Modelo Termodinâmico para o Aquecimento Não-linear, a Laser, e suas Aplicações ao Processamento de Materiais

por

Alfredo Cruz Orea

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto da Silva Lima

Este exemplar corresponde à redação final da Tere defendida pelo aluno Alfredo Cruz Orea e aprovado pela Comissão Julgadora. Campinas, 20 de Vaneno de C

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Campinas, Janeiro de 1994

Ao Vinícius, Marlene e meus pais

•

•

Agradecimentos

Durante a realização deste trabalho, instituições e pessoas, de uma maneira especial, foram imprescindíveis para atingirmos nosso objetivo. Portanto, registro aqui meus sinceros agradecimentos pela presença amiga, pelos ensinamentos, pelo apoio financeiro, pelo suporte administrativo, a todos que contribuiram direta ou indiretamente para esta Tese. Agradeço em particular:

- Ao meu orientador Prof. Dr. Carlos A. S. Lima, Chefe do Grupo de Estudos e Processamento de Materiais com Lasers, pelo convite e oportunidade para a realização deste trabalho, onde amizade, dedicação, conhecimento científico, competência, discusões e críticas construtivas resultaram nesta Tese e no meu crescimento científico.
- À Profa. Miriná B. S. Lima pela colaboração, estímulo, agradável convivência de trabalho e apoio, durante o desenvolvimento deste trabalho.
- Aos meus professores no IFGW pelos cursos de pós-graduação e ensinamentos; em particular, aos professores Paulo Hiroshi Sakanaka e Artemio Scalabrin.
- Ao Prof. Dr. Feliciano Sanchez Sinencio, Diretor do CINVESTAV-IPN, pelo apoio e pelo estímulo, sem os quais não tivesse sido possível a minha estada no IFGW.
- Aos companheiros do Laboratório de Processamento de Materiais com Lasers, pela amizade, ajuda e dedicação durante todo o trabalho, em particular ao Julio, sempre solicito e disposto a ajudar.

- Ao Prof. Dr. Maurício Antonio Algatti, pela ajuda sempre oportuna ao compartilhar seu conhecimento e principalmente pela sua amizade sempre sincera.
- Aos grandes amigos: Omar, pela sua colaboração permanente em discusões construtivas sobre alguns tópicos deste trabalho e Mirian pela agradável convivência de trabalho e pela sua ajuda durante a revisão final da redação desta Tese.
- A José Luis, compañero de todos estos años de vivência en este bello país, agradesco por su amistad y alegria siempre presentes.
- Aos companheiros da Sala 113 do DEQ, de hoje e de ontem como o Dr. Cesar Pagan, João Victor, Gildo, Fernando e tantos outros que tem passado nesta sala, a todos eles agradeço pela amizade e ajuda que sempre me brindaram.
- Ao pessoal administrativo do DEQ pelo apoio e dedicação demonstrado durante a realização desta Tese; sinceros agradecimentos à Cora, Miyoko, Stella, Melita, Lydia, Marta e Rosemary.
- A todos os funcionários dos setores de apoio como Biblioteca e CPG, pela cooperação e dedicação ; um agradecimento especial a Maria Ignez, Cidinha e Armando.
- A minha esposa Marlene pelo carinho, apoio, dedicação e ajuda durante toda a confecção desta Tese e a meu filho Vinícius pela compreensão e afeto, principalmente nos momentos mais difíceis.
- Ao CNPq-Brasil e CONACYT México, pelo apoio financeiro, ao CECYT 10 do IPN não só pelo apoio econômico como também pela licença que me foi concedida para poder realizar estes estudos que culminam com a realização deste trabalho de Tese.

Resumo

O tema da modelização computadorizada do processamento a laser de materiais continua em evidência em Ciência dos Materiais. Percebe-se, com clareza cada vez maior, a absoluta necessidade de se desenvolver uma proposta bem fundamentada, que leve ao cálculo preciso do padrão de evolução temporal da distribuição espacial da temperatura, numa amostra aquecida a laser. Os vários modelos que tem aparecido na literatura, carecem da necessária generalidade, perdida seja pela introdução ab-initio de formulações simplistas, seja pelo apêlo às aproximações de cálculo, que acabam por restringir seu uso, quando muito, às situações específicas que os motivaram. Para complicar, ainda mais, este quadro, o uso de laser pulsados de alta intensidade no aquecimento de sólidos submete-os à bruscas variações de temperatura, à taxas de aquecimento e resfriamento incrivelmente altas, cujas excursões de amplitude levam o processo de aquecimento a atravessar as fronteiras de uma ou mais transições de fase e/ou a disparar processos simultâneos fortemente marcados pela presença de endo ou exotermicidade. Nestas condições, é impossível, sem super-simplificar o problema, ignorar as variações que sofrem os valores dos parâmetros ópticos e térmicos, em função da variação de temperatura. Isto tem enorme importância na formulação correta do problema e na solução da equação de difusão térmica. Isto não só a torna altamente nao-linear, como requer que seja resolvida com condições de contorno móveis. O cálculo numérico torna-se a única esperança de se obter uma solução para o problema e, ainda assim, com riscos de se enfrentar tempos de computação proibitivamente longos e instabilidades numéricas de dificil controle. Vê-se porque, via-de-regra, o apêlo às aproximações está sempre presente, no trato dos problemas de processamento a laser de materiais, sob condições de aquecimento fortemente não-linear.

Foi diante de um tal quadro que, como tema desta Tese, enfrentamos este formidável problema na sua formulação mais complexa. Propunhamo-nos a fazer uma avaliação minuciosa do campo. Minimamente, nossa expectativa era obter, de uma vez por todas, uma visão crítica, muito clara, das falhas e equívocos que resultam de se aplicar certos tipos de aproximações ao tratamento de situações que não as sustentam, em processamento de materiais com lasers. A medida que nosso projeto se desenvolvia, foi ficando claro que tinhamos conseguido obter uma formulação sem aproximações , tridimensional, completamente não linear do tratamento do aquecimento a laser de um sólido, explorando aspectos da termodinâmica de equilíbrio local, devidamente justificados. O modelo mostrou-se possuidor da generalidade e flexibilidade que buscavamos, sendo aplicável a um amplo espectro de problemas de aquecimento e/ou processamento de materiais, mesmo quando estes incluem a intervenção de processos específicos locais, em paralelo ao aquecimento em si, os quais produzem geração /consumo local de energia térmica (por exemplo, transições de fase, reações químicas, etc.).

O ponto de partida foi o estabelecimento das bases físicas do modelo, introduzindo uma temperatura local T(x,y,z,t) para o sistema (sólido aquecido a laser). A questão aqui é que, na situação contemplada, o sólido se encontra ao longo do aquecimento, numa situação descrita termodinamicamente como "fora do equilíbrio". Não obstante, pode-se considerá-lo subdividido em células macroscopicamente pequenas, em cada uma das quais se pode aplicar o postulado do equilibrio termodinâmico local. Isto permitiu que, além de definir a temperatura termodinâmica local, e outras variaveis termodinâmicas, pudessemos, também, definir as densidades locais dos vários potenciais termodinâmicos. Para isto foi preciso reformular o problema da difusão de calor descrevendo-o em termos de um par de quantidades termodinâmicas relacionadas entre si: a densidade entálpica W(x,y,z,t) e a temperatura T(x,y,z,t). Elas tiveram que ser calculadas numericamente, de forma auto-consistente, usando o sistema integrodiferencial de equações formado pela equação não-linear 3-D de difusão de calor, com fonte de calor a laser arbitraria e a relação termodinâmica constitutiva que liga a densidade de entalpia com a temperatura. Resultaram, assim, valores auto-consistentes para W(x,y,z,t) e T(x,y,z,t) a partir dos quais, explorando as definições termodinâmicas usuais, foram calculadas as densidades de entropia, de energia livre de Gibbs e de energia livre padrão.

A implementação numérica do modelo físico acima descrito exigiu que produzissemos um novo esquema de cálculo e desenvolvessemos o correspondente algoritmo numérico. Partimos, então, para escrever o programa Fortran correspondente, preparado para processamento tanto no computador IBM-3090 (processador vetorial) como em estações de trabalho SUN SPARC, explorando o esquema explicito no método das diferenças finitas.

As aplicações de nosso modelo voltaram-se para dois problemas em processamento a laser em que tinhamos interesse: a) microfusão com laser no IV; b) deposição termoquímica, induzida a laser, de camadas de óxidos em substratos metálicos. Em ambos os casos, nossas previsões teóricas foram confrontadas com dados experimentais disponíveis, tendo-se sempre obtido muito boa concordância, principalmente face ao que conseguiram outras formulações. No caso dos filmes de óxidos, o tratamento foi tão amplo que o assunto mereceu um capítulo a parte no corpo da Tese.

Em resumo, produzimos e aplicamos um esquema alternativo, com base na termodinâmica de equilíbrio local, que se mostrou particularmente apto no tratamento de problemas de processamento a laser quando as condições de radiação são tais que tornam o problema térmico associado altamente não-linear.

Abstract

. .

The subject of the computer modelling of the laser processing of materials continues to be highly topical in Materials Science. Basic to such an achievement was to have an well posed proposition to determine the time evolution of the temperature anywhere in the laser heated sample. Though models of such a kind abound in the literature, they are either rather crude approaches to the problem or, in one stage or another of the model formulation and/or numerical computations, they call for approximations that normally render them applicable only under severely restricted conditions. To further complicate this picture, pulsed laser heated solids frequently undergo so large temperature excursions, at such incredibly large heating/cooling rates, that make them cross the bundaries of one or more phase transitions and/or make them the seat of markedly endothermic or exothermic processes along with the heating itself. It is no longer feasible to ignore the temperature variation of the various parameters entering the heat diffusion equation, associated with optical and or thermal properties of the solid. This not only makes the equation highly non-linear but asks that it be solved with moving boundary conditions. The numerical computations are the sole hope to get any solution to this problem, but even them are now severely restricted by prohibitively large computer processing times, or by uncontrollable numerical instabilities. All this have justified, in a certain sense, the use of the forementioned approximations for the full problem of materials processing under highly non-linear heating laser irradiation conditions.

We decided, in this Thesis, to face such a formidable problem in its fullest picture. Minimally, we expected to get out of such enterprise with a carefully evaluated picture of the pitfalls and shortcomes that result from unduly applications of certain approximated formulations to specific laser processing problems. However, we ended up with an approximations free formulation for the three-dimensional fully non-linear laser heating problem, which explored well justified aspects of local equilibrium thermodynamics. It proved to have sufficient generallity and flexibility to be applicable to a large spectrum of laser heating and/or processing problems, even when they included intervention of local specific processes, in parallel to the heating itself, which develop / consume heat energy (such as phase transitions, chemical reactions, etc).

We started out by laying the physical foundations of the model by introducing a local temperature T(x,y,z,t) for the system (laser heated solid) which, while being globally in a non-equilibrium condition, could be divided up into macroscopically small individual cells within which the postulate of local thermodynamic equilibrium could be applied. This allowed us not only to define the local thermodynamic temperature, and other thermodynamic variables, but as well to define the local densities for the various

thermodynamic potentials. This required reformulating the heat diffusion problem in terms of a pair of the thermodynamically related quantities: the **enthalpy density** (W(x,y,z,t)) and **temperature** (T(x,y,z,t)). They had to be numerically computed in a self-consistent fashion using the integro-differential sysytem of equations formed by the fully non-linear 3-D heat equation, with an arbitrary laser source as the heating element, and the thermodynamic constitutive relation linking enthalpy density and temperature. As a result W(x,y,z,t) and T(x,y,z,t) were self-consistenly computed and from them, using the normal thermodynamic definitions, we got the local densities for the entropy, for Gibss free energy and for the standard free energy.

In order to able to numerically implement the physical model described above we had to devise afresh a computational scheme and develop the corresponding numerical algorithm. Prepared to run in a vector processing IBM-3090 computer and / or in SUN - SPARC Work Stations, a FORTRAN code was written which explored an explicit finite differences numerical scheme.

Applications of the model addressed two problems in laser processing: (a) - microfusion with IR lasers; (b) - laser induced thermochemical deposition of oxide layers on metallic substrates. In both cases the predictions of the model were confronted with experiment, wherever possible, with very good agreement. The laser induced oxide layer deposition problem was dealt with at length, constituting one of the chapters in the Thesis.

Overall, we have developed and applied an alternative scheme based on local equilibrium thermodynamics that is particularly suited to deal with laser processing problems when the irradiation conditions bring the associated thermal problem into a highly nonlinear regime.

Conteúdo

I	rodução Geral	L
1	ntrodução : A abordagem do problema	6
1.	Considerações Preliminares	6
1.	Plano geral de ação	3
2 1	rocessamento Térmico de Materiais a Laser	3
2.	Considerações Gerais	3
2.3	Considerações teóricas - caso linear	ļ
	2.2.1 Soluções da equação linear de fluxo de calor	

	2.3	Consid	derações teóricas : Caso não-linear	33	
8	3 Modelização Termodinâmica do aquecimento não-linear, a laser, de				
	um so	ólido .	•••••••••••••••••••••••••••••••••••••••	42	
	3.1	Introd	ução	42	
	3.2	Etapa	s e Fases	45	
		3.2.1	Etapa 0 - Reconhecimento e caracterização do problema	45	
		3.2.2	Etapa 1 - Formulação física do problema - escolha do método de ataque (Modelização do processo de aquecimento e fusão a laser,		
			de um sólido, explorando a termodinâmica de não-equilíbrio)	46	
		3.2.3	Etapa 2 - Desenvolvimento do modelo e formulação matemática .	53	
		3.2.4	Etapa 3 - Implementação numérica do modelo matemático	68	
	3.3	Aprese	ntação dos resultados	90	
		3.3.1	Resultados relativos à microfusão a laser	.12	
4	Term	o-oxid	ação de metais assistida a laser 1	.25	
	4.1	Introdu	ıção	25	

4.2	Processos termoquímicos induzidos a laser			
	4.2.1	Regime de altas intensidades, pulsos curtos; substrato termica- mente grosso		
	4.2.2	Regime de intensidades médias, pulsos relativamente longos (mai- ores que ms ou feixe CW) e substratos termicamente finos 143		
4.3	Discus	ssão de resultados		
	4.3.1	Resultados da simulação numérica do processo de termo-oxidação de um metal aquecido a laser, em presença do ar, em regime de altas intensidades, pulsos curtos e substrato termicamente grosso . 148		
	4.3.2	Resultados da simulação numérica do processo de termo-oxidação de um metal aquecido a laser em presença de ar, em regime de intensidades médias, pulsos relativamente longos (ou feixe CW) e substratos termicamente finos		
Concl	usões	e Perspectivas Futuras 172		
5.1	Conclu	usões		
5.2	2 Perspectivas Futuras			

.

5

A	Apê	pênidce A : Resolução numérica da equação de difusão de calor			
	pelo método das diferenças finitas				
	A .1	Conceitos básicos			
		A.1.1 Representação discreta de uma variável contínua			
		A.1.2 Resolução de equações diferenciais parciais pelo método das dife- renças finitas			
	A.2	Método de diferenças finitas para a resolução da equação de difusão de calor			

· •

.

Introdução Geral

Diversas aplicações técnicas tem-se beneficiado com o melhoramento e otimização dos lasers já existentes, ou com o desenvolvimento de novos lasers. Isto é verdade, em particular para as aplicações industriais, na área de processamento de materiais, onde novas possibilidades e efeitos localizados tem sido explorados. O uso de lasers como fonte de calor tornou possível processamentos alternativos de materiais, anteriormente de dificílima realização. É o caso, por exemplo, do endurecimento à laser de superfícies, tornando-as mais resistentes à abrasão e/ou corrosão química, podendo determinar uma grande economia de escala, com sua utilização.

Não há surpresa, pois, no fato que a literatura técnica e científica sobre processamento de materiais registrou um significativo recrudescimento nos últimos anos, revendo ou ampliando antigos modelos, para incorporar novas condições de processamento. Estas incluem, por exemplo, o uso de novos materiais ativos, ou de novas configurações no projeto de feixes de lasers (pulsos ultra-curtos, intensidades de *multigigawatts/cm²*, alta colimação, sistemas ópticos de entrega do feixe com grande profundidade de foco e relativa preservação de modo, etc.). Incluem, também, o uso de jatos de alta velocidade de gases inertes ou reativos, para aceleração da remoção de material da zona de fusão em processos de corte, furação, ablação, etc.

Modelos que incorporem, mais efetivamente, as modificações dos parâmetros ópticos e térmicos do material, durante o próprio processamento, são fundamentais para o desenvolvimento de simulações computadorizadas. Com elas, pode-se prever, e acompanhar, a evolução dos perfis espaciais e temporais da temperatura, no material, e suas consequências sobre o(s) processo(s) em questão. Isto gera a necessidade da solução da equação não-linear de difusão de calor num sólido, sujeita à condições de contorno em fronteiras móveis. A complexidade da questão torna virtualmente impossível qualquer tentativa de solução analítica. Mesmo os métodos numéricos enfrentam sérias dificuldades, como tempos de processamentos proibitivos e instabilidades numéricas sérias. Daí a frequente necessidade de se introduzir simplificações, que acabam por restringir sua aplicabilidade.

Nosso trabalho focaliza aspectos fundamentais do processamento térmico, profundamente não-linear, de materiais com laser (em particular, de metais). Nosso propósito era desenvolver uma descrição termodinâmica, numa formulação tridimensional, sem aproximações. Buscavamos um modelo capaz de tratar, de forma integrada, alguns fenômenos associados ao processamento a laser de materiais, na presença de transições de fase. O modelo deveria exibir a necessária flexibilidade para, com as adaptações adequadas, ser usado tanto em situações simples, em que as elevações de temperatura, devido ao aquecimento a laser, se mantém abaixo dos limiares de transição, como em situações complexas, onde a interação laser x sólido ocorre na presença de fenômenos endo ou exotérmicos, de origem interna ou externa, com "calores latentes" ou "energias de ativação" a eles associados, que devem ser, intrinsicamente, levados em conta.

