



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

Autor: Alberto Yassushi Shimahara

**Estudo dos agregados de nano-partículas em
preformas de sílica para fibras ópticas por
microscopia eletrônica de varredura**

Campinas, 2002.

Alberto Yassushi Shimahara

Estudo dos agregados de nano-partículas em preformas de sílica para fibras ópticas por microscopia eletrônica de varredura

Dissertação de mestrado acadêmico apresentado à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

Campinas, SP – Brasil
2002

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Sh62e Shimahara, Alberto Yassushi
Estudo dos agregados de nano-partículas em preformas de sílica para fibras ópticas por microscopia eletrônica de varredura / Alberto Yassushi Shimahara. -- Campinas, SP: [s.n.], 2002.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Sílica. 2. Vapor – Deposição. 3. Microscopia Eletrônica de Varredura. 4. Microestrutura. 5. Fibras óticas. I. Suzuki, Carlos Kenichi. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Study of nano-particles aggregates in sílica soot for optical fiber by scanning electron microscopy

Palavras-chave em Inglês: Silica, Vapor-phase deposition, Scanning Electronic Microscopy, Microstructure, Optical fibers

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Rezende Gomes dos Santos, Masahiro Motoshigue

Data da defesa: 12/04/2002

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

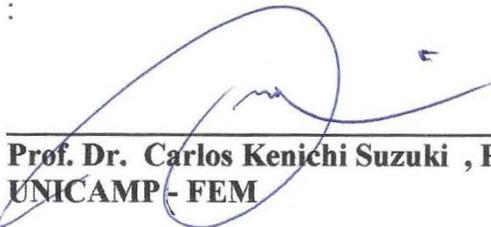
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADEMICO

**Estudo dos agregados de nano-partículas
em preformas de sílica para fibras óticas por
microscopia eletrônica de varredura**

Autor: Alberto Yassushi Shimahara
Orientador: Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki

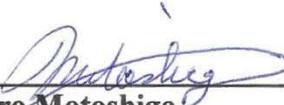
:



**Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki , Presidente
UNICAMP - FEM**



**Prof. Dr. Rezende Gomes dos Santos
UNICAMP - FEM**



**Prof. Dr. Masahiro Motoshige
Sumitomo Quartz - Japão**

Campinas, 12 de Abril de 2002

Dedicatória:

Dedico este trabalho à minha família,
que sempre me acompanham.
A Ana Paula Queiroz, pelo apoio e paciência.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, pela escolha do tema e pela orientação ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

As instituições FAPESP, CNPq/RHAE, FINEP/PADCT-III, CAPES pelo apoio financeiro.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.

Ao Dr. Edson H. Sekiya e ao Dr. Delson Torikai, pela orientação e paciência durante as discussões deste trabalho.

A Sra. Rita Helena B. Jacon e o M.Sc. Masahiro Tomiyama pelo apoio e orientação na técnica de caracterização MEV.

Aos amigos do Laboratório do Ciclo Integrado do Quartzo (LIQC): Carlos Q. Hiramatsu, Cláudio R. Silveira, Daniela Y. Ogata, Edmilton Gusken, Eduardo Ono, Raul F. Cuevas, Rone C. Morales, Paulo H. Godoy e Wanderley Mendes durante o tempo que estivemos juntos.

Ao Dema/FEM/UNICAMP e ao LNLS pela utilização dos equipamentos.

Aos meus amigos pela compreensão e apoio.

A todos, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

*“Todos estamos matriculados na escola da vida,
onde o mestre é o tempo.”*

Cora Coralina

Resumo

SHIMAHARA, Alberto Yassushi, *Estudo dos Agregados de Nano-partículas em Preformas de Sílica para Fibras Ópticas por Microscopia Eletrônica de Varredura*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 94 p. Dissertação (Mestrado)

Neste trabalho estudou-se a morfologia e o tamanho dos agregados de sílica em preforma porosa preparadas pelo processo VAD por MEV em conjunto com um software analisador de imagens e suas relações com os parâmetros de deposição. As observações revelam que o tamanho dos agregados variam entre 0,06 à 0,30 μm sendo influenciados principalmente pela temperatura, que é fortemente influenciada pela distância alvo/maçarico e pela razão H_2/O_2 empregado. No centro da preforma a dimensão média dos agregados é maior e se reduz ao longo do raio da preforma porosa, na qual ocorre uma tendência a uma distribuição bimodal na região externa da preforma e mono modal na direção central da preforma influenciada pelo movimento de rotação do alvo. Para distâncias alvo/maçarico pequenas nota-se que os agregados se pré-sinterizam, devido à alta temperatura da chama e para distâncias longas os agregados tendem a se aglomerar ligados fragilmente entre si, devido a pouca ação da chama sobre a superfície de deposição.

Palavras Chave

- sílica-germânia, Vapor – Deposição (VAD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), microestrutura.

Abstract

SHIMAHARA, Alberto Yassushi, *Study of nano-particles aggregates in sílica soot for optical fiber by scanning electron mycroscopy*, Campinas, Faculty of Mechhanical Engineering, State University of Campinas, 2002. 94 p. Dissertation (Master Science)

In this work we studied the morphology and size of silica aggregates in porous preform prepared by VAD with SEM in conjunction with a Image Analyzer software and the relations with the deposition parameters. The observations reveal that the size of aggregates vary between 0.06 to 0.30 μm being mainly influenced by temperature, which is strongly influenced by the distance of the target/blowtorch and reason H_2/O_2 . In the center of the preform the average size of aggregates is greater and reduces along the radius of the porous preform, which is a trend to a bimodal distribution in the outer region of the preform and mono-modal in central direction of preform influenced by the of rotation of the target. To small distances target/blowtorch; note that the aggregates are melted due to the high temperature of flame and for long distances the aggregates are weekly connected among themselves, because the small flame action over the surface.

Key Words

silica-germanium, Vapor-phase Axial Deposition, Scanning Electronic Microscopy, microstructure.

Lista de Figuras

Figura 1-1. Sistemas de cabos submarinos de fibra óptica que interligará as Américas [5][6].	2
Figura 2-1. Preformas VAD obtidas no LIQC: (a) preforma porosa e (b) preforma consolidada.	6
Figura 2-2. Processo VAD para obtenção da preforma [11].	7
Figura 2-3. Representação esquemática do processo VAD [2][21].	8
Figura 2-4. Influência da temperatura do substrato na concentração de GeO ₂ [10].	10
Figura 2-5. Influência da temperatura no processo de hidrólise e oxidação do GeCl ₄ e na dissociação do GeO ₂ [18].	11
Figura 2-6. Diagrama esquemático do sistema de desidratação e consolidação [20].	13
Figura 2-7. Forno Ikoma utilizado no LIQC para o processo de desidratação e consolidação.	14
Figura 2-8. Maçarico VAD de 7 vias e representação de sua seção transversal.	15
Figura 2-9. Ilustração do fluxo das partículas de sílica vítrea de acordo com a inclinação do maçarico [11].	16
Figura 2-10. Câmara de deposição em escala laboratorial do LIQC.	17
Figura 2-11. Borbulhadores de tetracloreto de silício.	19
Figura 2-12. Infraestrutura para fornecimento de gases : (a) Cilindros de hidrogênio; (b) Tanque Criogênico de oxigênio e (c) cilindro criogênico para nitrogênio.	20
Figura 2-13. a) Sistema de exaustão. b) Lavador de gases para tratamento de fluentes gasosos.	20
Figura 2-14. Imagem por MEV de uma amostra de preforma porosa onde se observa agregados de diversas dimensões e formato esférico.	21
Figura 2-15. Modelo proposto por Ulrich para o crescimento da partícula de SiO ₂ [29].	23
Figura 2-16. Relação de crescimento da partícula primária com o aumento da distância da tocha [32].	27
Figura 2-17. a) Primeiro microscópio eletrônico de varredura construído por von Ardenne. b) von Ardenne (1907 - 1997)[40].	28
Figura 2-18. Esquema geral de um microscópio eletrônico de varredura.	30
Figura 2-19. Ilustração do sincronismo do sistema para formação da imagem em um MEV.	31
Figura 2-20. Fenômenos gerados pela incidência do feixe primário.	32
Figura 3-1. Fluxograma das etapas do processo VAD realizados no LIQC, ilustrando os parâmetros principais de cada etapa do processo e as respectivas técnicas de caracterização.	34
Figura 3-2. Deposição VAD com o posicionamento das medições de temperatura superficial (T1, T2 e T3).	36
Figura 3-3. Processo de usinagem de uma preforma porosa.	38
Figura 3-4. Gráfico da densidade em função da direção radial da preforma.	39
Figura 3-5. Metalizado Bal-Tec SCD 050 [49].	40

Figura 3-6. Gráfico de referencia para deposição de ouro para utilização do metalizador Bal Tec SCD 050 [49].	41
Figura 3-7. Microscópio de Varredura Eletrônica JEOL modelo JXA-840A da UNICAMP/FEM/Dema.	42
Figura 3-8. Imagem MEV com as marcações de cada medida efetuada no Scion Image. ..	46
Figura 3-9. Fluxograma das etapas para análise das micrografias.	47
Figura 3-10. Micrografia de uma preforma porosa onde se visualiza os parâmetros adotados: energia de 25 kV, aumento de 30000 vezes, diâmetro da abertura de 09 mm, distância de trabalho de 24 mm e barra de referência de magnificação de 0,5 μm	48
Figura 3-11. Área de trabalho do Origin, onde se visualiza a planilha de dados, os dados estatísticos e o histograma de uma amostra analisada [55].	49
Figura 3-12. Histograma gerado para a análise de uma amostra, onde se visualiza: seus valores estatísticos, sua curva de distribuição e os dados para geração da curva.	51
Figura 4-1. Micrografia de uma preforma porosa, onde é possível observar um sistema polidisperso.	53
Figura 4-2. (a) Agregados de partículas que iniciaram fusão. (b) Partículas que estão ligadas entre si por uma interface.	54
Figura 4-3. Atuação da chama sob a preforma porosa.	55
Figura 4-4. Micrografias da preforma 7: (a) amostra de uma usinagem da parte externa da preforma, (b) amostra de uma usinagem intermediária, (c) amostra de uma usinagem da parte central.	57
Figura 4-5. Distribuição de tamanho das respectivas amostras da figura 37: (a) usinagem externa da preforma, (b) usinagem intermediaria da preforma, (c) usinagem do centro da preforma.	60
Figura 4-6. Gráfico comparativo do tamanho da partícula \times raio da preforma	61
Figura 4-7. Micrografias da preforma 3: (a) amostra de uma usinagem da parte externa da preforma, (b) amostra de uma usinagem intermediária, (c) amostra de uma usinagem da parte central.	64
Figura 4-8. Distribuição de tamanho dos agregados das respectivas amostras da Figura 4-7. a) usinagem externa da preforma. b) usinagem intermediaria da preforma. c) usinagem do centro da preforma.	66
Figura 4-9. Gráfico do Tamanho médio da partícula \times Distância (Maçarico - Alvo)	68
Figura 4-10. Micrografia de uma amostra da preforma depositada com distância de 11 mm	69
Figura 4-11. Micrografia de uma amostra da preforma depositada com distância de 50 mm.	70
Figura 4-12. (a) Micrografia de uma preforma depositada com relação $\text{H}_2/\text{O}_2 = 2$. (b) Micrografia de uma preforma depositada com relação $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1$	71
Figura 4-13. Variação do Tamanho da partícula em relação à vazão de H_2/O_2 para sílica pura.	72
Figura 4-14. Gráfico da Temperatura versus Tamanho do agregado para $\text{H}_2/\text{O}_2=1$	73

Lista de Tabelas

Tabela 3- I. Parâmetros de deposição para Preformas porosas.	35
Tabela 3- II. Parâmetros de deposição para o estudo efeito alvo/maçarico.	37
Tabela 3- III. Comparativo dos softwares de análise de imagem.	44

Sumário

Lista de Figuras.....	ix
Lista de Tabelas	xi
1. Introdução e Objetivos.....	1
2. Processo VAD – “vapor-phase axial deposition”	5
2.1. Apresentação.....	5
2.2. Deposição de preforma porosa.....	7
2.3. Dopagem com GeO ₂	9
2.4. Processo de Desidratação e Consolidação.....	12
2.5. Maçarico VAD.....	14
2.6. Sistema de deposição VAD	17
2.7. Microestrutura da Preforma Porosa (“Soot”).....	20
2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura(MEV).....	27
2.8.1. Introdução	27
2.8.2. Princípio de Funcionamento	29
2.8.3. Raios-X	32
3. Metodologia Experimental.....	33
3.1. Introdução	33
3.2. Deposição da preforma porosa de sílica-germânia	35
3.3. Preparação de Amostras	37
3.3.1. Usinagem da Preforma porosa	37
3.3.2. Preparação da Amostra para MEV	39
3.4. O Equipamento MEV	41
3.5. Analisador de Imagens “Scion Image Processing”	43

3.6. Análise das Imagens MEV e dos Dados.....	47
4. Resultados e discussões	53
4.1. Influência da temperatura no tamanho dos agregados em função do raio.....	56
4.2. Influência da Rotação na distribuição no tamanho dos agregados em função do raio.....	62
4.3. Efeito da distância maçarico/alvo no tamanho das partículas	67
4.4. Influência da relação H ₂ /O ₂ no tamanho dos agregados.....	70
5. Conclusões	74
Referências Bibliográficas	75

Capítulo 1

1. Introdução e Objetivos

Como consequência do rápido processo de globalização, a tecnologia da informação tornou-se uma das áreas de grande impacto em desenvolvimento tecnológico através de maciços investimentos. Dentro deste cenário, a tecnologia de fibras ópticas tem se constituído num dos principais pontos de contribuição para a implantação de sistemas de comunicação e informação com alta taxa de transmissão de informações, excelente qualidade e baixo custo. Esta tecnologia tornou-se disponível à população mundial, que vivencia grande quantidade de informações quase em tempo real gerando um impacto sócio-econômico em todo o mundo moderno [1].

Na atualidade, a tecnologia de comunicação por fibras ópticas continua a evoluir rapidamente, requerendo meios de transmissão com taxas de transferência de dados cada vez maiores, e fibras com fator de atenuação cada vez menor [2][3].



Figura 1-1. Sistemas de cabos submarinos de fibra óptica que interligará as Américas [5][6].

O sistema de fibras ópticas é uma das tecnologias existentes que consegue suprir a demanda do mercado de informação. Empresas de comunicação e transmissão de dados tem aplicado grandes redes de cabos ópticos submarinos para interligar países e continentes através de sistemas trans-oceânicos e transcontinentais [3]-[7], como é o caso, por exemplo, do sistema interligando as Américas por meios de redes de cabos submarinos de fibras ópticas (Figura 1-1) [5][6].

A disputa para aumentar a capacidade de transmissão de dados é hoje um dos pontos de interesse empresarial, por exemplo: a Alcatel (França) e a NEC (Japão) em Março de 2001 em uma conferência nos Estados Unidos anunciaram o envio de 10 trilhões de bits por segundo através de uma única fibra óptica mono-modo, ou seja, cerca de 150 milhões de conversações telefônicas simultâneas; superando em muito o “record” anterior da Siemens A. G., de 3,2 trilhões de bits por segundo pelo período de um mês em uma rede de fibras ópticas na cidade de Dallas (EUA) [7].

Desde o desenvolvimento da primeira fibra óptica com perda de ~20 dB/km ($\lambda = 0,63 \mu\text{m}$) pela Corning Glass em 1970 [3], buscou-se novos processos e aprimoramentos para a fabricação da fibra óptica, onde se destacam os métodos: “outside vapor deposition” – OVD [7][11], “modified chemical vapor deposition” - MCVD [9][10][18], “plasma activated chemical vapor deposition” – PCVD [9] e “vapor-phase axial deposition” – VAD [9]-[22].

Existe atualmente uma tendência em se expandir à utilização do processo VAD, que tem por característica a deposição axial de finas partículas vítreas sintetizadas por hidrólise em uma tocha de hidrogênio/oxigênio e haletos metálicos sobre um alvo giratório. Uma das grandes vantagens do método VAD é a sua elevada eficiência, possibilitando a produção em massa de preformas de grandes dimensões (capaz de gerar centenas a 1.000 km de fibra óptica com uma única preforma), contribuindo diretamente na redução de custos [10][11]. O Processo VAD pode também ser empregado na produção de sílica vítrea de alta qualidade para as indústrias de semicondutores e eletro-óptico, e dispositivos planares (chaveamento eletro-óptico, amplificadores, osciladores, moduladores eletro-óptico, e conversores de frequências) [18][11].

Visando o aprimoramento do processo de produção de preformas para fibras ópticas no país, o Laboratório Ciclo Integrado de Quartzo – LIQC, da Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, iniciou em 1996 o desenvolvimento do projeto para implantação da tecnologia VAD no Brasil [20]-[24]. A principal motivação desta iniciativa pioneira em todo o mundo fora dos domínios do Laboratório NTT (Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation), é o fato de tratar-se de uma das mais avançadas tecnologias para produção de preformas para fibras ópticas, além do fato de não necessitar a utilização de tubos de sílica importados como ocorre no processo MCVD, atualmente em uso no Brasil [18][11][24].

Paralelamente ao processo de fabricação das preformas de sílica-germânia, estão sendo conduzidos junto ao LIQC, trabalhos de caracterização das propriedades das preformas porosas e consolidadas, utilizando-se de várias técnicas e correlacionando-as com os diversos parâmetros de processamento, que tem sido fundamental para o desenvolvimento do projeto e o completo domínio desta importante tecnologia [20]-[22]. Dentre as diversas técnicas de caracterização da

preforma utilizadas no LIQC, as principais são: (i) espalhamento de raios-X à baixo ângulo (SAXS) para análises nano e micro-estruturais; (ii) difração de raios-X (DRX) para análises estruturais e quantificação de fases cristalinas; (iii) espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), para análise química quantitativa; (iv) espectroscopia infravermelho (IV), visível e ultravioleta (UV), para o estudo de impurezas e defeitos, (v) extended X-ray absorption fine structure analysis (EXAFS), para o estudo da estrutura vítrea da preforma em nível atômico, e (vi) microscopia eletrônica de varredura (MEV), no estudo da preforma porosa (soot) de sílica-germânia.

Este trabalho tem por finalidade o estudo de preformas porosas de sílica-germânia fabricada pelo processo VAD usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura, e a sua correlação com os principais parâmetros de deposição. Atualmente, a utilização de insumos com alto grau de pureza e o domínio da tecnologia de síntese do processo permite alcançar valores de atenuação óptica próximos do valor teórico (0,15 dB/km) para transmissão de luz na região de comprimentos de onda de 1,55 μm . O grande desafio em todo o mundo é superar o efeito do espalhamento intrínseco causado pelo Espalhamento Rayleigh, que é responsável por uma parcela considerável da perda óptica (cerca de ~75%), em virtude da heterogeneidade da densidade eletrônica do material.

Relacionado à esta problemática, é objetivo deste trabalho o estudo numa etapa anterior à fibra óptica e à preforma consolidada, que é a preforma porosa, constituída de *partículas primárias* nano-métricas formando *agregados* de dimensões sub-micrométricas, e *aglomerados* de 1 a dezenas de micra, dispostas aleatoriamente e de forma não-homogênea. Após o tratamento térmico desta preforma porosa, e a sua transformação em preforma transparente (consolidada), e posteriormente em fibra óptica, uma parte desta heterogeneidade ainda permanece no material. Este trabalho, entretanto, será restrito ao estudo da preforma porosa por microscopia eletrônica de varredura e a sua correlação com os principais parâmetros de processamento VAD para deposição da preforma visando o controle de heterogeneidades na preforma consolidada.

Capítulo 2

2. Processo VAD – “vapor-phase axial deposition”

2.1. Apresentação

O processo de deposição axial da reação fase-vapor foi desenvolvido por Sudo e seu grupo nos Laboratórios da Nippon Telegraph and Telephone Corp. (NTT) em Ibaraki - Japão [10][11]

O processo VAD se difere em relação aos outros métodos pela deposição no sentido axial-vertical, possibilitando a produção de uma preforma continua de grandes dimensões. É atualmente considerado o processo mais avançado para deposição de preformas para fibras ópticas especialmente para fibras mono-modo com baixa perda [10][11], que operam no comprimento de onda $\lambda = 1,35$ e $1,55 \mu\text{m}$ comercialmente, onde obtém-se perdas de 0.35dB/km e 0.2 dB/km , respectivamente O processo de produção de fibras ópticas pelo método VAD pode ser basicamente resumido em quatro etapas: (1) deposição da preforma porosa; (2) desidratação (“dehydration”), que consiste em um tratamento termoquímico para eliminação de hidroxilas e moléculas de água; (3) consolidação, para se obter uma preforma transparente e totalmente livre

de bolhas; (4) puxamento em fibras ópticas [2][9][10]. A Figura 2-1 apresenta uma ilustração das preformas porosa e consolidada obtidas no LIQC.

Existem estudos buscando melhorias no processo, e principalmente buscando fibras com baixa perda e grande largura de banda, para a obtenção de fibras mono-modo com baixa perda e elevada taxa de transmissão de dados [1][3][9][19].

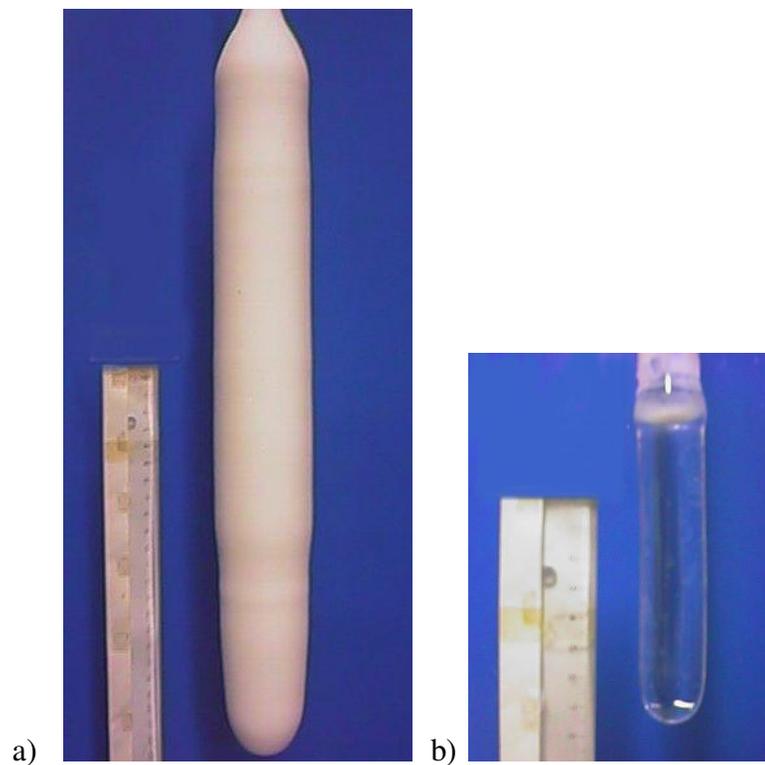


Figura 2-1. Preformas VAD obtidas no LIQC: (a) preforma porosa e (b) preforma consolidada.

2.2. Deposição de preforma porosa

A formação da preforma porosa basicamente se inicia pela formação e deposição de finas partículas vítreas sintetizadas por hidrólise ou oxidação por chama em tocha de hidrogênio/oxigênio e haletos metálicos, que são depositadas em um alvo giratório. Este alvo que tem a função de servir como substrato, realiza um movimento de translação e rotação, de forma a manter a mesma distância entre a superfície de deposição e o maçarico durante todo o processo, formando a preforma porosa que cresce na direção axial [9][10]-[21].

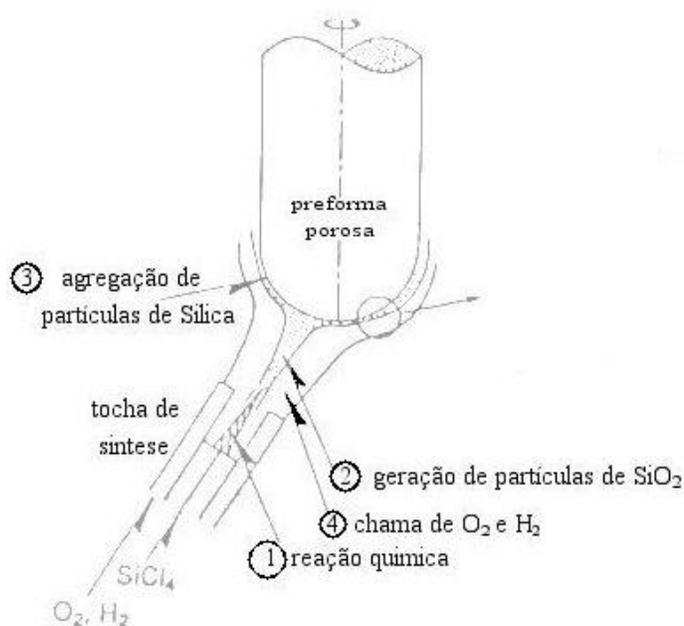


Figura 2-2. Processo VAD para obtenção da preforma [11].

