acabamento superficial do substrato não é bom, entretanto esta é uma superfície típica neste tipo de tratamento. Devido à pressão de tratamento ser relativamente elevada os átomos pulverizados do cátodo perdem energia por sucessivas colisões com as espécies neutras do gás e são depositados com uma energia equivalente a energia térmica e assim não têm mobilidade suficiente para difundir superficialmente e formar um filme de boa qualidade, o que ocorre é a formação de “ilhas de átomos”, mostrada na Fig. 2.10, que geram as irregularidades superficiais observadas. As irregularidades de maior dimensão são marcas de usinagem provenientes do substrato anteriormente ao tratamento.

A seqüência da Fig. 6.26 mostra o crescimento e coalescimento das “ilhas de átomos” com o tempo, seguindo o mesmo mecanismo de deposição de filmes finos mostrado na Fig. 2.10. Fazendo uma análise qualitativa pode-se dizer também que o tamanho das “ilhas de átomos” (grãos) tende a se estabilizar para longos tempos de tratamento.

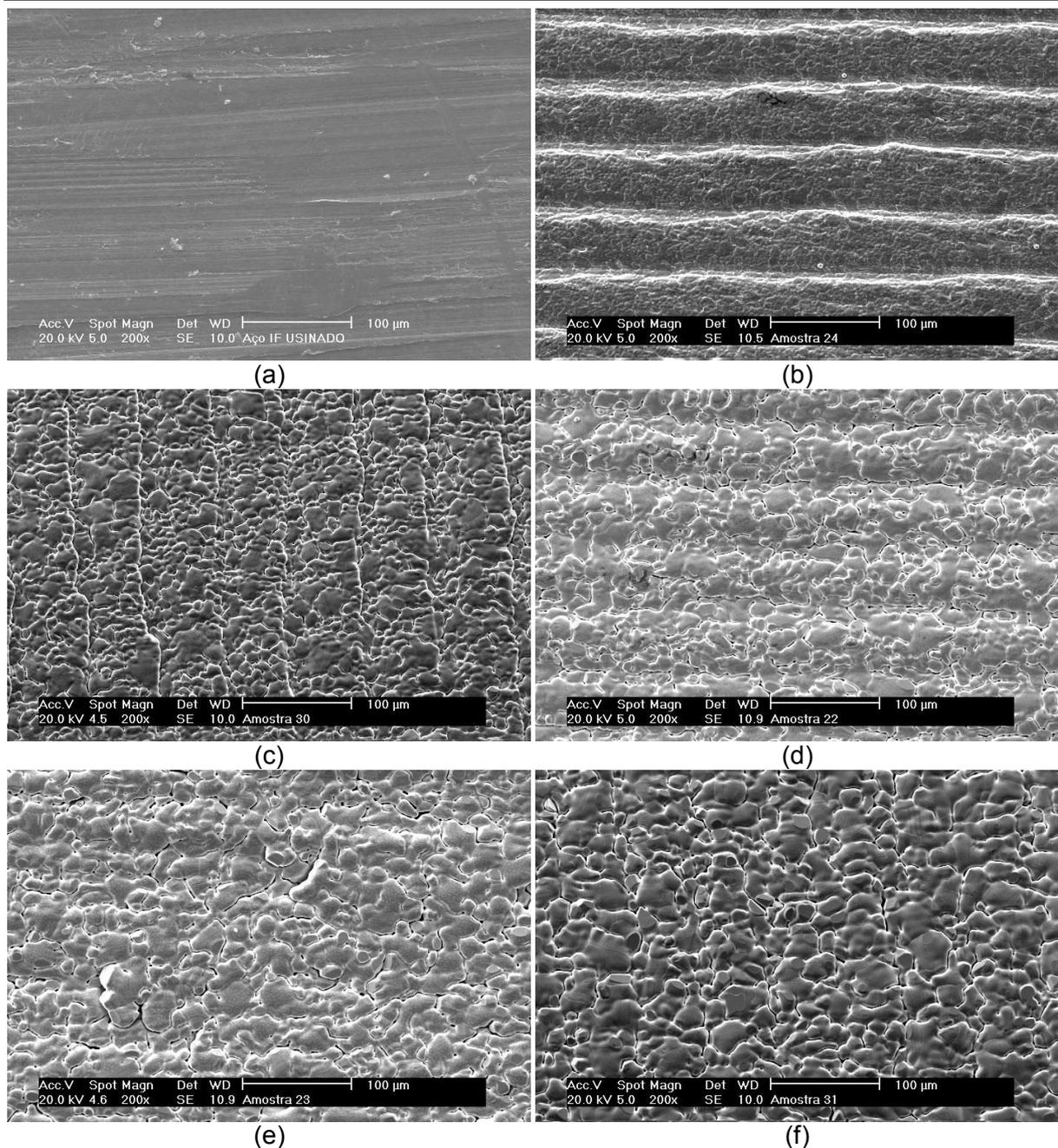


Fig. 6.26 – Variação da morfologia superficial de amostras de IF. Amostra não tratada (a) e amostras tratadas com voltagem de pico de 700 V e tempo de tratamento de 0 (b), 0,5 (c), 1 (d), 1,3 (e), e 2 h (f).

A Fig. 6.27 mostra a variação morfológica superficial para amostra de aço IF tratadas durante um período de uma hora com diferentes voltagens de pico e conseqüentemente diferentes pressões. O que se pode perceber é que quanto maior a voltagem de pico (o que implica em uma maior taxa de deposição) maior é o grau de coalescimento das “ilhas de átomos”, dando a entender que a taxa de deposição é um fator importante no coalescimento e crescimento das “ilhas de átomos”.