Reconhecidamente, o processamento a laser de materiais inclui frequentemente situações em que ocorre uma transição de fase (ou mais) num processo não-linear de aquecimento, em regime de não-equilíbrio termodinâmico. Não obstante, observadas as condições estabelecidas em nosso trabalho, é possível caracterizar-se uma situação de equilíbrio termodinâmico local e, assim, desenvolver uma formulação entálpica do processo. Torna-se, então, possível, prever a evolução da temperatura no sólido, sem ter que apelar para hipóteses subsidiárias "ad hoc", quando a história térmica do processo envolver fenômenos endo ou exotérmicos intrinsecos (como por exemplo, transições de fase e reações termo-químicas). É, pois, como dissemos, uma formulação apta a descrever a situação vigente no aquecimento a laser em regime fortemente não-linear. Este é o caso dos processamentos com laser de Nd:YAG ou CO_2 , com intensidades de multigigawatts/cm² ou, ainda, com lasers de vapor metálico, ou laser de excímeros, onde potências de centenas de Watts geram, devido a intensa absorção em certos materiais, taxas de aquecimento, no círculo focal, da ordem de $10^9 - 10^{10} \circ C/s$.

À formulação física do modelo foi necessário associar um esquema de tratamento numérico para resolver o sistema tridimensional de equações integro-diferenciais resultante. Isto gerou a necessidade de se desenvolver um algoritmo computacional, com base no método de diferenças finitas. Ele está adaptado para resolver a equação de difusão não-linear tridimensional com condições de contorno móveis, numa formulação que determima, autoconsistentemente, o par densidade entálpica-temperatura. O esquema foi desenvolvido para implementação num computador IBM 3090.

Nossos resultados forneceram um mapeamento tridimensional completo da evolução dos valores locais da densidade entálpica (entalpia molar por unidade de volume) em plena consistência com a evolução local da temperatura do sólido, também mapeada. Como consequência foi possível a completa caracterização geométrica e cinemática da frente de fusão (previsão da forma de poço fundido, posição e velocidade da frente de fusão). Calculou-se, também, o raio final do poço fundido que se mostrou em muito boa concordância com os valores experimentais, principalmente quando refinamos nosso modelo para levar em conta as variações na densidade molar do material, devidas ao aquecimento. Foram, igualmente, calculados e mapeados os valores locais, por mol, das demais densidades de potenciais termodinâmicos do sólido, a saber a densidade de energia livre de Gibbs (G_v) , a densidade de entropia (S_v) e a densidade de energia livre "padrão" (Y_{o_v}) . A partir daí, correlacionando os mapeamentos, calculamos as correspondentes funções termodinâmicas molares H(T), G(T), S(T), e $Y_0(T) = (H(T)-H(T_0))/T)-S(T)$ (medida com relação a uma temperatura de referência T_0). A função $Y_0(T)$ calculada explicitamente para o caso de alguns metais específicos, teve seus valores comparados com valores tabelados determinados experimentalmente. A excelente concordância entre eles valida experimentalmente nosso modelo, e atesta o nível de auto-consistência atingido na determinação numérica do par termodinâmico entalpia-temperatura.

Em resumo, esta Tese aborda, em detalhe, o problema do aquecimento não-linear a laser de materiais. Após uma revisão crítica da situação teórica do problema, observase que havia uma inequívoca demanda por um modelo de formulação mais abrangente, livre de hipoteses "ad hoc" para acomodar fenômenos interdecorrentes. Isto nos motivou a atacar o problema sob este ponto de vista. Portanto, a Tese ocupa-se com a formulação e desenvolvimento, de um tal modelo. Apresentamos suas bases físicas e sua implementação computacional. Propomos um modelo termodinâmico de equilíbrio local, adequadamente justificado, para o aquecimento não- linear de um sólido com laser. Trata-se de uma formulação original, auto-consistente, que permite o mapeamento local tridimensional da temperatura, consistentemente com a evolução local da entalpia molar por unidade de volume. A formulação inclui a presença de condições de contorno móveis e assume, "ab initio", a presença de processos, endógenos ou exógenos, de absorção ou geração de calor. Esta flexibilidade permite o tratamento de diversos tipos de processamento, inclusive aqueles envolvendo reações termoquímicas de superfície, induzidas a laser, onde é preciso uma avaliação cuidadosa da energia efetivamente utilizada para transformar a amostra. Assim, cálculos cuidadosos para se obter o perfil espacial e temporal correto da temperatura local foram feitos, o que nos permitiu, por sua vez, fazer uma avaliação correta da evolução das taxas de reações químicas envolvidas, ou de outros fenômenos que ocorram simultaneamente, como consequência dos processos termoquímicos ativados pelo laser. Entre aquelas reações, tomamos como exemplo, para aplicação do nosso modelo, o crescimento de filmes finos na superfície de metais irradiados com laser, devido às reações de oxidação termoquímicas na região termicamente afetada. Os resultados assim obtidos são confrontados com os resultados experimentais existentes na literatura. Os resultados são bastante satisfatórios, o que dá plena validade ao modelo por nós desenvolvido.

Capítulo 1

Introdução: A abordagem do problema

1.1 Considerações Preliminares

Pesquisas experimentais dos efeitos de feixes intensos de laser sobre diversos materiais começaram a aparecer logo após a invenção do primeiro laser (rubi), em 1960. A importância deste assunto tem motivado, ao longo dos anos, diversas resenhas que exploram os sucessivos desenvolvimentos, em detalhe ([1] a [5]). Mais recentemente, com novos e melhores lasers, e com equipamentos mais sofisticados de medidas, experimentos controlados sobre fusão de materiais (sem evaporação) tornaram-se possíveis [3]. Do ponto de vista aplicado, o processamento a laser de estruturas semicondutoras e de filmes finos começou a despertar muito interesse, tendo sido viabilizados tanto com lasers pulsados, como com lasers CW.

As técnicas de processamento na forma de corte, perfuração, picotagem, gravação, usinagem, e diversos tipos de tratamento térmico (recobrimento, incorporação, relaxação de defeitos, etc., etc.) para fins de endurecimento, e outros, desenvolveram-se celeramente [4]. Entre os lasers mais usados, destaca-se até hoje o laser de CO_2 , escolhido frequentemente para operações contínuas em escala industrial, explorando a possibilidade que tem de oferecer, com boa eficiência de conversão, potências que são ordens de grandeza superiores aos outros lasers, compensando, assim, o fato desfavorável de ter o comprimento de onda na região do infravermelho. Ainda no IV, o laser de Nd:YAG tem ganho popularidade, recentemente, nas versões de dezenas a várias centenas de Watts. Outro laser contínuo frequentemente usado é o laser de Ar, mas apenas em aplicações que não requeiram altas potências. Novos tipos de lasers, desenvolvidos nos últimos anos, tem ganho especial atenção no processamento de metais. Entre eles estão os lasers de excímeros e os lasers de vapor de metal, que emitem no ultravioleta e no visível, respectivamente. Estes lasers, além de serem fortemente absorvidos nestes materiais, tem a vantagem de combinar potências relativamente altas com uma eficiência aceitável. Os lasers de excímeros, em particular, conseguem ser bem mais econômicos, esperando-se mesmo que venham a substituir, no processamento de metais, muitos dos lasers usados atualmente. Os lasers desta nova geração do UV ao IV, tanto CW como pulsados, exibem características de pulso e de estabilidade capazes de satisfazer, praticamente, todo tipo de exigência. Os avanços nas técnicas de guiagem de feixe, entre a fonte e o local de aplicação, levaram à uma minimização das perdas, preservando, ao mesmo tempo, a distribuição espacial de energia do feixe. É o caso, por exemplo, dos guias de fibra óptica para lasers de alta potência, no infravermelho próximo ($\lambda \approx 1 \mu m$) [6]. Estas conquistas modificaram, substantivamente, o perfil de aplicação destes lasers no processamento de materiais, principalmente no que diz respeito a processos com objetivos industriais que, além das características já citadas, exigiam, para maior controle de qualidade, maior

produtividade e maior economia, que o processo pudesse ser controlado por computador (técnicas de processamento automático de materiais com controle computadorizado).

Do ponto de vista físico, o interesse em tais problemas continua vivo [2, 3, 4], até mesmo porque a complexidade das situações, que estão envolvidas, os mantém longe de ter uma descrição física completa. Na verdade, quando energia fornecida por um laser atua como uma fonte localizada de calor, diversos fenômenos podem ocorrer, isolada ou simultaneamente, em diferentes regiões da amostra irradiada. Eles vão desde o simples aquecimento, até complexas reações termoquímicas, englobando toda uma variedade de outros processos que, termodinamicamente, podem ser caracterizados como ocorrendo dentro ou fora do equilíbrio.

Neste trabalho de Tese, desenvolveremos um novo modelo físico-matemático, para descrever tais fenômenos, os quais estão presentes, por exemplo, no processamento de materiais metálicos com lasers intensos.

1.2 Plano geral de ação

O desenvolvimento de um modelo que além de determinar a distribuição de temperatura, no material aquecido, é, também, capaz de servir de base para descrever, quantitativamente, os diferentes fenômenos que podem acontecer, isolada ou simultaneamente, durante o processamento a laser de metais, é uma tarefa complexa, multidisciplinar na sua essência. Por isso mesmo, ao longo deste trabalho de Tese, abordaremos preliminarmente vários tópicos. Nosso objetivo é tornar clara a fundamentação física de

8

nosso modelo, e, também, expor em detalhe as ferramentas matemáticas e computacionais necessárias para implementá-lo. Ao mesmo tempo, isto permitirá que se acompanhe trabalhos já existentes sobre processamento a laser. Sobre tal base, foi-nos possível estabelecer, criticamente, os fundamentos de uma nova modelagem teórica, suficientemente abrangente, diante do leque de fenômenos intervenientes nesse processamento, mas que, ao mesmo tempo, pudesse ser, do ponto de vista conceitual, a mais simples possível. É do que tratamos nos vários capítulos.

No capítulo 2, apresentaremos um amplo estudo sobre o processamento térmico de materiais com laser. Lá, discutiremos a importância das características da radiação laser na sua aplicação ao processamento de materiais, no que diz respeito a processos tais como microperfuração, soldagem, remoção de material, microfusão, etc. Demonstrase, também, que são igualmente importantes os parâmentos térmicos e ópticos, característicos de cada material a ser processado, cuja dependência com a temperatura deve ser levada em conta em qualquer modelo mais detalhado de processamento a laser.

Ingrediente fundamental do modelo, a equação de fluxo de calor, é abordada em detalhe. O objetivo central é a obtenção da distribuição de temperatura no material irradiado com feixe de laser, e sujeito, portanto, a um aquecimento localizado. Examinaremos, cuidadosamente, os limites da aplicação da equação de fluxo de calor (teoria de Fourier para o transporte térmico), tendo por base as limitações espaciais e temporais impostas por essa teoria. Procurando expressar estes pontos de vista através de exemplos específicos, alguns métodos de resolução desta equação serão abordados didaticamente. As soluções obtidas serão analisadas, na medida em que se implementa a satisfação das condições de contorno para cada problema. Na verdade, em muitas situações de interesse, quando os parâmetros térmicos e ópticos podem ser considera-

9

dos independentes da temperatura, é possível obter-se soluções analíticas para aquela equação. Estas são de grande valia, pois, mesmo quando se considera a correspondente formulação não-linear do problema, e.g. quando existe variação da condutividade térmica (e/ou de outros parâmetros pertinentes) com a temperatura, pode-se mostrar que a utilização da transformada integral de Kirchhoff [7], associada à introdução de uma nova variável designada como "temperatura não-linear", recupera, nesta variável, a forma linear da equação de calor. Uma ampla revisão bibliográfica sobre este assunto será apresentada com a finalidade de oferecer uma visão geral do problema do aquecimento a laser de um sólido.

Como já foi dito acima, a análise de processos com lasers de alta potência vai exigir o conhecimento de perfis de temperatura mais exatos, inclusive do seu comportamento transiente. Para isso deverá ser levado em conta o fato de que tanto os parâmentos térmicos, como os ópticos, são funções da temperatura. Teremos, pois, que resolver uma equação de difusão de calor não-linear. Em geral, isto exigirá uma solução numérica. Esta situação se complica, ainda mais, se a temperatura atingir valores nos quais se tem mudança de fase, como por exemplo a fusão e/ou a vaporização do material, ou se a região aquecida se torna sede de uma reação termoquímica ou, até mesmo, de fenômenos térmicos fora do equilíbrio termodinâmico (por exemplo a fusão de um material cristalino, e o seu subsequente resfriamento rápido, pode induzir uma transformação para sólido amorfo, com ou sem a presença de sítios de nucleação micro-cristalina durante o resfriamento). Ora, sendo a equação de difusão de calor de Fourier uma equação de balanço energético, cuja variável é a temperatura, situações como estas complicam enormemente a solução, visto que a temperatura já não mais será uma função biunívoca da energia fornecida pelo laser. Por exemplo, na ocorrência de fusão, a temperatura permanece constante ($T = T_{fusão}$), enquanto a energia depositada continua a crescer

(i.e., a energia continua a ser fornecida pelo laser), até que todo o material considerado se funda de fato.

Ficou claro, para nós, que uma formulação teórica para descrever tais situações, que fosse suficientemente abrangente, não poderia basear-se apenas na temperatura como variável explícita. Um modelo adequado teria que levar em conta os aspectos termodinâmicos de tais processos. Pareceu-nos, pois, natural que apelássemos para uma descrição em termos de alguma função termodinâmica própria do sólido. Deveríamos, pois, analisar termodinamicamente o aquecimento a laser de materiais. Para situar de forma precisa, neste contexto, a nossa formulação, incluimos na Tese uma breve revisão dos conceitos termodinâmicos pertinentes, uma disgressão sobre as características básicas do tratamento de processos termodinâmicos dentro e fora do equilíbrio térmico.

Explícitamente, nosso trabalho de pesquisa foi direcionado para o desenvolvimento de um modelo que pudesse ser explorado para descrever os aspectos termodinâmicos da microfusão a laser, bem como de reações termoquímicas e aplicações semelhantes, em regimes fora do equilíbrio termodinâmico. Nosso primeiro passo foi buscar a necessária fundamentação teórica para um tal modelo. O aquecimento a laser gera, na região de irradiação fortes gradientes térmicos com uma "temperatura" local que varia de ponto a ponto. Como dar sentido a esse conceito?. Como associar "potenciais termodinâmicos" ao sólido, em tais circunstâncias. Após desenvolver sólida base decalcada na teoria da termodinâmica fora do equilíbrio e ter definido nossas quantidades fundamentais (temperatura e densidades de potenciais termodinâmicos locais), reconhecemos que, para tratar estes processos levando em conta a presença de fenômenos endo e/ou exoenergéticos, a densidade entálpica devería ser escolhida como a função termodinâmica. De fato, mostra-se que, utilizando outra transformada, análoga a aquela de Kirchhoff, baseada em considerações puramente energéticas, e explorando a forma integral da relação termodinâmica entre a entalpia do material e a sua temperatura, é possível obter uma equação de Fourier transformada, agora expressa em termos da densidade entálpica e da temperatura.

Enfim, com base em tal modelo, desenvolvemos uma nova formulação tridimensional para o processamento térmico a laser de um sólido, através da solução da equação de evolução da densidade entálpica que leva em conta a plena variação, com a temperatura, de todos os parâmetros térmicos e ópticos pertinentes. A solução desta equação não-linear foi obtida numericamente, utilizando o método das diferenças finitas. Ao implementá-lo tivemos especial cuidado no tratamento dos limites da malha temporal, a fim de não violar as fronteiras físicas que nos impõe o tempo de relaxação colisional elétron-fonon. De fato, para que o fluxo de calor ocorra efetivamente ao longo do intervalo de tempo determinado por nossa malha temporal, requer-se que, na malha espacial tridimensional, se cumpra a exigência de que esta seja suficientemente grande para conter um número grande de partículas, a fim de que se possa estabelecer um equilíbrio termodinâmico local, durante o referido intervalo de tempo. A implementação computacional de nosso modelo exigiu o desenvolvimento de um algoritmo próprio, adaptado para resolver o sistema integro-diferencial que resulta quando, na abordagem da solução da equação de difusão não-linear tridimensional com condições de contorno móveis, se usa uma formulação autoconsistente com base no par densidade entálpica-temperatura.

É no capítulo 3, desta Tese, que formularemos nosso modelo físico-matemático e apresentaremos os resultados de nosso trabalho. Nossa atenção esteve particularmente voltada para os metais, os quais foram considerados sob irradiação com lasers operando em diferentes comprimentos de ondas (laser de CO_2 e laser de Nd:YAG) e em regime pulsado, com diferentes durações de pulso. Nossos resultados foram, onde possível, comparados com dados experimentais existentes e/ou com as predições de outros modelos. Nossa concordância com os resultados experimentais foi muito boa. Vale a pena sublinhar que, além do que já foi dito, o nosso modelo levou em conta, também, a variação da densidade com a temperatura, uma providência que melhorou significativamente a concordância com os valores experimentais sobre o limiar de dano de irradiação e sobre raio da zona termicamente afetada, para o alumínio e para o cobre.

Além da entalpia, o modelo desenvolvido permitiu o cálculo e o mapeamento tridimensional dos valores específicos dos outros potenciais termodinâmicos, tais como a energia livre de Gibbs, a energia livre "padrão" e a entropia no sentido em que foram definidos na seção 3.1, do capítulo 3. Também, explorando sua correlação com o correspondente mapeamento térmico do sólido pudemos obter todas as densidades locais das funções termodinâmicas H(T), G(T), $Y_o(T)$ e S(T). Outra vantagem deste modelo é a possibilidade de se obter, no caso de ocorrer fusão no material, o mapeamento espacial da frente de fusão como função do tempo, explorando o fato que a fronteira da zona fundida é determinada univocamente em função da evolução temporal da distribuição espacial da entalpia. Nesse sentido, implementamos nosso programa computacional para produzir, além das isotermas na poça de material fundido, os perfis temporais e/ou a distribuição espacial da temperatura na superfície, ou em qualquer plano no interior da amostra irradiada. Também, correlacionando vários resultados, foi possível estabelecer a relação entre variações nos potenciais termodinâmicos e variações na intensidade de pico do laser incidente, para diferentes durações do pulso.