O processo de deposição de uma preforma porosa pode ser esquematicamente representado na Figura 2-2. A síntese das finas partículas de sílica se processa no interior da tocha (ou maçarico) VAD, sendo depositadas na superfície da preforma em formação. Como

pode se observar, a parte inferior da preforma sofre a ação da chama que não é uniforme ao longo da direção radial da preforma. A operação dos parâmetros do processo de deposição são complexas, e envolvem o controle preciso do fluxo de gases (SiCl_4 , H_2 , O_2 , Ar, ...), a razão da mistura desses gases, dos dopantes (GeCl_4 , ...), da temperatura de deposição, da distância maçarico/alvo, do ângulo de inclinação entre o maçarico e a “preforma porosa”, a velocidade de rotação e de translação do alvo, e da pressão interna na câmara de deposição, entre outros [9][10]-[11][20]-[22]. Flutuações em qualquer um dos parâmetros mencionados podem influenciar na qualidade da preforma porosa, sendo imprescindível o seu controle preciso através de sistemas de automação. A Figura 2-3 fornece um esquema mais completo do sistema de deposição da preforma porosa.

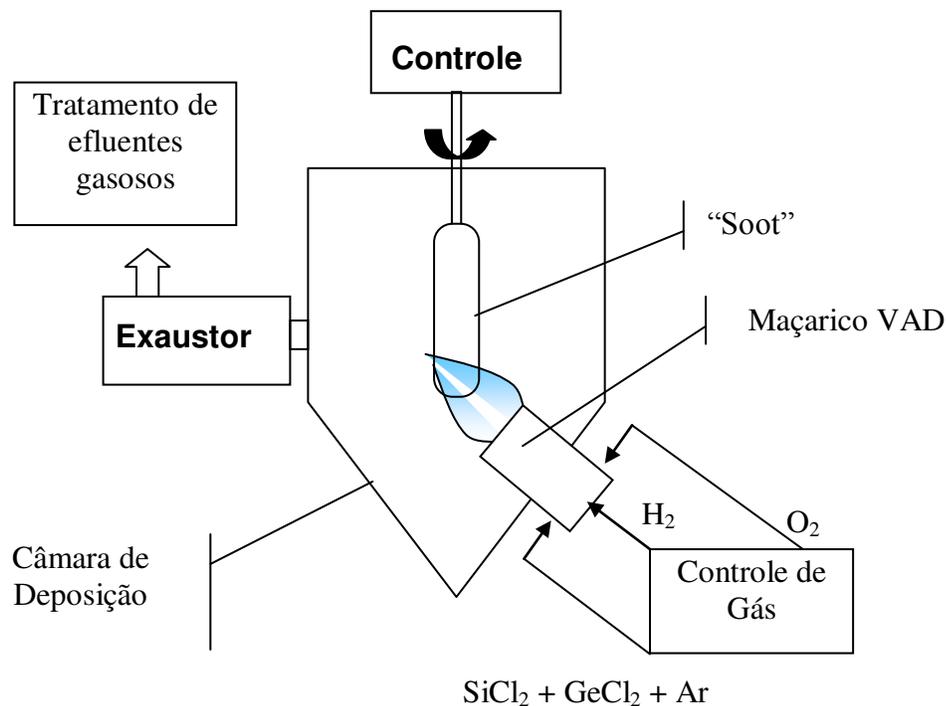
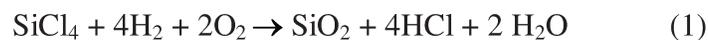


Figura 2-3. Representação esquemática do processo VAD [2][21].

O processo VAD se inicia pela síntese, ocasionada por uma tocha que efetua uma reação de hidrólise em chama entre materiais halogeno compostos (SiCl_4 , GeCl_4 , etc.) gerados pelo sistema de alimentação, em materiais óxidos (SiO_2 , GeO_2 , etc.) sob alta temperatura [9]-[11][21][22]. As sínteses dos produtos oxidantes geram pequenas partículas vítreas que são depositadas sobre o alvo, gases e outros elementos resultantes, além de partículas não agregadas são eliminadas da câmara por um sistema de exaustão e neutralizados em um lavador de gases, como ilustra a Figura 2-3. A reação básica do processo é descrita pelas equações abaixo [10]-[18]:



2.3. Dopagem com GeO_2

O GeO_2 tem a finalidade de formar um perfil ideal do índice de refração, no núcleo da fibra óptica [11][22]. É empregado devido a estrutura da Germânia (GeO_2) ser similar a da sílica vítrea, e por possuir uma banda de absorção próxima e difusa, análogo a da sílica [9]-[11]. A concentração do dopante influencia na viscosidade do material e também no índice de refração, a qual possui uma relação na característica de transmissão e na fabricação da fibra óptica; sendo que estas propriedades são determinadas mediante as condições de deposição da preforma porosa.

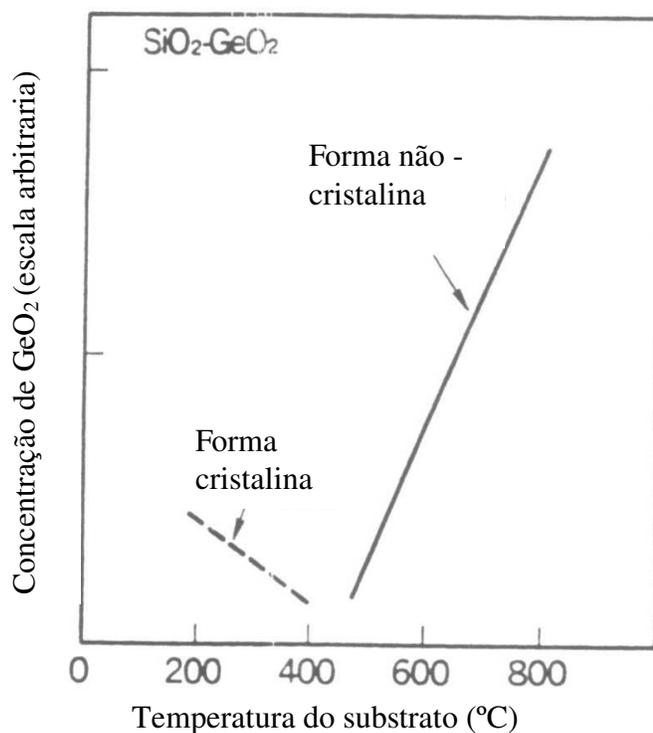


Figura 2-4. Influência da temperatura do substrato na concentração de GeO₂ [10].

Resultados experimentais mostram, que a temperatura do substrato tem influência na deposição de GeO₂. Segundo Sudo e outros [9]-[10], quando a temperatura do substrato é relativamente baixa (~ 400°C) a deposição de GeO₂ ocorre essencialmente na forma cristalina, e quando a temperatura é mais elevada (500 - 800°C) o GeO₂ se processa na forma não-cristalina (Figura 2-4) [10][11]. O controle da temperatura de deposição relacionado com os diversos parâmetros do processo, tais como a razão da mistura H₂/O₂, o fluxo de gases e distância do maçarico/alvo [18], pode variar de acordo com o gás de arraste (“carrier gas”) do GeCl₄ e SiCl₄.

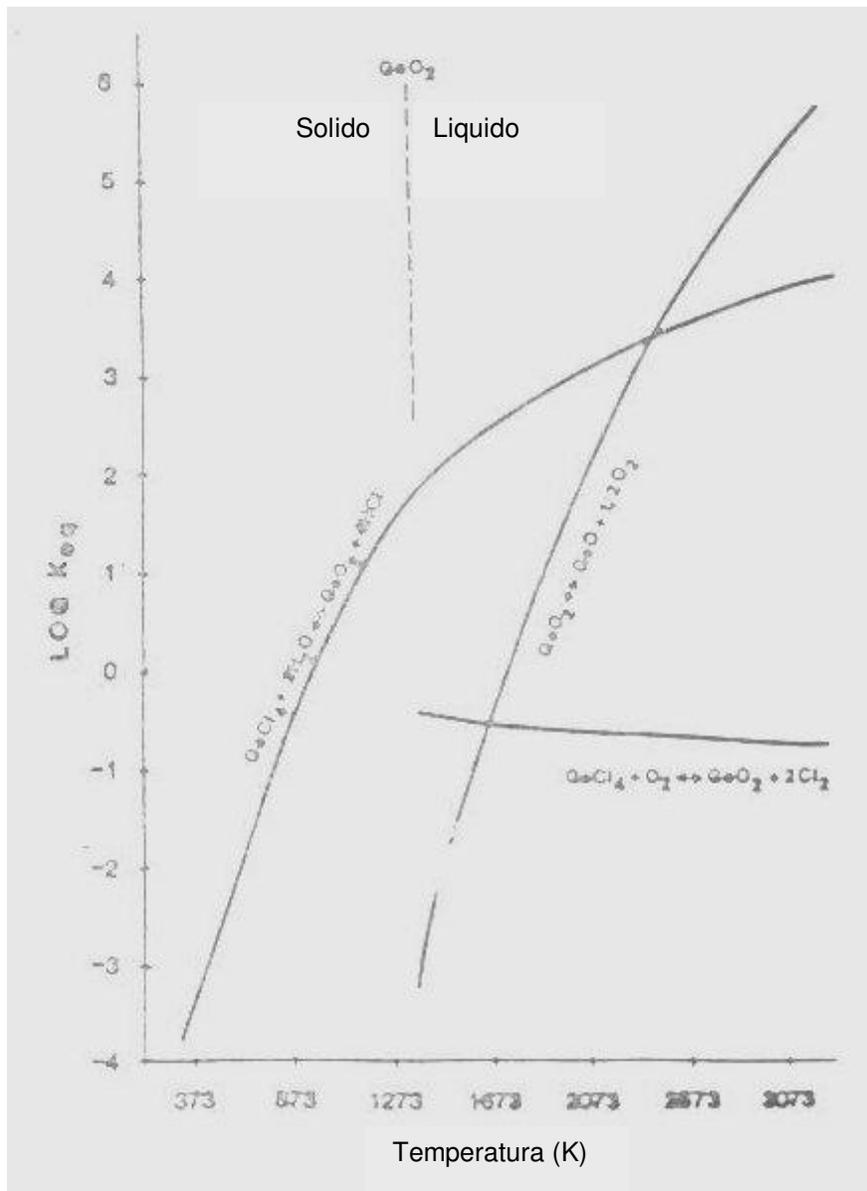


Figura 2-5. Influência da temperatura no processo de hidrólise e oxidação do GeCl_4 e na dissociação do GeO_2 [18].

Ao se variar a razão de H_2/O_2 pode-se alterar a incorporação do GeO_2 pelo efeito de temperatura. Aumentando o fluxo de H_2 há um aumento da temperatura e a incorporação de GeO_2 se reduz. Temperaturas na superfície de deposição maiores que 700°C não favorece uma conversão completa do GeO para GeO_2 , sendo que para temperaturas na superfície de deposição inferiores a 700°C haverá uma incorporação de GeO_2 em maior quantidade favorecido pelo processo de hidrólise, como ilustra a Figura 2-5 [10][11][21][22].

2.4. Processo de Desidratação e Consolidação.

A preforma porosa que é constituída de finas partículas de sílica vítrea (com dimensões de 200 Å - 4000 Å) é submetida ao processo de desidratação (“dehydration”) para eliminar as hidroxilas e as moléculas de água, e posteriormente ao processo de consolidação para transformá-la numa preforma densa e transparente, totalmente livre de bolhas [11][20]. As moléculas de água e as hidroxilas (OH) são geradas no processo de hidrolização dos haletos e ficam retidas na preforma porosa.

Os íons OH possuem picos de absorção a 0,19, 1,27 e 1,39 μm, causando uma forte atenuação na faixa de comprimentos de onda utilizada em comunicações ópticas [3][9][10]. O processo de "desidratação", que consiste num tratamento termo-químico para a eliminação de hidroxilas e moléculas de H₂O é realizada a uma temperatura superior à 800° C em atmosfera de cloro. O processo pode ser representado pelas seguintes reações químicas:



O SOCl₂ ou Cl₂ é conduzido em forno elétrico com a utilização de um gás de arraste, como por exemplo: o hélio. A reação do cloro com os íons OH presentes na preforma porosa pode reduzir a sua concentração para valores abaixo de 40 ppb [9][11][20]. Alterando-se o tempo de desidratação e a temperatura de tratamento pode-se chegar a valores de OH inferiores a 20 ppb ou menos de OH [9][20].

Pequenas quantidades (da ordem de ppm) de SO₂ e Cl podem ficar retidas na estrutura do material, mas estas não apresentam efeitos danosos na faixa de transmissão óptica. A Figura 2-6 apresenta o diagrama esquemático do sistema de desidratação desenvolvido no LIQC.

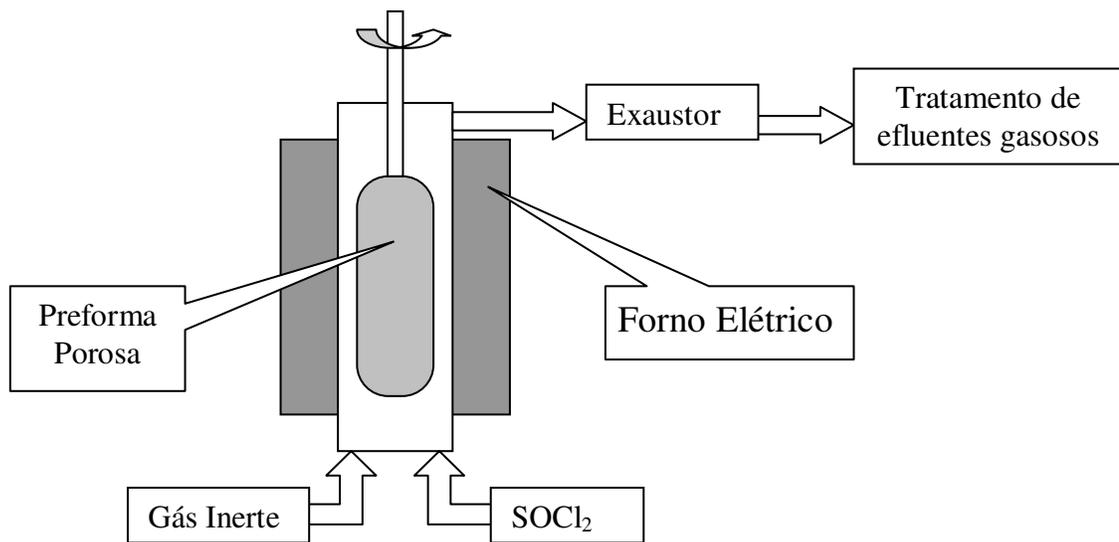


Figura 2-6. Diagrama esquemático do sistema de desidratação e consolidação [20].

Após o processo de desidratação, a preforma é submetida à consolidação, sendo transformada em uma preforma transparente. Após este estágio a preforma é caracterizada podendo estar apta ao processo final de puxamento para obtenção da fibra óptica. A temperatura usual de consolidação situa-se entre 1500°C ~ 1600°C, mantendo-se uma atmosfera de gás inerte, como por exemplo o hélio, na qual a eliminação de bolhas é facilitada [9][11]. A Figura 2-7 apresenta o equipamento para desidratação e consolidação da preforma porosa utilizada no LIQC.



Figura 2-7. Forno Ikoma utilizado no LIQC para o processo de desidratação e consolidação.

2.5. Maçarico VAD

O maçarico ou tocha tem a função de sintetizar as finas partículas de sílica vítrea sendo fabricados com vidro de sílica pura, e formado por tubos especiais concêntricos com elevada esfericidade e alta uniformidade ao longo do diâmetro. Transportam o hidrogênio, oxigênio, os haletos e os gases inertes através de n-vias ou canais. Estes canais são dispostos de forma a controlar a chama e a formação das nano-partículas de sílica e germânia [10][21][24]. Um maçarico de 7 vias é apresentado na Figura 2-8.

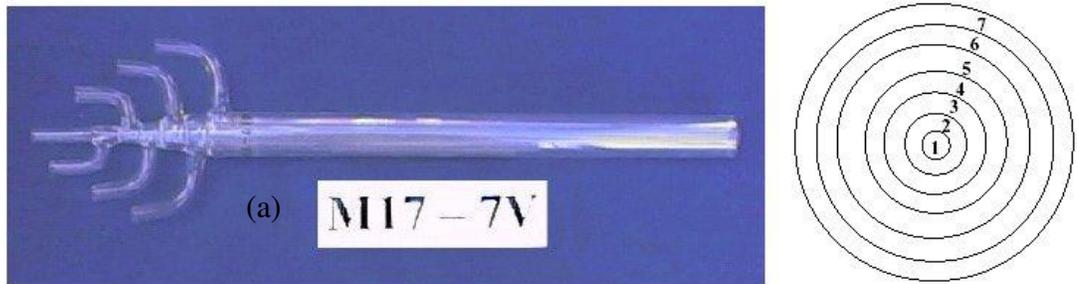


Figura 2-8. Maçarico VAD de 7 vias e representação de sua secção transversal.

Da mesma forma que o tetracloreto de silício, os dopantes, como é o caso de tetracloreto de germânio podem ser injetados no maçarico através do gás de arraste (carrier-gas) sendo que no LIQC, o utilizado-se oxigênio super-sêco. A concentração de dopantes está diretamente relacionada com o fluxo de gases (GeCl_4 , SiCl_4 , O_2 e o H_2), e com a temperatura de deposição [10][22].

O perfil da dopagem pode ser alterado pelo tipo de maçarico a ser utilizado, e pela distância e o ângulo de inclinação do maçarico (Figura 2-9) em relação ao eixo da pré-forma em deposição podendo interferir na velocidade de crescimento e na estrutura da pré-forma.

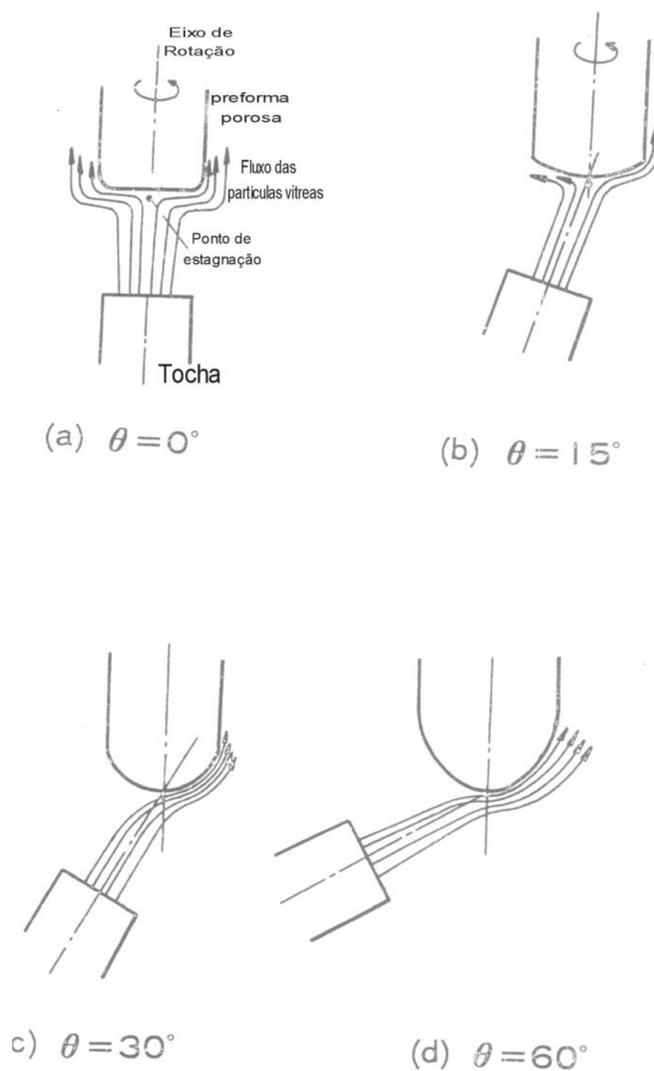


Figura 2-9. Ilustração do fluxo das partículas de sílica vítrea de acordo com a inclinação do maçarico [11].

A inclinação do maçarico também possui grande influência na formação do preforma porosa, como se observa na Figura 2-9. Quando o ângulo $\theta = 0^\circ$, o fluxo de partículas que parte do maçarico diverge criando entretanto um ponto de estagnação no centro da preforma, o que irá induzir a um crescimento instável, reduzindo a velocidade de crescimento. Alterando-se a inclinação do maçarico em relação ao ângulo $\theta = 0^\circ$, observa-se que o sentido do fluxo de partículas se altera, sendo que para ângulos superiores a 15° o ponto de estagnação desaparece e a

deposição da preforma porosa se processa com boa velocidade de deposição e uniformidade do diâmetro da preforma [10][11].

Um fator de grande importância é a relação entre o fluxo de exaustão dos gases e das partículas na região de deposição. O excesso de partículas deve ser eliminado; para que as mesmas não venham a se depositar sobre a superfície lateral da preforma ocasionando trincas. Portanto a otimização dos parâmetros de utilização do maçarico é fundamental no sucesso da tecnologia VAD [2][20]-[22] [24].

2.6.Sistema de deposição VAD

A Câmara de deposição em escala laboratorial (Figura 2-10) possui dimensões aproximadas de 500 x 500 x 490 mm, dotada de janelas para visualização da deposição e iluminação interna da câmara; além de entradas para a tocha, alvo e capilar [21].



Figura 2-10. Câmara de deposição em escala laboratorial do LIQC.

O monitoramento do processo de fabricação é realizado com o auxílio de uma câmera CCD Sony, que é utilizada no monitoramento e posicionamento da preforma porosa durante a deposição, possibilitando a aquisição de imagem em tempo real através do software Imaq Vision da National Instruments. A imagem em tons de cinza é processada e exibida no monitor do computador, onde o operador acompanha a deposição.

O Sistema de posicionamento do maçarico VAD, consiste em um dispositivo mecânico com 4 graus de liberdade (x , y , z , $theta$), que possibilita boa precisão e reprodutibilidade no posicionamento dos maçaricos.

O sistema de translação e rotação do alvo depende da velocidade de crescimento da preforma porosa, pois uma vez estabilizado o processo de deposição, a distância alvo-maçarico (monitorado pelo sistema de visualização digital) tem que se manter constante, tornando-se necessário um controle efetivo desta variável. Uma placa de aquisição de dados (placa R+), desenvolvida pela Symphony Educacional, que faz a interface entre o motor de passo e o PC através de um software desenvolvido em Delphi®, possibilita uma maior precisão no controle do posicionamento do alvo em relação ao maçarico.

O sistema de controle de fluxo e fornecimento dos gases (controladores de fluxo de massa) controla a vazão dos gases através da medição do fluxo de gases com precisão, controlando o fluxo com uma variação máxima de $\pm 5\%$ da leitura. Controladores de fluxo de massa especiais, com partes molhadas em teflon foram utilizados para o arraste do SiCl_4 e GeCl_4 . As válvulas por sua vez possuem uma válvula solenóide para impedir o retorno dos gases para o dispositivo eletrônico do controlador. Para manter a estabilidade da pressão de linha dos gases existem válvulas reguladoras de pressão instaladas.

Os tetracloretos de silício e germânio armazenados em borbulhadores (Figura 2-11) feitos em vidro borossilicato, são injetados no maçarico através do gás de arraste, que passa através dos borbulhadores e outro tubo de saída contendo vapores saturado com SiCl_4 e GeCl_4 .



Figura 2-11. Borbulhadores de tetracloreto de silício.

O hidrogênio é fornecido através de uma linha que contém 2 cilindros conectados, onde se pode substituir um cilindro sem a interrupção da deposição.

O oxigênio por sua vez é obtido também através de fonte líquida através da instalação de um tanque criogênico de O₂ de 5000 litros.

O Nitrogênio é obtido através de uma fonte líquida com a utilização de outro tanque criogênico.



Figura 2-12. Infraestrutura para fornecimento de gases : (a) Cilindros de hidrogênio; (b) Tanque Criogênico de oxigênio e (c) cilindro criogênico para nitrogênio.