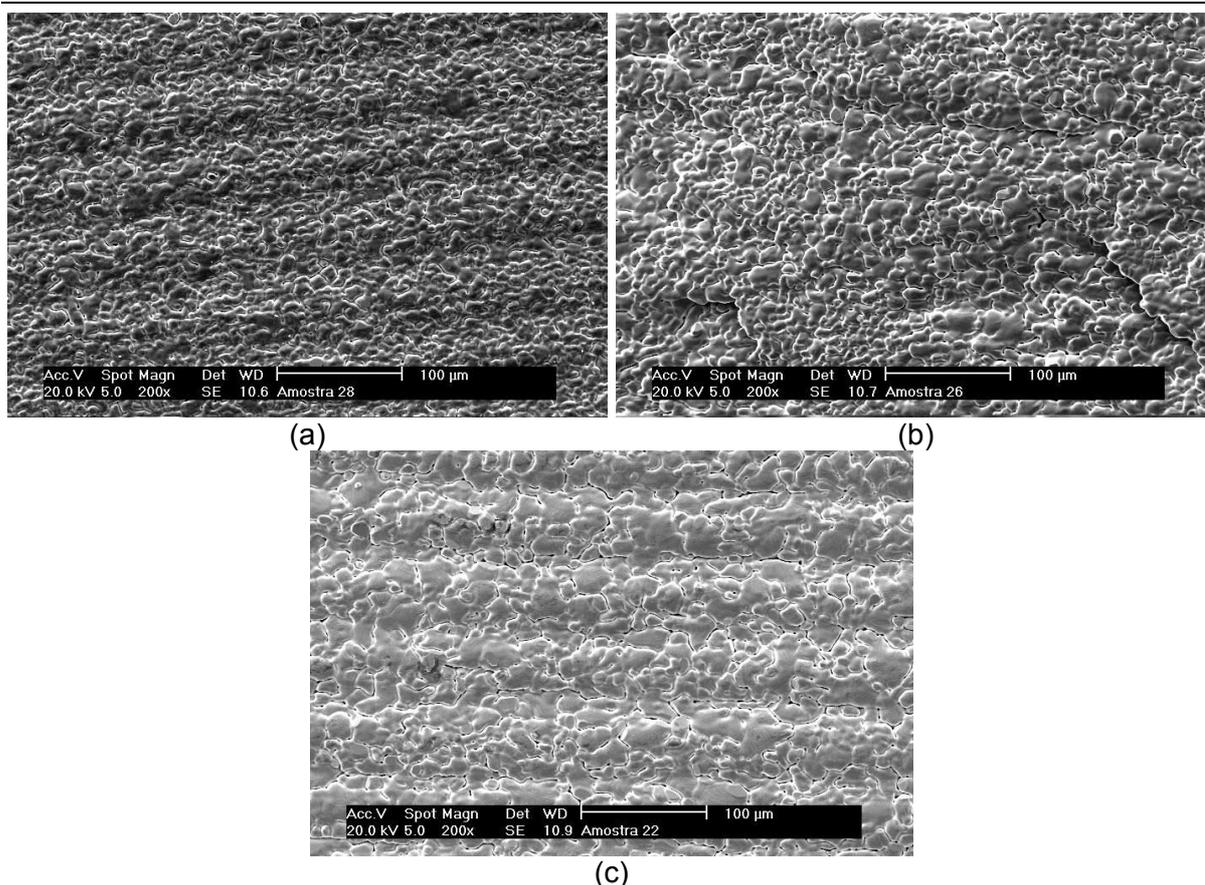


Fig. 6.27 – Variação da morfologia superficial para voltagens de pico de 500 (a), 600 (b) e 700 V (c) e tempo de tratamento de 1 h em amostras de IF.

6.2.8 Morfologia superficial e variação de porosidade superficial em amostras sinterizadas submetidas ao tratamento de deposição.

A Fig. 6.28 mostra a comparação entre a amostra sinterizada antes e depois do tratamento de deposição de níquel para as diferentes voltagens de pico estudadas. Pode-se perceber através de uma análise qualitativa que ocorre uma redução de porosidade após a deposição de níquel (mais perceptível no caso de 700V). Este fechamento é atribuído a deposição de níquel e não à continuação do processo de sinterização, uma vez que as amostra já haviam sido sinterizadas durante uma hora a 1150 °C e assim não é esperada uma variação perceptível de porosidade por redução de porosidade. Percebe-se também que quanto maior a voltagem (maior fluxo de átomos de níquel) maior o fechamento dos poros evidenciando que este fechamento é ocasionado mesmo pela deposição de átomos. Estes dados concordam com os dados de LAWALL (2001) e MALISKA (2003) que sugerem um fechamento de poros superficiais maior na sinterização por plasma na configuração cátodo ânodo confinado quando comparada à sinterização convencional em forno resistivo.

Pode-se observar ainda que devido ao processo de deposição são criadas imperfeições superficiais devido à formação das ilhas de átomos e que estes defeitos tendem a diminuir com o coalescimentos destas, o que ocorre para maiores voltagens de pico, que apresentam maiores taxas de deposição.

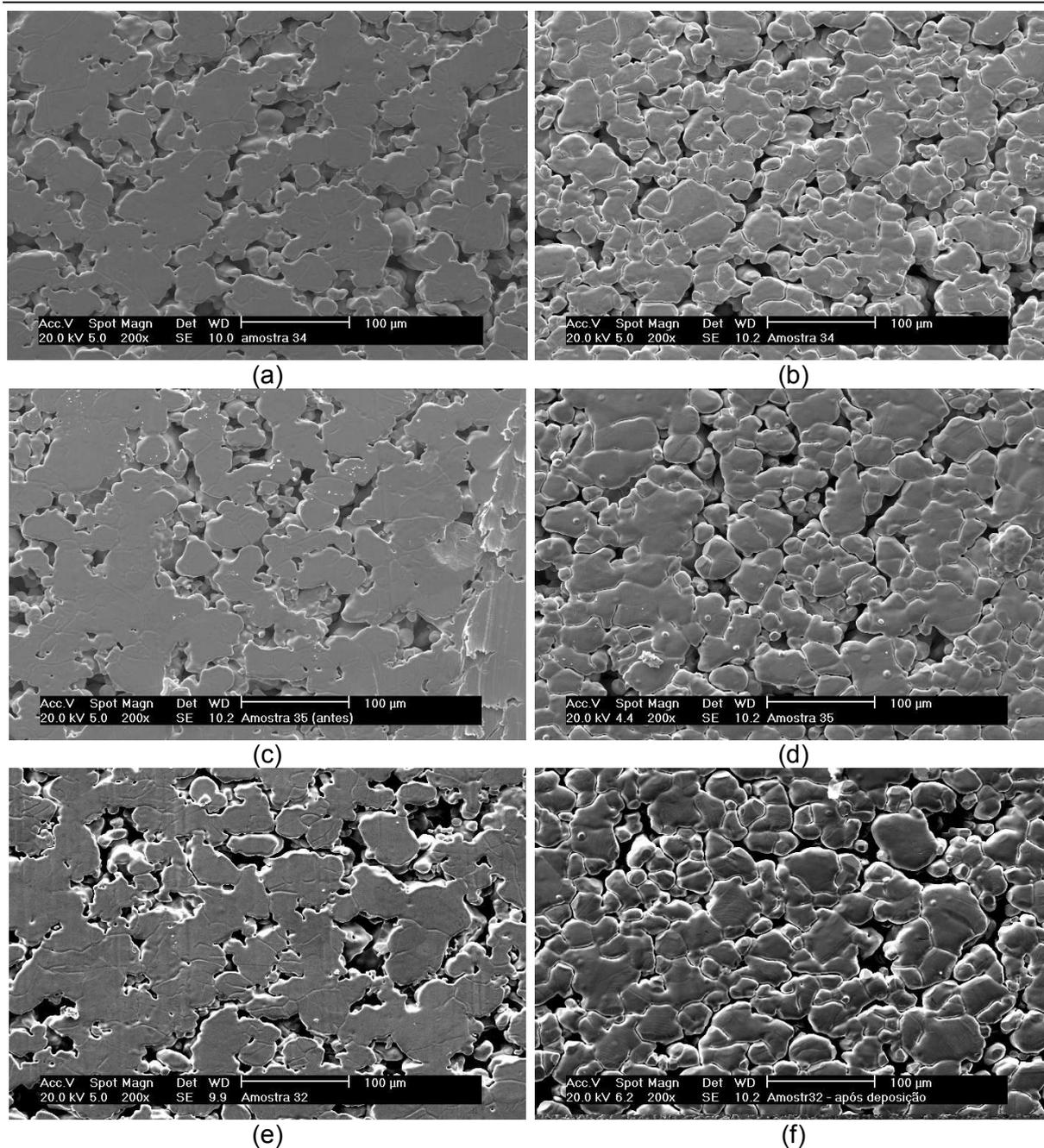


Fig. 6.28 – Variação da morfologia da superfície das amostras para uma hora de tratamento utilizando voltagem de pico de 500 (a) e (b), 600 (c) e (d) e 700V (e) e (f).