Cabe, por fim, mencionar aqui a importância de nosso modelo com relação à aplicações no estudo de processos associados à reações termoquímicas em superfícies

(numa formulação que leva em conta o calor de reação). Em particular, ele foi utilizado em estudos da oxidação, no ar, de metais sob intensa irradiação com laser, onde se observa forte aquecimento local, com a subsequente deposição química do óxido. A espessura do filme crescido e a taxa de crescimento foram determinados, para este processo. Levou-se em conta, nos cálculos, fenômenos de interferência óptica no próprio filme fino de óxido que se está formando sobre a superfície. Estudou-se as suas influências sobre o acoplamento laser x peça. Nossos cálculos teóricos foram comparados com os resultados experimentais disponíveis e mostraram boa concordância. O desenvolvimento da teoria da oxidação a laser, a partir da aplicação de nosso modelo, e os resultados por nós obtidos, serão apresentados no Capítulo 4.

Finalmente, no Capítulo 5 além das conclusões, faremos alguns comentários sobre perspectivas de trabalho futuro, examinando as possibilidades de outras aplicações de nosso modelo.

Bibliografia

- [1] Brian J. Bartholomeusz, J. Appl. Phys. 73, 1066 (1993).
- [2] I.W. Boyd, "Laser Processing of Thin Films and Microstructures, Oxidação, Deposition and Etching of Insulators", Springer Series in Materials Science, Volume 3, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1988).
- [3] Martin von Allmen "Laser Beam Interactions with Materials, Physical Principles and Applications", Springer Series in Materials Science, Volume 2, Springer Series in Materials Science, Volume 2, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1987).
- [4] D.Bauerle, "Chemical Processing with Lasers" Springer Series in Materials Science, Volume1, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1986).
- [5] W.W. Duley, "CO₂ Laser Effects and Applications", Academic Press, New York (1976).
- [6] H. Miura and K. Okino, "The Transmission Characteristics of High Power CW YAG Laser Light Through Optical Fibers", Review of Laser Engineering, Japan (June 1988), 310.
- [7] H.S.Carslaw and J.C. Jeager, "Conduction of Heat in Solids", 2nd Ed., Oxford and Clarendon Press (1971).

Capítulo 2

Processamento térmico de materiais a laser

2.1 Considerações Gerais

O grande número de aplicações da radiação laser no processamento de materiais deve-se, entre outras causas, às vantagens operacionais e/ou às características especiais que oferece; tais como:

 a) Existe um vasto espectro de lasers operando a médias, altas e altíssimas intensidades, com amplas possibilidades de escolha da faixa de comprimentos de onda utilizável; isto permite que se otimize operacionalmente o acoplamento opto-térmico entre o feixe laser e o material a ser processado;

- b) Os feixes lasers exibem alta coerência espacial permitindo, assim, sua focalização em pequenas regiões (círculos focais com diâmetros de dezenas de μ m, e menores), ensejando a obtenção de altíssimas intensidades ópticas $(10^6 - 10^{12} W/cm^2)$; produz-se dessa forma um aquecimento extremamente localizado no material; assim, temperaturas locais superiores ao ponto de fusão (às vezes superiores até o ponto de ebulição) são atingidas em intervalos de tempo extremamente pequenos [1], gerando taxas de aquecimento de até $10^9 - 10^{10} \circ C/s$;
- c) Explorando-se recursos como o chaveamento eletrônico da fonte (ou o chaveamento Q da cavidade), pode-se conseguir grande flexibilidade de modulação da intensidade do feixe, viabilizando-se, ao mesmo tempo, o controle micro-computadorizado deste parâmetro [2].

No que se refere aos chamados processamentos de interesse industrial fabril (corte, perfuração, soldagem, ablação seletiva e toda uma variedade de tratamentos térmicos superficiais), os lasers de CO_2 , Nd:YAG e Nd:vidro, CW e pulsados, estão entre os mais frequentemente usados; em menor escala estão os lasers de He-Ne e Ar e, mais recentemente os lasers de vapor metálico e os lasers de excímeros. Nosso interesse maior está na investigação de processos de aquecimento a laser que atingem e/ou superam os limiares de fusão / evaporação do material.

Este tipo de processamento é fundamentalmente influenciado pelos parâmetros térmicos e ópticos do material. Entre eles estão:

a) A difusividade térmica do material $\kappa = K/(\rho c)$, onde K é a condutividade térmica, ρ a densidade e c o calor específico, fornece uma medida de quão rapidamente um material aceitará e conduzirá energia térmica. Assim, para processos como de soldagem, uma alta difusividade térmica determinará uma frente de fusão relativamente profunda, sem ocasionar choque térmico (desenvolvimento de tensões locais elevadas) e, consequentemente, a fragmentação do material.

- b) A penetração térmica ou comprimento de difusão térmica (D) no material, definida por $D = (4\kappa t)^{1/2}$; este parâmetro indica quanto a frente de calor penetrou no material num intervalo de tempo t. Assim, controlando-se o tempo de duração do pulso laser aplicado a um material, com penetração óptica adequada, pode-se obter um aquecimento essencialmente superficial do mesmo. Esta combinação é extremamente útil em processos como o de soldagem não penetrante a laser de materiais, levando à obtenção de uma solda na superfície, minimizando assim o risco de dano térmico em regiões mais profundas.
- c) A constante de tempo térmica (τ), que num material de espessura ℓ é dada por $\tau = \ell^2/(4\kappa)$. Pode-se ver que, estando satisfeitas as condições que determinam, na superfície, $T_{sup} \cong T_{fusão}$, então para que ocorra fusão efetiva ao longo de toda a espessura do material, é necessário que a duração (τ_{laser}) do pulso de laser empregado, seja pelo menos da ordem da constante de tempo térmica da amostra [3].

Igualmente importante para tais processamentos, principalmente do ponto de vista de seu rendimento econômico, são os parâmetros ópticos do material. De fato são fundamentais:

- d) A refletividade R da superfície a ser processada, definida como a razão entre a potência radiante refletida e a potência radiante incidente na superfície, e que é o fator que determina que fração da radiação disponível será potencialmente utilizada para fins de processamento. A refletividade de uma dada superfície material é dependente do comprimento de onda da luz incidente. Para comprimentos de onda na região de $1\mu m$, e maiores, ela é muito alta no caso de superfícies metálicas. Esta situação pode, no entanto, alterar-se substantivamente ao longo do processo de interação da radiação laser com o metal. Isto se deve às mudanças nas propriedades físicas na superfície, em função do aquecimento, dando origem a fenômenos como o "corrugamento superficial" (perda da qualidade óptica, causando decréscimo na refletividade especular da luz e aumentando, consequentemente, a absorção óptica do metal [4].
- e) O comprimento de penetração óptica (δ) do material, definido como sendo o inverso do coeficiente de absorção óptica e que é dado por [5]:

$$\delta = \frac{c}{[2\pi\mu\sigma\omega]^{1/2}} \tag{2.1}$$

onde μ é a permeabilidade magnética, σ a condutividade elétrica do material; ω é a frequência de radiação nele incidente. Trata-se de um parâmetro importante quando a fonte de calor é um laser. De fato, o valor de δ determina se a fonte (feixe de laser) de calor é superficial ou extensa (volumétrica), isto é se o calor é gerado na superfície e se difunde, então, para o interior do sólido, ou se é gerado ao longo de todo o cilindro definido, pela interseção do feixe com a amostra. Para a maioria dos metais o comprimento de penetração óptica para o infravermelho próximo não excede algumas centenas de Angstrons. Assim, em um grande número de situações pode-se considerar que o calor foi gerado na superfície do material. Tal consideração é válida, principalmente, quando os tempos característicos envolvidos são maiores que $\tau_{\delta} = \delta^2/(4\kappa)$, que é o tempo necessário para o calor se propagar por uma distância igual ao comprimento de penetração óptica no material. Nos metais τ_{δ} é da ordem de alguns picosegundos.

A importância prática destes parâmetros, ópticos e térmicos, no condicionamento dos processos sempre foi reconhecida [1, 4]. Na verdade, a dependência parametrica (quer nos parâmetros ópticos e térmicos do material, quer nos parâmetros da fonte) dos processamentos a laser (microperfuração, soldagem, corte, tratamentos de superfície, e outros) está amplamente documentada, do ponto de vista experimental [1, 3, 4]. A fundamentação teórica das relações funcionais, que expressam esta dependência, tem sido, no entanto, bem mais difícil de se obter, se o ponto de partida for um modelo realístico. Por isso, aproximações são frequentemente usadas e, não raro, levam frequentemente a previsões que não só discordam entre sí como ficam, significativamente, distantes dos valores experimentais. Para ilustrar a importância destas dependências, para as características de desempenho dos processos, abordaremos com detalhe dois deles:

a) Microperfuração [1, 6, 7]:

É o tipo de processamento onde o calor desenvolvido pela absorção e degradação térmica da radiação laser deve levá-lo à aquecer o material suficientemente para fusão/evaporação, seguida da remoção do material fundido. Isto requer pulsos curtos e altas intensidades para que a pressão de vapor gerada no interior da cratera seja suficiente para a expulsão do material (neste último aspecto, o processo

é, as vezes, auxiliado pela aplicação simultânea de um jato de alta pressão de um gás inerte). Tipicamente, evita-se o uso de laser contínuo. As altas intensidades desejáveis e a condutividade térmica se associariam de forma adversa ao propósito de manter o furo com uma "boca" pequena comparada com a profundidade. Os parâmetros materiais mais relevantes aquí são a difusividade, a refletividade e o calor latente de vaporização. A duração do pulso deve-se situar, sempre, na região abaixo de 1 ms. Para aumentar a profundidade, dentro de certos limites, podese repetir os pulsos em sequência, mas eventualmente atinge-se a saturação que depende das condições de irradiação e do material. Se esta é uma aparente desvantagem da furação a laser (profundidade limitada, se quisermos manter a boca do furo pequena) as vantagens abundam: processo sem contaminação (não há contato físico), possibilidade de furar materiais que são praticamente inacessíveis ao processamento mecânico (cerâmicas, pedras preciosas, etc.), zona afetada termicamente pequena, etc., sem falar no fato que se pode produzir furos muito, muito pequenos ($\phi \leq 0,002 \ cm$ podem ser conseguidos em materiais finos) com potências típicas na região de dezenas a centenas de Watts, usando pulso com τ_{laser} entre $10^{-3} e 10^{-8} s$.

Aqui os limiares de exposição devem bastar para fundir o material, mas deve-se evitar a evaporação. A soldagem em sí dá-se na região onde se unem os dois materiais que acabaram de ser fundidos pelo laser. Se, após a necessária análise, a viabilidade econômica do processo foi estabelecida, e tem-se o laser com λ , τ_{laser} e potência adequadas e com a óptica de entrega do feixe bem ajustada, é lícito optar pela soldagem a laser, podendo-se conseguir uma soldagem penetrante, de bainha, com características superiores a da soldagem a arco. Com bom controle da

21

b) Soldagem [3]:

duração do pulso pode-se minimizar a vaporização. A otimização do processo é, essencialmente, controlada pela duração de pulso, sendo as vezes desejável fazê-lo o mais longo possível. Na verdade, para peças espessas, os lasers contínuos podem ser usados, visto que nestas condições o tempo de interação pode ser arbitrariamente longo (potências CW necessárias neste caso são de \approx centenas de Watts, disponíveis hoje com lasers de CO_2 e Nd:YAG).

O parâmetro mais importante da fonte, na soldagem, é a intensidade, o que se controla através da potência e da focalização, permitindo que se leve as intensidades à região dos MW/cm^2 a GW/cm^2 , dependendo do material que se quer soldar [8]. É interessante notar que, ainda que minimizada a evaporação, há formação de plasma nestas circunstâncias, diretamente sobre a região focal, levando a que a aquisição de energia pelo sólido, a partir do feixe pulsado, seja transientemente dominada pelo processo de bremsstrahlung inverso eletrônico, elevando e mantendo durante alguns pico-segundos a temperatura eletrônica bem acima da iônica, até que a relaxação elétron-fonon recobra sua dominância e retermaliza os elétrons com a rede [9].

Qualquer que seja o processamento em que estejamos interessados, fica claro da breve exposição acima que o conhecimento preciso da distribuição de temperatura, na peça aquecida pelo laser, é de fundamental importância seja para interpretar resultados, seja para otimizar o processo. O que estamos buscando melhor estabelecer na peça aquecida pelo laser, é de fundamental importância seja para interpretar resultados, seja para otimizar o processo. O que estamos buscando melhor estabelecer na peça aquecida pelo laser, é de fundamental importância seja para interpretar resultados, seja para otimizar o processo. O que estamos buscando melhor estabelecer na peça aquecida pelo laser, é de fundamental importância seja para interpretar resultados, seja para otimizar o processo. O que estamos buscando melhor estabelecer na peça aquecida pelo laser, é de fundamental importância seja para interpretar resultados, seja para otimizar o processo. O que estamos buscando melhor estabelecer na peça aquecida pelo laser, é de fundamental importância seja para interpretar resultados, seja para otimizar o processo. O que estamos buscando melhor estabelecer mais, transições de fase. Nosso trabalho procurou atingir tais objetivos. No decurso de tais variações de temperatura não é mais possível ignorar, sem significativos sacrifícios na precisão numérica das predições de um modelo, a variabilidade intríinsica dos referidos parâmetros com a temperatura. Na maioria dos modelos até aqui divulgados, esses parâmetros são, via-de-regra, considerados independentes da temperatura, seja por escolha, seja para simplificar cálculos.

Nossa contribuição a este assunto, nesta Tese, está na completa consideração destas circunstâncias, e de seus reflexos sobre o condicionamento parametrico dos diversos tipos de processamento a laser de materiais, aqui considerados. Estes serão ingredientes fundamentais na formulação de nosso modelo termodinâmico, como veremos no seguinte capítulo.

2.2 Considerações teóricas - caso linear

Nos processos que iremos discutir, o laser atua basicamente como uma fonte de calor, cujas propriedades já consideramos. Queremos agora formular matematicamente, em seus contornos gerais, o processo de aquecimento dos materiais com laser no regime linear.

Considerando o problema do ponto de vista macroscópico, nosso ponto de partida é a equação de fluxo de calor [10]:

$$\nabla \cdot \mathbf{J}(\vec{r},t) + \rho c \frac{\partial T(\vec{r},t)}{\partial t} = A(\vec{r},t)$$
(2.2)

onde $|\vec{J}(\vec{r},t)|$ é a energia térmica que atravessa uma área unitária, por unidade de tempo; $T(\vec{r},t)$ é a temperatura no material, ρc é capacidade calorífica por unidade de volume e $A(\vec{r},t)$ o termo que expressa o balanço energético, i.e. a energia gerada, por unidade de volume e por unidade de tempo no sólido (termo de fonte), deduzidas as eventuais perdas.

Na teoria linear de Fourier para o transporte de calor num sólido, $\vec{J}(\vec{r},t) = -K\nabla T(\vec{r},t)$, sendo K (constante, no regime linear) a condutividade térmica do material. Então, após substituição na Eq. (2.2), obtemos a seguinte expressão para a equação de difusão de calor, em função agora da temperatura:

$$\nabla^2 T(\vec{r},t) - \frac{\rho c}{K} \frac{\partial T(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{A(\vec{r},t)}{K}$$
(2.3)

2.2.1 Soluções da equação linear de fluxo de calor

A distribuição de temperatura num sólido, quando a produção de calor provém da absorção da luz do laser na superfície do material (i.e. para pulsos do laser com $\tau > \tau_{\delta}$), é obtida resolvendo-se a Eq. (2.3). Faremos a hipótese simplificadora adicional (para manter a linearidade) de que ρ , c, α (absorção óptica) e R (refletividade) são todos constantes (i.e. independentes de T).
Reexpressemos a Eq. (2.3) na forma:

$$\nabla^2 T(x, y, z, t) - \frac{1}{\kappa} \frac{\partial T(x, y, z, t)}{\partial t} = -\frac{A(x, y, z, t)}{K}$$
(2.4)

Sua solução depende da forma espacial e temporal da fonte de calor, A(x,y,z,t). No nosso caso, (aquecimento a laser) ela coincide com a forma espacial e temporal do feixe do laser incidente. Depende, também, de como o feixe é absorvido pelo material (portanto, do coeficiente de absorção e da refletividade) e da duração do pulso. Finalmente, as condições de contorno a que esteja submetido o material, sob processamento, definem a forma definitiva da solução.

Há muitas formas de abordagem da solução desta equação. Um método matemático, bem adaptado a solução de problemas de aquecimento a laser, como o definido acima, é a técnica da função de Green [11].

Seja g(x,y,z,x',y',z',t) a função de Green para o problema em questão, i.e.:

$$\nabla^2 g(x, x, z, t, x', y, ', z', t') - \frac{1}{\kappa} \frac{\partial g}{\partial t}(x, y, z, t, x', y', z', t') =$$
$$= -\delta(x - x')\delta(y - y')\delta(z - z')\delta(t - t')$$
(2.5)

Então, a distribuição transiente de temperatura para um sólido semi-infinito, irradiado por uma fonte de calor contínua é T(x,y,z,t), dada por [11]:

$$T(x, y, z, t) = \int_0^t \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\kappa \alpha I_a(x', y', t') \exp(-\alpha z')}{K} g(x, y, z, t, x', y', z', t') dx' dy' dz' dt'$$
(2.6)

Aqui (x',y',z',t') são as coordenadas espaciais e temporais da fonte de calor, $I_a(x',y',t')$ que descreve o perfil espacial e temporal da irradiância absorvida na superfície do material. Sendo α o coeficiente de absorção óptica e R a refletividade, a relação entre A(x,y,z,t) e $I_a(x,y,t)$ é:

$$A(x, y, z, t) = \alpha I_a(x, y, t) \exp(-\alpha z)$$

sendo
$$I_a(x,y,t) = (1-R)I(x,y,t)$$

A forma explícita da função de Green g(x,y,z,t,x',y',z',t') no caso da Eq. (2.4) é [10]:

$$g(x, y, z, t, x', y, t', z', t') = \frac{1}{\left[4\pi\kappa(t-t')\right]^{3/2}} \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4\kappa(t-t')} - \frac{(y-y')^2}{4\kappa(t-t')} - \frac{(z-z')^2}{4\kappa(t-t')}\right) 2.7$$

Consideremos, a seguir, algumas situações específicas para diferentes tipos de fontes, representando os perfis, ou uma aproximação adequada, de alguns pulsos de laser: a) A situação mais simples de aquecimento é aquela em que a fronteira plana de uma região semi-infinita que se extende na direção, digamos, de $z \ge 0$, é aquecida uniformemente por uma fonte de calor constante a qual é ligada no tempo t = 0:

$$I_{a}(x,y,z,t) = I(t) = \begin{cases} I_{0}(1-R) & t > 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases}$$

Uma tal fonte de calor estaria associada a pulso laser tipo "top hat" (lasers de excímeros, por exemplo) e a condição de aquecimento uniforme pressupõe neste caso, que as dimensões da amostra sejam menores ou iguais que o diâmetro do feixe (ou o diâmetro focal no caso do feixe focalizado). Neste caso o problema se reduz à uma dimensão (coordenada ao longo do eixo perpendicular à superfície da amostra). Dá-se $T(x, y, 0, 0) = T_0$. A solução da Eq. (2.4), usando (2.5), (2.6) e (2.7), dá-nos, neste caso, para a temperatura a uma profundidade $z \ge 0$, no instante $t \ge 0$ [12]:

$$\Delta T = T(z,t) - T_0 = \frac{2I_a(\kappa t)^{1/2}}{K} ierfc\left(\frac{z}{2(\kappa t)^{1/2}}\right)$$
(2.8)

Aqui

$$ierfc(x) = \int_x^\infty erfc(s)ds \ e \ erfc(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_y^\infty \exp\left(-\xi^2\right)d\xi$$

onde $\operatorname{erfc}(y)$ é a função erro complementar. A Eq. (2.8) pode ser adimensionalizada se definimos as seguintes variáveis:

$$au' = t/ au$$
 , $\zeta = rac{z}{2 \, (\kappa au)^{1/2}} e \Phi = rac{\Delta T \, K}{2 I_a (\kappa au)^{1/2}}$

onde τ é a constante de tempo térmica do material de espessura ℓ . Assim obtemos a seguinte expressão adimensional para a Eq. (2.8):

$$\Phi = \sqrt{ au'} \; ierfc\left(rac{\zeta}{\sqrt{ au'}}
ight)$$

A Fig. 2.1 mostra um gráfico de Φ em função de τ' , para diferentes valores do parâmetro ζ .