O Sistema de exaustão e tratamento de efluentes gasosos é apresentado na Figura 2-13, onde os gases (HCl) provenientes da deposição são neutralizados e tratados através de reação química utilizando o NaOH.

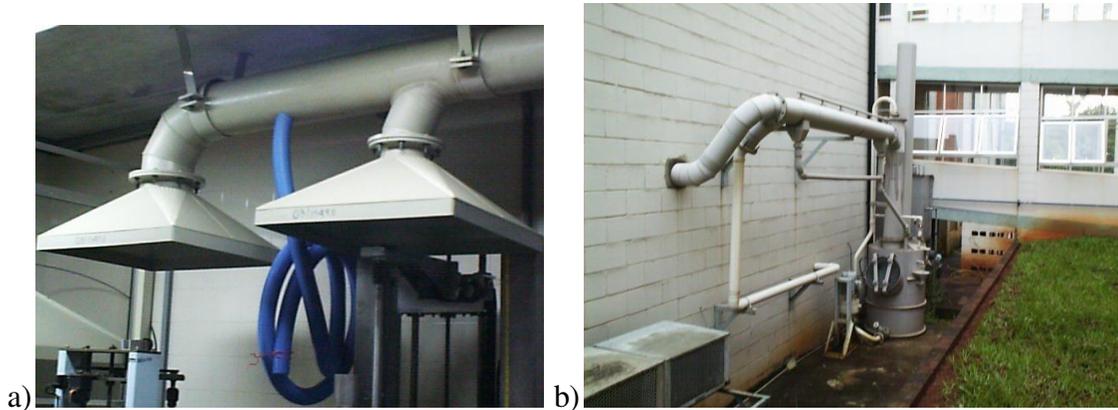


Figura 2-13. a) Sistema de exaustão. b) Lavador de gases para tratamento de fluentes gasosos.

2.7. Microestrutura da Preforma Porosa (“Soot”)

As partículas de preforma porosa (“soot”) possuem uma dimensão entre 200Å e 3000Å de formato esférico, como ilustra a Figura 2-14. Dependendo dos parâmetros de síntese esta configuração pode sofrer grandes variações.

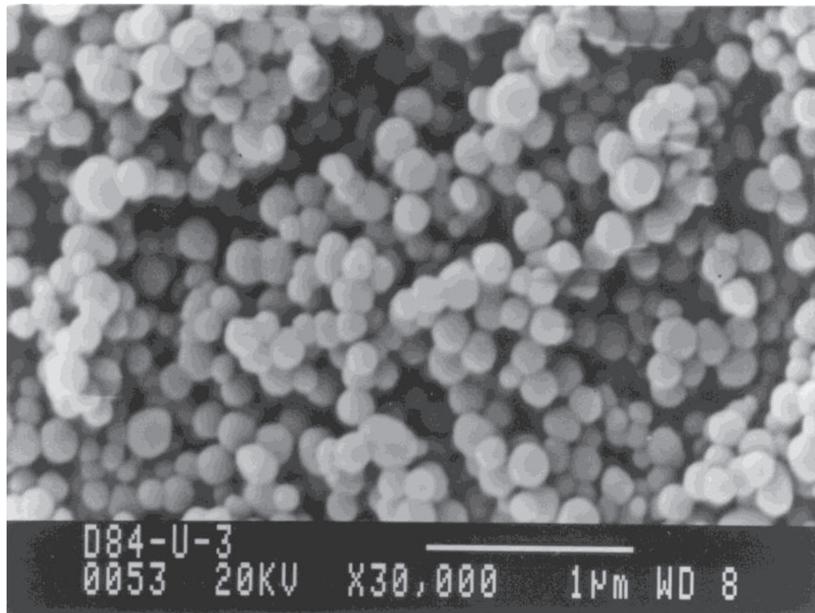


Figura 2-14. Imagem por MEV de uma amostra de preforma porosa onde se observa agregados de diversas dimensões e formato esférico.

É conhecido através da literatura , que a formação das partículas de preforma porosa (“soot”), ocorre basicamente em três fases principais [18][29]- [36]:

- I) Nucleação,
- II) Crescimento em partículas individuais (ou primárias).
- III) Agregação de partículas e ou aglomerações por colisão.

Na nucleação, o aparecimento das partículas primárias envolve uma mudança de fase do estado gasoso para o estado condensado, onde, de acordo com a termodinâmica clássica é estável desde que a partícula nucleada ultrapasse a dimensão definida por um raio crítico [18][29]-[33]:

$$r_c = \frac{2\sigma V}{kT \ln(S)} = \frac{2\sigma}{\rho \Delta F_v}, \quad (7)$$

Onde:

σ , é a tensão superficial;

V , é o volume molecular;

T , é a temperatura;

S , é a supersaturação efetiva;

k , é a constante de Boltzmann,

ρ , é a densidade e

F_V , é a energia livre da molécula.

Segundo Ulrich [18][29]-[31][33]-[35], a nucleação da partícula de sílica é relativamente estável, e uma vez formada, as partículas não sofrem re-evaporação. As taxas de reação (hidrólise e oxidação) e nucleação são relativamente instantâneas em comparação com a taxa de crescimento da partícula, o que induz a conclusão de que a nucleação e as potenciais reações superficiais das partículas não possuem um impacto significativo na determinação do tamanho global das partículas primárias, ou seja, as características finais das partículas não são determinadas na fase de nucleação [18][29]-[31].

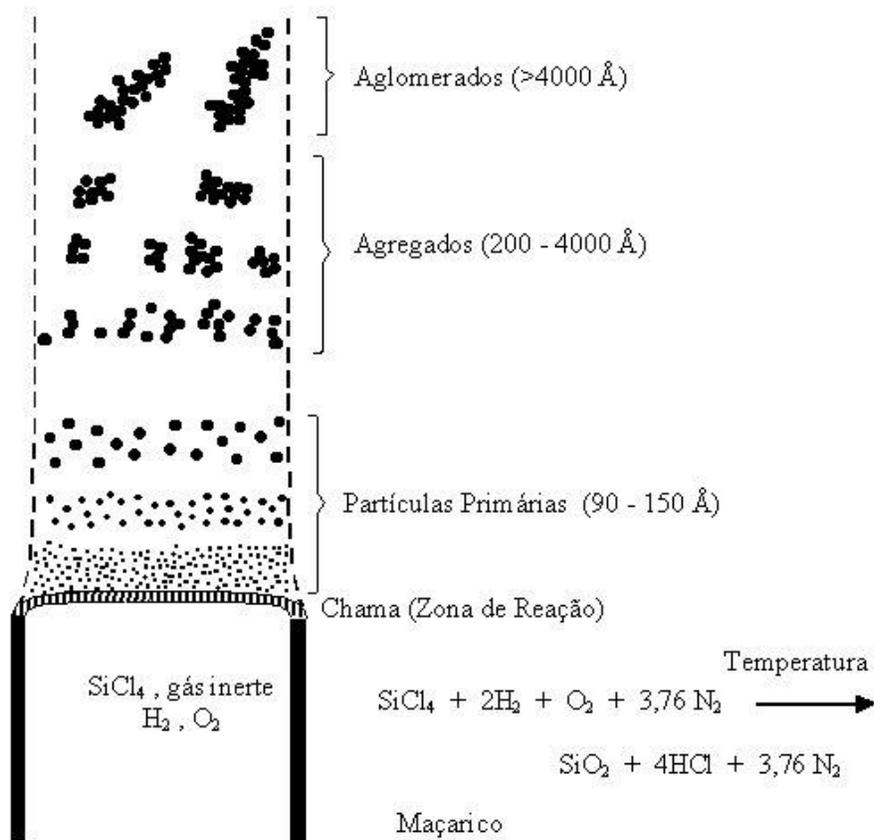


Figura 2-15. Modelo proposto por Ulrich para o crescimento da partícula de SiO_2 [29].

Durante o crescimento das partículas primárias, ocorre simultaneamente a agregação de particulados e agregados em todos os estágios do desenvolvimento da partícula (Figura 2-15). Uma investigação da morfologia das partículas obtidas com maçaricos com fluxos laminar e turbulento, demonstrou que as partículas detectadas consistem de flocos agregados compostos de uma diversidade de partículas primárias [18][32][36]. O fator dominante que governa a agregação do particulado de sílica em agregados maiores gerado por chama deve-se à frequência de colisões Brownianas.

Devido à viscosidade relativamente alta da sílica, uma modificação na teoria básica da coagulação Browniana assume que 100% das partículas podem se colidir e colar por coalescência formando uma partícula esférica maior. Por outro lado, a taxa de agregação seguindo a frequência de colisão Browniana apresenta um erro significativo. Este erro pode ser explicado assumindo

que a fusão instantânea e a coalescência existem, para uma alta viscosidade, sendo que a partículas podem colidir e aderir sem coalescimento para uma partícula maior, e uma parte das partículas colididas gera a formação de agregados[18][30].

Para esta situação Ulrich, desenvolveu um novo modelo de agregação levando em consideração a taxa de coalescência em função do tempo:

$$dRp / dt = [(1+\alpha)^{1/3} - 1] (\sigma/\mu), \quad (8)$$

onde:

Rp , é o raio da partícula primária;

α , é o número de partículas vizinhas a fusão;

σ , é a tensão de superfície;

μ , é a viscosidade e

t , o tempo.

Neste modelo matemático, considera-se uma alta concentração de partículas primárias obtendo uma taxa de fusão dependente da frequência de colisões, do tamanho dos agregados e da sua concentração. Onde a taxa de fusão é influenciada pela viscosidade da partícula, que é conseqüentemente dependente da temperatura, promove-se uma modificação neste modelo (8) usando a relação entre a taxa de fusão e a quantidade de partículas primárias que forma um agregado, originando a seguinte expressão:

$$\frac{dNp}{dt} = 4.84 c \left(\frac{3kT}{\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{3M}{4\pi\rho A} \right) C_o Np^{-0.37} Ro^{-2.5} - \frac{Np}{Ro} \left(\frac{0.22\sigma}{\mu} \right), \quad (9)$$

onde:

Np , são as partículas primárias;

c , a probabilidade de fusão;

k , a constante de Boltzmann;

T , a temperatura;

ρ , a densidade;
 A , o número de Avogrado;
 M , o peso molecular;
 C_o , a concentração molecular;
 R_o , o raio da partícula primária e
 μ , a viscosidade.

A frequência de colisões por movimento Browniano depende se as colisões ocorrem no regime contínuo, de transição ou de moléculas livres, que são caracterizados pelo número de Knudsen (Kn):

$$Kn = (\lambda / D) , \quad (10)$$

Para,

$$\lambda = RT / (2\pi N_o d^2)^{1/2} , \quad (11)$$

Onde:

λ , é a distância livre entre as colisões;

D , o diâmetro da partícula;

R , a constante universal do gás;

N_o , o número de Avogrado e

d , o diâmetro molecular do gás.

Sendo que o número de Knudsen, indica o seguinte:

$Kn < 1$, regime contínuo - as colisões são excepcionalmente frequentes;

$1 < Kn < 10$, regime de transição;

$Kn > 10$, regime de moléculas livres - as colisões são pouco freqüentes.

O processo VAD trabalha próximo ao regime de transição, sendo este regime não muito aceito pelas teorias que prescrevem a freqüência de colisões [18].

Potkay e Dobbins [18][32] em suas pesquisas aceitam e comprova o modelo de Ulrich para a formação de partículas pelo processo VAD, verificou-se que as partículas primárias crescem por fusão resultante de um movimento Browniano, ou seja, as partículas possuem movimento aleatório em sua trajetória. A velocidade e o tamanho das partículas são alterados pela colisão com outras partículas, que resulta no seu crescimento gerando partícula de formato esférico e de cadeias de partículas denominados “aglomerados”, como ilustra a Figura 2-15 [9][10][11][18][21][32].

Por outro lado a chama do processo VAD é difusa, ocasionando gradientes laterais de temperatura juntamente com o gradiente axial da tocha. Esta característica da tocha no processo VAD influencia na morfologia da preforma porosa [10].

Devido à característica difusa da chama, existe uma tendência a de se visualizar mono partículas e não apenas agregados, pois com a ação do movimento Browniano pode-se gerar uma mudança de trajetória da partícula alterando-se o processo de crescimento e a distribuição de tamanho das partículas [11][21][32]-[33][36]. Apesar desta característica da chama observa-se que existe uma tendência da partícula aumentar o seu tamanho, a partir do momento em que se distância da tocha.

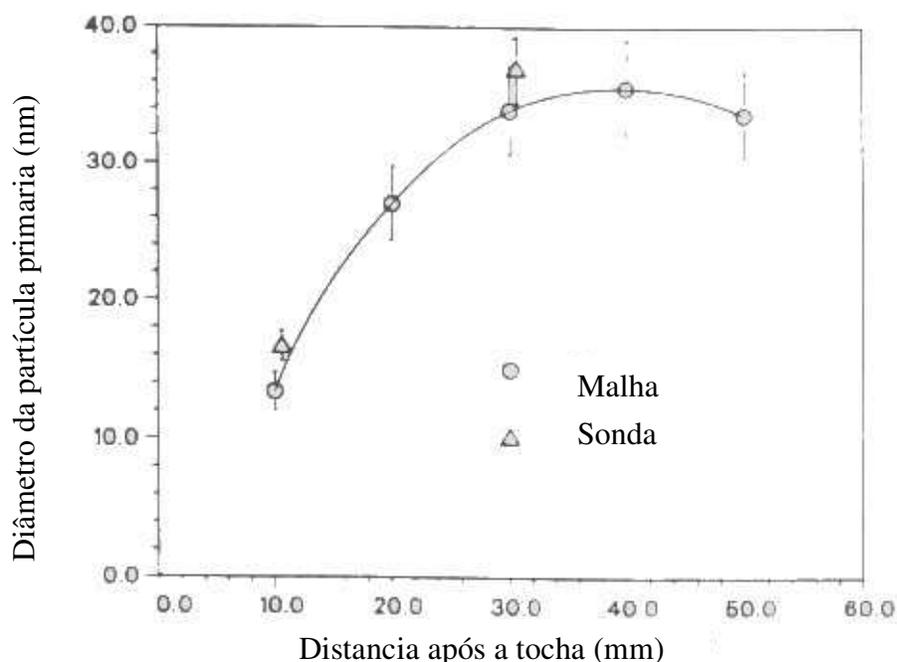


Figura 2-16. Relação de crescimento da partícula primária com o aumento da distância da tocha [32].

Quando o particulado é dirigido e se deposita sobre um substrato relativamente frio pelo gradiente de temperatura, este mecanismo é denominado “termoforese”. Este gradiente de temperatura faz com que as partículas de uma região central de um substrato (temperaturas mais elevadas) sejam maiores do que na periferia do substrato [7].

2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

2.8.1. Introdução

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais versáteis utilizadas na ciência moderna, tendo uma grande aplicabilidade em micro-análise, análises morfológicas e composicionais de materiais cerâmicos, metálicos, poliméricos, biológicos, etc. [40]- [43].

Algumas das principais vantagens do MEV [40][43][46], são:

1. a profundidade de foco;

2. a possibilidade de observar diretamente as formas externas de objetos reais, tais como superfícies fraturadas;
3. a habilidade de mudar sobre um intervalo de magnificação;
4. alta resolução.

Em 1935, Knoll descreve o conceito do Microscópio Eletrônico de Varredura [39]-[40] sendo que em 1938 Von Ardenne constrói o primeiro microscópio eletrônico de varredura por transmissão, obtendo a primeira micrografia por MEV de ZnO com uma voltagem de 23 kV e magnificação de 8000 vezes com 400 x 400 linhas de varredura com uma resolução espacial entre 50 e 100 nm [47][43].

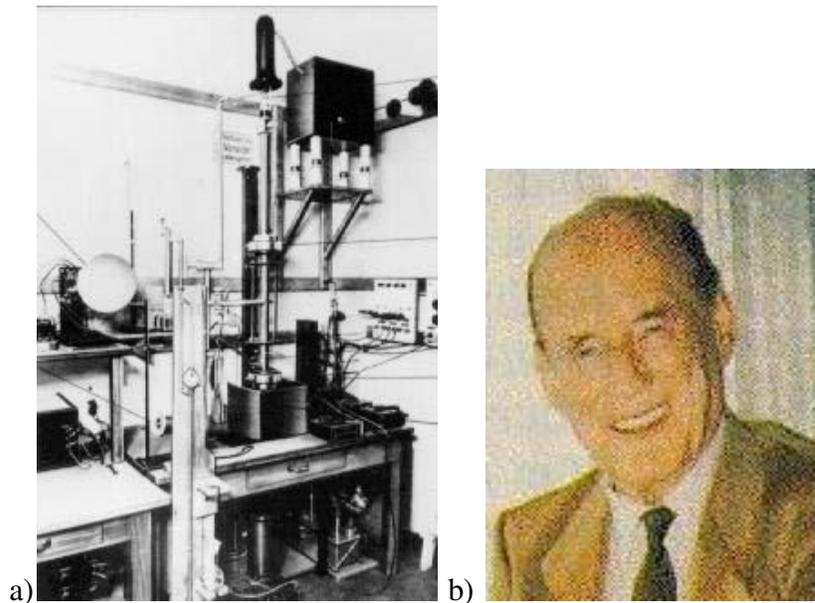


Figura 2-17. a) Primeiro microscópio eletrônico de varredura construído por von Ardenne. b) Von Ardenne (1907 - 1997)[40].

Zworkin, em 1942 efetuou a primeira análise de uma superfície utilizando um microscópio eletrônico de varredura no laboratório da RCA nos Estados Unidos com uma resolução de 50 nm [39][47].

Desde então, instrumentos similares foram desenvolvidos; na década de 40, Oatley e sua equipe do Departamento de Física da Universidade de Cambridge na Inglaterra; produziu as primeiras micrografias com características tridimensionais que vemos hoje no MEV.

2.8.2. Princípio de Funcionamento

Neste equipamento, os elétrons são acelerados através de um canhão de elétrons constituído de um filamento, onde se aplica uma diferença de potencial de 1 a 40 kV para acelerar o elétron. . Convencionalmente, os elétrons são gerados por efeito termoiônico por um filamento, entretanto, um método alternativo para emissão de elétron (FEG _ Field Emission Gun) consiste na utilização de um potencial elétrico sobre um eletrodo cilíndrico, gerando correntes altíssimas e brilho centena de vezes maior que o método convencional [40][43]-[45].

Um esquema simplificado de um microscópio eletrônico de varredura é apresentado na Figura 2-18. O feixe de elétrons acelerado é injetado através de duas lentes condensadoras e pela lente objetiva antes de incidir na superfície da amostra, um circuito de varredura que age em forma de pulsos sobre o feixe de elétrons primários, resulta em um movimento de zig-zag sobre a superfície da amostra conhecida como varredura.

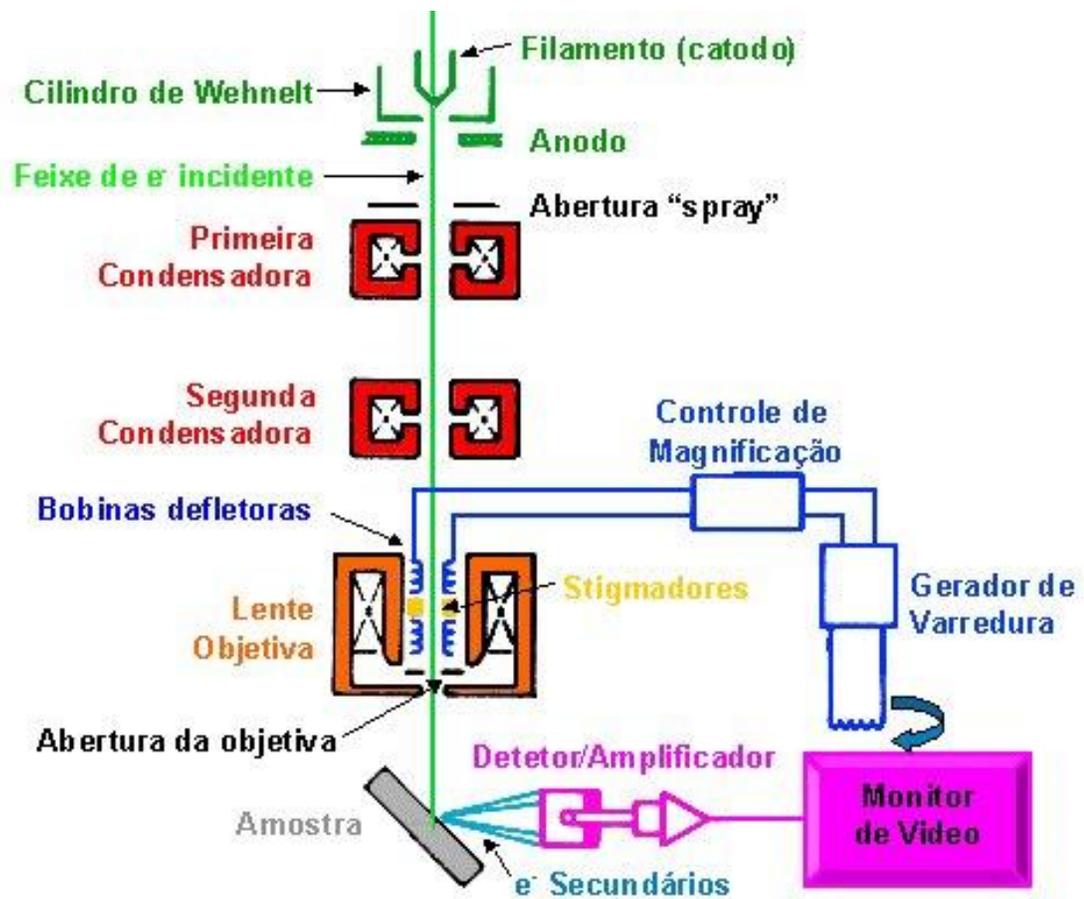


Figura 2-18. Esquema geral de um microscópio eletrônico de varredura.

O feixe de elétrons interage com a amostra gerando principalmente os elétrons secundários que são atraídos por um coletor de grade positiva de corrente alternada de ~500V, que ao incidir sob um cintilador; gera um sinal luminoso que é amplificado e convertido em um sinal elétrico [40][42][43][44].

Os sinais elétricos por sua vez são modulados em um tubo de raios catódicos, cuja varredura atua em sincronia com a varredura da superfície da amostra (Figura 2-19) [43].

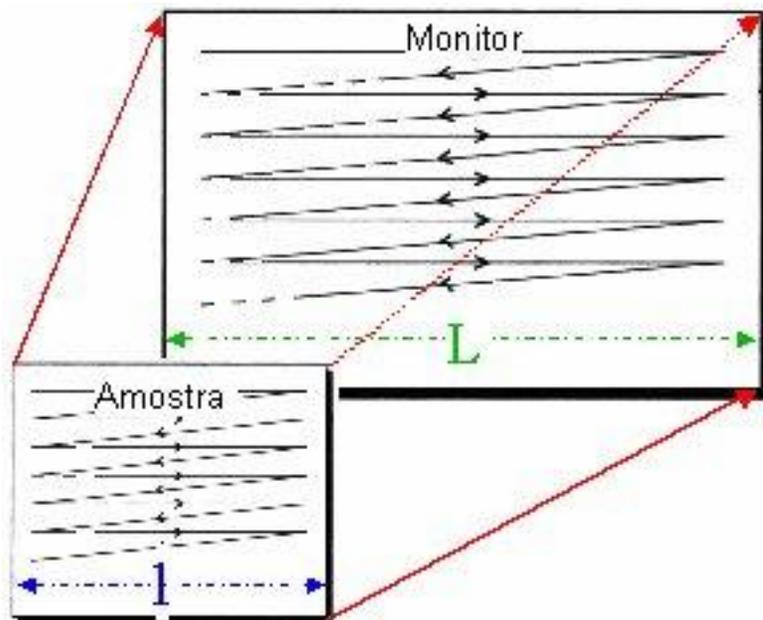


Figura 2-19. Ilustração do sincronismo do sistema para formação da imagem em um MEV.

A incidência do feixe primário interage com a amostra em análise resultando principalmente emissão de elétrons secundários que geram a imagem, dentre outros fenômenos (Figura 2-20), tais como:

- Elétrons transmitidos, parte do feixe que atravessa a amostra gerando o espalhamento elástico e inelástico;
- Força eletromotriz, geração de corrente pela absorção de elétrons de uma amostra condutora;
- Catodo luminescência, emissão de fótons devido a excitação dos átomos de algumas substâncias; e
- Elétrons retroespalhados são elétrons que atingem a superfície e se desviam sem perder energia; etc.