6.2.9 Análise da seção transversal das amostras

A Fig. 6.29 mostra a evolução da camada de níquel depositada com o tempo de tratamento. Observa-se que quanto maior o tempo de tratamento maior a espessura da camada.

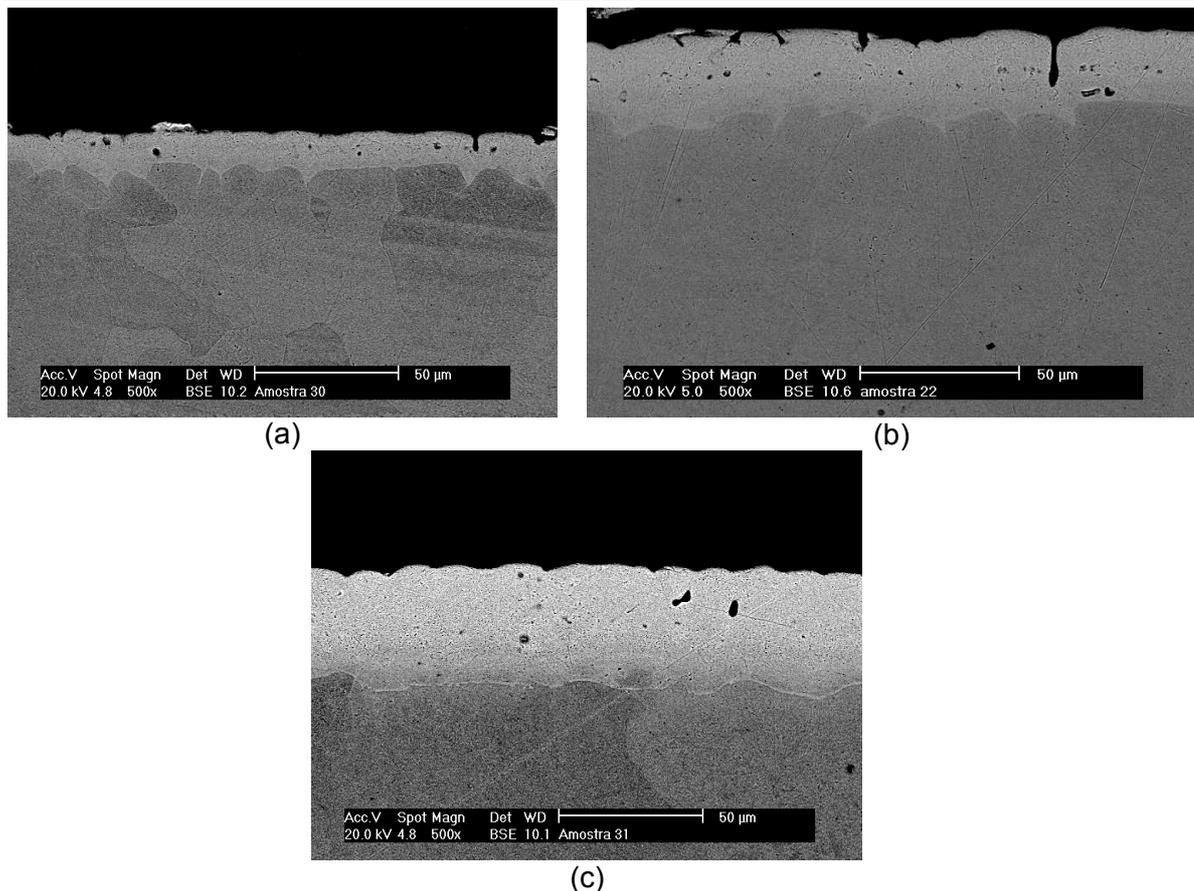


Fig. 6.29 – Secção transversal das amostras submetidas a tratamentos de 0,5 h (a), 1 h (b) e 2 h(c) utilizando voltagem de pico de 700 V e amostras de IF.

A Fig. 6.30 mostra micrografias da secção transversal das amostras tratadas durante uma hora, comparando as variações com a voltagem de pico utilizada e comparando a diferença entre os dois tipos de amostras utilizadas (IF e sinterizadas). Pode-se perceber que a espessura média da camada (austenitizada) é praticamente a mesma para os dois tipos de amostra, evidenciando que a pequena quantidade de elemento de liga presente no aço IF não tem influência significativa sobre a difusão dos átomos de níquel para o interior das amostras. Deve-se alertar aqui que nas secções transversais das amostras sinterizadas apresentadas na Fig. 6.30, devido a dificuldades de preparação, os poros internos próximos à superfície não estão completamente revelados (abertos).

Para as amostras sinterizadas pode-se notar que a camada “cresce” no interior dos poros superficiais, sendo este o possível motivo pela redução de porosidade. Para os dois tipos de amostra pode-se perceber que a frente de difusão apresenta irregularidades, sendo estas atribuídas à difusão via contorno de grão, este fenômeno tem sua importância relativa aumentada para menores tempos de processamento e quanto maior o tempo de processamento menor sua importância, como podemos observar na Fig. 6.29. Nos caso das amostras tratadas com voltagem de 600 e 700 V pode-se perceber a presença de porosidade na camada depositada, esta porosidade pode ser atribuída a defeitos no processo de deposição ou ao efeito Kirkendall (sabe-se empiricamente que em um par

metálico o metal de menor ponto de fusão tende a difundir mais rapidamente no metal de maior ponto de fusão). Esta porosidade é bastante clara nas amostras tratadas a 700 V.