Neste mesmo caso, só que agora considerando que a fonte de calor tem um perfil temporal retangular de duração t_p , obtemos a seguinte solução da Eq.2.4 [13]:

$$\Delta T = \frac{2I_a}{K} \left[\sqrt{\kappa t} \; ierfc\left(\frac{z}{2\sqrt{\kappa t}}\right) - H(t-t_p)\sqrt{\kappa(t-t_p)}ierfc\left(\frac{z}{2\sqrt{\kappa(t-t_p)}}\right) \right] (2.8a)$$

onde $H(t-t_p)$ é a função de Heaviside.

b) Consideremos, agora, uma fonte instantânea (impulso) com um perfil espacial radialmente gaussiano incidindo sobre uma amostra de dimensões bem maiores que a seção transversal do feixe. Esta fonte pode estar associada a um feixe pulsado (pulso- δ) no modo transversal TEM_{oo} de um laser. Em coordenadas cilíndricas, esta fonte é representada pela função:

$$f(r') = I_a \exp\left(-\frac{r'^2}{d^2}\right) \tag{2.9}$$

onde I_a é a intensidade de pico do calor absorvido no material; $r' = (x'^2 + y'^2)^{1/2}$ é a distância radial medida a partir do centro do feixe gaussiano, cujo raio efetivo é d. A solução da Eq. (2.4) fornece, neste caso:

$$T_{instgauss}(r, z, t) = \frac{I_a d^2 \exp\left(-\frac{z^2}{4\kappa t} - \frac{r^2}{d^2 + 4\kappa t}\right)}{\rho c (\pi \kappa t)^{1/2} (d^2 + 4\kappa t)}$$
(2.10)



Figura 2.1: Gráfico de $\Phi = \Delta T/[2I_a(\kappa\tau)^{1/2}/K]$ em função de $\tau' = t/\tau$ para diferentes valores de ζ , entre $\zeta = 0, 0$ e $\zeta = 0,0125$ (espaçamento uniforme)

. .

A Fig. 2.2 mostra um gráfico da Eq. (2.10) no caso em que uma amostra de alumínio é irradiada por um pulso instantâneo, de laser de CO_2 , com uma intensidade máxima de pico de 200 KW/cm^2 e d=0,01 cm.

c) Ao invés de um pulso instantâneo consideramos uma fonte uniforme I(t) = I₀=cte., para t ≥ 0, mas que, ao invés de estritamente superficial (δ(z)) como em (a) agora penetra no sólido, com uma constante de atenuação α. A função de Green g(x,y,z,t,x',y',z',t') para o caso já foi dada anteriormente (Eq. 2.7). Desprezando as perdas por radiação térmica na superfície onde incide o feixe, obtem-se a seguinte expressão para o perfil de temperatura:

$$T(z,t) = \frac{2I_a(\kappa t)^{1/2}}{K} \operatorname{ierfc}\left[\frac{z}{2(\kappa t)^{1/2}}\right] - \frac{I_a \exp\left(-\alpha z\right)}{K\alpha} + \frac{I_a}{2\alpha K} \times \\ \times \left\{\exp\left(\alpha^2 \kappa t - \alpha z\right) \operatorname{erfc}\left[\alpha(\kappa t)^{1/2} - \frac{z}{2(\kappa t)^{1/2}}\right] + \\ + \exp\left(\alpha^2 \kappa t + \alpha z\right) \operatorname{erfc}\left[\alpha(\kappa t)^{1/2} + \frac{z}{2(\kappa t)^{1/2}}\right]\right\}$$
(2.11)

A Fig. 2.3 mostra um gráfico da Eq. (2.11), considerando o caso de uma amostra de silício irradiada com um laser contínuo de Nd:YAG, com uma intensidade de pico de 6 KW/cm^2 , assumindo que existe um aquecimento uniforme na superfície.

d) Se a fonte for contínua, superficial e espacialmente gaussiana, a solução para a equação de difusão é obtida a partir da solução para fonte instantânea (item b), usando o Método da função de Green). O resultado é [3]:

$$\phi(\xi,\zeta,\tau) = \int_0^\tau \frac{p(\tau-\tau')\exp\left(-\frac{\xi^2}{\tau'+1}\right)\exp\left(-\frac{\zeta^2}{\tau'}\right)d\tau'}{\tau'^{1/2}(\tau'+1)}$$
(2.12)

onde foram introduzidas as variáveis adimensionais:



Figura 2.2: Evolução da temperatura no centro da superfície de uma amostra de Al, considerando um pulso curto de laser de CO_2 , com $I_0 = 200 \text{ KW/cm}^2$ e d=0,01 cm (item b, pág. 28).



Figura 2.3: Evolução da temperatura no centro da superfície de uma amostra de silício, aquecida por um laser contínuo de Nd:YAG, com $I_0 = 6 \ KW/cm^2$. As curvas estão parametrizadas pela profundidade z na amostra (valores igualmente espaçados [$\Delta z = 0,075cm$])

$$au = 4\kappa t/d^2$$
, $\zeta = z/d$, $\xi = r/d$, $e \phi = 2\pi^{1/2}K\Delta T/(dIa)$

e onde para maior generalidade, deixamos indicado a forma funcional do perfil temporal por $p(\tau - \tau')$. No caso de termos um laser contínuo então $p(\tau - \tau') = 1$ e a Eq.(2.12) se reduz a:

$$\phi(\xi,\zeta,\tau) = \int_0^\tau \frac{\exp\left(-\frac{\xi^2}{\tau'+1}\right) \exp\left(-\frac{\zeta^2}{\tau'}\right) d\tau'}{\tau'^{1/2}(\tau'+1)}$$
(2.13)

No centro da região de incidência (foco, no caso de feixe focalizado), temos:

$$\phi(0,0,\tau) = \int_0^\tau \frac{d\tau'}{\tau'^{1/2}(\tau'+1)} = 2 \ arc \ tg \ (\tau^{1/2}) \tag{2.14}$$

Na Fig. 2.4 mostramos um gráfico de ϕ , em função de τ .

2.3 Considerações teóricas : Caso não-linear

A obtenção de soluções analíticas para a equação de difusão de calor infelizmente, mesmo nos casos simples acima considerados, só foi possível pressupondo-se uma condição pouco realística, a saber, que as propriedades do material são independentes da temperatura. Isto se torna crítico quando as elevações de temperatura são grandes. Não obstante, as expressões obtidas até aqui são, em geral adequadas para uma descrição das características essenciais das correspondentes distribuições de temperatura. Um acordo quantitativo com os experimentos não pode ser, em geral, esperado tendo em vista as aproximações feitas. De fato, ambos K e ρc , e consequentemente



Figura 2.4: Evolução temporal da temperatura no centro da superfície de uma amostra, aquecida por um laser contínuo de perfil gaussiano (item (d), pg. 30). No gráfico representamos $\phi = \Delta T/[dI_a/(2\pi^{1/2}K)]$ em função de $\tau = t/(d^2/4\kappa)$.

 κ , são funções da temperatura com reflexos importantes sobre a solução da Eq. (2.2), particularmente em não metais. Igualmente o são R e α . Daí a importância de se levantar cuidadosamente estas funções, que são cruciais para um estudo mais detalhado de processos de transporte de calor nos materiais. Este foi um ingrediente importante no trabalho que realizamos como exporemos mais adiante.

Um método alternativo, que acomoda a dependência de K com a temperatura e ainda permite o tratamento analítico, com todas as suas virtudes, consiste no seguinte: ao admitir, na solução, que a condutividade dependa da temperatura, mantem-se, no entanto, o volume e a difusividade κ constantes. É claro que a constância de κ implica proporcionalidade entre ρc e K (pois $\kappa = K/(\rho c)$). A implementação desta proposta segue uma formulação originalmente proposta por Kirchhoff [14], e requer que introduzamos uma nova variável:

$$\Theta = \frac{1}{K_o} \int_{T_o}^T K(T') dT'$$
(2.15)

onde K_0 é a condutividade em alguma temperatura de referência T_0 .

 Θ , na Eq. (2.15), é dimensionalmente uma temperatura. Como sua introdução advem da admissão de um caracter não-linear para a equação de difusão térmica (dependência de K e C com a temperatura), ela é comumente designada como "temperatura não-linear". A equação de fluxo de calor (Eq. 2.3), em termos de Θ a (Eq. 2.15), assume a forma:

$$\nabla^2 \Theta - \frac{1}{\kappa} \frac{\partial \Theta}{\partial t} = -\frac{A(x, y, z, t)}{K_o}$$
(2.16)

Aqui, estamos admitindo que a fonte não dependa da temperatura. Assim, a forma da equação linear de difusão de calor é conservada, e portanto todas as soluções obtidas para o perfil de temperatura quando K é constante podem ser diretamente utilizadas substituíndo-se T por Θ e K por K_0 .

A obtenção de T a partir de Θ requer a inversão da Eq. (2.15). Isto pode ser feito por exemplo obtendo K (T) a partir de tabelas de valores experimentais, "por ajuste" de mínimos quadrados. Para os principais materiais, existem extensas tabelas de K vs. T [15]. Com isso obtem-se $\Theta(T)$ pela integração da Eq. (2.15) e, a partir daí, resolve-se a equação algébrica resultante para obter T.

Como dissemos acima, podemos aproveitar os perfis de temperatura obtidos anteriormente sob a hipótese de que todos os parâmetros são independentes da temperatura. Por exemplo, consideremos a versão não-linear da obtenção do perfil de temperatura gerado por uma fonte superficial uniforme com um perfil temporal retangular de duração t_p e associada à uma irradiância absorvida $I_a = I_0(1-R)$. Usando a Eq. (2.8a) e, procedendo a substituição $T \to \Theta, K \to K_0$, obtem-se para o coeficiente de $ier fc(z/[2(\kappa t)^{1/2}])$ em $t = t_p$:

$$\Theta' = \Theta(0, t_p) = \frac{2I_a}{K_o} \sqrt{\frac{\kappa_0 t_p}{\pi}}$$
(2.17)

$$\Theta' = \Theta(0, t_p) = \frac{2I_a}{K_o} \sqrt{\frac{\kappa_0 t_p}{\pi}}$$
(2.17)

$$\Theta' = \Theta(0, t_p) = \frac{2I_a}{V} \sqrt{\frac{\kappa_0 t_p}{1}}$$
(2.17)

Introduzindo, agora, as variáveis adimensionais:

$$\Theta^* = \frac{\Theta}{\Theta'}$$
, $z^* = \frac{z}{2(\kappa_0 t_p)^{1/2}}$ e $t^* = \frac{t}{t_p}$

obtem-se, novamente a partir da Eq. (2.8a) a seguinte expressão adimensional:

$$\Theta^*(z^*, t^*) = \sqrt{\pi t^*} \operatorname{ierfc}\left(\frac{z^*}{\sqrt{t^*}}\right) - H(t - t_p)\sqrt{\pi(t^* - 1)}\operatorname{ierfc}\left(\frac{z^*}{\sqrt{t^* - 1}}\right)$$
(2.18)

onde $H(t - t_p)$ é função de Heaviside. A Eq. (2.18) determina, em cada ponto, a temperatura não-linear como uma fração da temperatura na superfície. Na Fig. 2.5 apresentamos o gráfico correspondente a Eq. (2.18), onde apresentamos Θ^* em função das variáveis adimensionais $(t^*) e(z^*)$.

Em alguns casos, pode-se justificar uma aproximação mais simples que o uso da transformada de Kirchhoff. Consiste em calcular-se os valores médios de condutividade e da difusividade térmicas no intervalo $[T_0, T]$ e usá-los como um valor constante na resolução da equação de calor. Estas médias são dadas por:

$$K_{av} = \frac{1}{T} \int_{T_0}^T K(T') dT'$$
 (2.19)

$$\kappa_{av} = \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \kappa(T') dT' \qquad (2.20)$$

Devemos lembrar aqui, que a emissividade $\varepsilon_{\lambda}(T) = 1 - R_{\lambda}(T)$, também depende

37

е



Figura 2.5: Gráfico de $\Theta^* = \Theta/\Theta'$, em função das variáveis adimensionais $z^* = z/(2(\kappa_0 t_p)^{1/2})$ e $t^* = t/t_p$

da temperatura, além de depender do comprimento de onda da radiação incidente. Nos processos de fusão e/ou evaporação, este parâmetro pode variar de maneira a afetar significativamente os valores finais de um cálculo de perfil de temperatura. No caso de processamento a laser não vamos ter variação da emissividade com respeito ao comprimento de onda, já que a fonte é, em geral monocromática, ou varia pouco com λ no caso de lasers com várias linhas oscilando simultaneamente. Assim, em muitos casos, podemos considera-la como constante, em relação a λ , mas não à T. Voltaremos a esta questão no próximo capítulo quando, como já dissemos, estaremos discutindo nossa formulação que incorpora a variação de todos os parâmetros ópticos e térmicos com a temperatura.

Bibliografia

- [1] J.F. Ready, "Industrial Applications of Lasers", Academic Press, New York (1978).
- [2] J.R.B. Aragão, S.C. Barbosa, S.D. Prado, M.A. Algatti, M. Batista, M.B.S. Lima e C.A.S. Lima, "Produção de Flashes no Visível pela Excitação Pulsada de Alta Intensidade na Superfície de Láminas Isolantes com Laser de CO₂", Livro de Resumos dos Trabalhos Apresentados no XII Encontro de Física da Matéria Condensada, pág. 204, Caxambú, MG (1989).
- [3] J.F. Ready, "Effects of High-Power Laser Radiation", Academic Press, New York (1971).
- [4] J.F. Ready, IEEE J. of Quantum Electronics, QE-12, 137 (1976).
- [5] J.D. Jackson, "Classical Electrodynamics", 2nd edition, John Wiley and Sons, New York (1974).
- [6] E.Armon, Y. Zvirin, G. Laufer and A. Solan, J. Appl. Phys., 65, 4995 (1989).
- [7] C.A.S. Lima, M.B.S. Lima, F.T. Reis, T. Janssen, "Exploração de Propriedades Térmicas de Processamentos de Materiais com Lasers: Controle Parametrico da Microperfuração", - em preparação (1993).

- [8] Coherent Inc., "Lasers, Operation, Equipament, Application and Design", Mc Graw-Hill Book Company, (1980).
- [9] C.A.S. Lima and L.C.M. Miranda, "Unitary Transformation Methods in Intense Fields Atomic Physics", Essays in Theorical Physics in Honour of Dirk ter Haar, pag. 129-148, W.E. Parry, Editor. Pergamon Press (1984).
- [10] H.S. Carslaw and J.C. Jeager, "Conduction of Heat in Solids", 2nd edition, Oxford U.K. (1971).
- [11] J.H. Bechtel, J. Appl. Phys, 46, 1585 (1975).
- [12] W. W. Duley, "CO₂ Lasers, Effects and Applications", Academic Press, New York (1976).
- [13] Martin van Allmen, "Laser-Beam Interactions with Materials, Physical Principles and Applications", Springer Series in Materials Science, Vol. 2 (1987).
- [14] Kirchhoff, "For Steady Flow, the method dates back to Kirchhoff", Vorlesungen Über die Theorie der Wärme (1894).
- [15] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and P.G. Klemens, "Termophysical Properties of Matter: Thermal Conductivity, Metallic Elements and Alloys", New York/Washington: IFI/Plenum, vol. 1 (1970).

Capítulo 3

Modelização termodinâmica do aquecimento não-linear, a laser, de um sólido

3.1 Introdução

Neste capítulo proporemos e desenvolveremos um modelo específico para tratamento de problemas associados ao processamento de materiais, em regime de aquecimento não-linear, a laser, especificamente quando os parâmetros que regulam a conversão em energia térmica, e a absorção e distribuição de calor no sólido são, eles mesmos, dependentes da temperatura.