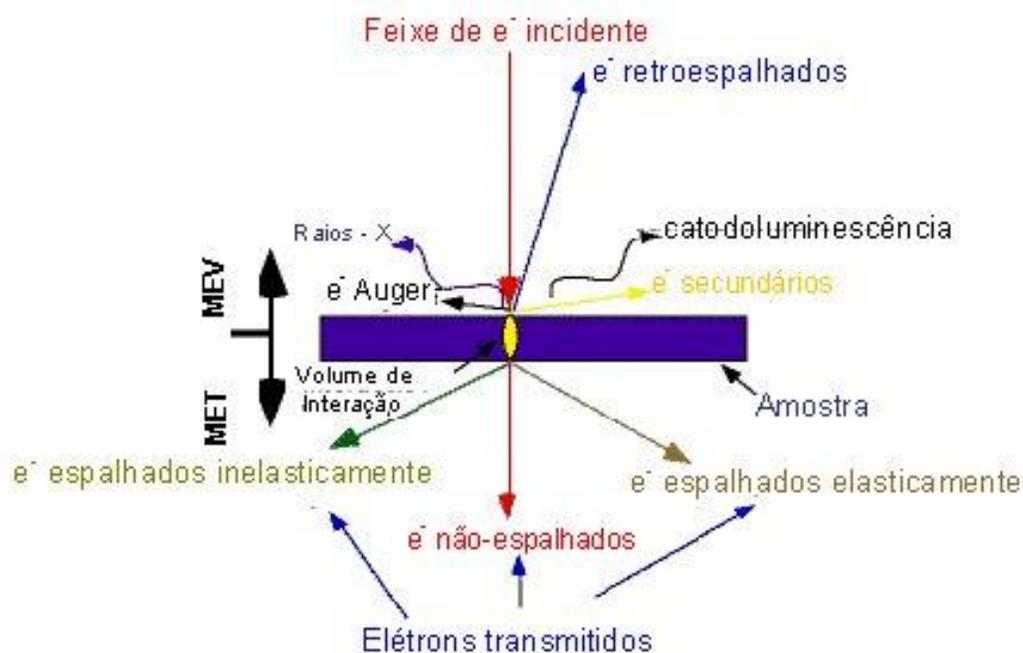


Figura 2-20. Fenômenos gerados pela incidência do feixe primário.

2.8.3. Geração de Raios-X fluorescentes

No processo de interação do feixe de elétrons com a amostra, ocorre também a geração de raios-X fluorescentes que é característico de cada um dos elementos que compõem a amostra. Instalando-se detectores adequados, é possível identificar os elementos através da energia dos raios-X emitidos; e através da sua intensidade, é também possível quantificar estes elementos. Esta técnica é chamada de micro-análise por raios-X [3, 5,6,12].

Capítulo 3

3. Metodologia Experimental

3.1. Introdução

O processo VAD desenvolvida no LIQC é constituído de três etapas principais sendo elas: deposição, desidratação e a consolidação; sendo que cada etapa possui seus respectivos parâmetros que influenciam nas propriedades da preforma, sendo analisada e correlacionada com as diversas técnicas de caracterização, conforme ilustra o diagrama geral da **Figura3-1**.

O estudo do processo e as diversas caracterizações envolvem várias frentes de pesquisa e interfaces de cooperação com diversos pesquisadores. O que possibilitou a otimização de diversos parâmetros do processo e a compreensão das propriedades estruturais da sílica-germânia através das técnicas de caracterização, tais como: microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX) e espalhamento de raios-X a baixo-ângulo (SAXS) [20][21][22].

Este estudo visa a caracterização pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de preformas porosas com o intuito de investigar suas propriedades micro-estruturais, tais como: o tamanho dos agregados e a morfologia da preforma porosa e correlaciona-las com os parâmetros de deposição. A compreensão dos estudos de caracterização e a correlação com os parâmetros do processo possibilitarão o controle de defeitos estruturais e da homogeneidade da densidade eletrônica do material, que estão relacionados com a atenuação da fibra óptica.

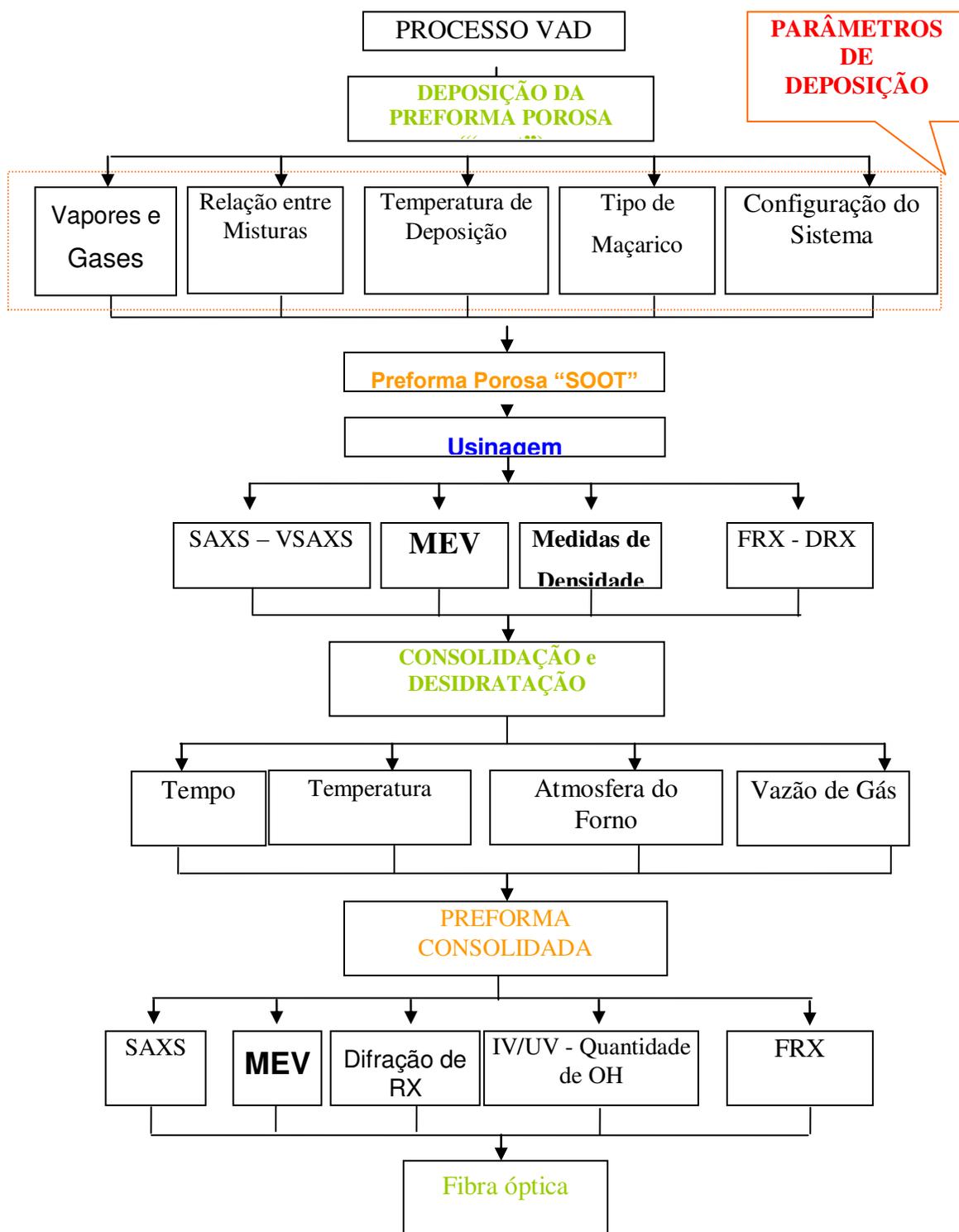


Figura 3-1. Fluxograma das etapas do processo VAD realizados no LIQC, ilustrando os parâmetros principais de cada etapa do processo e as respectivas técnicas de caracterização.

3.2. Deposição da preforma porosa de sílica-germânia

Diversos parâmetros do processo de deposição foram pesquisados e otimizados para se obter a máxima eficiência de deposição, tais como, a velocidade de rotação do alvo, a geometria e o tipo do maçarico e o ângulo de inclinação em relação ao eixo da preforma depositada.

Assim sendo buscou-se principalmente o efeito da taxa da mistura H_2/O_2 , a temperatura de deposição e a distância maçarico-alvo para se estudar a influência desses parâmetros sobre a microestrutura da preforma porosa.

A tabela 1 apresenta os principais parâmetros adotados para a deposição de preformas, sendo as preformas de 1 a 10 utilizadas para análises de distribuição de tamanho dos agregados e da morfologia; e as preformas de 11 a 16 utilizadas para o estudo do efeito do fluxo de H_2/O_2 sobre o tamanho dos agregados.

Tabela 3- I. Parâmetros de deposição para Preformas porosas.

Preforma	H ₂ /O ₂	Ang.(°)/Dist(mm)	T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)
Pref. 1	0,67	50/40	-	-	-
Pref. 2	0,67	50/40	890	910	820
Pref. 3	1	50/33	860	880	840
Pref. 4	1	51/40	970	980	870
Pref. 5	1	44/20	990	1000	900
Pref. 6	1,5	54/54	860	910	780
Pref. 7	1,55	50/42	860	880	820
Pref. 8	1,55	50/42	920	930	850
Pref. 9	2	50/42	1010	980	840
Pref. 10	0,5	50/40	920	960	870
Pref. 11	0,67	50/35	950	980	900
Pref. 12	1	50/40	920	950	840
Pref. 13	1,5	50/40	950	950	950
Pref. 14	2	50/40	900	950	850
Pref. 15	2	50/40	990	980	920
Pref. 16	2,5	50/40	960	930	840

O monitoramento da temperatura foi efetuado por um pirômetro óptico CHINO (mod. IR-U), em 3 pontos distintos da superfície de deposição, que encontra-se sob a ação da chama por serem de extrema relevância para futuras correlações, como ilustrado na Figura 3-2. Estes pontos (T1, T2 e T3), referem-se aos pontos central, intermediário e externo da superfície de deposição, que se encontram sob a influência da chama.

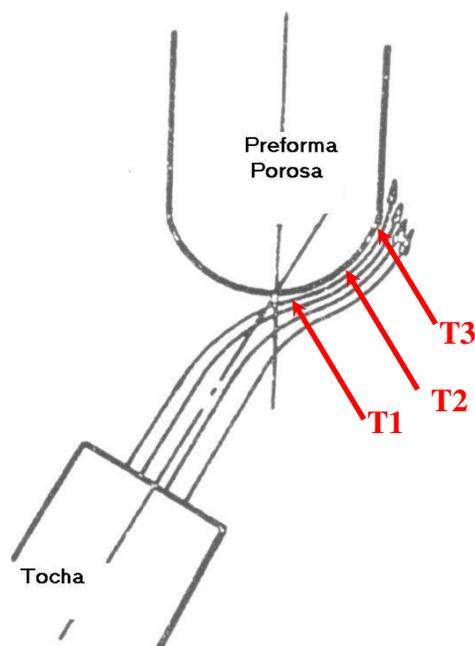


Figura 3-2. Deposição VAD com o posicionamento das medições de temperatura superficial (T1, T2 e T3).

A Tabela 2 ilustra os parâmetros adotados para deposições de preformas modificando a relação distância alvo/maçarico, onde alguns parâmetros foram pré-estabelecidos para se obter a maior eficiência de deposição como: ângulo de inclinação do maçarico, a taxa de H_2/O_2 e a geometria do maçarico, variando-se apenas a distância alvo/maçarico entre ~ 10 e 60 mm para se estudar seus efeitos no tamanho e na morfologia dos agregados. Para se analisar o efeito da distância sobre o tamanho das partículas e agregado, optou-se pela não movimentação do alvo.

Tabela 3- II. Parâmetros de deposição para o estudo efeito alvo/maçarico.

Preforma	H2/O2	Ang.(°)/Dist(mm)	T1(°C)	T2(°C)	T3(°C)
Pref. 17	1	50/11	-	-	-
Pref. 18	1	50/27	-	-	-
Pref. 19	1	50/30	-	-	-
Pref. 20	1	50/40	-	-	-
Pref. 21	1	50/50	-	-	-
Pref. 22	1	50/20	-	-	-
Pref. 23	1	50/30	890	910	820
Pref. 24	1	50/40	860	880	840
Pref. 25	1	50/45	970	980	870
Pref. 26	1	50/50	990	1000	900
Pref. 27	1	50/60	860	910	780

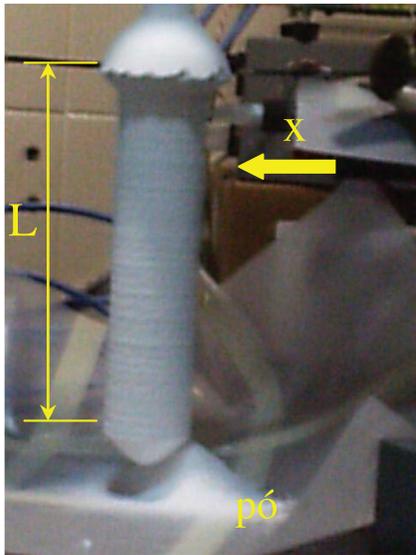
3.3. Preparação de Amostras

3.3.1. Usinagem da Preforma porosa

As medidas de caracterização por MEV foram obtidas a partir do pó de preformas porosas, obtidos através de um processo de usinagem, onde a preforma é fixa a um mandril na posição vertical que mantém movimento de rotação e translação através de motores de passo controlados por um sistema automatizado (Figura 3-3).

Uma ferramenta de corte de sílica efetua um avanço na direção radial da preforma e retira uma camada com profundidade de aproximadamente 1 mm de diâmetro da preforma ao longo de um comprimento desejado, resultando em um pó ('cavaco') devidamente rotulado. Conhecendo-se a sua massa e o volume que ocupava na preforma, obtém-se os valores de densidade da preforma em intervalos de 1 mm ao longo da direção radial da preforma.

A Figura 3-3 ilustra o processo de usinagem da preforma porosa para preparação das amostras. Os valores de densidade foram determinados através das equações 11 e 12.



$$V = \frac{\pi(D_{in}^2 - D_{fin}^2)}{4} L , \quad (13)$$

$$\rho = \frac{m}{V} , \quad (13)$$

Figura 3-3. Processo de usinagem de uma preforma porosa.

onde:

V , é o volume;

ρ , é a densidade;

D_i , é o diâmetro inicial;

D_f , é o diâmetro final;

L , o comprimento usinado e

m , é a massa em gramas.

A Figura 3-4 ilustra o comportamento típico dos valores de densidade em uma preforma de sílica-germânia ao longo da sua direção radial.

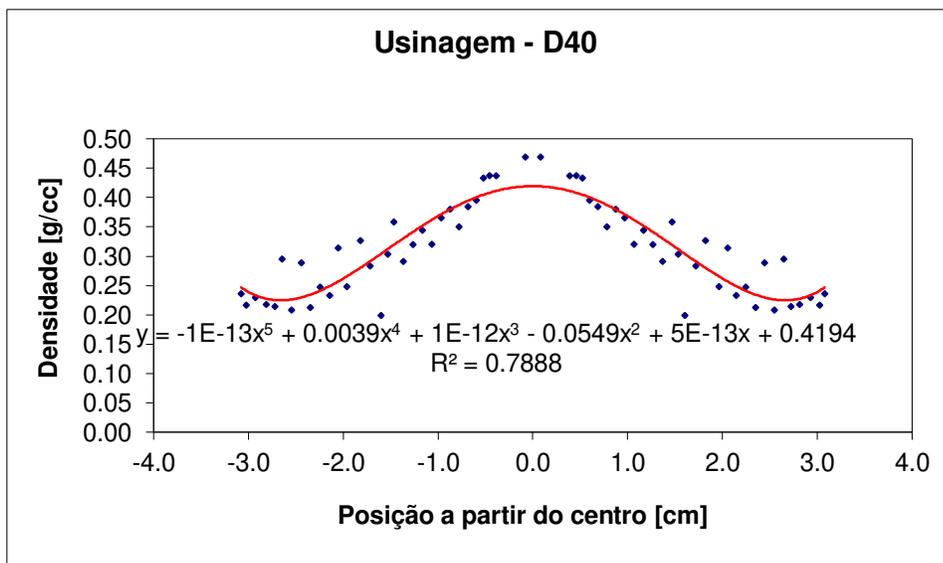


Figura 3-4. Gráfico da densidade em função da direção radial da preforma.

3.3.2. Preparação da Amostra para MEV

As amostras para MEV devem ser eletricamente condutoras e estáveis em vácuo; entretanto as amostras das preformas de sílica pura e sílica dopada com germânio não são condutoras, necessitando portanto de um processo de metalização para esta finalidade.

Misturaram-se pequenas quantidades de pó da preforma com acetona PA, empregou-se a acetona devido a sua alta volatilidade, facilitando a adesão das partículas sobre os porta-amostras evitando que as partículas sejam sugadas pelo vácuo do metalizador e por não solubilizar o germânio. Com o auxílio de um conta-gotas uma fração da mistura é colocado sobre o porta-amostra, onde ocorre a evaporação da acetona., posteriormente o material depositado é colocado em uma estufa (~100°C) onde se retira a umidade do material, que é prejudicial durante o processo de metalização.



Figura 3-5. Metalizado Bal-Tec SCD 050 [49].

O processo de metalização das amostras foi realizado no Dema/FEM/ UNICAMP, onde se empregou o metalizador Bal-Tec SCD 050 Sputter Coater. Utilizando-se de um gráfico de referência para deposição de ouro para corrente de 40mA, obteve-se espessuras de deposição de ~ 25 nm para um tempo de aproximadamente 100 segundos, como ilustra a Figura 3-6 [49]. Entretanto, mesmo para tempos de 100 segundos observou-se que devido a irregularidade da superfície não havia uma deposição perfeita sobre a amostra, o que ocasionava má resolução na imagem MEV adquirida. Para solucionar esta imperfeição na deposição adotou-se um tempo maior, de aproximadamente 250 segundos.

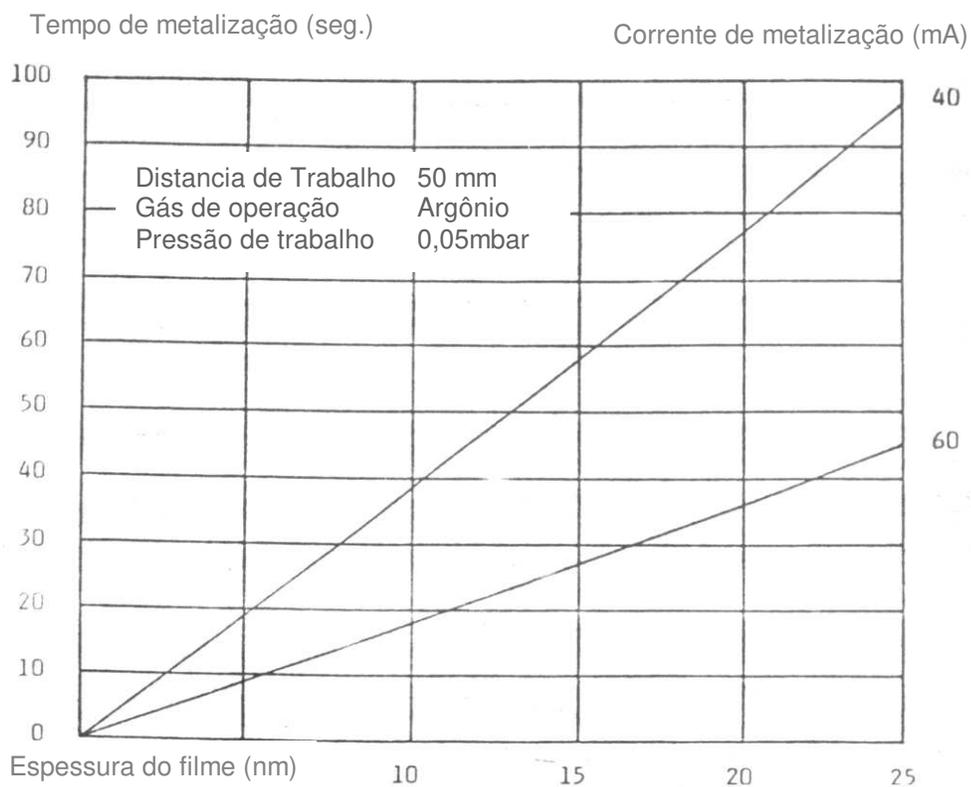


Figura 3-6. Gráfico de referência para deposição de ouro para utilização do metalizador Bal Tec SCD 050 [49].

3.4. O Equipamento MEV

Os equipamentos MEV utilizados foram: (i) JEOL modelo JXA-840A Electron Probe Microanalyser (Figura 3-7), da UNICAMP/FEM/DEMA e (ii) JEOL, modelo JSM-5900 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Ambas trabalham com um limite nominal de magnificação de 100000 vezes [45].



Figura 3-7. Microscópio de Varredura Eletrônica JEOL modelo JXA-840A da UNICAMP/FEM/Dema.

O procedimento operacional para se obter a imagem, após a inserção da amostra foi:

1. Verificar o vácuo;
2. Verificar a saturação do canhão de elétrons;
3. Ajustar o contraste e o brilho;
4. Focalizar a imagem;
5. Otimizar a imagem;
6. Selecionar a magnificação;
7. Imagem adquirida por filme fotográfico ou arquivo de imagem Bitmap (bmp).

Para se evitar possíveis variações nas imagens durante o processo de medição das partículas, estabeleceu-se uma definição dos parâmetros para obtenção da micrografia das amostras, que são:

- Energia do feixe de ~ 25 kV;
- Aumento de 30000 vezes;
- Abertura do diafragma entre 9 e 10 mm e
- Distância de trabalho de ~ 24 mm.

Após ajustados os parâmetros e o procedimentos do equipamento, efetuou-se a análise das amostras obtendo de 3 a 4 micrografias em diferentes pontos de uma mesma amostra para minimizar possíveis erros de interpretação durante a análise estatística dos dados.

3.5. Analisador de Imagens “Scion Image for Windows”

Neste trabalho realizou-se medidas quantitativas e qualitativas das micrografias de preformas porosas de sílica e sílica-germânia, tendo como parâmetro principal de medida o diâmetro dos agregados e das partículas. Para se realizar a análise das micrografias obtida por MEV diversos softwares existentes na atualidade foram pesquisados.

Dentre os softwares pesquisados, pode-se destacar: (I) *AdOculos 3.1d* da Amerinex Applied Imaging _ USA [50], (II) *DIPImage 1.2* da Pattern Recognition Group _ Delft University of Technology _ Nova Zelândia [51], (III) *Leica Q500MC* da Leica Cambridge Ltd. _ England [52], (IV) *Scion Image Beta 4.0.2* da Scion Corporation _ USA [50] e (V) *ImageJ 1.25s* da National Institutes of Health – USA [54]. Os dois primeiros softwares do são tipo shareware (possuem tempo limitado de utilização, após a utilização é necessário adquirir sua licença de uso), o terceiro do tipo comercial (disponível para uso local na UNICAMP/FEM/Dema) e o quarto e quinto são softwares freeware ou gratuitos. A Tabela 3- III apresenta as principais características dos softwares pesquisados.

Os softwares trabalham sobre o sistema operacional em Windows 9.x ou NT, com exceção do Leica por ser uma versão antiga é baseada em Windows 3.x, o que resulta em fácil instalação através de auto-executáveis e boa interface para o usuário.

Tabela 3- III. Comparativo dos softwares de análise de imagem.

Softwares de Análise de Imagem	Propriedades				
	Sistema Operacional	Interface	Especificação Hardware	Medição de Comprimentos	Análise Estatística
AdOculos 3.1d (Student Version)	Windows 95, 98 e NT	Boa	PC 486 c/ 32 MB RAM ou superior	Não	Não
DIPimage 1.2	Windows 9.x ou NT + MATLAB	Boa	PC 486 c/ 16 MB RAM ou superior	Sim	Não
Leica Q500 MC	Windows 3.x	Regular	PC 386 c/16 MB RAM	Sim	Sim
Scion Image Beta 4.0.2	Windows 95, 98 e NT	Boa	PC c/ 16 MB RAM ou superior	Sim	Não
ImageJ 1.25s	Windows 95, 98 e NT	Boa	PC c/ 16 MB RAM ou superior	Sim	Sim

O Ad Óculos oferece uma boa interface com o usuário, não necessita de uma especificação de hardware de grande capacidade, possui uma grande gama de ferramentas analíticas e morfológicas, entretanto, possui restrições de uso [50].