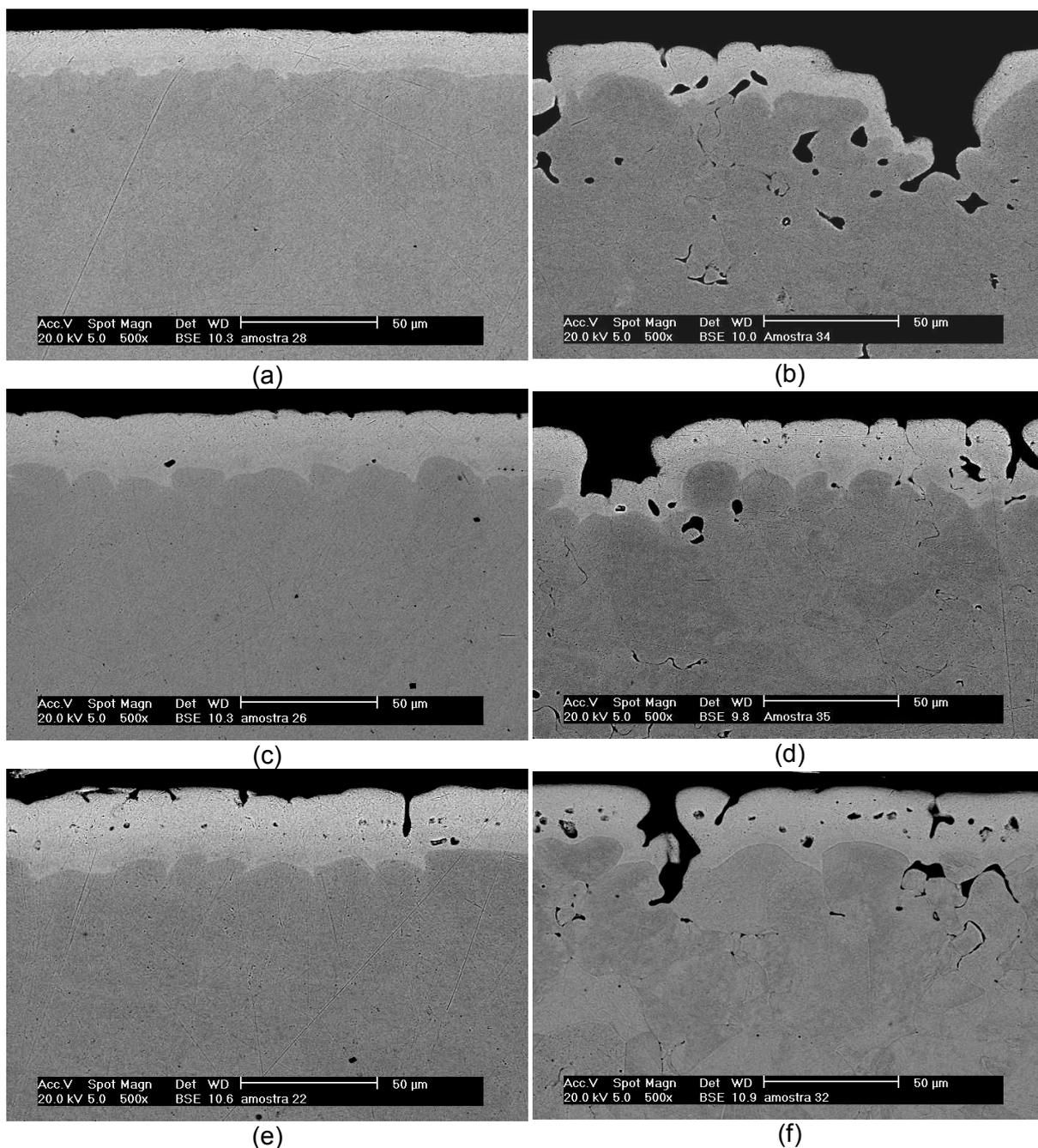


Fig. 6.30 – Secção transversal das amostras submetidas a tratamento de uma hora utilizando voltagem de pico de 500 (a) IF e (b) sinterizada, 600 (c) IF e (d) sinterizada e 700V (e) IF e (f) sinterizada.

Quanto à presença da porosidade superficial nas amostras sinterizadas, pode-se afirmar que esta não tem grande influência no processo de deposição e difusão, isto se deve à diferença na escala na qual se desenvolvem estes fenômenos. A escala da porosidade é maior que a escala que ocorrem os fenômenos estudados.

As próximas duas secções apresentarão dados complementares de estudos realizados, mas que entretanto estão fora do escopo do trabalho.

6.2.10 Análise por difração de raios X

Para melhor caracterizar a camada depositada foi realizada uma análise por difração de raios X com o objetivo de caracterizar a fase formada na superfície das amostras. O resultado desta difração está mostrada na Fig. 6.31.

A análise do difratograma apresentado na Fig. 6.31 mostrou que os três picos encontrados são referentes à taenita. A taenita é uma fase que se estende aproximadamente desde 27% até 65 % de Ni. A composição é difícil de ser detectada por este tipo de análise porque a variação do parâmetro de rede nesta faixa de composição é muito pequena. Esta fase é uma solução sólida Fe-Ni ferromagnética que apresenta boas propriedades de resistência ao ataque químico devido a sua configuração eletrônica (LIMA JUNIOR e DRAGO, 2000). Como a faixa de concentração da taenita é bastante larga esta deve estar presente em todas as amostras com tratamento de uma hora ou mais.

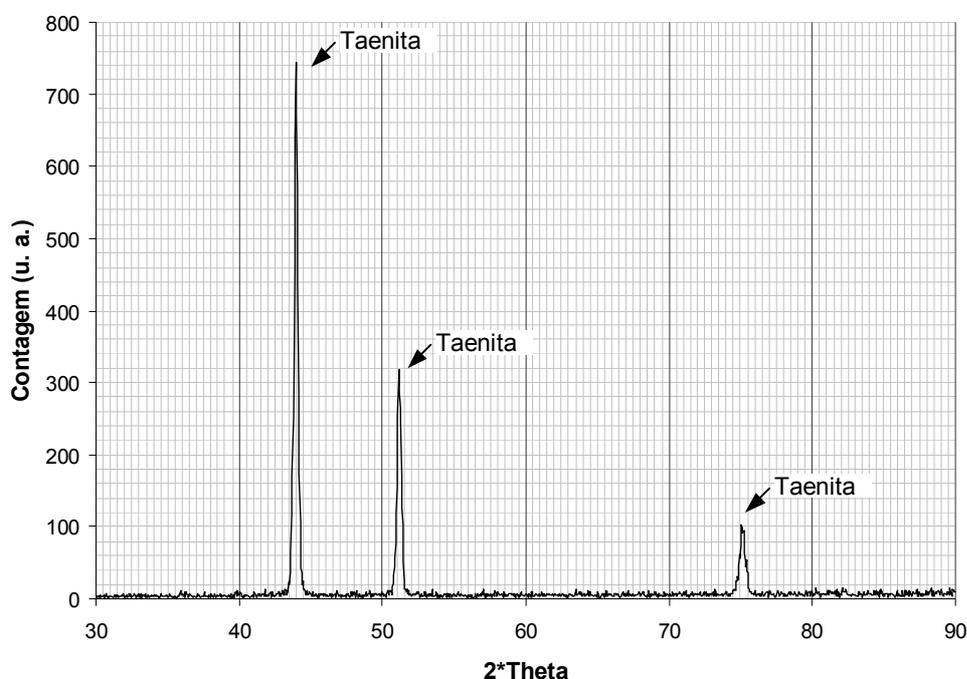


Fig. 6.31 – Difratograma de uma amostra tratada a 700 V durante 1 h.

6.2.11 Teste para verificação da possibilidade de redução dos óxidos de alumínio pela modificação da mistura gasosa

Como já apresentado no capítulo 4, problemas com contaminação de alumínio foram encontrados, e na tentativa de resolver este problema este teste foi realizado.