Como já foi mencionado no Capítulo 1, ao contrário do que se tem feito, procuramos evitar a introdução, "a priori", de quaisquer aproximações. Demos assim, ao problema a abordagem mais completa possível. Em particular, nossa formulação tem as seguintes características diferenciadoras:

- a) é tridimensional, podendo portanto acomodar a presença de anisotropia de qualquer espécie, nos parâmetros reguladores de processo;
- b) é não-linear, no sentido de que são plenamente levadas em conta, ao longo do processo de aquecimento em si:
 - -as eventuais variações com a temperatura que venham a ser exibidas pela fonte, através da variação dos parâmetros ópticos;
 - -idem, idem por quaisquer dos parâmetros térmicos que intervem na equação de difusão de calor, que envolve, por sua vez, explicitamente, a temperatura como variável;
- c) trata o problema segundo a chamada formulação entálpica do processo de difusão térmica num sólido. Na verdade, explora-se uma versão modificada da equação de Fourier com fontes, nessa formulação. Em nossa abordagem, o problema é considerado através de um procedimento calcado nos princípios da Termodinâmica de não-equilíbrio, tratando autoconsistentemente o par entalpia- temperatura. Isto permite acomodar, adequadamente, diversos fenômenos endógenos ou exógenos, endotérmicos ou exotérmicos, que frequentemente acompanham (ou são induzidos por) o aquecimento intenso a laser de um sólido, tais, como transições de fase e reações químicas;
- d) considera, ademais, a presença de condições de contorno móveis (fronteiras variáveis com o tempo);

e) admite a inclusão de perdas térmicas no sistema; dentre elas, consideramos, explicitamente, as perdas por radiação térmica, pelas fronteiras do sólido.

A implementação de um modelo físico, que respeite estas características, levounos à obtenção de um sistema integro-diferencial de equações acopladas que requeria solução numérica. Assim, desenvolvemos um algoritmo computacional complexo com base no método de diferenças finitas, que atende todas as exigências físicas, inclusive aquelas associadas às condições de validade da formulação termodinâmica de não-equilíbrio, isto é, a satisfação do postulado de equilíbrio termodinâmico local. Sucessivos refinamentos permitiram-nos reunir uma alta estabilidade numérica com um tempo de processamento de cálculo inteiramente aceitável,diante da extrema complexidade numérica do problema, num algoritmo otimizado para uso com um computador IBM-3090.

Para deixar bem claro o extenso e intenso programa de trabalho que constitui o escopo da presente Tese vamos apresentar uma sinopse crítica dos principais ingredientes desta formulação, a qual dá ao problema de aquecimento a laser de um sólido, com ou sem a presença de fusão, o mais amplo e geral tratamento, com as características acima destacadas. Para melhor organização tática de nossos procedimentos, desenvolveremos esta sinopse em termos de etapas e fases.

3.2 Etapas e Fases

3.2.1 Etapa 0 - Reconhecimento e caracterização do problema

Uma fonte de laser (digamos, no IV) incide sobre a superfície de um material (digamos, uma placa metálica). A distribuição espacial e temporal (pulso) do laser é bem conhecida. A refletividade R (T) e a absorção óptica $\alpha(T)$ do material variam com a temperatura, criando assim uma forma de automodulação para a fração de energia absorvida e transformada em calor, que, para pulsos suficientemente longos pode variar significativamente ao longo do pulso. Por sua vez os parâmetros térmicos do material, a saber, capacidade calorífica molar (C_p) , condutividade térmica (K), difusividade térmica (κ) e a densidade (ρ), também variam à medida que o sólido se aquece, criando, em virtude da não uniformidade espacial do perfil de temperatura estabelecido pelo aquecimento a laser, uma situação de não equilíbrio térmico (em relação à situação original de equilíbrio à temperatura T_0) transiente, na região irradiada e em sua vizinhança próxima. A consideração da variação térmica daqueles parâmetros assume uma importância crítica quando a temperatura atinge e ultrapassa a temperatura de fusão T_f em uma ou mais das sub-regiões em que imaginemos dividida a área da superfície irradiada.

Nosso propósito, como dissemos acima, era o de dar um tratamento unificado, sem hipóteses de ajuste "ad hoc", ao problema do aquecimento a laser em presença de mudança(s) de fase(s). Estava claro, de saída, que a abordagem via equação de difusão térmica (Eq. 2.2) em termos exclusivamente da temperatura, estaría fora de cogitações, pois durante o processo de transição de fase a temperatura não mantém uma relação

45

biunívoca com a energia térmica absorvida no sólido. A solução, que por isso mesmo não adotamos, tem sido o tratamento separado das fases sólida e líquida, seguida do ajuste da soluções, via argumentos heurísticos, na fronteira de separação sólidolíquido. Isto produz, em geral, principalmente quando associado ao procedimento usual da redução unidimensional do problema, erros significativos na determinação dos perfis térmicos, com reflexos importantes, por exemplo, na determinação dos limiares de dano (intensidade máxima do feixe de laser antes que comecem processos de danos térmicos à superfície), em sólidos irradiados com um pulso de laser de duração definida. Tivemos, assim, que procurar um caminho alternativo.

Fica claro, do acima exposto, que a equação de difusão de calor para o problema em questão (Eq. 2.16) deixa de ser linear (como é o caso quando todos os parâmetros são independentes de T) o que coloca, sem dúvida, dificuldades matemáticas adicionais ao tratamento do problema. Em particular, note-se que a dependência, por exemplo, da condutividade com a temperatura cria, para o problema, a dificuldade adicional de dependência das condições de contorno com a própria variável dependente da equação em questão. São chamados problemas de contorno com fronteiras móveis.

3.2.2 Etapa 1 - Formulação física do problema - escolha do método de ataque (Modelização do processo de aquecimento e fusão a laser, de um sólido, explorando a termodinâmica de não-equilíbrio)

Considerando as características do problema em questão nota-se que uma descrição conveniente pautar-se-ia na exploração do desenvolvimento espacial e temporal de uma quantidade que representasse termicamente o sistema e tivesse uma relação biunívoca com a energia térmica absorvida pelo sólido, mesmo na presença de fenômenos que envolvessem calores latentes. Num regime termodinâmico clássico os chamados potenciais termodinâmicos, entre eles a entalpia, seriam candidatos naturais para uma tal descrição do sistema. Restava-nos examinar a pertinência da invocação de uma formulação termodinâmica, num contexto francamente fora do equilíbrio térmico. Examinaremos a situação com mais detalhes.

O grande potencial e generalidade da termodinâmica clássica vem do fato que suas aplicações não requerem o conhecimento detalhado da estrutura dos estados da materia a ser estudada. De fato, algumas das mais importantes informações sobre os processos de fusão e resolidificação foram obtidas antes mesmo que a estrutura atômica fosse universalmente aceita [1, 2], através de algumas quantidades macroscópicas, que podiam ser diretamente medidas, em principio, em qualquer estado da matéria.

Estas quantidades macroscópicas são o volume específico v (volume ocupado por unidade de massa) numa dada temperatura T, a pressão P e o conteúdo de calor termodinâmico ou entalpia H por unidade de volume (densidade entálpica), sob as mesmas condições. As variações da densidade entálpica podem ser medidas com relação a uma temperatura de referência conveniente, como por exemplo 300 K. O uso destes conceitos, típicos da termodinâmica de equilíbrio, pode parecer surpreendente, à primeira vista, em presença de fortes gradientes térmicos macroscópicos e fluxos irreversíveis de calor que ocorrem no processamento de materiais com laser, e provocam um drástico estado global de não-equilíbrio.

Na verdade, a formulação que iremos explorar baseia-se em conceitos de ter-

47

modinâmica de não-equilíbrio (também chamada de termodinâmica dos processos irreversíveis). Trata-se de uma teoria fenomenológica macroscópica utilizada para tratar estados e processos em sistemas fora do equilíbrio. Na sua essência, a teoría não só permite um tratamento unificado dos fenômenos estacionários e fenômenos de transporte em meios contínuos, como também trata o problema da evolução para o equilíbrio, e da estabilidade, dos estados estacionários, examinando os fenômenos de relaxação ocorrentes durante aquela evolução. Trata-se, pois, de uma formulação que ultrapassa os limites da termodinâmica do equilíbrio onde, como já o dizia Planck, somente processos reversíveis podem ser considerados. Em outras palavras, a termodinâmica de nãoequilíbrio preocupa-se com processos finitos e irreversíveis que são, em geral, induzidos quando o sistema em questão troca energia ou matéria com uma fonte ou reservatório externo. Este fato se reflete em mudanças macroscópicas em algumas das variáveis termodinâmicas, que agora podem ter dependência espacial e temporal. Enfim, a teoria termodinâmica de processos irreversíveis restringe-se à grandes sistemas que possam ser tratados como meios contínuos, e que possam ser considerados como estando em, ou suportando, um "equilíbrio local". Isto significa que admitimos ser possível dividir o sistema em células diferenciais, pequenas o bastante para garantir que as propriedades termodinâmicas do sistema variam pouco de uma célula à outra, mas suficientemente grandes para que tais células possam ser tratadas como sub-sistemas termodinâmicos macroscópicos, em contato com seu ambiente. Com isto queremos dizer que, em cada célula, podemos definir variáveis e funções termodinâmicas como a pressão, a densidade, temperatura, energia interna, entalpia e entropia e considerá-las como constantes, em cada uma delas. No entanto, devemos, também, admitir que possam variar de uma célula à outra. Assim, as variáveis e as funções termodinâmicas podem ser descritas como funções "contínuas" de r (espaço) e t (tempo). É o caso, pois, da densidade de massa ρ (r,t), da velocidade v (r,t), da pressão p(r,t), da temperatura T(r,t) e das

densidades de energia interna $u(\mathbf{r},t)$, de entalpia h (\mathbf{r},t) e de entropia $s(\mathbf{r},t)$. Deveremos estabelecer, onde nos interessar, as equações de balanço correspondentes a estas variáveis.

Situações que se enquadram na descrição generalizada acima são abundantes na Física. A descrição do processo de extremo aquecimento, a laser, de um sólido, levando-o inclusive à fusão e à evaporação é o problema que nos interessa abordar, em tal contexto. Respalda-nos o fato que a experiência dá boa sustentação à hipótese de que, na sua maioria, os fenômenos térmicos induzidos a laser em materiais, ainda que por pulsos na faixa de nanosegundos, podem ser entendidos através da termodinâmica de equilíbrio local, desde que não ocorram fenômenos de nucleação, aprisionamento de impurezas, etc. [3].

No sentido em que o utilizaremos, um estado termodinâmico local numa substância, pressupõe que a estamos considerando como estando estruturada em um conjunto de pontos individuais formando um sistema único que globalmente, não está em equilíbrio. Associaremos a estes pontos volumes elementares da substância, que os rodeiam. Estes volumes devem ser suficientemente pequenos para que a substância neles possa ser considerada homogênea. Ao mesmo tempo, eles devem conter um número suficientemente grande de átomos ou moléculas, para que os principios estatísticos e os métodos da termodinâmica fenomenológica sejam aplicáveis a eles [4].

Ao tratar de estados termodinâmicos de equilíbrio local de uma substância, as quantidades extensivas não são, é claro, diretamente aplicáveis para especificálos. É possível, no entanto, considerá-las por unidade de massa ou por unidade de volume da substância. Para tratar, em nosso modelo, substâncias homogêneas e

49

isotrópicas, fora do equilíbrio térmico, definiremos e designaremos essas quantidades como segue:

a) Quantidades específicas

Trata-se das quantidades extensivas por unidade de massa da substância: estas são definidas como sendo a razão entre a quantidade extensiva correspondente (designada genericamente pela letra maiúscula Z) e a massa da substância, no limite em que a massa tende a zero, e são indicadas pela correspondente letra minúscula z:

$$z = \lim_{m \to 0} \frac{\Delta Z}{\Delta m} = \frac{dZ}{dm}$$

Exemplo: Volume específico

$$v = \lim_{m \to 0} \frac{\Delta V}{\Delta m} = \frac{dV}{dm}$$

b) Quantidades molares

Trata-se das quantidades extensivas por número de kilomoles (n) da substância presente e serão designadas genericamente pela letra maiúscula Z, com um índice M, e definidas como a razão entre a quantidade extensiva correspondente e o número de kilomoles n, no limite quando n tende a zero, i.e.:

$$Z_M = \lim_{n \to 0} \frac{\Delta Z}{\Delta n} = \frac{dZ}{dn} = \frac{MdZ}{dm} = zM$$

Aqui, M é o fator de conversão de kilomoles a kilogramas, e é numericamente igual à massa molecular, mas tendo uma denominação de Kg/Kmole.

Exemplo: volume molar

$$V_M = \lim_{n \to 0} \frac{\Delta V}{\Delta n} = \frac{dV}{dn} = \frac{MdV}{dm} = vM$$

c) Densidades

Trata-se das quantidades extensivas por unidade de volume da substância: são definidas como sendo o limite, quando o volume tende a zero, da razão entre a quantidade extensiva correspondente e o volume; serão designadas genericamente pela letra maiúscula Z com um índice v

$$Z_{v} = \lim_{V \to 0} \frac{\Delta Z}{\Delta V} = \frac{\lim_{m \to 0} \left(\frac{\Delta Z}{\Delta m}\right)}{\lim_{m \to 0} \left(\frac{\Delta V}{\Delta m}\right)} = \frac{z}{v} = \rho z$$

Exemplo: Densidade de energia interna

$$U_{v} = \lim_{V \to 0} \frac{\Delta U}{\Delta V} = \frac{\lim_{m \to 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta m}\right)}{\lim_{m \to 0} \left(\frac{\Delta V}{\Delta m}\right)} = \frac{u}{v} = \rho u$$

onde ρ (a densidade de massa) é o inverso do volume específico v

Postulado do equilíbrio termodinâmico local

"Ainda que um sistema termodinâmico, como um todo, possa estar fora do equilíbrio, é possível admitir que em elementos arbitrariamente pequenos de volume se tenha um *equilíbrio termodinâmico local*.Neste caso, funções termodinâmicas locais poderão ser consistentemente definidas e elas dependerão dos parâmetros de estado através das mesmas relações que prevalecem no caso de estados de equilíbrio, na termodinâmica clássica" [4, 5]. Num sistema no qual o postulado de equilíbrio termodinâmico local seja aplicável, procederemos à determinação da entropía específica (s) e a energia interna específica (u), em cada ponto, da mesma maneira como é feito no caso de sistemas em equilíbrio termodinâmico global. Então, nesse sistema, a temperatura e a pressão termodinâmicas são definidas, correspondentemente, como:

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v} \quad , \quad p = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{s}$$

O intervalo de validade do postulado de equilíbrio termodinâmico local é determinável fenomenologicamente, unicamente pelo experimento. Nesta análise são cruciais as variáveis que governam a aproximação / afastamento de equilíbrio num sistema termodinâmico: os gradientes das funções termodinâmicas intensivas e suas taxas de variação. Os experimentos tem demonstrado que o postulado do equilíbrio termodinâmico local é válido em sistemas onde estes gradientes são localmente pequenos e onde, ademais, os seus valores locais destas funções tem evolução lenta, i.e. só variam significativamente numa escala de tempo que é grande comparada como o tempo de relaxação do estado local da substância. A primeira condição corresponde à exigência de que a mudança num parâmetro intensivo seja pequena numa região com dimensões características da ordem da trajetoria livre média molecular. A segunda condição baseia-se na possibilidade de se introduzir uma distribuição de equilíbrio local ligada ao fato de que existem dois tempos de relaxação, de diferentes ordens de grandeza: O tempo de relaxação τ , para o estabelecimento do equilíbrio estatístico no sistema como um todo (este tempo depende do volume do sistema), e outro tempo de relaxação $\tau_r \ll \tau$, o qual determina o tempo para o estabelecimento de equilíbrio num volume elementar, que embora macroscópicamente pequeno, contém um grande número de partículas; este tempo não depende do volume do sistema como um todo. Um estado de equilíbrio local é, primeiramente estabelecido num tempo τ_r , nestes pequenos volumes e, então, tenderá lentamente a uma distribuição global de equilíbrio, com tempo característico τ , desde que não haja força externa que o impeça [5].

O estado de um sistema fora do equilíbrio é, especificado pelo conjunto dos estados de equilíbrio local, em todos os pontos do sistema. Ele é, portanto, determinado pelo conjunto de parâmetros intensivos de estado, necessários e suficientes para especificar o estado local da substância. Um processo fora do equilíbrio é passível de descrição somente se o conjunto de estados consecutivos do sistema for conhecido, ao longo da realização do processo.

3.2.3 Etapa 2 - Desenvolvimento do modelo e formulação matemática

Feita esta disgressão sobre a conceituação termodinâmica pertinente, lançaremos agora as bases físicas específicas e desenvolveremos nosso modelo.

Consideremos, como ponto de partida, uma amostra sólida sob a irradiação de um laser intenso. A amostra se aquece não-linearmente pela absorção de radiação, e constitui um sistema termodinâmico que embora globalmente num estado de não-equilíbrio, sustenta, em cada volume diferencial $(\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z)$ em torno do ponto (x,y,z), durante um intervalo de tempo Δt em torno do instante t, um estado de equilíbrio termodinâmico local. A evolução temporal entre tais estados se processa respeitando as condições do postulado de equilíbrio termodinâmico local discutidas na Sec. 3.2.2. De acordo com

53

as definições apresentadas naquela seção vamos aqui introduzir a entalpia específica (entalpia por unidade de massa) que, considerando as dimensões macroscópicamente pequenas de uma célula diferencial, se expressa por:

$$h = \lim_{m \to 0} \frac{\Delta H}{\Delta m} = \frac{dH}{dm}$$
(3.1)

Introduzindo a densidade entálpica (entalpia por unidade de volume)

$$W = H_v = \lim_{V \to 0} \frac{\Delta H}{\Delta V} = \frac{\lim_{m \to 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta m}\right)}{\lim_{m \to 0} \left(\frac{\Delta V}{\Delta m}\right)} = \frac{h}{v} = \rho h$$
(3.2)

e notando que sendo v o volume específico (v =dV/dm), tem-se $\rho = 1/v$ e portanto

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{v} \right) = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial t} = -\rho \frac{\partial}{\partial t} (\ln v)$$

chega-se à relação:

$$h\frac{\partial\rho}{\partial t} = -\rho h\frac{\partial}{\partial t}(\ln v) = -W\frac{\partial}{\partial t}(\ln v)$$
(3.3)

Da Eq. (3.2) temos:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \rho \frac{\partial h}{\partial t} + h \frac{\partial \rho}{\partial t}$$
(3.4)

Para processos a pressão constante, a equação de difusão de calor num sólido se escreve (Eq. 2.2).

$$\nabla \cdot \mathbf{J}(\vec{r},t) + \rho c_p \frac{\partial T(\vec{r},t)}{\partial t} = A(\vec{r},t)$$
(3.5)

1.4.1

onde:

$$\vec{J}(\vec{r},t) = -K\nabla T(\vec{r},t)$$

é o fluxo de calor. Por outro lado, de acordo com a Termodinâmica Clássica temos para a capacidade calorífica a pressão constante.