O DIPimage é um software comercial (“shareware”) que não possui restrição de uso. Nesta pesquisa utilizou-se um software demonstração com limite de uso de 30 dias observou-se que possui uma boa interface sendo de fácil manuseio. Um ponto fraco seria a necessidade do MATLAB para executar suas funções analíticas e efetivar sua instalação, mas essa dependência se justifica pelo fato deste aplicativo efetuar manipulações matemáticas e morfológicas complexas com o auxílio das funções do MATLAB [51][56].

O ImageJ 1.25s é um software “freeware” (gratuito) e não possui restrições de uso, possui uma boa interface com o usuário, não necessita de grandes recursos de hardware e efetua análise estatística e morfológica compatíveis com softwares comerciais, além de se poder gerar programas com uma linguagem específica para se personalizar as análises [54].

Neste trabalho optou-se pelo software Scion Image pela facilidade no manuseio e ao fato de ser uma versão “beta-test” permitindo utilização plena de seus recursos, tendo como contrapartida informar a desenvolvedora do software sobre possíveis defeitos encontrados durante sua aplicação. A visualização da partícula medida através de identificadores numéricos também foi determinante para a escolha do Scion (Figura 3-8), pois nos softwares mencionados o processo de marcação ou visualização é bastante complexo ou não foi implementado nas versões pesquisadas [53].

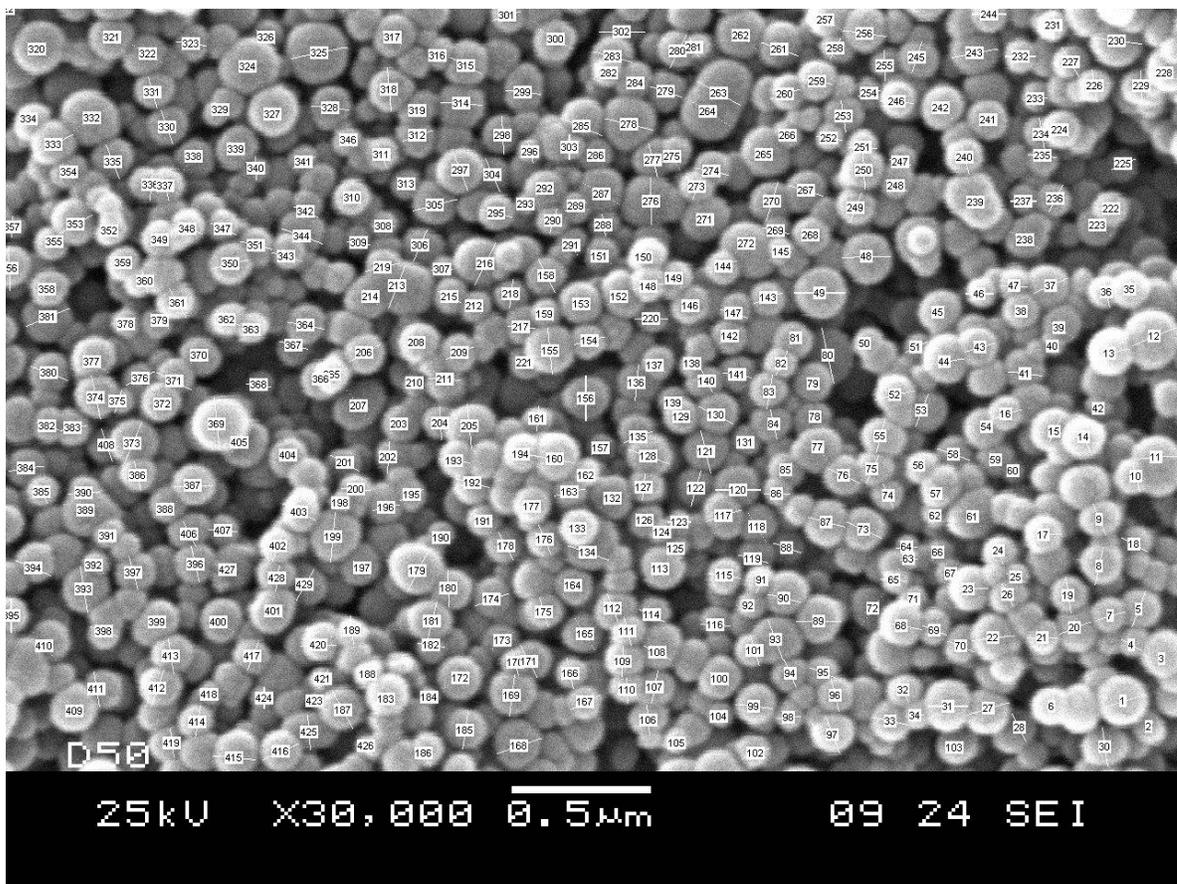


Figura 3-8. Imagem MEV com as marcações de cada medida efetuada no Scion Image.

O Scion Image é um software para processamento e análise de imagens para plataforma IBM PC é de fácil instalação e que necessita de poucos recursos de hardware. Baseado nos softwares de processamento de imagens pode-se adquirir, visualizar, editar, analisar e animar imagens, sendo compatível com interfaces para scanners e câmeras.

O Scion trabalha e salva imagens com extensões de arquivo tipo TIFF e BMP que são reconhecidos por quase todos os aplicativos baseados no sistema operacional Windows. Geralmente geram arquivos grandes o que ocasiona problemas de armazenamento e envio de dados. Suas ferramentas de análise possibilitam efetuar medições de área, perímetros, definir regiões de interesse e operações morfológicas como: filtros, binários, aritméticos, FFT, etc. Os resultados são visualizados em uma janela secundária e podem ser exportados em arquivos do tipo ASCII reconhecido pela maioria dos softwares de análise e de texto. O Scion não possui

ferramenta de análise estatística na versão pesquisada, o que diminui a eficiência do aplicativo em termos de manipulação dos dados obtidos [53].

3.6. Análise das Imagens MEV e dos Dados

A Imagem é captada e visualizada pelo Scion, fornecendo condições para a análise; inicialmente ele ajusta automaticamente a imagem para o início das medições, caso as condições não sejam ideais o operador pode efetuar ajustes no brilho e no contraste da imagem em tempo real pela interface do programa (Figura 3-9).

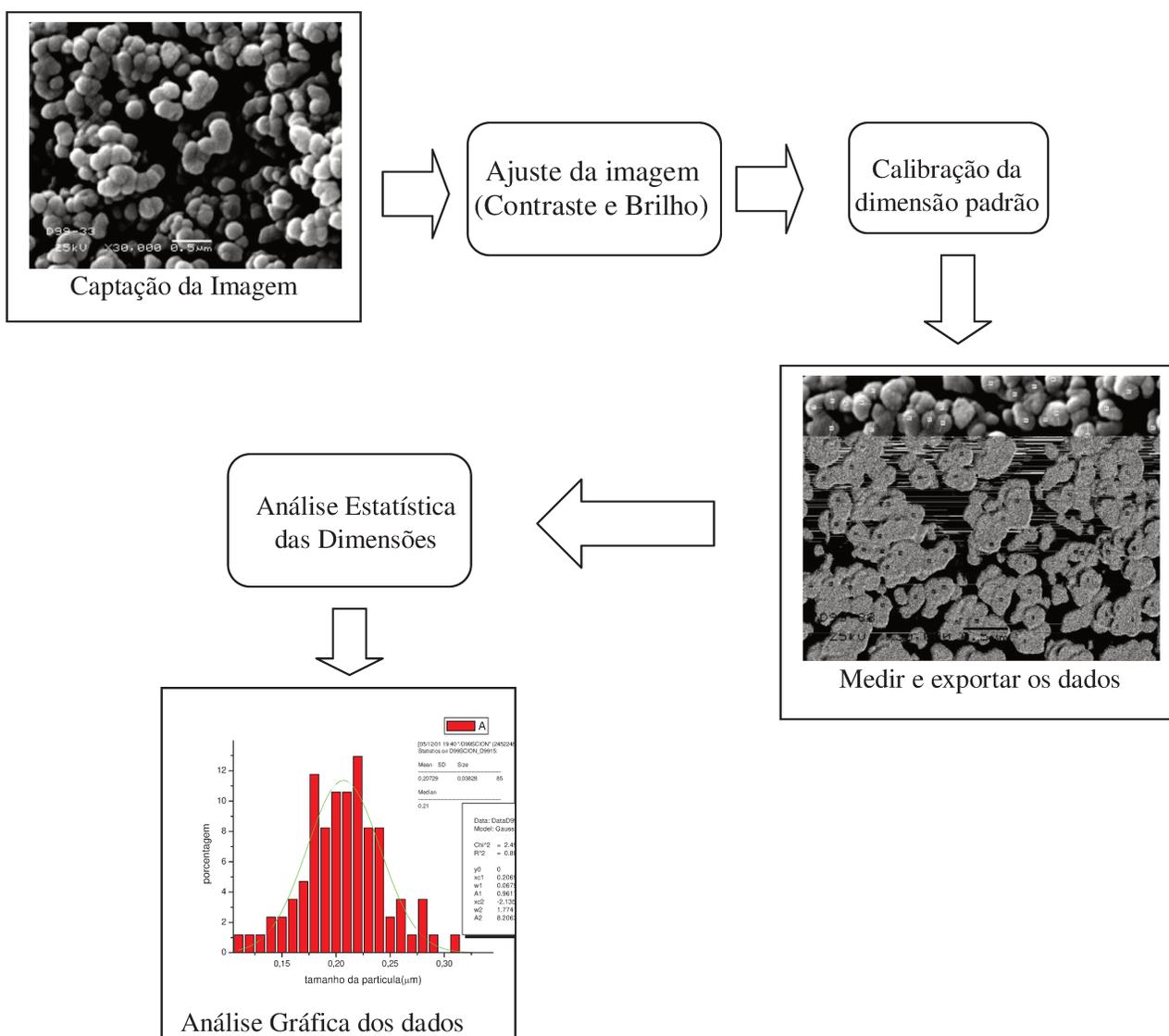


Figura 3-9. Fluxograma das etapas para análise das micrografias.

Com a dimensão padrão contida em todas as micrografias, faz-se a aferição da medida padrão com a escala da imagem, relacionando o número de pixels com a medida padrão existente na micrografia. A cada medição efetuada, o software apresenta o resultado em uma janela chamada "info" e a salva em sua memória, podendo se criar uma “etiqueta” com o número de cada medida efetivada. Após concluir todas as medidas pode se exportar os valores em um arquivo tipo ASCII ou visualizá-los em uma janela de visualização de medições.

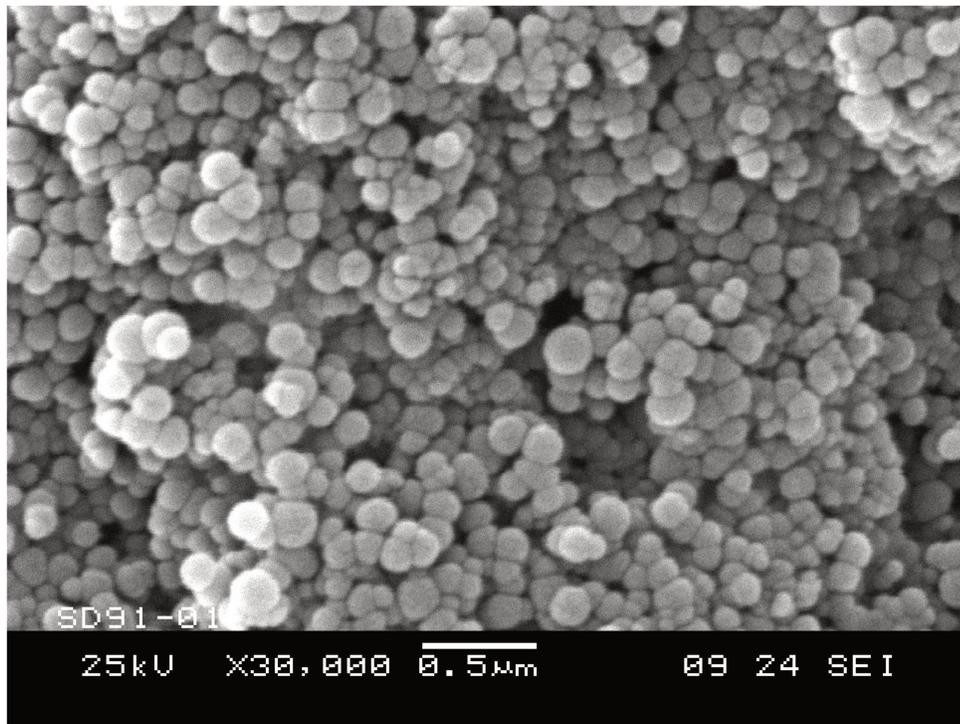


Figura 3-10. Micrografia de uma preforma porosa onde se visualiza os parâmetros adotados: energia de 25 kV, aumento de 30000 vezes, diâmetro da abertura de 09 mm, distância de trabalho de 24 mm e barra de referência de magnificação de 0,5 µm.

Os dados são importados diretamente para o Origin que reconhece o arquivo e o compreende como se fossem dados inseridos diretamente em sua área de trabalho, tendo em vista que para cada arquivo é criada uma matriz linha versus coluna, por se tratar de dados pontuais e seqüenciais.

Ao se realizar as medições de partículas das amostras em MEV, observou-se um grande número de dimensões a serem trabalhadas. Através desta observação optou-se por efetuar uma análise estatística dos dados, tendo em vista a quantidade de dados e as correlações que se efetuariam com os parâmetros de deposição.

Com isso efetuou-se a opção por determinar o tamanho médio das partículas, pois possibilita informar o melhor valor que representaria a distribuição encontrada para cada amostra. Como o software de análise de imagem Scion Image não possui ferramentas matemáticas e estatísticas para se efetuar tais análises, escolhemos o software de análise de dados e gráficos técnicos Origin 6.0 da Microcal Software Inc. para se calcular o tamanho médio, a distribuição e gerar os gráficos.

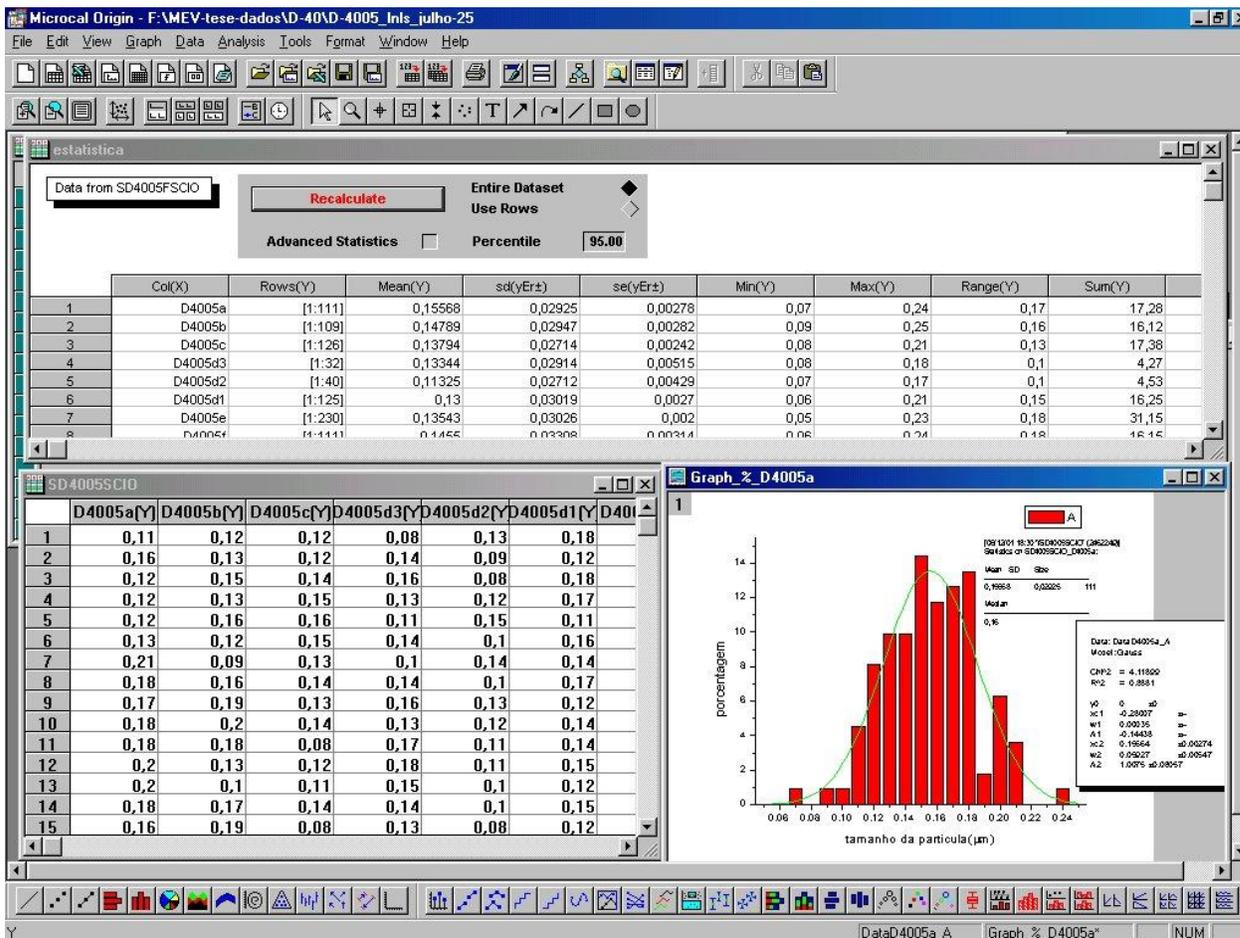


Figura 3-11. Área de trabalho do Origin, onde se visualiza a planilha de dados, os dados estatísticos e o histograma de uma amostra analisada [55].

O Origin possui uma interface de fácil utilização por meios de janelas, possibilitando uma rápida visualização dos resultados e dos dados, além de importar facilmente os dados gerados pelo Scion Image. Através do Origin o tamanho médio das partículas, o histograma para cada amostra e a distribuição gerada pela amostra, que pode ser visualizada, o que facilita a análise dos resultados como ilustra Figura 3-11.

O Origin fornece automaticamente pela seleção dos dados uma análise estatística dos dados por sua ferramenta de análise estatística (Statistics on Columns). Ao se efetuar a seleção, o Origin calcula os dados com variância de 95% gerando a média, o desvio padrão e o erro da média, sendo o valor de variância pré-estabelecido. Os valores estatísticos forma adotados segundo metodologias de análise de dados [57][58], sendo que esta analise é baseada nas seguintes expressões:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad , \quad (13)$$

$$\text{Var} = \frac{1}{N - 1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad , \quad (14)$$

$$\text{sd} = \sqrt{\text{Var}} \quad , \quad (15)$$

$$\text{se} = \frac{\text{sd}}{\sqrt{N}} \quad , \quad (16)$$

onde \bar{x} é a média, Var a variância, sd o desvio padrão, se o erro padrão da média, N o número de dados, x_i a representação de cada dado.

O erro estimado para o valor médio é de aproximadamente 5%, tendo como parâmetro a precisão em pixels para se efetuar uma medida. Para efetuar a operação de medição é necessário inicialmente calibrar o software com uma medida padrão, que é a barra referencia de magnificação que é visualizada nas micrografias. Em uma micrografia com aumento de 30000 vezes a barra possui cerca de 150 pixels para um valor de 0,5 μm , ao se tomar a dimensão padrão pode-se gerar um erro de 1 a 2 pixels (cerca de ~1% de erro). Com a medida padrão efetua-se a medição de partículas, onde se estima um erro de 3 a 4 pixels na dimensão resultando em ~ 4 % de erro.

Ao se efetivar o cálculo estatístico, levantou-se um histograma dos dados e gerou-se uma curva de distribuição das dimensões de partículas para cada amostra. A distribuição utilizada foi a gaussiana, pois ao se efetuar uma distribuição normal ou binomial não foi possível avaliar com precisão o tipo de distribuição, devido a heterogeneidade no tamanho das partículas das amostras. A gaussiana possibilita a mudança de variáveis da curva de distribuição melhorando a correlação com os dados.

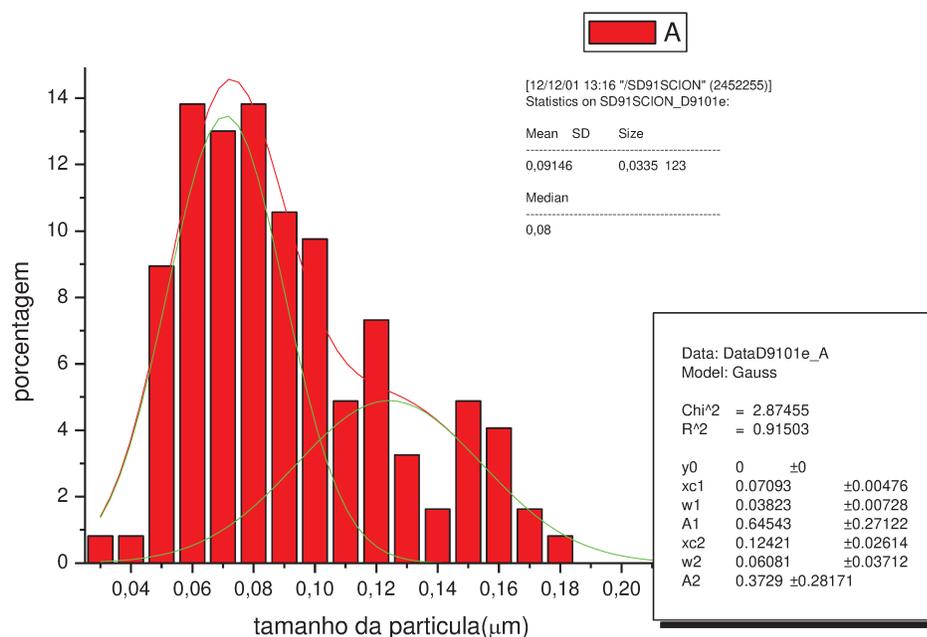


Figura 3-12. Histograma gerado para a análise de uma amostra, onde se visualiza: seus valores estatísticos, sua curva de distribuição e os dados para geração da curva.

As análises estatísticas são efetuadas para cada micrografia analisada, sendo que para uma mesma amostra é possível obter-se de 3 a 4 micrografias gerando de três a quatro análises de uma mesma amostra. Após esta análise preliminar efetua-se a somatória dos valores obtidos em todas as micrografias de uma mesma amostra e calcula-se uma estatística para a amostra, levando em consideração todos os valores encontrados para a amostra.

Capítulo 4

4. Resultados e discussões

O estudo da distribuição de tamanhos de partículas, a morfologia e a forma de agregação das partículas em preformas porosas depositadas por reação fase vapor foram realizadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) juntamente com o software de análise de imagem Scion Image e o Origin para análise dos dados. Para todas as preformas porosas analisadas observaram-se um sistema polidisperso formado geralmente de partículas esféricas, como mostra a Figura 4-1.

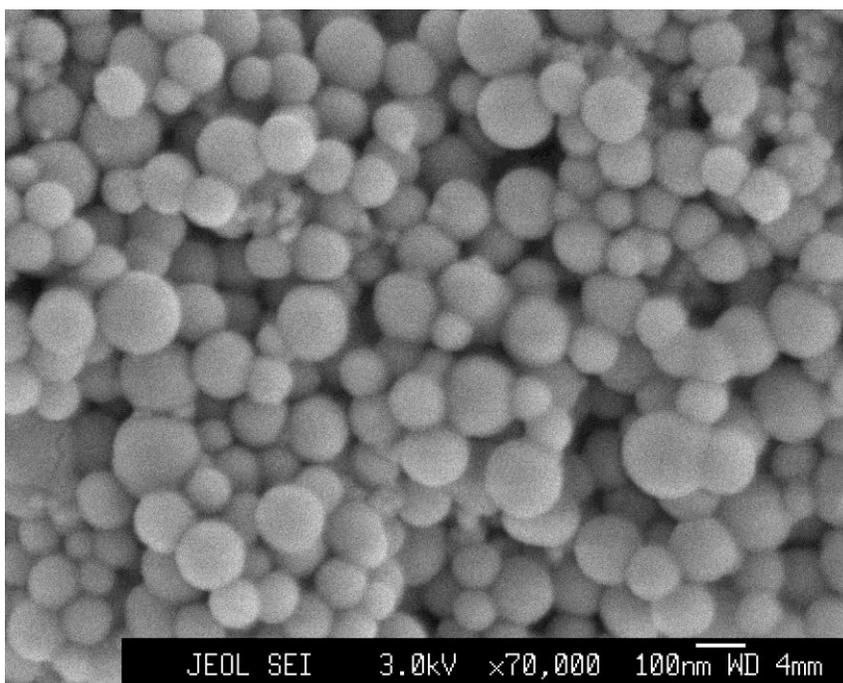


Figura 4-1. Micrografia de uma preforma porosa, onde é possível observar um sistema polidisperso.