Um estudo realizado por BUDTZ-JORGENSEN et al. (2001), para a pulverização catódica de alumínio e ouro em descarga de Ar/H₂, mostrou que no caso do alumínio a pulverização catódica é na realidade da alumina (Al₂O₃) que se forma na superfície do cátodo pela ação de gases residuais. Assim sendo a taxa de pulverização mostrou um máximo para a mistura 20% Ar 80% H₂ e não o contrário como no caso do ouro. Isso evidenciou um efeito não unicamente físico para a pulverização do Al, já que para o ouro

pode-se dizer que esta pulverização se dá única e exclusivamente por efeito físico. Este trabalho motivou a realização de um teste em um cátodo contaminado utilizando a mistura 20% Ar 80% H₂. O resultado foi uma pequena redução na contaminação superficial do cátodo, mas esta veio acompanhada de uma elevada redução na taxa de deposição, quando comparada com a dos cátodos não contaminados com a mistura 80% Ar 20% H₂. Este teste demonstrou que esta não seria uma boa solução para o problema da contaminação, pois não resolve completamente o problema da contaminação e ainda reduz a taxa de deposição.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7.1 Comentários e conclusões

O presente trabalho teve como objetivo estudar o processo de deposição de elementos de liga, neste caso níquel, provenientes do cátodo, sobre amostras de ferro na configuração cátodo ânodo confinado, utilizando condições de tratamento equivalentes às condições de sinterização por plasma. Uma das propostas inovadoras do trabalho foi a modelagem do processo físico e a solução das equações utilizando o método numérico dos volumes finitos. A fenomenologia física que ocorre neste processo é bastante complexa e a tentativa de modelação é rara na literatura. Por isso, associou-se a este trabalho uma etapa experimental que serviu para fornecer condições de contorno para a modelagem e também para a sua validação. O trabalho desenvolveu-se em um ambiente multidisciplinar bastante enriquecedor, envolvendo física de plasma, difusão de massa, ciência dos materiais e métodos numéricos. Nossa observação da análise bibliográfica mostrou que os temas são sempre tratados em separado com enfoques específicos e de difícil integração. Por isso, uma das importantes contribuições deste trabalho foi o início de estudos e modelagem deste processo de forma integrada. Algumas observações importantes são aqui repetidas para fechamento do trabalho.

O modelo para a fase gasosa teve como base modelo proposto por MASON e PICHILINGI (1994) e o modelo para a fase sólida foi baseado nas leis de difusão de Fick. Os testes para validação dos algoritmos, mostraram que estes modelos foram implementados corretamente e apresentam resultados confiáveis tanto para os modelos para a fase gasosa quanto para a fase sólida nas diversas condições estudadas.

Os resultados experimentais mostraram uma dependência linear da taxa de deposição de átomos de níquel pulverizados com a voltagem da fonte na faixa de 500 a 700 V. Constatou-se também uma taxa de deposição constante ao longo do tempo e uma boa reprodutibilidade dos experimentos, sobretudo para experimentos com amostras de IF e em condições de maior tensão da fonte, onde a pressão necessária para atingir a temperatura de 1150 °C era menor e a descarga apresentava maior estabilidade.

Comparando-se os resultados experimentais e numéricos foi possível concluir que os modelos propostos representam de maneira adequada o fenômeno de transporte de átomos de níquel na fase gasosa e sólida.

Para o caso aqui estudado, foi constatado que para fins práticos estes modelos são desacoplados, resultado este que não é diretamente estendido para outros casos de deposição. O fato do processo de deposição ocorrer a uma taxa de deposição constante mostrou a independência do processo com a concentração superficial da amostra, demonstrando assim, que o acoplamento dos processos difusivo na fase gasosa e sólida

não precisa ser considerado na modelagem. Se isto for desejado, é necessário a adição de uma equação de interface para acoplar os modelos da fase gasosa e da fase sólida.

As análises de morfologia superficial mostraram que a camada depositada não apresenta boa qualidade, apresentando irregularidades (se comparada ao processo de deposição de filmes finos). Entretanto apresenta-se de forma homogênea em toda a superfície da amostra, evidenciando a validade da modelagem 1D.

Para as amostras sinterizadas foi constatado um pequeno fechamento de poros superficiais devido à deposição de níquel nas bordas dos poros. Este efeito é mais claramente percebido para os casos onde a taxa de deposição é mais elevada, como por exemplo com a fonte a 700 V, sendo coerente com dados apresentados por LAWALL (2001). Apesar da existência de poros superficiais, não foi detectada diferença entre os processos difusivos entre as amostras de IF e sinterizadas. Esta semelhança é atribuída à diferença entre as escalas da porosidade e dos fenômenos difusivos.

Os resultados numéricos e experimentais para a fase sólida (amostra) mostraram boa concordância. As diferenças encontradas entre os perfis de concentração numéricos e experimentais podem ser atribuídos às dificuldades de modelagem da velocidade, erros de medida ou a formação de porosidade por efeito KIRKENDALL.

Os resultados obtidos pelo modelo para a fase gasosa ficaram limitados pelas dificuldades de obtenção de parâmetros da descarga elétrica, principalmente os dados sobre a energia dos íons. Sua comparação com dados experimentais ficou restrita à comparação entre o fluxo de níquel depositado medido e simulado. Mesmo assim, pode-se dizer que este modelo mostrou resultados coerentes com a fenomenologia do problema estudado. Por isso foi possível utilizá-lo como base para a realização de alguns testes que levaram a suposições importantes sobre a descarga e o processo como um todo.

Com o auxílio do modelo para a fase gasosa foi possível constatar que a energia das espécies rápidas atingindo o cátodo, nas condições estudadas, tende a ser maior que para os casos comumente apresentados na literatura onde as descargas são realizadas somente com gases nobres. Sugere-se que o efeito da mistura gasosa na energia dos íons é muito importante, sobretudo nos casos onde a diferença de massa entre as espécies do meio gasoso é muito elevada. Simulações da fase gasosa buscando obter os valores experimentais da taxa de deposição mostraram que a energia média das espécies rápida ao atingir o cátodo está na faixa de 10 a 100 eV, para uma descarga 80% Ar + 20% H₂ e 700V, resultado este em boa concordância com valores da literatura.

Outro fator relevante está ligado à determinação de parâmetros da descarga de forma inversa, uma vez que estas medidas apresentam elevada complexidade para medições experimentais. Neste trabalho foi possível estimar a energia média das espécies incidindo no cátodo através de medidas da taxa de deposição de níquel, sendo estes resultados bastante coerentes com dados da literatura.

Apesar das limitações, este modelo pode ser de grande valia para a definição de parâmetros e estimativa de resultados para experimentos futuros de sinterização por plasma com deposição simultânea de elementos de liga.

Uma análise de difração de raios X mostrou a presença de taenita na superfície da amostra. Para tratamentos de uma hora ou mais é esperada a presença de taenita na superfície das amostras em qualquer das condições estudadas. Assim, espera-se que estas amostras apresentem boa resistência ao ataque químico, como sugerem LIMA JUNIOR e DRAGO (2000).

Em termos gerais, o trabalho pode evidenciar a extrema complexidade existente em descargas elétricas e conseqüentemente no processo de deposição aqui estudado. Constatou-se que os maiores complicadores na modelagem realizada estão ligados à utilização de uma mistura gasosa (Ar-H₂), experimentalmente adequadas, para a produção do plasma, e as elevadas temperaturas de processamento, condições estas não apresentadas na literatura. Assim para o completo entendimento do processo, estudos mais aprofundados sobre a física desta descarga devem ser realizados.