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Dai, como

$$\left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_{p} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_{p} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{m} C_{p} \frac{\partial T}{\partial t} = c_{p} \frac{\partial T}{\partial t}$$

onde c_p é o calor específico à pressão constante, vem:

$$\rho\left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_{p} = \rho c_{p} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left(K(T) \nabla T\right) + A(\vec{r}, t)$$

onde usamos a Eq. (3.5)

Substituindo na Eq. (3.4) os resultados acima obtidos, tem-se finalmente

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \nabla \cdot (K(T)\nabla T) + A(\vec{r}, t) - W \frac{\partial}{\partial t} (\ln v)$$
(3.6)

Na Eq.(3.6) não há consideração explícita de termos de perda de calor, no termo de fonte A(\vec{r} ,t). Para incluí-los, vamos designar por A'(\vec{r} ,t) o termo que representa exclusivamente o ingresso de energia térmica (convertida a partir da energia luminosa do pulso laser). Representemos, também, as perdas pelo termo P(\vec{r} ,t). No caso específico em que estamos interessados (aquecimento a laser por um pulso intenso e curto) a principal fonte de perda de calor é a radiação térmica (tipo corpo negro). Para esta, a potência emitida por unidade de area por um emissor de emissividade ϵ é dada pela clássica lei de Stefan-Boltzmann:

$$P^*(\vec{r},t) = \epsilon \sigma (T^4 - T_0^4)$$

onde T é a temperatura do emissor e T_0 a temperatura ambiente. Nesta expressão $P^*(\vec{r},t)$, é a potência irradiada por unidade de área da superfície emissora. No nosso

caso, as superfícies emissoras a serem consideradas são as superfícies da amostra irradiada. Assim, em presença de perdas radiativas a Eq. (3.6) continua válida desde que se considere:

$$A(\vec{r},t) = A'(\vec{r},t) - P(\vec{r},t)$$
(3.6a)

se \vec{r} designa um ponto na superfície do sólido, ou

$$A(\vec{r},t) = A'(\vec{r},t) \tag{3.6b}$$

se \vec{r} designa um ponto no interior do sólido. Aqui, como já dissemos, A' (\vec{r},t) é o termo de fonte associado ao pulso de laser, e P (\vec{r},t) é dada, em termos de $P^*(\vec{r},t)$ por:

$$P(\vec{r},t) = \frac{P^{*}(\vec{r},t)}{\Delta z} = \frac{\epsilon \sigma (T_{s}^{4}(\vec{r},t) - T_{0}^{4})}{\Delta z}$$
(3.6c)

onde Δz é a espessura da camada superficial dentro da qual a temperatura, no elemento de volume $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$, em torno do ponto (x, y, z), na superfície do sólido, tem, no instante t, o mesmo valor $T_s(\vec{r}, t)$. Para obté-la consideramos o seguinte: Em torno de (x, y, z), o sólido emite, através do elemento de área ΔS da superfície, durante o intervalo Δt , a energia $\Delta E = P^*(\vec{r}, t)\Delta S\Delta t$, de acordo com a definição dada acima de $P^*(\vec{r}, t)$. Esta energia estava localizada no elemento de volume $\Delta V = \Delta S\Delta z$. Portanto, a densidade de potência reemitida termicamente pelo sólido, no elemento de volume onde a temperatura é T_s (x,y,z,t), no instante t, vale:

$$P(\vec{r},t) = \frac{\Delta E}{\Delta V \Delta t} = \frac{[P^*(\vec{r},t)\Delta S \Delta t]}{\Delta S \Delta z \Delta t} = \frac{P^*(\vec{r},t)}{\Delta z}$$

Neste problema pressupomos não haver movimento relativo entre o sólido e o feixe de radiação laser, que consideramos possuir simetria axial. O sistema de coordenadas mais apropriado nesse caso, é o sistema de coordenadas polares cilíndricas (\mathbf{r} , \mathbf{z} , \mathbf{t}). Nelas a Eq. (3.6) assume a forma [6]:

$$\frac{\partial W(r,z,t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rK(T) \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K(T) \frac{\partial T(r,z,t)}{\partial z} \right) + A(r,z,t,T) - W(r,z,t) \frac{\partial}{\partial t} (\ln v(t))$$
(3.7)

A equação (3.7) descreve, no nosso modelo, a difusão de calor absorvido na amostra a partir do aquecimento a laser, em função do par de funções termodinâmicas locais W(r,z,t) e T(r,z,t) representando, respectivamente, a densidade de entalpia e a temperatura locais. Claro que, por si, a Eq. (3.7) não determina separadamente W e T, apenas as relaciona. É preciso uma relação adicional para que se possa determina-las. Esta é a relação constitutiva:

$$W(T) = W_0 + \rho(T) \int_{T_0}^T c_p(T') dT' \quad , \quad se \ T < T_f \tag{3.8}$$

onde $T_f =$ ponto de fusão, ou

$$W(T) = W_0 + \rho_{sol}(T_f) \int_{T_0}^{T_f} c_{p_{sol}}(T') dT' + \Delta W_{tr} + \rho_{liq}(T) \int_{T_f}^{T} c_{p_{liq}}(T') dT', seT > T_f(3.9)$$

onde $W_0 = W(T_0)$ é um valor de referência para a densidade entálpica. As Eqs. (3.8) e (3.9) são a transcrição, em termos da densidade entálpica, da relação constitutiva para a entalpia dada, sob forma diferencial, pela Eq. (3.5) e das definições $W = dH/dV = \rho h$ e h = dH/dm. Nelas ΔW_{ir} é a entalpia de transição sólido-líquido dividida pelo volume da amostra.

As equações a serem consideradas como expressão matemática de nosso modelo físico, para o problema em questão, formam o par [Eq. (3.7), Eq. (3.8)], para pontos da amostra onde $T < T_f$ (temperaturas abaixo da temperatura de fusão) e o par [Eq. (3.7), Eq. (3.9)], para pontos da amostra onde $T > T_f$ (temperaturas acima da temperatura de fusão).

De fato estes pares formam sistemas de equações acopladas que deverão, em cada caso, ser resolvidas autoconsistentemente, para se obter o correspondente par densidade entálpica - temperatura. É claro que a implementação específica das Eqs. (3.8) e (3.9) depende do conhecimento, levantado experimentalmente (ou proposto teoricamente) de $c_{p_{sol}}(T)$ (calor específico a pressão constante, na fase sólida) e $c_{p_{lig}}(T)$ (idem, na fase líquida) i.e. a forma explícita de como o calor específico, à pressão constante, para o material, depende da temperatura [7]. Ao mesmo tempo, para completa especificação matemática do problema, deveremos considerar as condições iniciais do problema e as condições de contorno a serem observadas na caracterização final da solução. No caso de soluções numéricas, estas condições devem ser consideradas durante os procedimentos de cálculo. Elas estão ligadas seja ao balanço energético através das superfícies limitrofes do sólido, seja a preespecificação dos valores de W e de T naquelas superfícies. Como as condições de contorno implicam conhecimento da fonte deixaremos para discuti-las mais adiante (Vide Sec. 3.2.4).

Note-se agora que, sob tais condições, as Eqs. (3.7), (3.8) e (3.9), representam a mais ampla formulação tridimensional possível para o problema da difusão de calor num sólido isotrópico aquecido a laser, que provê uma fonte de calor A (r,z,t,T) circularmente simétrica. A presença de anisotropias pode, não obstante, ser facilmente acomodada em nossa formulação usando-se, por exemplo, coordenadas cartesianas e dando a K(T) um caracter tensorial. Na Eq. (3.7) não foram introduzidas quaisquer hipóteses simplificadoras com relação ao caracter não-linear do problema, que advém do fato dos parâmetros térmicos e ópticos (condutividade térmica, difusividade térmica, calor específico, densidade, refletividade e absorção óptica, estes dois últimos embutidos no termo de fonte A(r,z,t,T)) serem, eles mesmos, dependentes da temperatura. Ademais, mesmo em presença de forte localização, de não-uniformidades (distribuição modal de energia) e de altas intensidades no feixe laser, o modelo explora, justificadamente, a descrição termodinâmica do transporte de calor no sólido com base na satisfação do postulado de equilíbrio termodinâmico local, nos sítios de volume macroscopicamente pequenos em cada ponto (x,y,z), num intervalo Δt em torno de cada instante t.

Diferentemente do que se assume, tipicamente, em trabalhos neste campo [8, 9, 10], levamos em conta, especificamente, as variações da densidade ao longo do processo de aquecimento (representadas em nossa Eq. (3.7) pelo termo $W(r,z,t) \partial (\ln v(t))/\partial t$, onde v é o volume específico). Ao contrário das formulações que descrevem separadamente o processo de aquecimento na fase sólida e na fase líquida, nossa descrição
unificada, termodinâmica, leva em conta que a densidade molar sofre importantes variações ao longo do processo de transição de fase sólido-líquido. Na verdade, em nossa formulação isso entra de forma natural, como parte do processo de aquecimento contínuo, desde que o pulso laser seja suficientemente potente.

Na resolução da Eq. (3.7) teremos que considerar o termo de fonte A(r,z,t). Este termo inclui parâmetros que são dependentes da temperatura como a refletividade R(T) e o coeficiente de absorção óptico $\alpha(T)$. Quando não há informações explícitas na literatura sobre eles, pode-se obter sua dependência com a temperatura se for conhecida a forma da variação da resistividade (ou da condutividade elétrica) do material com a temperatura (o que é bem mais abundante na literatura). Para isso utiliza-se a relação entre esses parâmetros e a refletividade ou o coeficiente de absorção. No caso de metais irradiados com radiação infravermelha, temos [11] :

$$R(T) = 1, 0 - 0,365 \left(\frac{r(T)}{\lambda}\right)^{1/2} - 0,0667 \left(\frac{r(T)}{\lambda}\right) + 0,012 \left(\frac{r(T)}{\lambda}\right)^{3/2}$$

$$\alpha(T) = \frac{4}{\lambda} \left(\frac{\eta(T)}{2}\right)^{1/2}$$

onde $\eta(T) = 60\lambda/r(T)$, sendo r = resistividade, em $\Omega - cm$ e λ = comprimento de onda da radiação (cm).

Como já frisamos anteriormente, nossa descrição termodinâmica dos efeitos térmicos no sólido causados pelo aquecimento a laser prescinde do conhecimento, em detalhe, dos diferentes canais de relaxação de energia térmica nele presentes. Tais canais se manifestam através dos portadores específicos (elétrons e fonons), operantes na determinação da distribuição (mecanismos de difusão) de temperatura no interior do sólido. Cada um deles é caracterizado por um tempo de relaxação específico. Não precisar destes detalhes é, na verdade, uma das vantagens de nossa formulação. Será suficiente, para nossos propósitos específicos, que introduzamos um tempo de relaxação global τ_r . Ele caracteriza nossa escala de tempo para o restabelecimento do equilíbrio termodinâmico local, após uma perturbação (ou flutuação) térmica, nas celas ou celulas interiores (celula mínima tomada para implementação do cálculo numérico da solução das Eqs. (3.7), (3.8) e (3.9) pelo método das diferenças finitas). Valores típicos de τ_r são da ordem de 10^{-13} s para metais e entre 10^{-12} a 10^{-6} s para não metais, dependendo do material [3]. Assim, na resolução numérica das Eqs. (3.7) a (3.9), que expressam nossa formulação termodinâmica geral para o problema do aquecimento a laser de um sólido, devemos tomar $\Delta t \gg \tau_r$, para garantir que a solução obtida respeita as condições de validade do modelo termodinâmico de não-equilíbrio aqui explorado.

Examinaremos, agora, como o mesmo propósito, quais devem ser os valores mínimos para $\Delta r \ e \ \Delta z$. Para que as soluções das Eqs. (3.7) a (3.9) sejam fisicamente aceitáveis, é preciso escolher valores de $\Delta r \ e \ \Delta z$ compatíveis com o livre caminho médio λ entre colisões elétron x rede no sólido. Nos metais o fluxo de calor através de um dado plano no interior do sólido, é transportado por elétrons que tiveram sua última colisão com a rede numa região distante vários λ 's do plano em questão [12]. Em outras palavras, o fluxo de calor será determinado pelo gradiente local de temperatura somente se este for constante ao longo de uma distância equivalente a vários λ 's, pois, do contrário uma fração significativa do calor seria transportada por partículas que teriam "memória" de um gradiente de temperatura diferente. Um bom critério é de que Δr ou Δz não sejam menores que $\approx 10\lambda$. Ao implementá-lo garantiremos que a validade das equações que queremos resolver não será afetada por nossa metodologia de implementação numérica da solução. Nos metais, os valores típicos de λ são da ordem de 10 nm, à temperatura ambiente. Portanto, o valor mínimo de Δr ou Δz para o caso de metais deve ser em torno de 0, 1 μ m. Devemos enfatizar, também, que o valor de λ muda com a temperatura, tendendo a diminuir quando ela cresce. Satisfeito o critério acima, observa-se que o volume mínimo da cela que utilizaremos para a resolução numérica do sistema de equações, acima mencionado, ainda contém um número grande de partículas (no mínimo da ordem de 10⁸ partículas na menor cela que pode ser utilizada). Enfim, com a utilização de intervalos temporais $\Delta t \gg \tau_r$ e intervalos espaciais $\gg \lambda$ podemos admitir confortavelmente que em nossas celas foi atingido um estado de equilíbrio termodinâmico local, como é necessário para validar nossa formulação de um modelo termodinâmico de não-equilibrio para o aquecimento de um sólido com pulsos de laser intensos.

Com a formulação aqui apresentada podemos calcular direta, simultânea e autoconsistentemente tanto a distribuição de temperaturas T(r,z,t), em cada instante, em cada ponto do sólido aquecido pelo pulso laser, (com uma precisão de localização e uma precisão temporal determinada pelos valores mínimos assumidos para $\Delta r, \Delta z \ e \ \Delta t$, de acordo com os postulados do equilíbrio termodinâmico local), como a densidade entálpica local W(r, z, t). O valor da densidade local de entropia pode também ser calculado. De fato, a entropia [13] se expressa, em função da capacidade calorífica através de:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_{p_{sol}}(T')}{T'} dT'$$
(3.10)

ou, ainda, na eventualidade de ocorrência de mudanças de fase, por exemplo, sólido líquido, através da expressão:

$$S(T) = \int_0^{T_f} \frac{C_{p_{sol}}(T')}{T'} dT' + \Delta S_{tr} + \int_{T_f}^T \frac{C_{p_{lig}}(T')}{T'} dT'$$
(3.11)

onde ΔS_{ir} corresponde a entropia de transição de fase. A correspondente expressão para a densidade entrópica local no sentido que lhe confere a termodinâmica de nãoequilíbrio, em presença de equilíbrio termodinâmico local, é; em termos da entropia específica s e da densidade de massa ρ , dada por:

$$S_{\nu}(T) = \rho(T) \ s(T) = \rho(T) \int_{0}^{T} \frac{c_{p}(T')}{T'} dT'$$
(3.12)

Podemos assim, obter a densidade entrópica local S_v (r,z,t) através do conhecimento de T(r,z,t) (das Eqs. (3.8) ou (3.9)) e da densidade $\rho(T)$.

Pode-se, agora, calcular diretamente as densidades locais dos demais potenciais termodinâmicos. Por exemplo, a energia livre de Gibbs , dada por:

$$G(T) = H(T) - T S(T)$$
 (3.13)

ou, equivalentemente, em relação à temperatura de referência T_0 :

$$G(T) - H(T_0) = H(T) - H(T_0) - T S(T) = \Delta H(T) - T S(T)$$
(3.14)

ou, ainda, em termos das correspondentes densidades:

$$G_{v}(T) - W_{0} = \Delta W(T) - T \ \rho(T) \ s(T) = \Delta W(T) - T \ S_{v}(T)$$
(3.15)

Pode-se, assim, estudar a evolução espaço-temporal da energia livre de Gibbs no sólido, durante e após a interação deste com o pulso do laser.

Para certas finalidades é útil introduzir, também, a densidade local da chamada "energia livre padrão", a partir da energia livre de Gibbs, da temperatura e da entalpia à temperatura T_0 (usualmente escolhe-se $T_0 = 298$ K), ou, ainda em função da variação da entalpia, da entropia e da temperatura. Este potencial é definido como [14]:

$$Y(T) = \frac{G(T) - H(T_0)}{T} = \frac{\Delta H(T)}{T} - S(T)$$
(3.16)

ou, em termos das correspondentes densidades, por:

$$Y_{\nu}(T) = \frac{G_{\nu}(T) - W_0}{T} = \frac{\Delta W(T)}{T} - S_{\nu}(T)$$
(3.17)

A energia livre padrão é usualmente utilizada nos estudos termodinâmicos do equilíbrio químico em reações, numa temperatura dada, daí a importância de saber como evolue no sólido, por exemplo no caso de reações termicamente induzidas ou ativadas por laser foto-catálise. O fato de que Y_v (T) varia lentamente com a temperatura facilita interpolações sobre dados experimentais, quando estes dados são relativamente esparsos. Valores deste potencial estão tabelados, na literatura para diversas substâncias puras e compostas [14], em diversas faixas de temperatura. Isto permite o seu confronto direto com nossas previsões teóricas. No estudo de processos químicos termicamente induzidos pelo aquecimento a laser, as mudanças na energia livre de Gibbs, poderão ser usadas para estudar reações químicas do tipo:

$$aA + bB \implies \ell L + mM$$

onde (A, B) e (L, M) são, respectivamente, reagentes e produtos e a, b, l e m, os correspondentes números de moles.

. .

A variação da energia livre de Gibbs, obtida a partir da energia livre padrão, para uma tal reação, é dada por [14] :

$$G(T) = (\Delta H)_{T_0} + T \left[\ell Y_L(T) + m Y_M(T) - a Y_A(T) - b Y_B(T) \right]$$

Aqui $(\Delta H)_{T_0}$ é a variação da entalpia em relação à $T_o = 298$ K, determinada a partir da entalpia de formação nessa mesma temperatura:

$$(\Delta H)_{T_0} = \ell \Delta H_{f_L} + m \Delta H_{f_M} - a \Delta H_{f_A} - b \Delta H_{f_B}$$

Igualmente, valores de entalpia para vários materiais podem ser encontrados na literatura [7, 14], permitindo, novamente o confronto de nossas predições.