No capítulo 3, definiu-se a *partícula* como sendo uma agregação de partículas primárias ou outras partículas resultantes de colisões ocasionadas pelo movimento Browniano. As partículas podem iniciar um processo de fusão com outras partículas e devido a perda de coalescência se agregar na forma de “correntes” ou se manter unidos sem que ocorra fusão estando levemente unidos por uma interface gerando aglomerados, estas formações podem ser observadas na Figura 4-2.

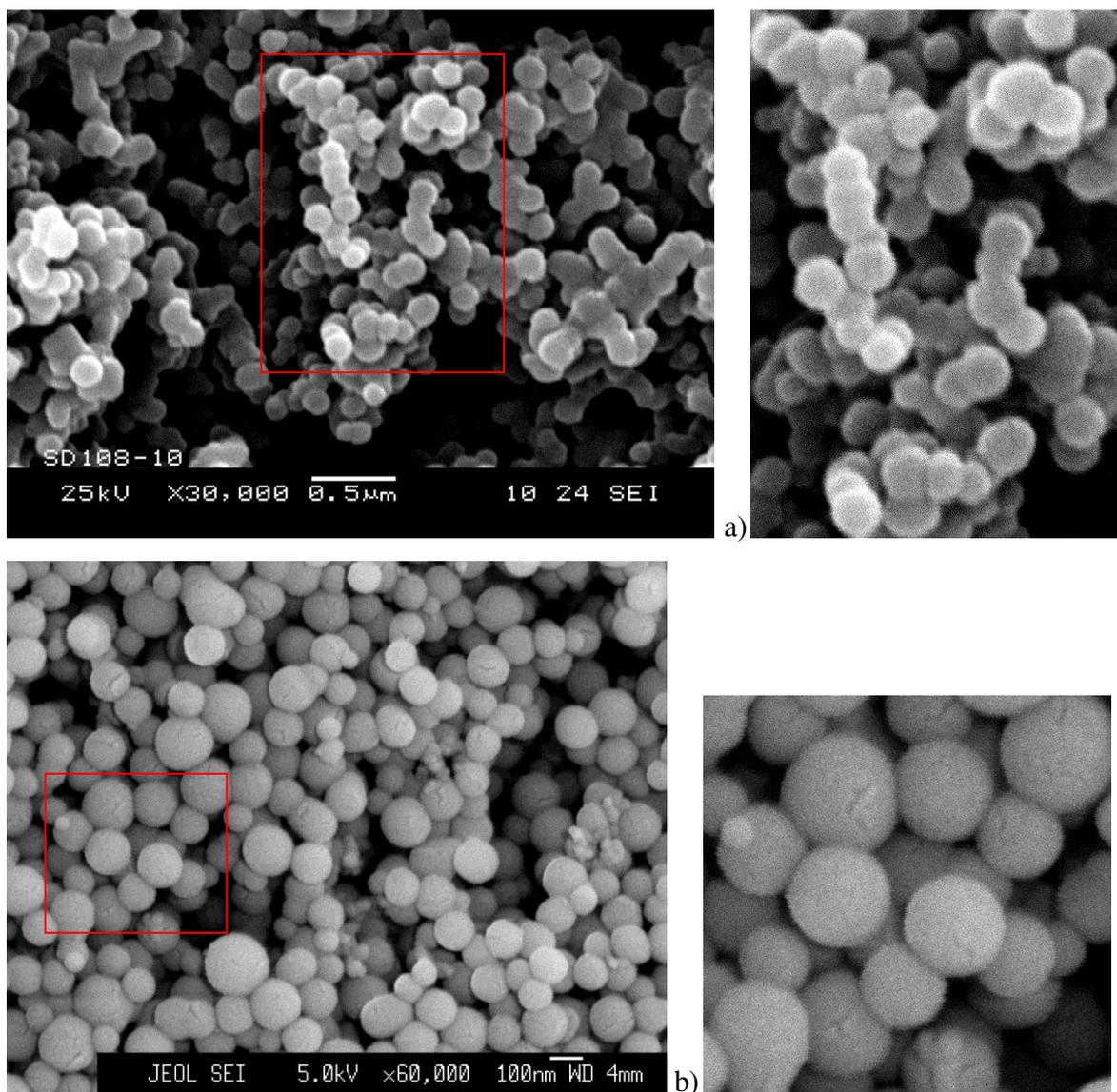


Figura 4-2. (a) Ampliação de uma região intermediária da preforma porosa onde se visualiza os agregados de partículas que iniciaram o processo de fusão. (b) Ampliação de uma micrografia (FEG _ Field Emission Gun) onde se visualiza agregados e partículas ligadas entre si por uma interface.

Devido a dispersão das partículas ao longo da chama durante o processo de síntese e deposição ocorre, o crescimento das partículas somente na região de alta temperatura da chama, propiciando um sistema polidisperso na preforma porosa. Ao se efetuar a deposição das partículas no alvo, estas estarão sob influência da chama, o que pode favorecer seu crescimento devido a coalescência com outras partículas ou a aglomeração pela deposição de uma nova camada de partículas devido a redução de temperatura, pois a ação da chama não é contínua sob toda a superfície, como podemos observar na Figura 4-3.

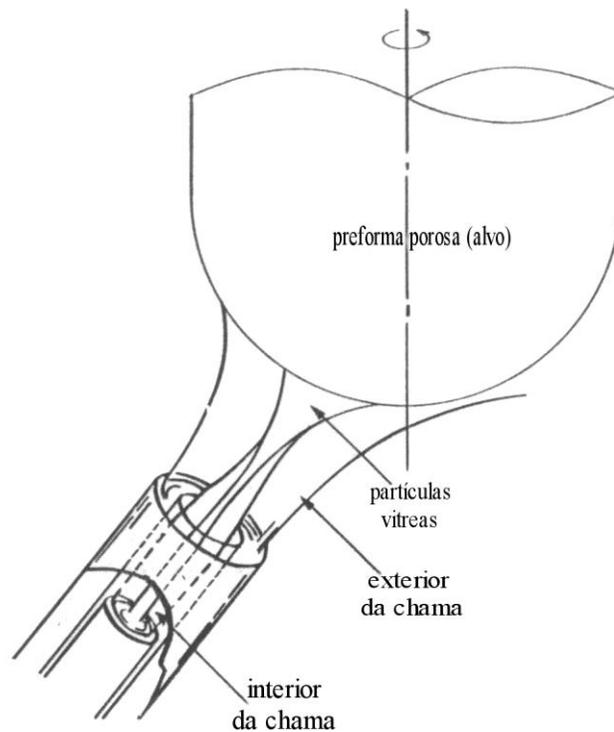
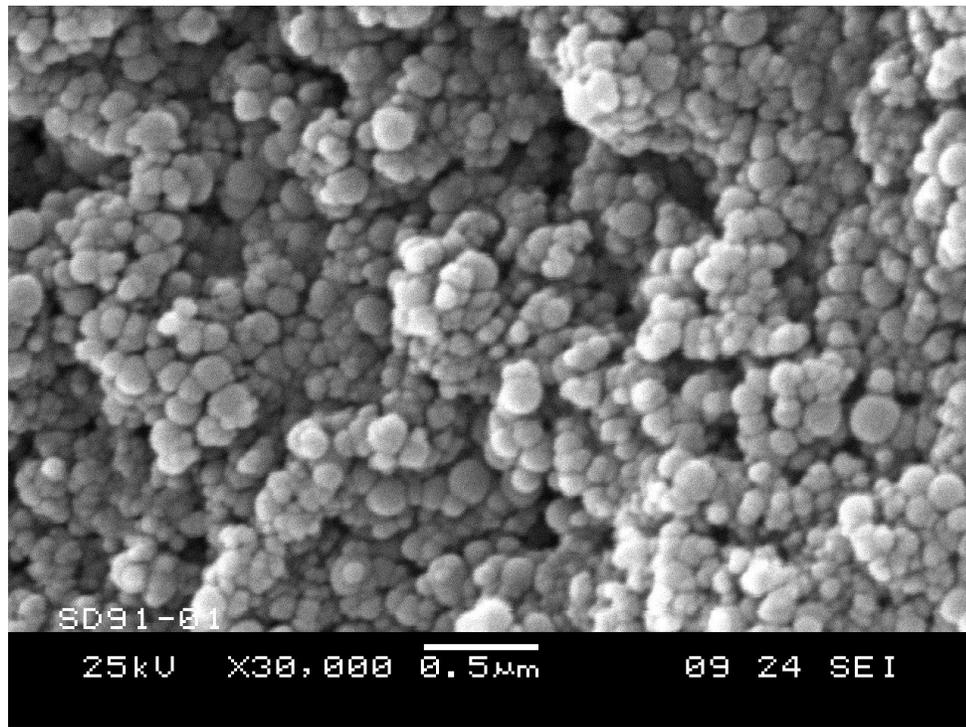
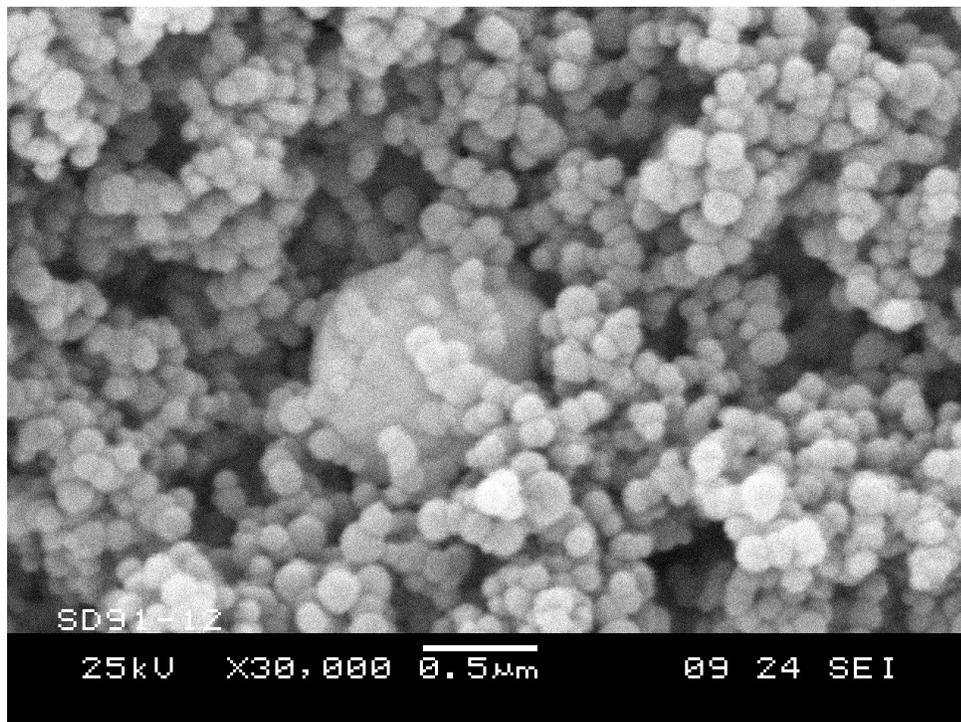


Figura 4-3. Atuação da chama sob a preforma porosa.

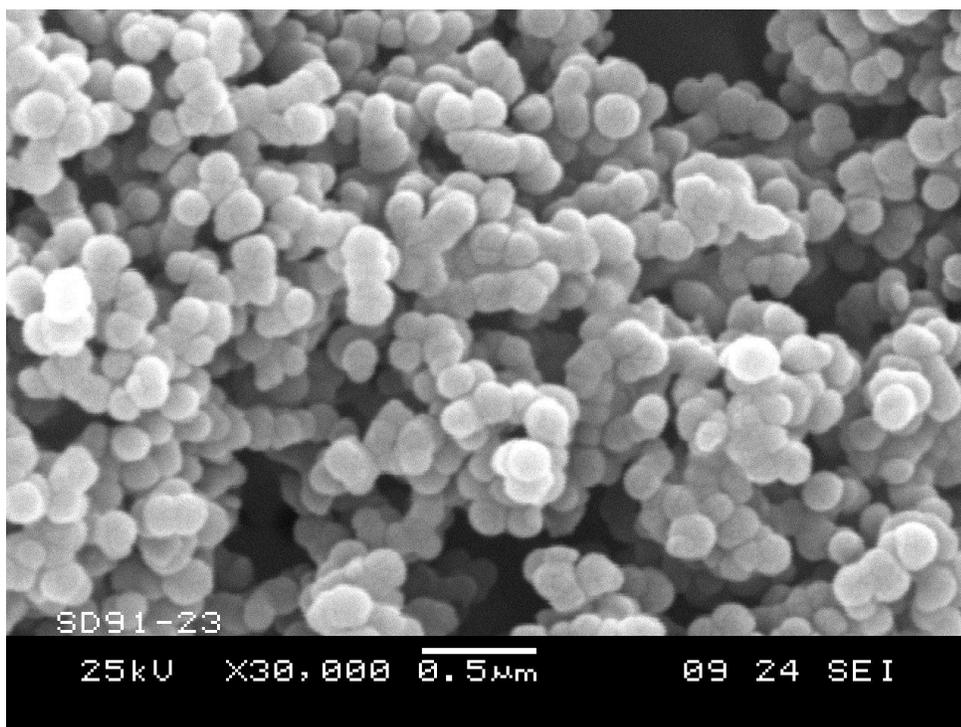
4.1. Influência da temperatura no tamanho dos agregados em função do raio

A partir da usinagem de preformas porosas ao longo da direção radial, foram escolhidas amostras em 3 posições radiais, geralmente uma posição externa, intermediária e central da preforma, como mostra a Figura 4-4.





b)



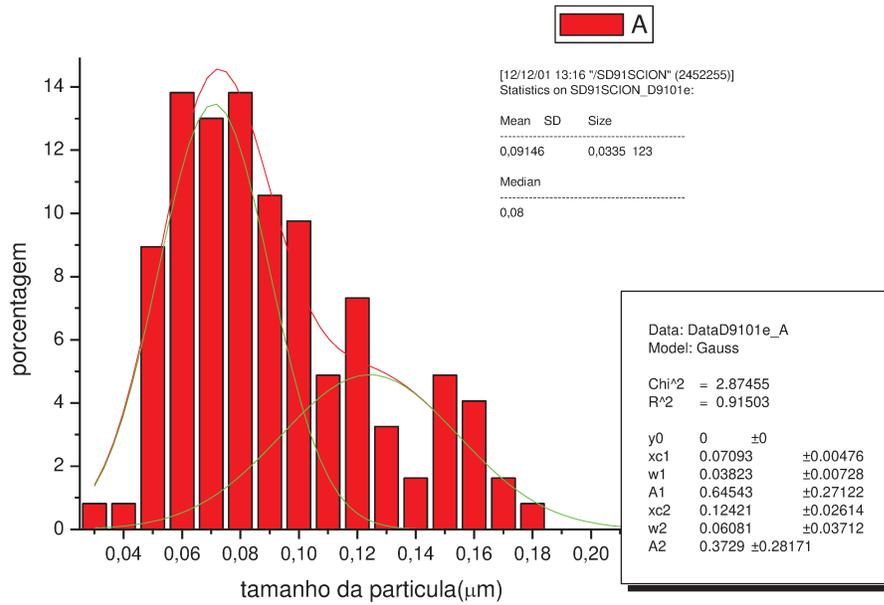
c)

Figura 4-4. Micrografias da preforma 7: (a) amostra de uma usinagem da parte externa da preforma, (b) amostra de uma usinagem intermediária, (c) amostra de uma usinagem da parte central.

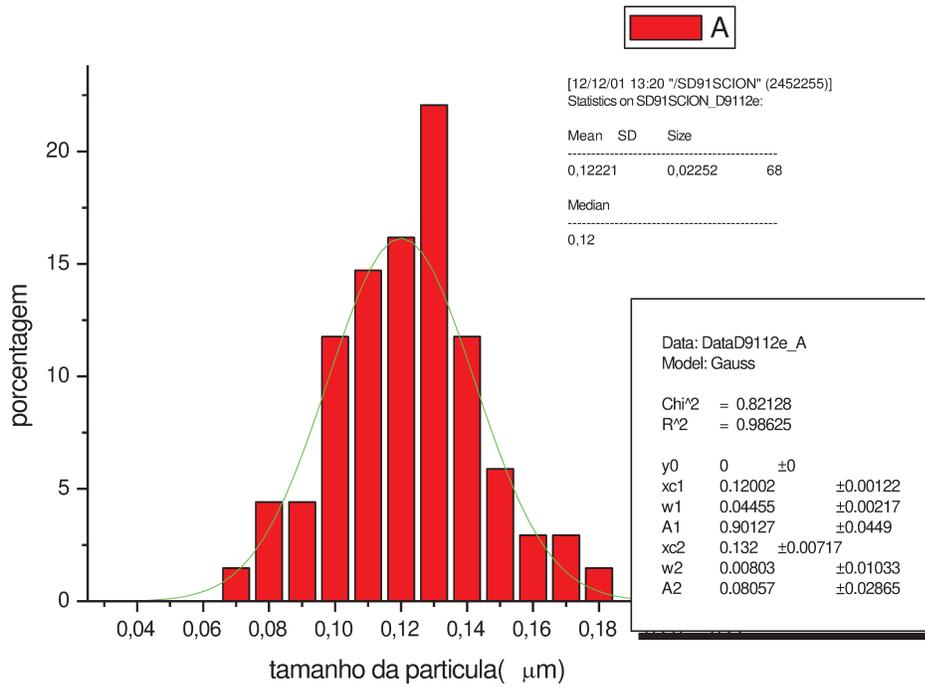
A análise visual mostra a existência de partículas de diversos tamanhos, entretanto, nas micrografias de amostras obtidas da região externa da preforma observa-se uma maior quantidade de partículas pequenas e ligadas uma as outras formando agregados e aglomerados, como podemos observar na Figura 4-4(a).

Ao realizarmos uma comparação visual entre as micrografias de amostras de usinagem externas com amostras de usinagem intermediária (raio = 12,05mm), nota-se um aumento no tamanho das partículas e a forma como estão aglomerados, como ilustra a Figura 4-4(b). Sendo perceptível que as partículas possuem dimensões maiores em comparação a parte externa com uma formação ordenada das partículas que se agregam formando correntes de partículas. Na usinagem externa nota-se uma grande quantidade de partículas pequenas dispostas aleatoriamente e aglomeradas uma sob as outras sem a formação de agregações em forma de “corrente”. Na amostra referente a usinagem no centro da preforma 7, podemos visualizar também o aumento no tamanho das partículas e na formação dos agregados em relação as amostras retiradas de regiões periféricas da preforma, sendo uma distribuição mais uniforme. Podemos observar que as partículas possuem tamanhos maiores e uma grande quantidade está agregada uma as outras em forma de corrente.

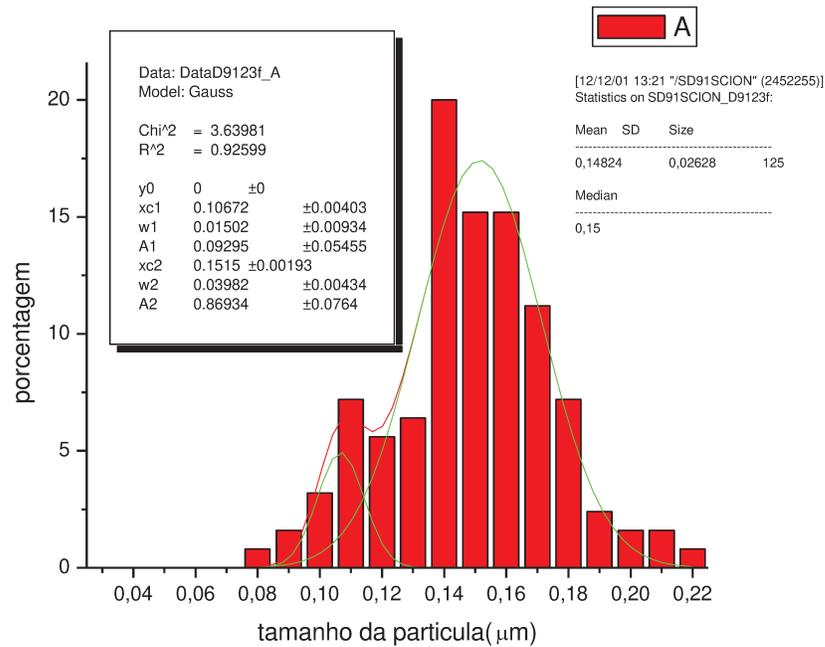
A análise de distribuição de tamanho dos agregados ao longo da preforma porosa utilizando-se do software Scion Image, confirmou os resultados da análise visual efetuada anteriormente, ou seja, ocorre o aumento do tamanho dos agregados ao longo da preforma porosa como observado na Figura 4-5.



a)



b)



c)

Figura 4-5. Distribuição de tamanho das respectivas amostras da figura 37: (a) usinagem externa da preforma, (b) usinagem intermediária da preforma, (c) usinagem do centro da preforma.

Para a amostra referente à usinagem externa da preforma 7 obteve-se um diâmetro médio $D_m = 0,09 \mu\text{m}$ (Figura 4-5(a)), sendo observado uma grande quantidade de partículas pequenas como já mencionado na análise visual. A análise de tamanho dos agregados para a usinagem intermediária, representada pela Figura 4-5(b), mostra uma distribuição mono modal cujo diâmetro médio é de $D_m = 0,12 \mu\text{m}$, representa um aumento de 25% no tamanho médio dos agregados em relação aos agregados depositados na região externa da preforma. O diâmetro médio da amostra de uma usinagem central (Figura 4-5(c)) mostra um valor $D_m = 0,15 \mu\text{m}$, equivalente ao aumento de 17% no tamanho médio dos agregados em relação a região intermediária.

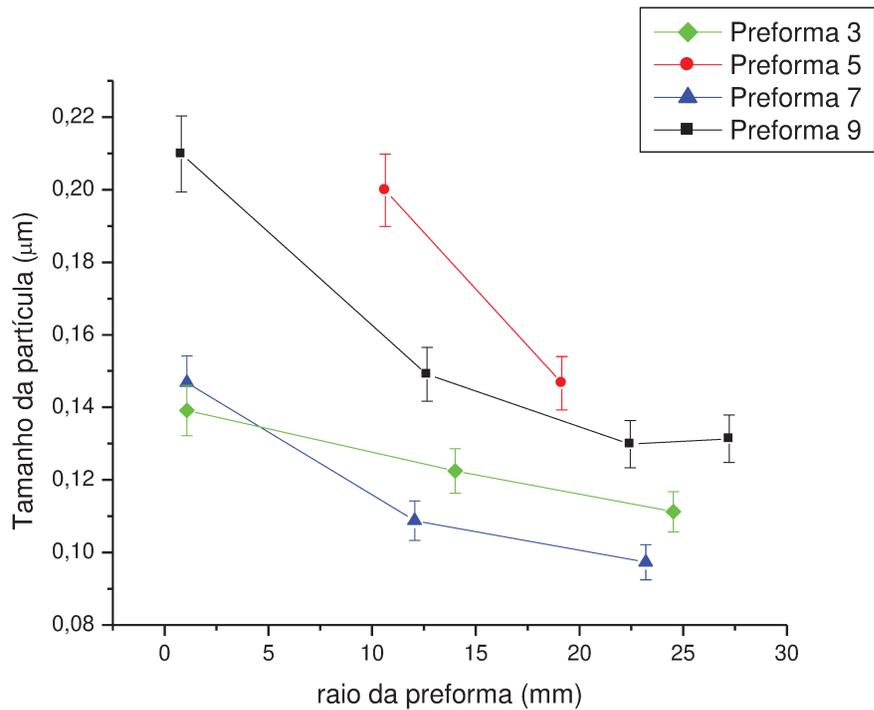


Figura 4-6. Gráfico comparativo do tamanho da partícula \times raio da preforma

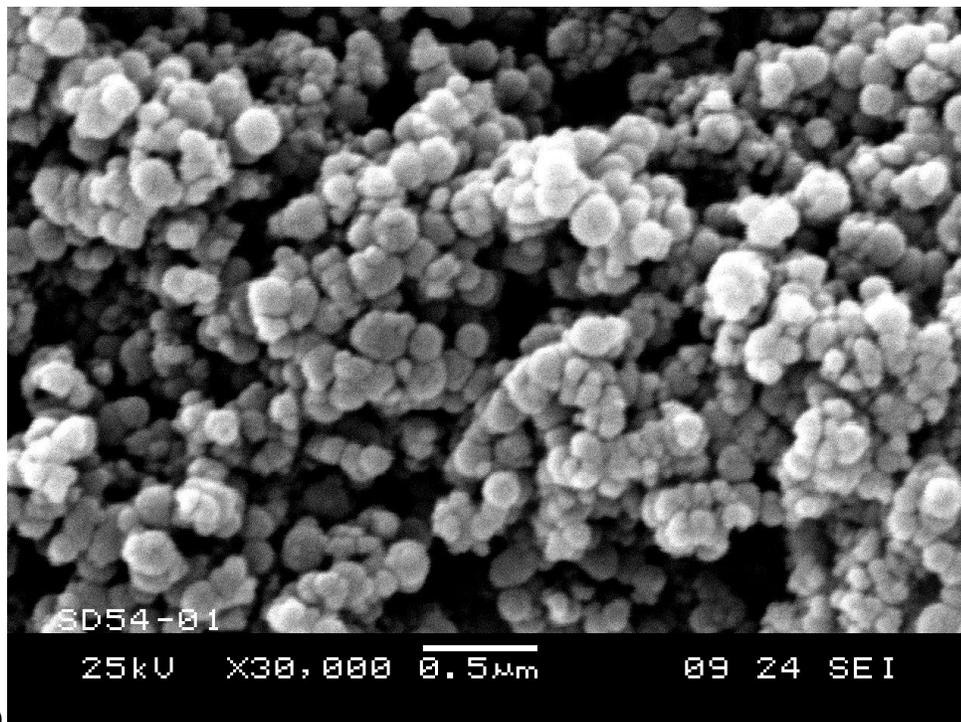
O mesmo procedimento de análise foi repetido em mais 3 preformas porosas mostrando sempre a tendência de maior dimensão dos agregados no centro diminuindo ao longo do raio da preforma, como mostrado na Figura 4-6, entretanto observa-se que existe uma diferença na dimensão média dos agregados entre as preformas. Nota-se que as preformas 9 e 5 possuem maiores diâmetros médio dos agregados no centro da preforma, apresentando também as maiores temperaturas de deposição, aproximadamente 980° e 1000°C , respectivamente. Por outro lado, as preformas 3 e 7 possuem tamanhos médios dos agregados menores no centro da preforma apresentando temperatura média de deposição de aproximadamente 880°C .