7.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como pôde-se perceber, esta é uma área de estudo onde existem as mais variadas possibilidades para realização de estudos que vão desde a área de transferência de calor e de massa, passando por ciência dos materiais e física de plasma.

Considera-se como sendo mais importante para a evolução dos estudos nesta área a realização de estudos sobre a descarga Ar/H₂, que possibilitaria melhores estimativas dos parâmetros necessários para o modelo de difusão na fase gasosa. Como nesta área poucos estudos são encontrados na literatura, sugere-se a realização dos seguintes estudos, que podem contribuir para um melhor entendimento do processo:

- Adição de uma equação de interfase para o acoplamento entre os modelos da fase gasosa e sólida.
- Estudo do perfil de temperatura para a fase gasosa para condição de sinterização;
- Estudo do *sputtering* a elevadas temperaturas;
- Estudo da transferência de calor entre o cátodo e o ânodo;
- Estudo do processo de deposição com cátodos de outros materiais;
- Aplicação do modelo para a fase sólida para sistemas com mudança de fase na temperatura de sinterização, como por exemplo o sistema Fe-Cr;
- Estudo de medidas de temperatura em reatores e seu balanço térmico, entre outros;
- Melhorar a modelagem da velocidade de deslocamento da superfície.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRIL, I.; GRAS-MARTI, A.; VALLES-ABARCA, J. A. The contribution of fast neutrals to cathode erosion in glow discharges. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. 17 p. 1841-1849, 1984.
- BATISTA, V. J., **Desenvolvimento do processo de sinterização de materiais metálicos por plasma**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) –Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- BEGRAMBEKOV, L. B.; ZAKHAROV, A. M. Sputtering of metal alloys at elevated temperatures. **Nuclear Instruments and methods in physics research B**, v. 90, p. 477-481, 1994.
- BEJAN, A. **Convection heat transfer**. New York: J. Wiley & Sons, 1995. 623p.
- BELMONTE, T.; GOUNÉ, M.; MICHEL, H. Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. Application to iron nitriding. **Materials Science and Engineering A**. v. 302, n. 2, p. 246-257, abr. 2001.
- BIRD, R. B. (Robert Byron); STEWART, W. E; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. New York: John Wiley, 1960. 780p.
- BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta part B**, v. 57, n.4, p. 609-658, abr. 2002.
- BOGAERTS, A.; GIJDELS, R. Hybrid Monte Carlo – fluid modeling network for an argon/hydrogen direct current glow discharge. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 6, p. 1071-1099, jun. 2002.
- BOHDANSKY J.; ROTH, J. Temperature dependence of sputtering behavior of Cu-Li alloys, **Nuclear Instruments and Methods un Physics Research B: Interactions with Materials and Atoms**. v.23, n. 4, p.518-520, mai. 1987.
- BRUNATTO, S. F., **Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro puro com enriquecimento superficial simultaneo de elementos de liga em descarga de cátodo oco**. 2000, 153f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) –Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- BUDTZ-JORGENSEN, C. V.; BOTTIGER, J.; KRINGHOJ, P. Energetic ion bombardment of the grounded anode in pulsed DC-glow discharges. **Surface and coatings technology**. v. 137, n. 1, p. 104-110, mar. 2001.
- BUDTZ-JORGENSEN, C. V.; KRINGHOJ, P. Energy spectra of particles bombarding the cathode in glow discharges. **Vacuum**. v. 56, n.1, p-9-13, jan. 2000.
- BUDTZ-JORGENSEN, C. V.; KRINGHOJ, P.; BOTTIGER, J. The critical role of hydrogen for physical sputtering with Ar-H₂ glow discharge. **Surface and Coatings Technology**, v.116-119, p.938-943, set. 1999.
- BUDTZ-JORGENSEN, C. V.; KRINGHOJ, P.; NIELSEN, J. F.; BOTTIGER, J. Chemical and physical sputtering of aluminium and gold samples using Ar-H₂ DC-glow discharges. **Surface and Coatings Technology**, v.135, n. 2-3, p. 299-306, jant. 2001.
- CHAPMAN, B. **Glow discharge processes: sputtering and plasma etching**. New York: J. Wiley & Sons, 1980. 406p.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2. ed. London: Oxford Science Publication, 1975. 414 p.

DAVIS, W. D.; VANDERSLICE, T. A. Ion energies at the cathode of a glow discharge. **Physical Review**. v. 131, n. 1, p. 219-228, jul. 1963

ELTOKHY, A. H.; GREENE, J. E. Diffusion enhancement due to low-energy ion bombardment during sputter etching and deposition. **J. Appl. Phys.**, v. 51, n. 8, p. 4444-4452, ago. 1980.

GAUTHERIN, G. Interaction plasma-surface, École d'été: Réactivité dans les plasma: Applications aux lasers et au traitement de surface, 1983, Aussois, p.243-262.

GLICKSMAN, M. E. **Diffusion in solids**: field theory, solid-state principles, and applications. New York: J. Wiley & Sons, 2000. 472p.

GUTIERREZ, J. A. E. **Extração de ligantes e sinterização por plasma de metal duro**. 2002. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) –Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

HANSEN, Max. **Constitution of binary alloys**. New York: McGraw-Hill Book, 1958.

HINES, A. L.; MADDOX, R.N. **Mass transfer**: fundamentals and applications, New Jersey: Prentice-hall, 1985. 542p.

HONDA, F. et al. Temperature dependence of positive secondary ion yields from Fe, Ni, Cu and $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$. **Application of surface science**. v. 5, n. 1, p. 47-54, set. 1980.

INCROPERA, F. P.; de WITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e massa**. Tradução 3ª ed. Rio: TLC, 1992. 455p.

KING, A. D.; HOOD, G. M.; HOLT, A. R. Fe-enhancement of self-diffusion in α -Zr. **Journal of Nuclear Material**, v. 185, p. 174-181, 1991.

KUBASCHEWSKI, O. **IRON- Binary Phase Diagrams**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. p. 73-78.

LAWALL, I.T. **Estudo do Processo de Sinterização de Compactados de Ferro em descarga elétrica na configuração ânodo-cátodo confinado**. 2001, 110f. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de materiais), CPGEM, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

LIMA JUNIOR, E. **Estudo da ligas Fe-Ni produzidas por métodos não convencionais**. Florianópolis, 2000. 79 f. Dissertação (Mestrado) – UFSC.

MALISKA, A. M.; PAVANATI, H. C.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R. The influence of ion energy bombardment on the surface porosity of plasma sintered iron. **Materials Science & Engineering A**, v.352, p.273-278, 2003.

MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**: fundamentos e coordenadas generalizadas. Rio de Janeiro: LTC, 2a. ed., 2003.

MASON, R. S.; ALLOTT, R. M. The theory of cathodic bombardment in a glow discharge by fast neutrals. UK, **J. phys. D: Appl. Phys.** v. 27, p.2372-2378, 1994.

MASON, R. S.; PICHILINGI, M. Sputtering in a glow discharge ion source – pressure dependence: theory and experiment. UK, **J. phys. D: Appl. Phys.** v. 27, p.2363-2371, 1994.