Dentre as reações acima, temos interesse direto no caso em que um dos reagentes é um metal que, sob a forma de uma placa sólida, é aquecido, em presença de outro reagente, por um feixe de laser.

Nossa formulação permite, efetivamente, que estudemos, numericamente, o comportamento destes potenciais termodinâmicos nos sólidos aquecidos a laser, sob as mais variadas condições. Quando houver dados experimentais específicos poderemos compara-los com nossas predições teóricas.

Enfim, estabelecemos e desenvolvemos o modelo físico para descrever o problema de nosso interesse. Queremos agora explorar suas consequências e analisar sua capacidade predictiva. A partir de nossas previsões para as distribuições espaciais e para a evolução temporal da temperatura (T (r,z,t)), da densidade local de entalpia (W (r,z,t)) e de outros potenciais termodinâmicos, podemos confrontar resultados experimentais, se disponíveis, sejam eles diretos ou indiretos. Por exemplo, podemos examinar resultados experimentais sobre quantidades cuja análise envolva o conhecimento de um ou mais dos perfis espaço/temporais que calculamos. No que segue, discutiremos a metodologia escolhida para nossos cálculos da solução das Eqs. (3.7) a (3.9) sujeitas às condições de contorno cuja discussão também abordaremos.

3.2.4 Etapa 3 - Implementação numérica do modelo matemático

. A solução analítica desta equação do sistema integro-diferencial, representado pelas Eqs. (3.7) a (3.9), é virtualmente impossível, na maioria dos casos de interesse prático. Fomos levados, então, a desenvolver um esquema de solução numérica que exigiu o desenvolvimento de algoritmos de cálculo e programas computacionais extremamente complexos. A condutividade térmica K, a capacidade calorífica molar C_p e o volume molar V, são funções da temperatura, que exibem, muitas vezes, variações consideráveis, até mesmo discontinuidades, nos intervalos de temperatura em que estamos interessados, os quais incluem mudanças de fase no material. Fica claro, pois, a importância do tratamento não-linear do problema de aquecimento a laser de um sólido, se as variações de temperatura envolvidas forem grandes.

Há, no entanto, um preço para isso no entanto. Do ponto de vista numérico o problema aumenta enormemente a complexidade, e os tempos de computação podem tornar-se proibitivamente grandes. Diante deste quadro, tivemos que refletir bastante para chegar a uma escolha otimizada da metodologia de resolução numérica que iriamos adotar. Nossa opção foi pelo método das diferenças finitas com a implementação de esquemas de otimização. No Apêndice A apresentamos uma breve resenha das características gerais deste método, enfocando, em particular, aqueles aspectos relevantes à sua aplicação ao problema em questão.

Na solução da Eq. (3.7), sujeita a condições de contorno que iremos definir explicitamente a seguir, o método das diferenças finitas mostrou-se plenamente adequado. Neste método, ao invés de lidar com as funções contínuas do espaço e tempo $W(r,z,t) \in T(r,z,t)$ que representam a densidade entálpica e a temperatura, respectivamente, trabalha-se com versões discretizadas dessas funções, calculando seus valores, a intervalos de tempo definidos, nos pontos nodais de uma grade tri-dimensional em que o sólido irradiado é sub-dividido. Foi muito importante, como vimos anteriormente, definir critérios para a determinação dos valores mínimos dos passos Δr , $\Delta z \ e \ \Delta t$ (espaçamento entre pontos nodais adjacentes). Estes valores deverão respeitar os argumentos básicos, já discutidos, de validação de nosso modelo termodinâmico.

Em nosso modelo a temperatura local T(r,z,t) e a densidade entálpica W(r,z,t), assumem um valor unico $T(r_i, z_j, t)$ e $W(r_i, z_j, t)$ em toda a região interior do volume elementar (macroscopicamente pequeno) em torno de cada circunferência de centro sobre OZ, raio r_i , cota z_j , delimitando aneis (toros) de seção transversal retangular $\Delta r_i \times \Delta z_j$. Os valores destas funções, em cada uma destas células elementares, evoluem com o tempo. Por outro lado, conforme se discute no Apêndice A, o método das diferenças finitas para solução numérica de equações diferenciais trata funções contínuas de r e t como funções discretas destas variáveis, avaliando-as em pontos (nós ou nodos) de uma grade (malha) apropriada em que é subdivida a região de interesse para a solução da equação em questão (região essa, que em nosso caso, é o volume completo da amostra irradiada). Os nós da grade são tomados sobre pontos da circunferência que passa por (r_i, z_j) . A simetria circular de que goza o problema, garante que não temos que nos preocupar com dependência em θ para as soluções que estamos buscando. Em outras palavras, basta o par de coordenadas (r_i, z_j) , com incrementos $\Delta r \ e \ \Delta z$, respectivamente, para identificar os elementos de volume. Neles, a temperatura e a densidade entálpica são avaliados a intervalos temporais regulares Δt , i.e. nos instantes $t_n = n$ Δt produzindo valores $T(r_i, z_j, t_n) \in W(r_i, z_j, t_n)$, respectivamente, designados abreviadamente por $T_{ij}^n \ e \ W_{ij}^n$. Reiteramos o fato que tais intervalos Δr , $\Delta z \ e \ \Delta t$ são escolhidos de tal forma que possamos considerar que cada uma das nossas células, o sistema está num estado de equilíbrio termodinâmico local. Valores típicos usados em nossos cálculos foram $\Delta r = \Delta z = 1, 3 \ \mu m \ e \ \Delta t = 5 \ ns.$

Um elemento importante na Eq. (3.7), cuja solução numérica procuramos, é a função A(r,z,t) que representa a fonte de calor. De um modo geral, para um laser com distribuição espacial e temporal da energia radiante no feixe representada por $\Psi(r,z,t)$ temos:

$$A(r, z, t) = (1 - R(T)) \alpha(T) \Psi(r, z, t)$$
(3.18)

. .

. .

onde Ψ (r,z,t) é a intensidade do feixe laser, de raio R_L . Aqui, para podermos tratar especificamente o problema de aquecimento acima formulado devemos explicitar Ψ (r,z,t). Assumiremos um pulso gaussiano, espacial e temporalmente, com intensidade de pico I_0 e largura de pulso τ_0 . Neste caso (Figs. 3.1 - 3.2).

$$\Psi(r,z,t) = I_0 \exp\left(-2\left(\frac{r}{R_L}\right)^2\right) \exp\left(-\alpha z\right) \exp\left(-4\ln(2)\left(\frac{t}{\tau_0}-1\right)^2\right)$$
(3.19)



Figura 3.1: Perfil espacial de um pulso laser gaussiano, com intensidade de pico I_0 e raio do feixe R_L (distância do eixo do feixe ao ponto onde a intensidade do mesmo decai para I_0e^{-2}).



Figura 3.2: Perfil temporal de um pulso gaussiano com intensidade de pico I_0 e duração τ_0

A Eq. (3.7) deve ser resolvida sob condições de contorno adequadas. No presente caso, deve-se satisfazer:

a)

$$rac{\partial T}{\partial r} = 0 \;, \quad r = 0$$

representando o fato de que para uma distribuição gaussiana no pulso laser, em torno do eixo z, deve-se esperar uma máxima elevação da temperatura ao longo do eixo da amostra, tomado coincidente com OZ.

b) Quando r = 0, a regra de L'Hopital será usada para aproximar:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} \quad por: \quad \frac{\partial^2 T}{\partial r^2}$$

para que não tenhamos uma singularidade em r = 0

c) O termo de fonte na Eq. (3.7) (A (r,z,t)), em z = 0, deverá ser expresso conforme a definição dada na Eq. (3.6a) (que é a definição de A(r,z,t) para a superfície da amostra, onde são levadas em conta as perdas por radiação).

Como condições iniciais temos:

 $T(r,z,0) = T_0$, (amostra inicialmente com temperatura uniforme T_0)

 $\Delta W(\mathbf{r},\mathbf{z},0)=0$, (valor da densidade entálpica inicial $W(\mathbf{r},\mathbf{z},0)=W_0$, uniforme; daí $\Delta W = W - W_0 = 0$ em t = 0). Vamos agora estabelecer, sob forma discretizada, nosso sistema acoplado de equações diferenciais (as bases matemáticas deste procedimento estão discutidas no Apêndice A). Na formulação do chamado esquema explícito para o cálculo da Eq. (3.7) (com as condições iniciais e de contorno dadas acima) por diferenças finitas, resulta na seguinte forma:

$$\frac{W_{i;j}^{n+1} - W_{i;j}^n}{\Delta t} = \frac{1}{(\Delta r)^2} R_{i;j}^n + \frac{1}{(\Delta z)^2} Z_{i;j}^n + A_{i;j}^n - U_{i;j}^n$$
(3.20)

onde:

$$R_{i;j}^{n} = K_{i-1,i;j}^{n} (T_{i-1;j}^{n} - T_{i;j}^{n}) - K_{i+1,i;j}^{n} (T_{i;j}^{n} - T_{i+1;j}^{n}) (1 + \frac{1}{i})$$

$$Z_{i;j}^{n} = K_{i;j+1,j}^{n} (T_{i;j+1}^{n} - T_{i;j}^{n}) - K_{i;j-1,j}^{n} (T_{i;j}^{n} - T_{i;j-1}^{n})$$
$$U_{i;j}^{n} = W_{i;j}^{n} \left(\frac{ln\left(\frac{V_{i;j}}{V_{i;j}^{n-1}}\right)}{\Delta t} \right)$$

para os pontos no interior do sólido, onde A_{ij}^n é o termo de fonte de calor, o qual deriva da energia absorvida do laser pelo sólido. Explicitamente:

$$A_{i;j}^{n} = I_{0}(1 - R(T_{i;j}^{n})) \exp\left[-2\left(\frac{i\Delta r}{R_{L}}\right)^{2}\right] \frac{\exp\left[-\alpha(j\ \Delta z)\right]}{\Delta z} \exp\left[-4\ln 2\left(\frac{n\Delta t}{\tau_{0}} - 1\right)^{2}\right] (3.21)$$

Para os pontos na superfície temos a seguinte equação:

$$\frac{W_{i;j}^{n+1} - W_{i;j}^{n}}{\Delta t} = \frac{2}{(\Delta r)^2} R s_{i;j}^{n} + \frac{2}{(\Delta z)^2} Z_{i;j}^{n} + 2 A_{i;j}^{n} - U_{i;j}^{n} - 2P_{i;j}^{n}$$
(3.22)

onde:

$$Rs_{i;j}^{n} = K_{i-1,i;j}^{n}(T_{i-1;j}^{n} - T_{i;j}^{n}) - K_{i+1,i;j}^{n}(T_{i;j}^{n} - T_{i+1;j}^{n})$$

$$P_{i;j}^{n} = \frac{\epsilon\sigma}{\Delta z} \left[\left(T_{i,j}^{n} \right)^{4} - T_{0}^{4} \right]$$

Note a inclusão de um fator 2, no caso dos pontos na superfície da amostra. Isto se deve ao fato de considerarmos, para tais pontos, apenas a metade do volume das células neles centradas.

Nas Eqs. (3.20) e (3.22) introduzimos os símbolos $K_{i\pm 1,i;j}^n$ (ou $K_{i;j\pm 1,j}^n$) para representar o valor de K(T) em pontos (que não são nós) médios entre dois nós ($i \ e \ i \pm 1$) (ou ($j \ e \ j \pm 1$)) adjacentes, isto é $K_{i-1,i;j}^n$ representa $K_{i-1/2;j}^n$. Para avaliar seu valor, para fins de cálculo, temos que relembrar que:

$$K_{i;j}^{n} = K(T_{i;j}^{n}) = K(T(r_{i}, z_{j}, t_{n})) \quad e \quad K_{i-1/2;j}^{n} = K(T_{i-1/2;j}^{n}) = K(T(r_{i-1/2}, z_{j}, t_{n}))$$

Para Δr suficientemente pequeno e K(T) não patológico, a retenção do termo linear na expansão de K(T) é uma boa aproximação (interpolação linear)

$$K_{i-1,i;j}^n \equiv K_{i-1/2;j}^n = K_{i;j}^n - a \frac{\Delta r}{2}$$

. .

. .

$$K_{i-1,i;j}^{n} \equiv K_{(i-1)+1/2;j}^{n} = K_{i;j}^{n} + a \frac{\Delta r}{2}$$

onde

$$a = \left[\frac{\partial K}{\partial T}\right]_{i;j}$$

o que implica

$$K_{i-1,i;j}^n = \frac{K_{i;j}^n + K_{i-1;j}^n}{2}$$

$$K_{i-1,i;j}^{n} = \frac{K_{i;j}^{n} + K_{i-1;j}^{n}}{2} \quad , \quad K_{i+1,i;j}^{n} = \frac{K_{i;j}^{n} + K_{i+1;j}^{n}}{2}$$

$$K_{i;j-1,j}^{n} = \frac{K_{i;j}^{n} + K_{i;j-1}^{n}}{2} \quad , \quad K_{i;j+1,j}^{n} = \frac{K_{i;j}^{n} + K_{i;j+1}^{n}}{2}$$

Note-se que tais pontos médios estão sobre a fronteira comum entre células adjacentes (em r e em z), $K_{i\pm 1,i;j}^n$ e $K_{i;j\pm 1,j}^n$, são os valores de K(T) nesses pontos. Estes valores diferem muito pouco dos valores sobre os nós vizinhos. A grande vantagem de considerarmos este valor médio no algoritmo numérico, é que isto nos permite poupar vários passos de cálculo, que aumentariam o tempo de processamento no computador.

No algoritmo numérico representado nas Eqs. (3.20) a (3.22), admitimos que se podia assumir que, em qualquer instante, a razão entre os volumes específicos **de uma célula** em dois instantes sucessivos, como tendo aproximadamente o mesmo valor que a razão entre esses mesmos volumes, no instante anterior. Em outras palavras, fizemos a seguinte aproximação:

$$\frac{V_{i;j}^{n+1}}{V_{i;j}^n} \approx \frac{V_{i;j}^n}{V_{i;j}^{n-1}}$$

Desta maneira foi possível trabalhar com o esquema explícito, isto é, um esquema de cálculo onde obtemos a densidade entálpica no (n + 1)-ésimo intervalo de tempo, em função dos valores da temperatura e de todos os parâmetros térmicos e ópticos, no sólido todo, avaliados no n-ésimo intervalo de tempo, i.e. dos valores calculados no passo anterior.

Como já dissemos antes, a solução numérica do sistema de Eqs. (3.20), (3.21) e (3.22) requer que lancemos mão de outra equação. De fato podemos usar as Eqs. (3.8) ou (3.9) de onde conhecendo a função c_p (T) tiramos a temperatura $T_{i,j}^n$ em função de $W_{i,j}^n$ e a levamos em (3.20), (3.21) e (3.22) para, então, autoconsistentemente, calcular $W_{i,j}^{n+1}$, e assim sucessivamente. Para a maioria das substâncias e elementos de interesse, a compilação de dados experimentais a partir de vários trabalhos permitiu levantar e tabelar os coeficientes da expansão da função W(T) (sempre através do conhecimento de $c_p(T)$) em potências da temperatura (pelo menos para os termos mais relevantes, implicando erros menores na determinação de T). Nosso procedimento considerou até termos de $O(T^3)$. Resultaram as seguintes relações para a densidade entálpica de metais, nas fases sólida e líquida

$$W_s(T) = W_{0_s} + \rho_s(T) h(T)$$

$$\Delta W_s(T) = W_s(T) - W_{0_s} = \rho_s(T) \left(a'T^2 + b'T + c' \right) \quad (T < T_f)$$
(3.23)

$$\Delta W_l(T) = \rho_l(T)(\Delta W_s(T_f) + L + d'T + e)$$

$$\Delta W_l(T) = \rho_l(T)(e' + d'T) \quad (T > T_f)$$
(3.24)

onde: $e' = \Delta W$ (T) + L + e, L = calor latente de fusão e s = sólido, l = líquido.

Na forma discretizada temos:

$$\Delta W_{i;j_s}^n = \rho_s(T_{i;j}^n)(a'(T_{i;j}^n)^2 + b'T_{i;j}^n + c') \quad (T < T_f)$$

$$\Delta W_{i;j_l}^n = \rho_l(T_{i;j}^n)(e' + d'T_{i;j}^n) \quad (T > T_f)$$

Em nosso cálculo aproximamos $\rho(T_{i;j}^n) \to \rho(T_{i;j}^{n-1}) \equiv \rho_{i;j}^{n-1}$, calculado no passo anterior. Desta maneira temos:

$$\Delta W_{i;j_s}^n = a(T_{i;j}^n)^2 + bT_{i;j}^n + c$$

$$\Delta W_{i;j_i}^n = e + dT_{i;j}^n$$

Sendo:

$$a = \rho_{i;j_s}^{n-1}a' \;,\; b = \rho_{i;j_s}^{n-1}b' \;,\; c = \rho_{i;j_s}^{n-1}c' \;,\; d = \rho_{i;j_l}^{n-1}d' \;,\; e = \rho_{i;j_l}^{n-1}e'$$

As equações diferenciais simultâneas acopladas Eqs. (3.7) a (3.9), sujeitas as condições iniciais e de contorno mencionadas anteriormente, tem em comum a presença da incógnita T(r,z,t) em cada ponto do sólido. A forma discretizada presente na formulação de diferenças finitas para sua resolução numérica (Eqs. (3.20), (3.21) e (3.22)) pressupõe que se possa estabelecer e implementar um algoritmo ou procedimento de cálculo adequado. O ponto de partida é o conhecimento dos valores iniciais, das variáveis relevantes ($T_0, K(T_0)$, etc.) bem como o conhecimento das funções que dão a variação com T de todos os parâmetros térmicos e ópticos envolvidos. Temos, também, a expressão explícita da dependência espacial e temporal do pulso laser (e, portanto, da fonte de calor). Isto nos permitirá determinar para cada célula centrada em (r_i, z_j) , em cada instante subsequente $t_n = t_0 + n\Delta t$, os valores de $W(r_i, z_j, t_n)$ e $T(r_i, z_j, t_n)$, autoconsistentemente, em função dos valores calculados no instante anterior.

O algoritmo computacional que desenvolvemos, implementado sobre as malhas nodais esquematizadas nas Figs. 3.3 e 3.4, está graficamente representado nas Figs. 3.5 e 3.6.