Considerando-se a teoria de crescimento de partículas na confluência da chama [29], as partículas crescem pelo efeito do movimento Browniana sendo a temperatura de grande influência no tamanho final da partícula, onde para o aumento da temperatura há uma redução da viscosidade do material favorecendo o coalescimento. Sendo, quanto maior a temperatura ocorre

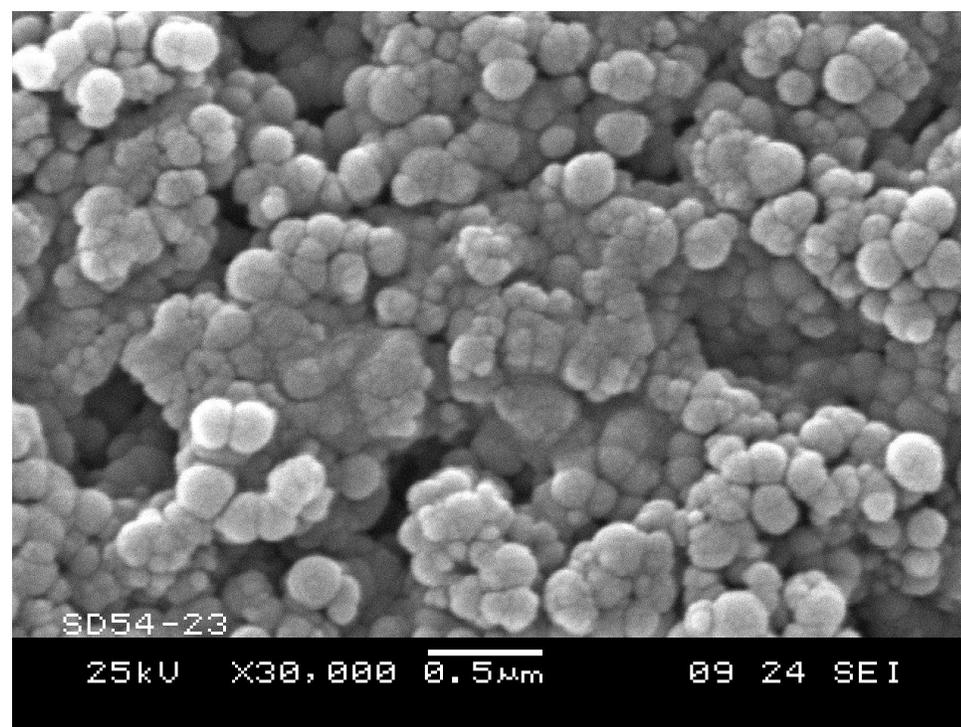
um favorecimento para o crescimento dos agregados, onde as partículas primárias terão as condições necessárias para que se agregue com outras e aumente de tamanho, formando agregados cada vez maiores.

4.2. Influência da Rotação na distribuição no tamanho dos agregados em função do raio

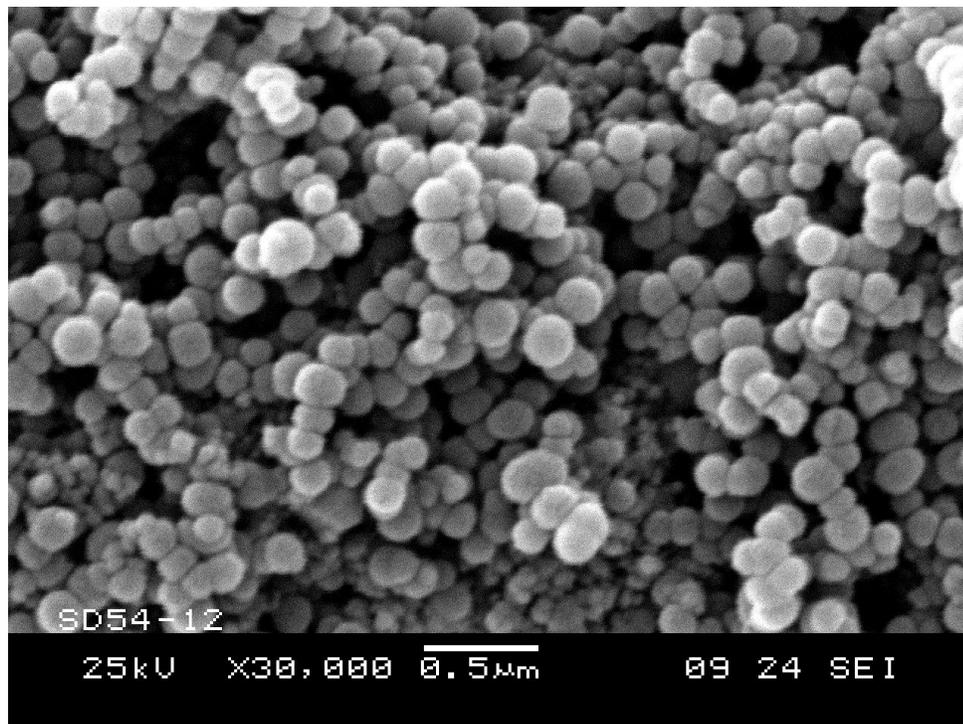
Como observado no resultado anterior a temperatura possui grande influência no tamanho dos agregados, porém outros parâmetros também influenciam no tamanho dos agregados. Através de uma análise da preforma 3, para a usinagem externa observa-se que a amostra é composta de partículas de diversos tamanhos onde se observa uma quantidade maior de partículas pequenas ($< 0,12 \mu\text{m}$) ilustrada pela Figura 4-4(a) e pela Figura 4-7(a). Analisando-se as imagens de amostras da usinagem intermediária notou-se uma diminuição na quantidade de partículas pequenas, e um aumento na quantidade de partículas médias ($0,12$ a $0,20 \mu\text{m}$) e grandes ($> 0,20 \mu\text{m}$), gerando um destaque maior na imagem, como ilustra a Figura 4-4(b) e pela a Figura 4-7(b). Prosseguindo a análise da preforma para a região central, pode-se notar a existência de partículas pequenas e médias e uma quantidade maior de partículas grandes, além de uma tendência a agregação de partículas na forma de “correntes” como ilustra a Figura 4-4(c) e pela Figura 4-7(c).



a)

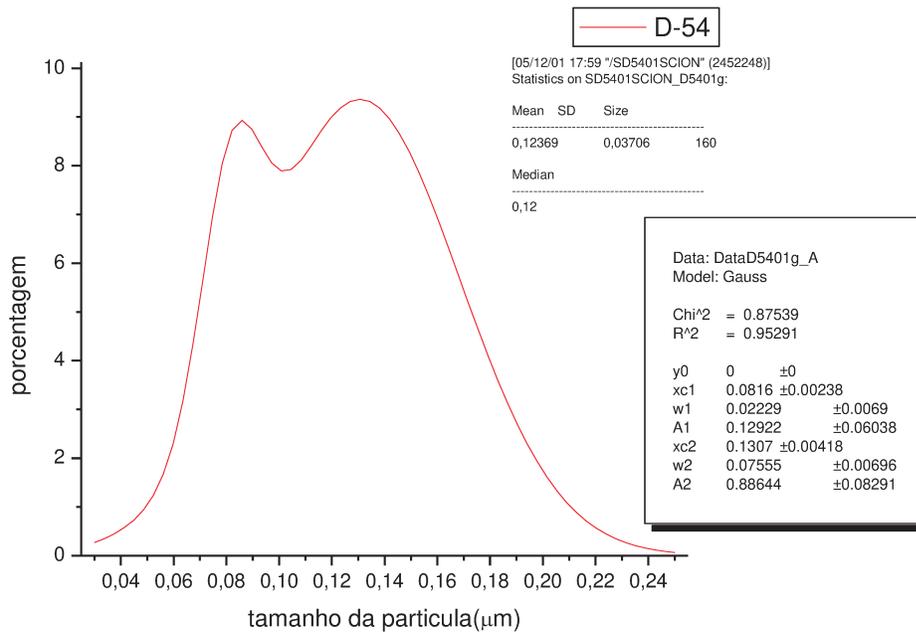


b)

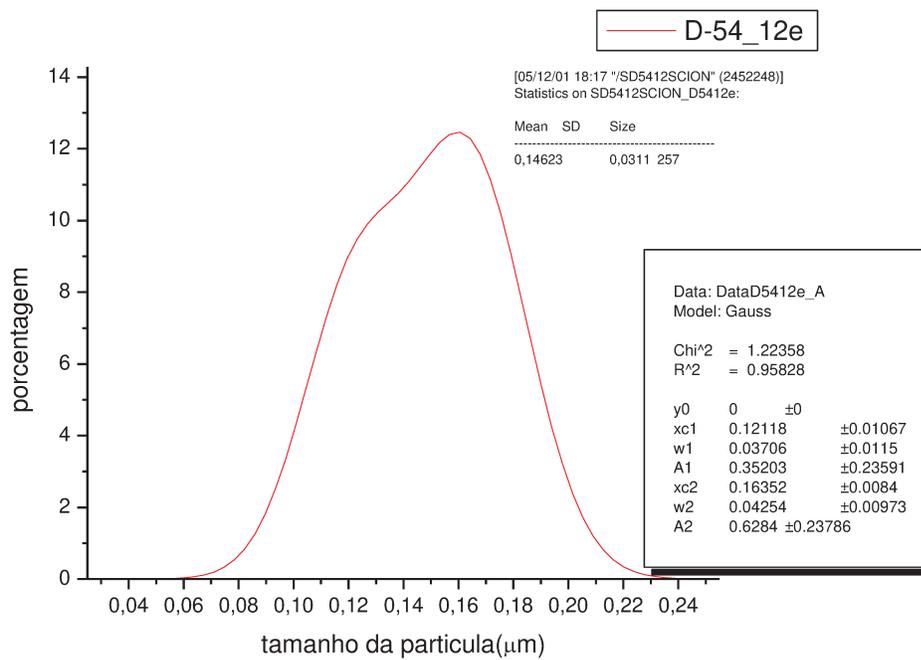


c)

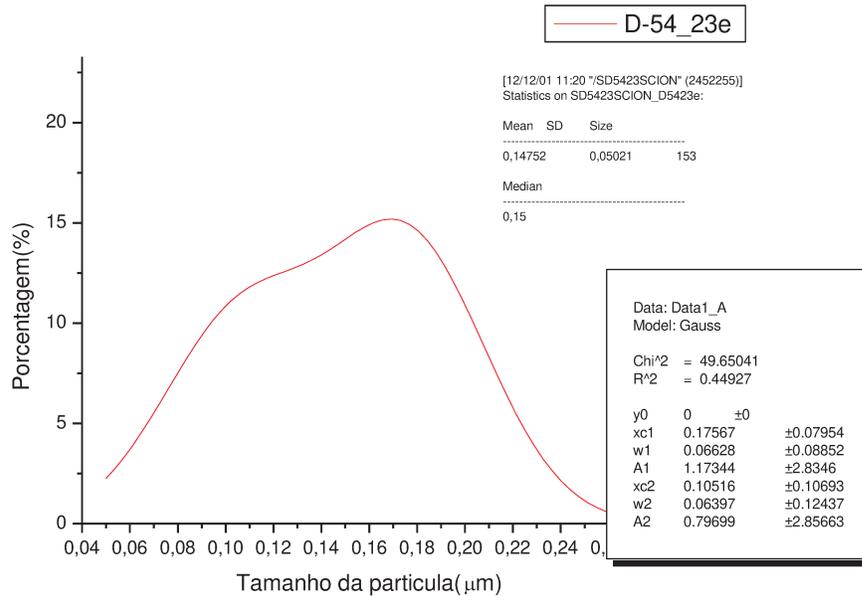
Figura 4-7. Micrografias da preforma 3: (a) amostra de uma usinagem da parte externa da preforma, (b) amostra de uma usinagem intermediária, (c) amostra de uma usinagem da parte central.



a)



b)



c)

Figura 4-8. Distribuição de tamanho dos agregados das respectivas amostras da Figura 4-7. a) usinagem externa da preforma. b) usinagem intermediária da preforma. c) usinagem do centro da preforma.

Pela análise estatística da distribuição de tamanho dos agregados observa-se uma tendência a uma distribuição bimodal para a região externa da preforma, ou seja, uma predominância de partículas com dimensões entre 0,06 e 0,12 μm , como ilustra a Figura 4-8a. Na Figura 4-8b que representa uma usinagem intermediária pode-se observar que o pico da menor distribuição de tamanho se desloca para valores próximos a 0,16 μm , evidenciando um aumento na quantidade de partículas médias. Para a região da usinagem central, observa-se que a curva de distribuição de tamanho apresenta um pico na dimensão de 0,17 μm , com uma grande quantidade de partículas maiores ($> 0,20 \mu\text{m}$) influenciando a curva de distribuição, como ilustra a Figura 4-8c.

Foram analisadas outras 3 preformas com amostras nas mesmas posições radiais sendo observada uma tendência similar, ou seja, distribuição de tamanho de agregados bimodal de tamanho para a região externa das preformas, aumento no tamanho médio dos agregados na região intermediária e de agregados maiores na região central das preformas. Assim, observa-se

uma tendência do pico de distribuição dos agregados de tamanhos menores se deslocar para o pico de tamanhos maiores na região central da preforma.

Como o processo de deposição não é uniforme devido a rotação constante do alvo (~ 10 RPM), resultando em um ciclo na temperatura da superfície de deposição que sobe e decai como uma senóide devido ao movimento de rotação do alvo, a velocidade de rotação e o fluxo da chama. Quanto maior a distância do centro da preforma maior será a gradiente de temperatura da superfície de deposição. Devido à ação de rotação da preforma durante o processo de deposição VAD as camadas externas apresentam uma baixa temperatura da superfície de deposição devido a um contato muito rápido com a chama, o que propicia principalmente a adesão de partículas, gerando agregados e aglomerados de dimensões menores. Por outro lado, a medida que desloca-se em direção ao centro da preforma, a temperatura da superfície de deposição tende a aumentar, favorecendo o crescimento dos agregados. Para a região central, o crescimento dos agregados é favorecido pela pequena variação de temperatura em virtude da rotação, além disso, uma parcela dos agregados tende a crescer mesmo que já depositados na superfície de deposição, e outra parcela dos agregados apenas aderem uma sobre as outras gerando aglomerados.

4.3. Efeito da distância maçarico/alvo no tamanho das partículas

Para se verificar a influência da distância maçarico/alvo no tamanho das partículas e dos agregados, foram preparados 2 ensaios experimentais a qual chamamos de ensaio 1 e 2, onde para cada ensaio procurou-se manter fixo os parâmetros experimentais (fluxo dos gases, ângulo do maçarico, entre outros) variando-se somente a distância entre o alvo e o maçarico.

Analisando o material depositado onde as distâncias variam de ~ 11 mm a 60 mm em cada seqüência, observa-se uma tendência no crescimento dos agregados com o aumento da distância alvo-maçarico nos ensaios, como mostra a Figura 4-9. Para o ensaio 1 nota-se um aumento no diâmetro dos agregados para a distância em torno de 20 mm, sendo que para o ensaio 2 ocorre o aumento no diâmetro dos agregados em torno de 25 mm.

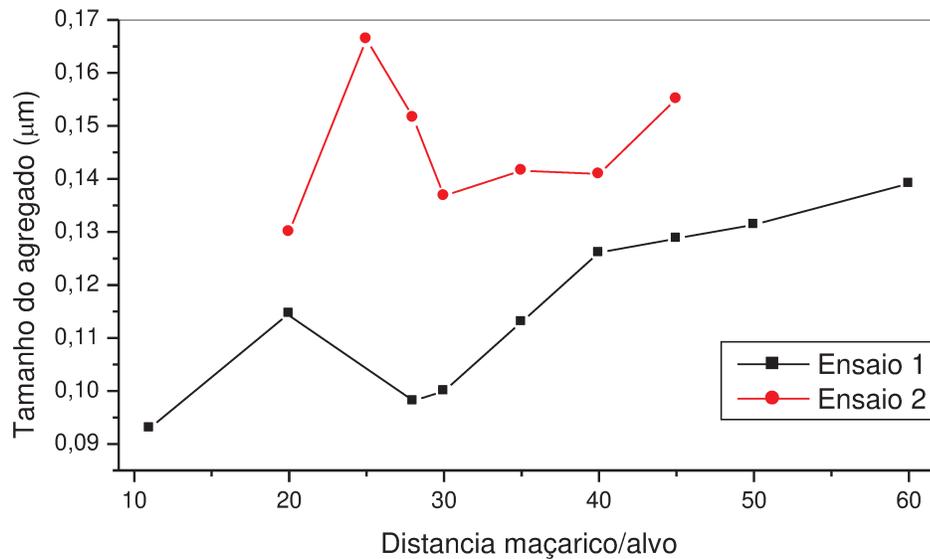


Figura 4-9. Gráfico do Tamanho médio da partícula x Distância (Maçarico - Alvo) .

O pico de tamanho de partícula gerado para distância menor, se deve ao efeito da temperatura, pois a partícula ou o agregado está sob influência direta de uma temperatura muito alta devido à proximidade da chama. O agregado gerado na chama ao se depositar sobre a superfície da preforma tende a crescer pela redução de sua viscosidade que propicia a uma maior coalescência entre os agregados e/ou partículas primárias. À medida que a distância alvo/maçarico aumenta, o efeito do crescimento do agregado após a deposição na superfície da preforma tende a reduzir pelo decréscimo de temperatura na superfície de deposição. Sendo que a partir de uma distância limite, este efeito tende a desaparecer, ou seja, a dimensão final dos agregados será influenciada apenas pela distância (tempo de permanência) que o agregado percorre na região de alta temperatura da chama (a temperatura acima do qual ocorre a coalescência das partículas).

Para uma distância muito pequena, no entanto, vale ressaltar que a elevada temperatura influi na morfologia dos agregados, como pode ser observado na Figura 4-10, na qual se observa que os

agregados se apresentam de forma similar a de uma estrutura de material semi-consolidado [20], ou seja, os agregados apresentam-se fundidas entre si, chegando ao ponto de formar “linhas contínuas”. Para distâncias longas (acima de 50 mm), como discutidas anteriormente, os agregados crescem somente no caminho entre o maçarico e o alvo desde que a temperatura da chama seja suficientemente alta. Neste caso, a partícula atinge seu tamanho máximo ao chegar à superfície de deposição, como ilustra a Figura 4-11, e devido a pouca ação da chama (em virtude da distância) os agregados tendem somente a se agregar uma as outras, apresentando uma interface de junção muito frágil, o que pode gerar problemas para manipulação da preforma porosa.

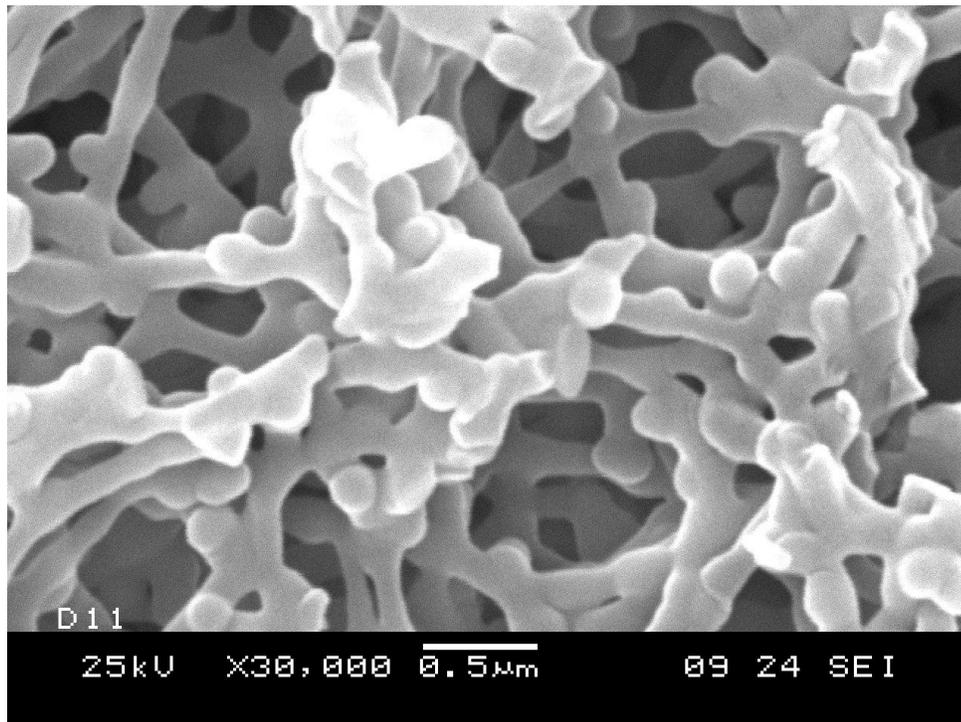


Figura 4-10. Micrografia de uma amostra da preforma depositada com distância de 11 mm

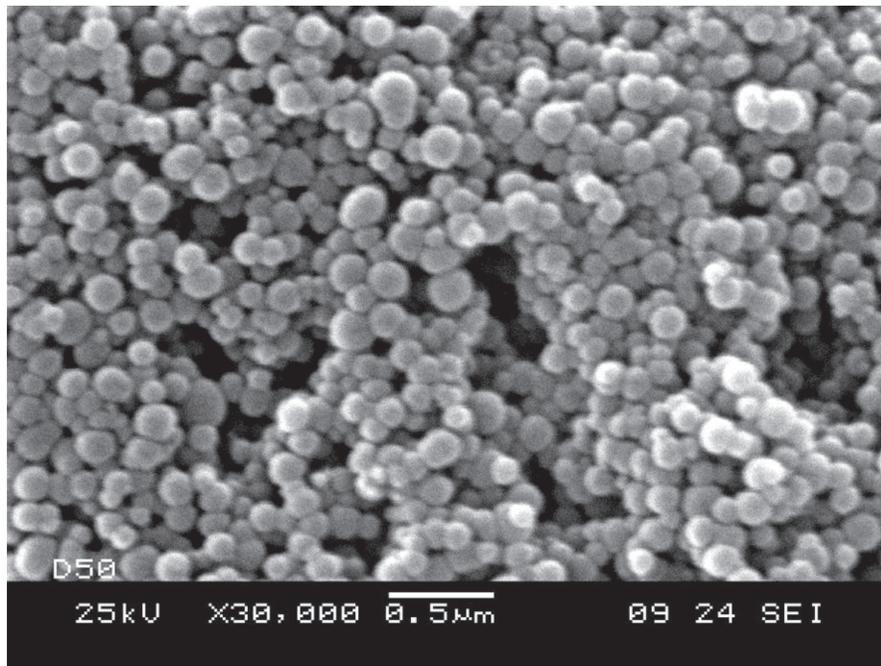


Figura 4-11. Micrografia de uma amostra da preforma depositada com distância de 50 mm.