NATIONAL RESEARCH FOR MATERIALS SCIENCE. **Diffusion data retrieval system for iron and iron alloys**. Disponível em: <http://dfw.nims.go.jp/diffus2> Acesso em: 28 novembro 2002.

PATANKAR, S. V. **Numerical heat transfer and fluid flow**. Hemisphere Publishing Corporation, 1980.

PETER, S. et al. Determination of mass and energy distribution of ions in glow discharges. **Surface and coatings technology**. v. 59, n.1-3, p.97-100, out. 1993.

PIVIN, J. An overview of ion sputtering physics and practical implications. **J. of Materials science**. v. 18, p. 1267-1290, 1983.

REED-HILL, R. E. **Physical metallurgy principles**. New York, Van Nostrand Reinhold, 1970.

REVEL, I.; PITCHFORD, C.; BOEUF, J. P. Calculated gas temperature profiles in argon glow discharges. **Journal of Applied Physics**, v. 88, n. 5, p. 2234-2239, set. 2000.

RICKERBY, D. S.; MATTHEWS, A. **Advanced surface coatings: a handbook of surface engineering**. London: Blackie & Son, 1991. 368p.

SHEWMON, P. G. **Diffusion in solids**. New York: McGraw-Hill, 1963. 203p.

SMITHELLS, C. J. **Smithells metals reference book**. 7. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992, Cap. 13.

van STRAATEN, M.; BOGAERTS, A.; GUBELS, R. Experimental determination of the energy distribution of ions bombarding the cathode surface in a glow discharge. **Spectrochimica Acta part B: Atomic spectroscopy**. v. 50, n. 4-7, p. 583-605, jun. 1995.

van WILEN, G.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da termodinâmica clássica**. Tradução 4ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1994. 589p.

von ENGEL, A. **Ionized gases**. 2. ed. Reimp. New York: American Institute of Physics, 1993. 325p.

YAMAMURA, Y.; TAWARA, H. Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence. **Atomic data and nuclear data tables**. v. 62, n. 2, p.149-253, mar. 1996.

APÊNDICE A
ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO NÍQUEL NA FASE GASOSA

Para estimar-se o coeficiente de difusão dos átomos níquel pulverizados na fase gasosa (20% H₂ / 80% Ar) utilizou-se a fórmula advinda da teoria cinética de CHAPMAN-ENSKOG apresentada por BIRD (1960, p. 510- 513). A fórmula é dada pela equação A.1

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \quad (\text{A.1})$$

Na eq. A.1 D_{AB} é dado em cm².s⁻¹, T em K, p em atm, σ_{AB} em Å e $\Omega_{D,AB}$ é um parâmetro adimensional em função da temperatura e do campo potencial intermolecular. Os valores dos parâmetros σ_{AB} e $\Omega_{D,AB}$ são tabelados e podem ser encontrados nas tabelas B1 e B2 de BIRD (1960). M_A e M_B são as massas molares de A e B.

Devido à carência de dados para misturas gasosas específicas, em geral, nas tabelas são encontrados os valores destes parâmetros para as substâncias A e B separadamente. A estimativa destes valores para a mistura pode ser realizada satisfatoriamente utilizando as relações empíricas das equações A.2 e A.3.

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (\text{A.2})$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \quad (\text{A.3})$$

Na eq. A.3 ε_{AB} representa o campo potencial intermolecular.

A equação A.1 é válida para uma mistura binária, assim para estimarmos o coeficiente requerido teremos o componente A com sendo o níquel e o componente B a mistura gasosa (20% H₂ / 80% Ar). A massa molar da mistura foi calculada realizando-se uma média ponderada das massas molares entre as massas molares do H₂ e Ar, resultando em uma massa molar de 32,35 g.mol⁻¹ a massa molar do níquel é de 58,69 g.mol⁻¹.

Os valores do parâmetro σ tabelados para o Ar e H₂ são respectivamente 3,418 e 2,915 Å, como este é proporcional ao raio o valor de σ para a mistura foi calculado pela média ponderada entre os valores dos componentes individuais resultando em 3,317 Å. Como não se dispunha deste dado para o níquel este foi estimado com base no raio atômico do níquel, quando comparado aos gases ideais. Este parâmetro foi estimado como sendo aproximadamente 0,9 vezes o diâmetro atômico, resultando em um valor numérico de 2,23 Å.

Os valores do campo potencial intermolecular são tabelados como ε/k e é aproximadamente proporcional ao número atômico. Para os componentes da mistura gasosa têm-se os valores de ε/k de 30 K para o H₂ e 124 K para o Ar. Utilizando-se a eq.

A.3 tem-se para a mistura um valor de 68,64 K. Para este parâmetro novamente não foi encontrado tabelado o valor correspondente ao níquel e sua estimativa foi realizada ponderando-se com relação ao número atômico entre os gases nobres Ar e Kr, resultando em um valor de 180 K.

Para a mistura A B apresenta termos os valores dos parâmetros: $\varepsilon_{AB}/k = 111$ K e $\sigma_{AB} = 2,78$ Å . Utilizou-se com base para calculo a temperatura da amostra (1423 K). Sabe-se entretanto que a temperatura na fase gasosa da fase gasosa deve ser seguramente maior que 1423 K. GUTIERREZ (2002) constatou que a temperatura do cátodo é maior que a temperatura da amostra, e que dependendo da configuração utilizada esta diferença pode ser superior a 100 K. REVEL, PITCHFORD e BOEUF (2000) mostraram através de simulação numérica que a temperatura na região próxima ao cato tem uma temperatura ainda maior que o cátodo devido à transferência de energia das espécies rápidas para o gás.

Da tabela de $\Omega_{D,AB}$, para as condições aqui adotadas temos um valor de 0,7203, para utilizar-se o valor da pressão em Torr basta dividir o valor em atm por 760 e obtemos o valor do coeficiente de difusão com a pressão (em Torr), para 1423 K, dado pela equação A.4.

$$D_{AB} = \frac{2982}{p} \quad (\text{A.4})$$

Como as pressões para as tensões de pico ajustadas na fonte de 500, 600 e 700 V foram de 5,18, 2,70 e 1,95 Torr, com estes valores temos os coeficientes de difusão estimados de 575, 1104 e 1529 cm²s⁻¹ respectivamente.

Para 1473K teríamos valores do coeficiente de difusão de 1619, 1169 e 609 cm²s⁻¹ para pressão de 1,95, 2,70 e 5,18 Torr respectivamente. E para 1523K teríamos valores do coeficiente de difusão de 1709, 1235 e 644 cm²s⁻¹ para pressão de 1,95, 2,70 e 5,18 Torr respectivamente.

APÊNDICE B

ESTIMATIVA DO NÚMERO DE RAYLEIGH

O número de Rayleigh é um número adimensional que pode ser utilizado para analisar a importância da convecção natural na transferência de calor em um fluido, o número de Rayleigh é definido segundo a equação B.1 (BEJAN, 1995). Na equação B.1 g é a aceleração da gravidade, β é o coeficiente de expansão volumétrica, ΔT é a diferença de temperatura, H é uma dimensão característica, α é o coeficiente de difusividade térmica e ν é a viscosidade cinemática.

$$Ra = \frac{g\beta\Delta TH^3}{\alpha\nu} \quad (B.1)$$

Podemos utilizar as seguintes relações $\alpha = k/(\rho c_p)$ e $\nu = \mu/\rho$. Para gases ideais $\beta = 1/T$. Substituindo estas relações teremos a equação B.2.

$$Ra = \frac{\rho^2 c_p g \Delta T H^3}{k \mu T} \quad (B.2)$$

Nesta estimativa será considerada uma mistura gasosa contendo 20% H₂ e 80% Ar, desconsiderando a presença dos átomos de níquel uma vez que estes estão em baixa quantidade na fase gasosa.

Como considerado no apêndice A aqui também considerar-se-á a temperatura da fase gasosa a 1423 K, g será admitido como sendo 10 m.s⁻². A dimensão característica será considerada será a distância entre o cátodo e a amostra (0,6 cm) e a variação de temperatura será de 100 K (variação de temperatura entre o cátodo e a amostra, valores baseados em GUTIERREZ (2002)).

Utilizando-se a lei dos gases ideais podemos calcular a densidade da mistura gasosa. A equação dos gases ideais pode ser encontrada por exemplo em van WILEN, SONNTAG e BORGNAKKE (1994) e é dada pela equação B.3. Onde p é a pressão V é o volume, n é o número de moles, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

$$pV = nRT \quad (B.3)$$

k e μ podem ser estimados utilizando as equações da teoria cinética dos gases de CHAPMAN-ENSKOG apresentados brevemente por BIRD (1960). As equações B.4 e B.5 são as equações derivadas da teoria cinética para μ e k respectivamente.

$$\mu = 2,6693e - 5 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad (B.4)$$

$$k = 1,9891e - 4 \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \Omega_k} \quad (B.5)$$

Na eq. B.4 as unidades utilizadas são as seguintes: para μ g.cm⁻¹.s⁻¹, para T K, para σ Å e Ω_μ é adimensional. Na eq. B.5 (válida para gases monoatômicos) a unidade de k é cal.cm⁻¹.K⁻¹.s⁻¹ e as demais unidades as mesmas da eq. B.4.

Para uma mistura gasosa, segundo a teoria de CHAPMAN-ENSKOG, a viscosidade e a condutividade térmica são dadas pelas equações B.6 e B.7.

$$\mu_{mix} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}} \quad (\text{B.6})$$

$$k_{mix} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i k_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}} \quad (\text{B.7})$$

Onde Φ_{ij} é dado pela equação B.8.

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} + \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (\text{B.8})$$

Para os gases Ar e H₂ temos os seguintes valores tabelados $\sigma_{\text{H}_2}=2,915$ Å, $\sigma_{\text{Ar}}=3,418$ Å, e para a temperatura de 1423 K ($\Omega_k=\Omega_\mu$) tem-se $\Omega_{\text{H}_2}=0,68$ e $\Omega_{\text{Ar}}=0,82$. Utilizando estes valores obtemos $\mu_{\text{H}_2}=2,46\text{e-}4$ g.cm⁻¹.s⁻¹ e $\mu_{\text{Ar}}=6,64\text{e-}4$ g.cm⁻¹.s⁻¹, $k_{\text{H}_2}=9,18\text{e-}4$ cal.cm⁻¹.K⁻¹.s⁻¹ (utilizando equação para gás monoatômico) e $k_{\text{Ar}}=1,24\text{e-}4$ cal.cm⁻¹.K⁻¹.s⁻¹. Convertendo estes valores para unidades do SI tem-se: $\mu_{\text{H}_2}=2,46\text{e-}5$ N.s.m⁻² e $\mu_{\text{Ar}}=6,64\text{e-}5$ N.s.m⁻², $k_{\text{H}_2}=0,384$ W.m⁻¹.K⁻¹ (utilizando equação para gás monoatômico) e $k_{\text{Ar}}=0,0519$ W.m⁻¹.K⁻¹.

Como as equações B.4 e B.5 não têm termos dependentes da pressão, valores encontrados em tabelas de INCROPERA e de WITT (1992) apresentam para o H₂ $k=0,620$ W/m.k e $\mu=2,54\text{e-}5$ N.s.m⁻² mostrando que k é subestimado e que μ apresenta boa concordância. Valores tabelados para o Ar não foram encontrados, entretanto como este é um gás nobre é esperado que os resultados da teoria cinética apresente melhor concordância que para o H₂. Serão utilizados os valores tabelados para o H₂ e os calculados para o Ar, no cálculo dos valores de mistura.

Considerando o elemento 1 o Ar e elemento 2 o H₂ teremos na mistura em questão $x_1=0,8$ e $x_2=0,2$, $M_1=39,944$ e $M_2=2,0$.

i	j	M _i /M _j	μ_i/μ_j	Φ_{ij}	$\sum_{j=1}^2 x_j \Phi_{ij}$
1	1	1,0	1,0	1,0	0,8796
	2	19,972	2,614	0,398	
2	1	5,007e-2	0,383	1,838	1,6704
	2	1,0	1,0	1,0	

Aplicando as equações B.6 e B.7 obtêm-se os seguintes valores: $\mu_{\text{mix}}=6,34\text{e-}5 \text{ N.s.m}^{-2}$ e $k_{\text{mix}}=0,121 \text{ W/m.K}$.

Da lei dos gases ideais pode-se calcular a densidade que é dada pela equação B.9. M_{mix} pode ser calculado como sendo uma média das massas molares ponderada pela fração atômica, o que resulta em $M_{\text{mix}}=32,36 \text{ g.mol}^{-1}$.

$$\rho = M_{\text{mix}} \frac{p}{RT} \quad (\text{B.9})$$

Substituindo a eq. B.9 na eq. B.2 tem-se a equação B.10.

$$Ra = \frac{(M_{\text{mix}} p)^2 c_p g \Delta T H^3}{k \mu R^2 T^3} \quad (\text{B.10})$$

Para gases ideais c_p depende exclusivamente da temperatura. Valores para c_p podem ser encontrados em van WILEN, SONNTAG e BORGNAKKE (1994). Para o argônio encontra-se o valor $0,5203 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ e de $32,013 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para o hidrogênio a 1423 K . Para obter um valor para a mistura pode-se ponderar estes valores pela fração mássica de cada componente na mistura o que resulta em um valor de c_p para a mistura de $0,9095 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Utilizando os valores anteriormente estimados teremos que o número de Rayleigh é dado pela equação B.11, com p em Pa.

$$Ra = 1,346e - 4(p)^2 \quad (\text{B.11})$$

Utilizando a eq. B.11 para as pressões utilizadas neste trabalho teremos os seguintes valores do número de Rayleigh: para 500 V $Ra= 64$, para 600 V $Ra=17$ e para 700 V $Ra=9$. Estes valores são pequenos o suficiente para que se possa desprezar a convecção natural no sistema. Como para temperaturas mais elevadas todas as propriedades variam no sentido de uma redução no número de Rayleigh estas não foram calculadas.