4.4. Influência da relação H_2/O_2 no tamanho dos agregados.

Através da análise visual de preformas porosas depositadas sob diferentes relações de H_2/O_2 , observou-se que para a relação $H_2/O_2 = 2$ que os agregados possuem uma maior dimensão ($\sim 0,19 \mu m$) com grande quantidade de partículas em processo de fusão, como ilustra a Figura 4-12(a). Analisando-se as amostras para uma relação $H_2/O_2 = 1$ observa-se uma pequena diferença no tamanho dos agregados ($\sim 0,15 \mu m$) com relação ao fluxo de $H_2/O_2 = 2$, porém é possível visualizar que os agregados em fusão se aglomeram uns sobre os outros, como ilustra a Figura 4-12(b).

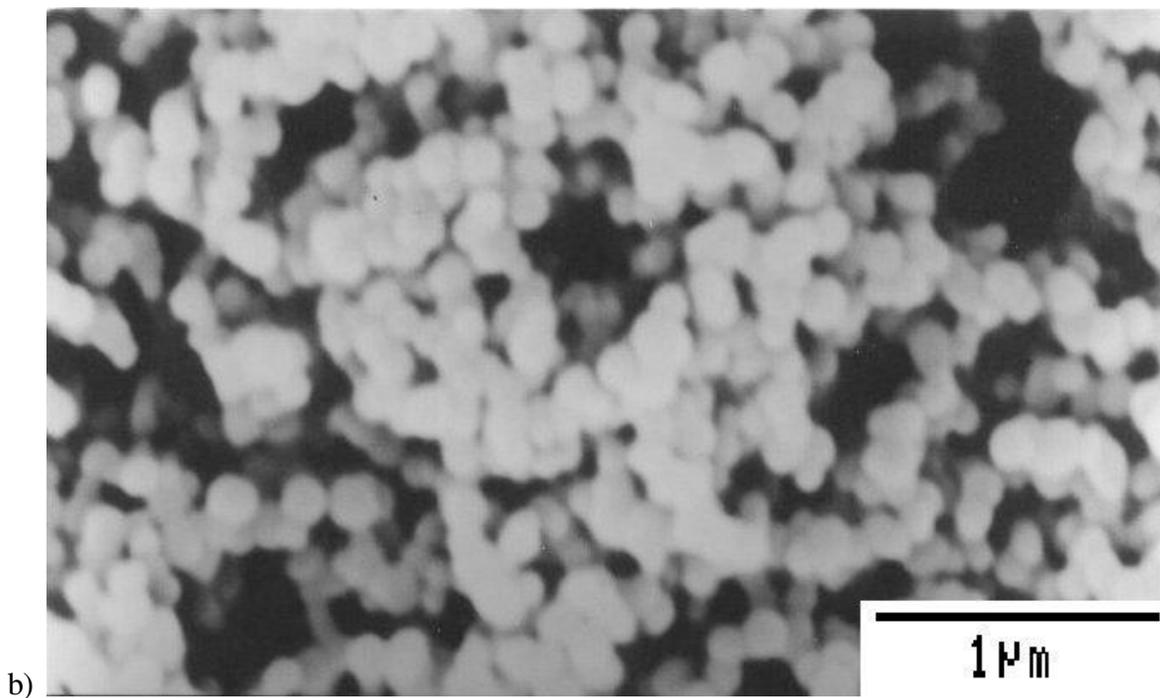
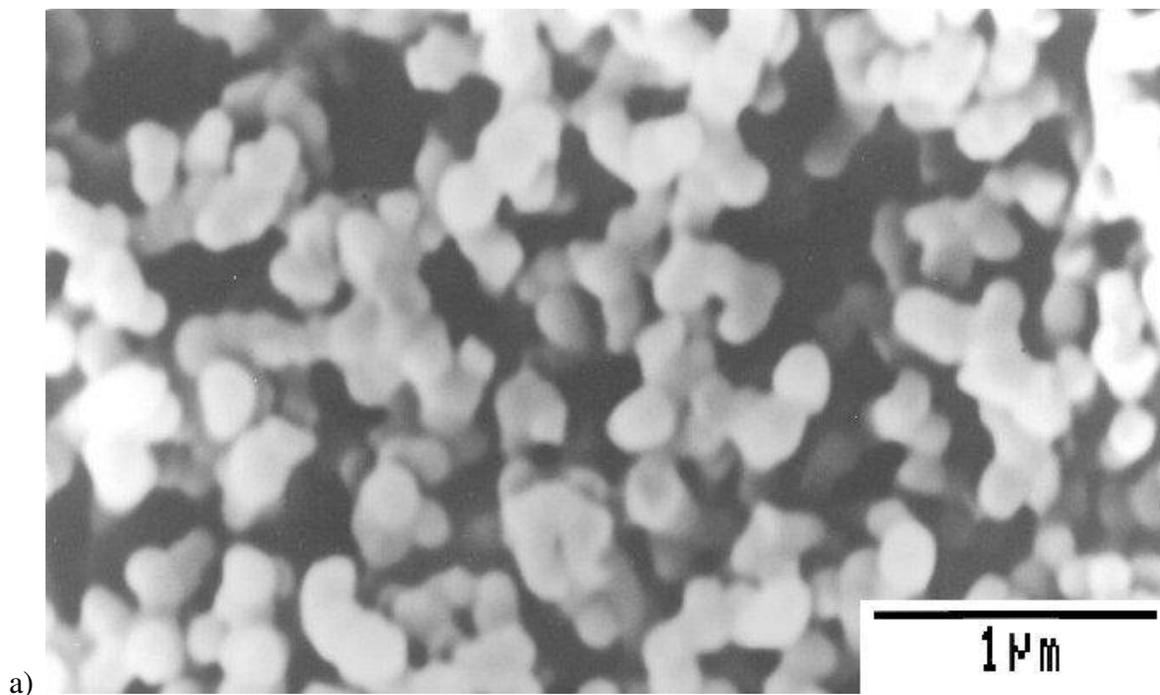


Figura 4-12. (a) Micrografia de uma preforma depositada com relação $H_2/O_2 = 2$. (b) Micrografia de uma preforma depositada com relação $H_2/O_2 = 1$.

Por outro lado, a relação de H_2/O_2 também influencia na temperatura de deposição, sendo que para as preformas utilizadas neste trabalho as condições de deposição propiciaram uma maior temperatura da superfície de deposição para a mistura estequiométrica ($H_2/O_2 = 2$), diminuindo à medida que a mistura torna-se mais oxidante, como ilustra a Figura 4-13.

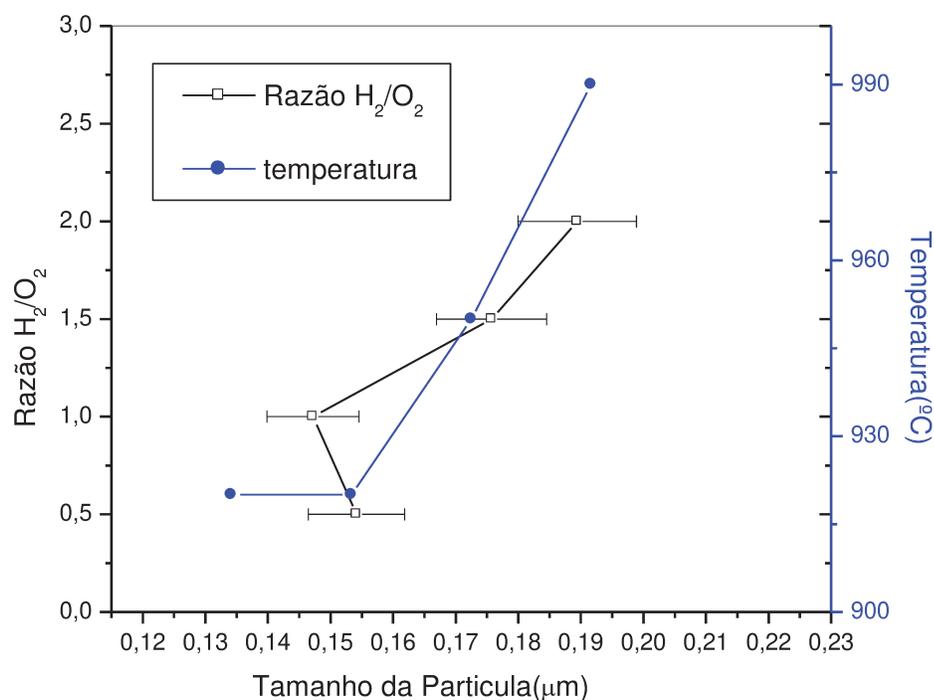


Figura 4-13. Variação do Tamanho da partícula em relação à vazão de H_2/O_2 para sílica pura.

Para verificar os resultados experimentais com maior clareza, efetuou-se uma nova série de experimentos onde se manteve o fluxo de $H_2/O_2 = 1$ constante para todas as preformas, variando-se a temperatura de deposição. Observou-se que a temperatura influenciou no tamanho dos agregados, como ilustra a Figura 4-14, onde com o aumento da temperatura observa-se o aumento no tamanho dos agregados como no experimento anterior, no qual o aumento de temperatura esta associado ao aumento da relação H_2/O_2 .

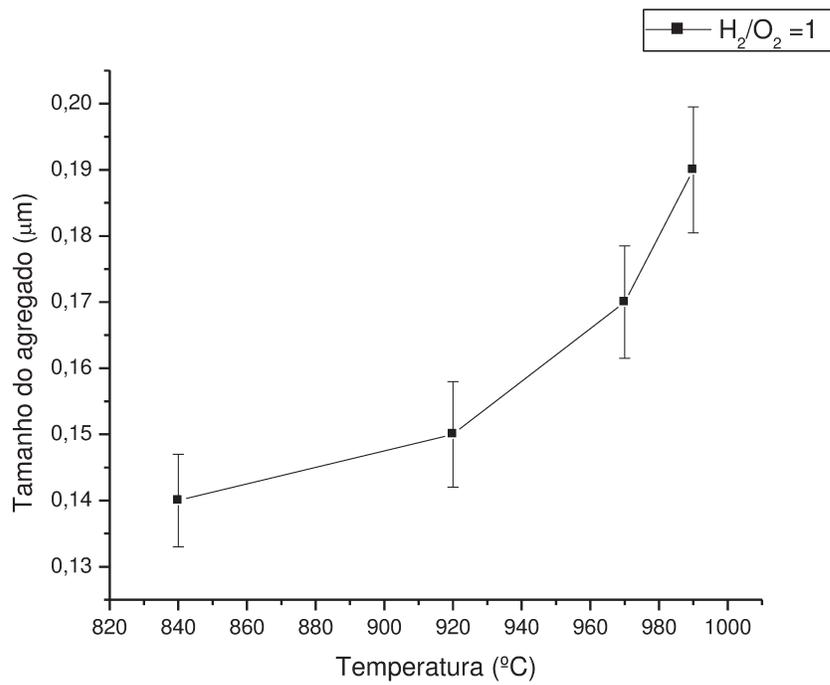


Figura 4-14. Gráfico da Temperatura versus Tamanho do agregado para H₂/O₂=1.

Capítulo 5

5. Conclusões

No centro da preforma porosa, o diâmetro médio dos agregados possui dimensões maiores e diminuindo ao longo da direção radial da preforma porosa, devido ao efeito da distribuição radial de temperatura na preforma, onde a temperatura média no centro da preforma é mais alta que nos outros pontos de deposição. Além disso, na região externa da preforma porosa observou-se uma tendência de distribuição bimodal no tamanho dos agregados, com predominância de agregados de dimensões menores, por outro lado, a distribuição tende a ser mono modal com aumento de agregados maiores em direção ao centro da preforma. Este resultado se deve ao gradiente de temperatura na superfície de deposição em função do raio da preforma gerado pelo movimento de rotação do alvo.

Observou-se um crescimento no tamanho médio dos agregados com o aumento da distância alvo/maçarico. Para distâncias alvo/maçarico pequeno (20 a 30 mm) notou-se um pico de crescimento dos agregados, este fenômeno pode ser atribuído à alta temperatura da chama que facilita o coalescimento entre as partículas primárias e/ou agregados, após a deposição do agregado na superfície de deposição. Observou-se que para uma distância pequena ocorre uma pré-sinterização dos agregados, que se deve à alta temperatura da chama, por outro lado para distâncias longas (> 50 mm) os agregados tendem a se aglomerar com uma fraca ligação entre si, devido a pouca ação da chama na superfície de deposição.

Para o fluxo de $H_2/O_2 = 1$ constante, observou-se um aumento no tamanho médio dos agregados com o aumento da temperatura. Por outro lado, variando-se a relação de H_2/O_2 observou-se a maior dimensão média dos agregados para a mistura estequiométrica ($H_2/O_2 = 2$) diminuindo para uma mistura oxidante.

Referências Bibliográficas

- [1] Hecht, Jeff, “Fiber Optics to the home”, Technology Review _ Emerging Technologies and their Impact, Março/Abril 2000. Internet: <http://www.technologyreview.com/articles/hecht3000asp>.
- [2] Ogata, D. Y., Torikai, D., Sekiya, E. H., Shinohara, A. H., Savani, J., Smolka F. M., Braga, R., Rocha, C. P., Pinho, F. B. and Suzuki, C. K., “R & D Vitreous Sílica Preform Fabrication for Optical Fiber”, Proceedings of the First Workshop on QITS: Material Life-Cycle and Environmentally Sustainable Development, edited by the United Nations University, Institute of Advanced Studies, Março 2-4, Campinas Brazil, pp. 69-78, 1998.
- [3] Lines, M. E., “The Search for Very Low Loss Fiber-Optic materials”, Science, Vol. 226, pp. 663-668, Novembro/1994.
- [4] Dowling, P., “From glass to optical fiber”, Cabling Installation & Maintenance, Penn Well, SpecTran Communication Fiber Technologies Inc., Outubro/1997.
- [5] Bodas, C., “Brasil recebe novos cabos submarinos de fibra ótica”, Repórter Terra, Internet: <http://www.terra.com.br/reporterterra/fibra/materia3.htm>.
- [6] Guimarães, C., “Vai sobrar fibra?”, Exame _ Negócios, pp. 28-29, junho/2001.
- [7] Hecht, Jeff, “Fiber Crosses the 10-Trillion-Bit Barrier”, Technology Review, March/2001. Internet: <http://www.technologyreview.com/articles/hecht032701.asp>.
- [8] Graham, G. M., and Alam, M. K., “Experimental Study of the Outside Vapor Deposition”, Aerosol Science and Technology, vol. 15, pp. 69-76, 1991.
- [9] Murata, H., “Handbook of Optical Fibers and cables”; Marcel Dekker inc., 1987, 467 p.
- [10] Izawa, T., and Sudo, S., “Optical Fibers: Materials and Fabrication”, KTK Scientific Publishing/Tokyo, pp. 186, 1986.
- [11] Sudo, S., “Studies of Vapor-phase Axial Deposition Method for Optical Fiber Fabrication”, July, 1982, 1167p, Tese (Doutorado).

- [12] Hayashi, S., Ariake, Y., Arahori, T., Nakamura, T., Nanjoh, T., and Shiguematsu, T., "The development of Synthetic Silica Glass by the VAD Method", The Sumitomo Search, Nº 46, pp.285-296, Dezembro/1990.
- [13] Izawa, T. e Sudo, S., "Continuous Fabrication Process for High-Silica Fiber Preforms", The Transactions of the IECE of Japan, Vol. E 29, nº. 11, Novembro/1979.
- [14] Kawachi, M., Sudo, S. e Edahiro, T., "Threshold Flowrate of Halide Material for formation of Oxide Particles in the VAD Process for Optical Fiber Fabrication", Japanese Journal of Applied Physics Vol. 20, nº. 4, pp. 709-712, 1981.
- [15] Suzuki, C. K. e Torikai, D., "Vitreous sílica processing by vapor-phase deposition for optical fiber preform", Radiation Effects and Defects in Solids, v. 147, pp. 55-63, 1999.
- [16] Niizehi, B., Inagaki, N., Edahiro, T., "Vapor-phase Axial Deposition Method", Optical Fiber Communication, vol. 1, 1985.
- [17] Tomaru, S., Kawachi, M. e Edahiro, T., "Fabrication of the VAD Single-Mode fibers, The Transactions of the IECE of Japan, vol. E 65, nº. 12, Julho/1982.
- [18] Miller, T. J., Potkay, E., and Yuem, M. J., "Review of Chemistry and Mechanisms of Deposition for Optical Waveguide fabrication by Vapor-Phase Deposition from a Combustion Flame", AIChE Symposium Ser., 83(258), pp. 1-11, 1987.
- [19] Sarkar, A., "Trends in Optical Fiber Technologies", Lightwave, vol. 16, nº. 9, pp. 55-63, 1999.
- [20] Sekiya, E. H., "Estudo do processo de deposição e consolidação da preforma de sílica vítrea para fibras ópticas pelo método VAD", UNICAMP/FEM/DEMA, 2001, 109 p., Tese (Doutorado).
- [21] Ogata, D. Y., "Síntese e Caracterização de preformas de sílica-germânia obtidas por deposição fase vapor (VAD)", UNICAMP/FEM/DEMA, 2001, 120 p. Tese (Doutorado).
- [22] Gusken, E., "Estudo de preformas de sílica Germânia VAD para fibras ópticas por FRX e EXEFS", UNICAMP/FEM/DEMA, 2001, pp. 98, Tese (Mestrado).

- [23] Zeballos-Velásquez, E. L., Ogata, D. Y., Shinohara, A. H., Sekiya, E. H., Torikai, D. e Suzuki, C. K., “Evolution of Nanoscale and Micron-Order Defect by SAXS and VSAX in the High-purity VAD Soot Preform During Sintering in to Transparente Silica Glasses”.
- [24] Suzuki, C. K. e Smolka, F. M., “Deposição fase vapor de preformas para fibras ópticas: Tecnologia estratégica dentro do cenário global.”, Anais do 14º CBECIMAT, pp. 5901-5907, Dezembro/2000.
- [25] Torikai, D., Shimizu, H. e Suzuki, C. K., “Desenvolvimento de maçaricos VAD para fabricação de preformas de sílica de alta qualidade”, SULMAT 2000, Setembro/2000. Brückner, R., “Properties and Structure of Vitreous Silica I”, Journal of Non-Crystalline Solids 5, Janeiro/1970.
- [26] Sakaguchi, S., “Consolidation of GeO₂ Soot body prepared by flame hydrolysis reaction”, Journal of Non-crystalline Solids , n° 171, pp. 228-235, 1994.
- [27] Chida, K., Hanawa, F., Nagahara, M. e Inagaki, N, “Simultaneous Dehydration with Consolidation for VAD Method”, Eletronic Letters, vol. 15, nº. 25, pp. 835-836, Dezembro/1979.
- [28] Sekiya, E. H., Torikai, D., Ogata, D. Y. e Suzuki, C. K., “Influência da Atmosfera de Tratamento na Consolidação de Preformas porosas de sílica VPD”, 1998.
- [29] Ulrich, G. D., Milnes, B. A. and Subramanian, N.S., “Particle Growth in Flames II: Experimental Results for Silica Particles”, Combustion Science and Technology, Vol. 14, pp. 243-249, 1976.
- [30] Ulrich, G. D. and Subramanian, N.S., “Particle Growth in Flames III: Coalescence as a rate-controlling process”, Combustion Science and Technology, Vol. 17, pp .119-126, 1977.
- [31] Ulrich, G. D. and Riehl, J. W., “Aggregation and growth of submicron oxide particles in flames”, Journal of Colloid and interface Science, vol. 87, pp. 257-263, No. 1, Maio/1982.

- [32] Dobbins, R. A. and Megaridis, C. M., “Morphology of Flame-Generated Soot as Determined by Thermophoretic Sampling”, *American Chemical Society*, Vol. 3, pp. 254-259, 1987.
- [33] Potkay, E., Clark, H. R., Smyth, I. P., Kometani, T. Y. and Wood, L. D., “Characterization of Soot from Multimode Vapor-phase Axial Deposition(VAD) Optical Fiber Preforms”, *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 6, nº. 8, pp. 1338-1347, Agosto/1988.
- [34] Clark, H. R., Stawicki, R. P., Smyth, I. P. e Potkay, E., “Collection and characterization of soot from a optical fiber preform torch”, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 73, No: 10, pp. 2987-2991, 1990.
- [35] Tomiyama, M, Ogata, D. Y., Sekiya, E. H., Torikai, D e Suzuki, C. K., “Estudo dos parâmetros de deposição do Processo VAD na obtenção de preformas para fibras ópticas. Parte I: Sílica de alta pureza”, *SULMAT 2000*, pp. 180-188, Setembro/2000.
- [36] Flower, W. L. and Hurd, A. J., “In situ measurement of flame-formed silica particles using dynamic light scattering”, *Applied Optics*, Vol. 26, Nº 11, pp. 2236-2237, Junho/1987.
- [37] Cho, J. e Choi, M., “Determination of number density, size, and morphology of aggregates in coflow diffusion flames using light scattering and local sampling”, *Journal of Aerosol Sci.*, Vol. 31, No: 9, pp. 1077-1095, 2000.
- [38] Chang-Gull, S. e Hwang, J., “Particle deposition on a rotating disk in application to vapor axial deposition (VAD) process”, *Journal of Aerosol Sci.*, Vol. 29, No. 112, pp. 99-114, 1998.
- [39] Savani, J., “Estudo de Caracterização de preformas porosas de sílica processadas por VPD por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espalhamento de Raios-X à Baixo ângulo”, ETE “Conselheiro Antonio Prado”, Relatório de Estágio, 1997.
- [40] Brenton, B.C., “The Early History and Development of the Scanning Electron Microscope”, Cambridge University, 1997.

- [41] University of Queensland, Australia, “Nanoworld”, 2001, Internet: http://www.uq.edu.au/nanoworld/sem_gen.html.
- [42] Kitajima, E. W., Dolder, M. A. H. e Joazeiro, P.P., “Microscopia Eletrônica de Varredura”, LME – IB - Unicamp, 1999.
- [43] Wischnitzer, S., “Introduction to Electron Microscopy”, Pergamon Press, 1970.
- [44] Lyman, C. E., Goldstein, J. I., et al, “Scanning Electron Microscopy, X-ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy”, Plenum Press, 1990.
- [45] Jeol Ltd., “A Guide to Scanning Microscope Observation”, 35 p., Internet: <http://www.jeol.com>.
- [46] Paciornik, S., “Curso de Microscopia Quantitativa”, DCOMM/PUC-Rio, 1999. Internet: <http://www.dcomm.puc-rio.br/Cursos/MICQUANT/MEV/>
- [47] Universidade de Nebraska, “Electron Microscopy Facilities”, Centro de Pesquisa e Análise em Materiais, Internet: <http://www.unl.edu/CMRAcfem/>
- [48] Hearle, J. W. S., Sparrow, J. T. and Cross, P. M., “The use of the Scanning Electron Microscope”, Pergamon Press, 1972.
- [49] Balzers Union, “Sputter Coater SCD 050 _ Operating Instructions”, 43 p, 1990.
- [50] Amerinex Applied Imaging, “AdOculos 3.1 d – User Guide”, 48p.
- [51] Pattern Recognition Group, “DIPimage version 1.2 - User Manual”, 2001, 60 p.
- [52] Leica Cambridge Ltd, “Leica Q500MC – Qwin User Manual”, 1994, 230p.
- [53] Scion Corporation, “Scion Image for Windows – User Guide”, 107 p.
- [54] National Institutes of Health – USA, “ImageJ User Manual”, internet: <http://rsb.info.nih.gov/ij/>.
- [55] Microcal Software Inc, “Origin version 6 – User’s Manual”, 1997, 774 p.
- [56] Etter, D. M., “Engineering problems solving with MATLAB”, Prentice Hall, 1993, 435 p.

- [57] Button, S. T., “Metodologia para planejamento experimental e análise dos resultados”, UNICAMP/FEM, 2001, 72 p.
- [58] Irani, R.R. and Callis, C. F., “Particle Measurement: Measurement, Interpretation and Application”, Março/1963, 461 p.