Durante o processo de implementação do algoritmo de cálculo, os valores obtidos $T(r_i, z_j, t_n)$ são continuamente testados a cada valor de t_n com relação à condição $T_{i;j}^n \ge T_f$, com i,j varrendo toda a amostra. Se a condição se cumpre estaremos em presença de fusão (mudança de fase) na célula (r_i, z_j) correspondente. É necessário, então, definir um critério para poder acompanhar a posição da interface, e é precisamente aqui que reside uma das grandes vantagens de nossa formulação termodinâmica, com base na densidade entálpica. De fato, no caso do problema de difusão com fronteiras móveis (chamado também de problema de Stefan[15]), como é o caso quando temos um processo de fusão a laser, a frente de fusão pode ser localizada se conhecermos a disbribuição da entalpia no sólido, visto que a posição da frente coincide com a superfície iso-entálpica correspondente ao valor W_{sl} (W_{sl} = densidade entálpica de fusão, este valor é representado esquematicamente na Fig. 3.21).

A implementação computacional de nossa solução numérica segue o diagrama de fluxo apresentado na Fig. 3.7. Note-se que se a equação de difusão de calor estivesse formulada só em função da temperatura, as condições sobre as fronteiras móveis (evolução da frente de fusão no sólido) seriam bem mais complexas, em particular pelo fato de que



Figura 3.3: Esquema representativo dos pontos nodais radiais da malha espacial.



Figura 3.4: Esquema representativo dos pontos nodais axiais (coordenada z) na malha espaço temporal. coordenada no sólido irradiado no tempo t_n . A parte sombreada representa uma seção transversal da j-ésima célula da malha ao longo do eixo z, no instante t_n .



Figura 3.5: Esquema representativo do algoritmo computacional sobre a coordenada radial das malhas, para o cálculo autoconsistente do par $(W_{ij}^{n+1}, T_{i,j}^{n+1})$, como função de W_{ij}^n , $T_{i-1;j}^n$, $T_{ij}^n \in T_{i+1;j}^n$, usando as Eqs. (3.20), (3.21), (3.22), (3.23) e (3.24)

allugitte a baise, a berezonertnin pertainan contante ("Fort")) es tegrila contant hade algue personal del ana come a estenia de mergia plus de princi se sua que mom a all'de funda, o que prer ser reale contre principa con conflicion neral verse, as in que a temperatura delva de ser mon função biuntence de resegia alementat. Specificam



parent las (12) y a subar

Figura 3.6: Esquema representativo do algoritmo computacional sobre a coordenada z das malhas, para o cálculo autoconsistente do par $(W_{i;j}^{n+1}, T_{i,j}^{n+1})$, como função de $W_{i;j}^n$, $T_{i;j-1}^n$, $T_{i;j}^n$ e $T_{i;j+1}^n$, usando as Eqs. (3.20), (3.21), (3.22), (3.23) e (3.24)

atingida a fusão, a temperatura permanece constante $(T=T_f)$ na região variável onde ela se processa, até que cesse a entrada de energia (fim do pulso) ou até que todo o sólido funda, o que quer que venha ocorrer primeiro, nas condições dadas. Ve-se, assim, que a temperatura deixa de ser uma função biunívoca da energia absorvida. Igualmente vantajoso é o fato que nossa formulação pode ser usada mesmo no caso de substâncias que não tem uma temperatura definida de fusão, i.e. nelas a fusão ocorre num certo intervalo de temperaturas (misturas polifásicas, por exemplo). Fenômenos de transição fora do equilíbrio, onde ocorre sub-resfriamento ou super-aquecimento, podem, também, ser facilmente considerados nesse formalismo.

Apontamos, acima as vantagens de tratarmos a equação de difusão de calor usando a densidade entálpica local como variável principal, ao invés da temperatura. Como dissemos, nossa resolução numérica da equação tridimensional correspondente, tendo como subsídio a forma como a densidade entálpica varia com a temperatura, explora o método das diferenças finitas, usando a chamada formulação explícita. Isto nos permite grande flexibilidade no tratamento dos parâmetros físicos envolvidos no aquecimento a laser (por exemplo permite introduzir, de maneira direta, as suas variações com a temperatura. O preço destas vantagens, ao explorar este algoritmo, é que os incrementos Δr , $\Delta z \ e \ \Delta t$, ficam condicionados a satisfazer uma condição de estabilidade numérica [16], a saber:

$$\Delta t \left(\frac{1}{(\Delta r)^2} + \frac{1}{(\Delta z)^2} \right) \le \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\kappa} \right)_{min}$$
(3.25)

onde κ = difusividade térmica do material = κ (T).





Quando a estabilidade numérica do procedimento fica atrelada à uma relação (as vezes muito restritiva), entre os tamanhos dos passos utilizados na discretização das variáveis independentes, dizemos que ele é condicionalmente estável [17]. A condição expressa na Eq. (3.25) coloca o método explícito nesta categoria. É bom lembrar aqui que, além de observarem as exigências da Eq. (3.25), os incrementos Δt , $\Delta r \ e \ \Delta z$ devem, também, satisfazer as exigências do postulado do equilíbrio termodinâmico local (Seção 3.2.2)

O programa computacional desenvolvido para a solução dos algoritmo s numéricos explícitos representados pelas Eqs. (3.20), (3.21) e (3.22), foi concebido e sucessivamente aprimorado explorando-se a linguagem FORTRAN 77. Testes iniciais do programa foram feitos aplicando-o ao tratamento do caso unidimensional do problema de aquecimento a laser. A partir desta experiência passamos a trabalhar na versão tridimensional, de cuja aplicação tiramos os resultados aqui apresentados. Na medida das necessidades, o programa desenvolvido foi ganhando novos módulos de cálculo específicos, além do programa básico que resolve as Eqs. (3.20), (3.21) e (3.22). Em sua versão final ele nos oferece diferentes recursos para a obtenção das várias apresentações gráficas exibidas a seguir. O programa foi otimizado e processado no computador IBM 3090 da UNICAMP. Com o melhoramento e modernização da rede computacional da UNICAMP, e em particular do Instituto de Física, vimos que sería interessante adaptar nosso programa para poder ser processado na rede de Work Stations (SUN), o que foi efetivamente feito.

Damos abaixo as funções utilizadas para obter os parâmetros térmicos e ópticos necessários aos nossos cálculos :

Calor específico [7]:

$$c_p(T) = a_c + b_c T$$
 $\left[\frac{cal}{gr K} \right]$

. .

•••

Condutividade térmica [18] e [19]:

$$K(T) = a_k + b_k T + c_k T^2 + d_k T^3 + e_k T^4 \qquad \left[\frac{W}{cm \ K}\right]$$

Resistividade [18] e [11]:

$$r(T) = a_r + b_r T + c_r T^2 + d_r T^3$$
 [$\Omega \ cm$]

Densidade do Al [18]:

$$\rho(T) = a_d + b_d T + c_d T^2 + d_d T^3 \qquad \left[\frac{gr}{cm^3}\right]$$

Volume molar do Cu sólido [20]:

$$V_s = a_d(1, 0 + b_d T + c_d T^2) \qquad \left[\frac{cm^3}{mol} \right]$$

Densidade do Cu líquido [7]:

$$\rho(T) = a_d + b_d (T - T_f) \quad \left[\frac{gr}{cm^3}\right]$$

Tabelamos a seguir os valores das constantes que entram nas formulas acima. Os valores citados estão expressos nas unidades corretas para que as quantidades correspondentes sejam expressas nas unidades indicadas junto às fórmulas.

Metal	aa	bc	ak	bk	Ck	dk	ek
Al,	4,94	$2,9 \times 10^{-3}$	1,54	$5,8 imes10^{-3}$	$1,4 imes 10^{-5}$	$1,3 imes 10^{-8}$	$-4,8 \times 10^{-12}$
Ali	7,0	, e que certi	0,43	$6,3 imes10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-7}$	-	100
Cu,	5,41	$1,5 \times 10^{-3}$	4,08	-3×10^{-4}	$-2,0 \times 10^{-7}$		A
Cui	7,5	-	0,55	$1,3 \times 10^{-3}$	$-4,0 imes 10^{-7}$	$3,7 \times 10^{-11}$	

Tabela 1

Metal	ad	b _d	Cd	d_d
Al,	2,85	$8,8 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-6}$	-1×10^{-6}
Alı	2,54	$1,6 \times 10^{-4}$	-	-3×10^{-11}
Cu.	7,09	$1,6 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-9}$	-
Cu_l	8,03	-8×10^{-4}	-	<u> </u>

Tabela 2

Metal	a,	<i>b</i> ₇	C _T	d_r
Al,	4×10^{-7}	$1,0 \times 10^{-8}$		2×10^{-15}
Ali	1×10^{-5}	$1,4 \times 10^{-8}$	-	
Cu,	2×10^{-6}	$4, 3 \times 10^{-3}$	-	
Cui	5×10^{-5}	-5×10^{-8}	2×10^{-11}	-

Tabela 3

3.3 Apresentação dos resultados

Discutiremos a seguir os resultados da aplicação de nosso método ao problema do aquecimento a laser de amostras metálicas de alumínio e de cobre [21, 22, 23]. Para evitar a intercorrência de outros fenômenos paralelamente ao processo de aquecimento e, eventualmente, fusão dos metais, admitiremos, como hipótese de trabalho, que nossas amostras são irradiadas em condições de alto-vácuo. Referimo-nos, em particular, ao fenômeno de formação de camada de óxido, um assunto que nos interessará tratar separadamente, o que faremos no capítulo 4. Devido a interesses específicos de pesquisa de nosso Laboratório, consideramos a irradiação com lasers de Nd:YAG e CO_2 , com parâmetros de operação semelhantes aos que temos com os lasers lá disponíveis. No tratamento discutido abaixo consideraremos amostras submetidas a irradiação com um único pulso cujas características espaciais e temporais são aquelas já apresentadas nas Eqs. (3.18) e (3.19). Diferentes intensidades de pico I_0 e diferentes larguras de pulso τ_0 serão usadas para estabelecer as correspondentes dependências paramétricas do perfil de temperatura e de densidade entálpica. A geometria de irradiação é aquela mostrada na Fig. 3.8.

Tipicamente, nas situações de processamento a laser, as dimensões da zona termicamente afetada por feixes confinados (após focalização) a regiões com raio de $\approx 100 \mu m$, tem dimensões $\approx 300 \ a \ 500 \mu m$ de diâmetro. Esta é a origem das dimensões escolhidas para nossa amostra (ver Fig. 3.8).

Tomando $I_0 = 38MW/cm^2 \ e \ \tau_0 = 250ns$ num pulso de laser Nd:YAG, gaussiano espacial e temporalmente, (ver Eqs. (3.18) e (3.19)) consideramos a irradiação de



Figura 3.8: Geometria de irradiação :raio da amostra $R_s = 150 \ \mu m$, raio focal $R_L = 100 \ \mu m$; espessura da amostra: $\ell = 150 \ \mu m$; feixe incidente perpendicular (eixo OZ) ao plano (XY) da amostra.

uma amostra de alumínio ($T_f = 933, 2 K$). Aplicando o método por nós desenvolvido, usando as informações das constantes expressos nas Tabs. 1, 2 e 3 para o alumínio, obtivemos os resultados apresentados na Fig. 3.9 para o perfil T(r,z,t) de temperatura, na superfície da amostra, calculado no instante t = 1,6 τ_0 (que corresponde ao instante em que a temperatura do sólido começa a decrescer após ter atingido seu maior valor ($\approx 1250K$) no centro da amostra) e na Fig. 3.10 a correspondente distribuição da densidade entálpica W(r,z,t). Nosso modelo prevê uma temperatura máxima $T_{max} = 1250 K$ no centro da amostra, portanto bem acima da temperatura de fusão para o alumínio. Isto indica que para as condições assumidas, tem-se uma certa região, em torno do eixo da amostra, onde o sólido está fundido, o que se percebe claramente na Figura 3.9. Conforme veremos mais adiante o exame dos perfis situados abaixo da superfície nos permite representar a forma calculada para a poça fundida, e predizer seus parâmetros característicos (diâmetro no topo e profundidade); tanto estes valores, como o da T_{max} , poderão, então, ser comparados diretamente com valores experimentais.

O exame das Figs. 3.9 e 3.10 demonstra a capacidade de nosso modelo em revelar corretamente não só a presença de uma região com um "patamar" $(T = T_f)$ no perfil da temperatura, evidenciando a presença da "descontinuidade" que decorre da fusão, mas também, o crescimento "suave" (linear) da densidade entálpica na região correspondente, o que se justifica visto que W(r,z,t) é uma função bi-univoca da energia absorvida, fornecida pelo laser.

A capacidade de nosso modelo de revelar tais detalhes do comportamento térmico transiente da amostra sob irradiação, fica ainda mais claro quando examinamos a sequência temporal ($I_0 = 48MW/cm^2$, $\tau_0 = 250ns$) de perfis de temperatura exibidos na Fig. 3.11. A possibilidade de explora-lo para estudar o comportamento pa-



Figura 3.9: Perfil calculado da temperatura na superfície de uma amostra de Al irradiada, no vácuo, com um pulso de laser de Nd:YAG, no momento em que se atinge T_{max} no centro da mesma. Parâmetros de irradiação : $I_0 = 38MW/cm^2$, $\tau_0 = 250ns$ e $R_L = 100 \ \mu m$.



Figura 3.10: Distribuição calculada para a densidade entálpica para a mesma amostra e as mesmas condições descritas na Fig. 3.9.

ana comparação direta das distribuições de tamperatara alignilas, após has mismul

ramétrico do aquecimento, por exemplo com relação ao parâmetro I_0 (intensidade de pico do pulso), está exemplificada na Fig. 3.12. Note na Fig. 3.11 a clareza, com que se vê na sequência, não só o início do processo de fusão como a progressão radial da "boca" da poça fundida (lembre-se, estamos "vendo" a evolução da temperatura apenas na superfície da amostra). Numa análise quadro a quadro vemos: em 3.11a o perfil da temperatura na superfície, num momento em que a temperatura do sólido ainda está abaixo da temperatura de fusão (nosso modelo descreve com igual eficiência tanto o simples aquecimento da amostra metálica como o aquecimento com fusão); em 3.11b já podemos observar no perfil de temperatura a presença de um patamar no topo (a amostra começa a fundir); logo a seguir (Fig. 3.11c), nota-se uma rápida elevação da temperatura nos pontos próximos ao eixo da amostra (OZ) que prossegue até que a temperatura máxima é atingida, neste caso em torno de 1800K (Fig. 3.11d); a amostra começa então a resfriar numa taxa que os dois últimos quadros (Figs. 3.11e e 3.11f) deixam claro ser bem mais lenta do que no caso do aquecimento. Observe que, no último quadro (3.11f), a amostra está terminando de solidificar. Para uma melhor avaliação desta diferença entre os tempos de aquecimento e resfriamento da amostra, apresentamos mais adiante um gráfico do perfil temporal da temperatura, também como função da profundidade na amostra.

O estudo da dependência paramétrica de T com I_0 , se faz através dos quadros da Fig. 3.12. Uma sequência de perfis espaciais da temperatura em função da intensidade de pico no pulso de laser de Nd:YAG, mantida uma largura de pulso $\tau_0 = 250ns$. é apresentada. Observamos que dependendo do valor de I_0 , tem-se desde o simples aquecimento da amostra, como é o caso mostrado no quadro (3.12a) até situações onde estão presentes temperaturas bem acima do ponto de fusão do alumínio. Para permitir uma comparação direta das distribuições de temperatura atingidas, após um mesmo



Figura 3.11: Evolução da temperatura na superfície de uma amostra de Al irradiada por um pulso de laser de Nd:YAG com $I_0 = 48 MW/cm^2$, $\tau_0 = 250 ns$ e $R_L = 100 \ \mu m$
lapso de tempo $(t = 1, 38 \tau_0)$, para diferentes valores de I_0 entre 30 $e 54MW/cm^2$, tivemos o cuidado de manter fixas as escalas nos eixos dos seis quadros que compõe esta sequência.

Do ponto de vista termodinâmico, que exploramos "ab initio" em nosso modelo, a informação sobre o conteúdo (disponibilidade) de energia térmica útil, armazenada num sólido aquecido, pode ser obtida de diferentes formas apelando para um ou mais dos chamados potenciais termodinâmicos do sólido. A escolha inicial pela entalpia (traduzida em nosso modelo de "equilíbrio termodinâmico local" pela densidade entálpica) atendeu ao nosso propósito de preservar a forma geral da equação não-linear da difusão térmica, o que se consegue quando é escrita em função daquele potencial termodinâmico. Consequentemente, foi possível manter uma relativa simplicidade na complexa algoritmização, que tivemos que desenvolver, para a necessária computação numérica. Não obstante, sob o ponto de vista formal, poderíamos igualmente ter tomado a entropia como o potencial de escolha (desenvolvimentos nesse sentido, estão sendo levados a cabo por nós em trabalho de pesquisa adicional, que se encontra em andamento [24]). Com a escolha feita, saem naturalmente, como resultado de nossos cálculos auto-consistentes, a temperatura T(r,z,t) e a densidade entálpica W(r,z,t). Numa formulação termodinâmica fora do equilíbrio, como a nossa, mostra-se que, respeitadas certas condições, prevalecem para os estados de "equilíbrio termodinâmico local" as mesmas relações da termodinâmica de equilíbrio clássica. Portanto, podemos agora a partir de T(r,z,t) e W(r,z,t), auxiliados pelo conhecimento experimental da dependência com a temperatura dos parâmetros térmicos do sólido, formular e obter o cálculo dos demais potenciais. Efetivamente, com base nas Eqs. (3.12) a (3.17), calculamos as densidades locais de entropia, energia livre de Gibbs e energia livre padrão. Na Fig. 3.13 apresentamos a distribuição da densidade entrópica próximo à superfície da amostra, correspondente ao perfil de temperatura mos-



Figura 3.12: Perfis de temperatura na superfície de uma amostra de Al irradiada, no vácuo, com um pulso de laser de Nd:YAG, tomados no instante em que a temperatura máxima é atingida no centro da amostra, para diferentes valores da intensidade de pico I_0 . (Os outros parâmetros de irradiação foram mantidos fixos : $R_L = 100 \ \mu m \ e \ \tau_0 = 250 ns$).

trado na Fig. 3.9. Tal como no caso da densidade entálpica (Fig. 3.10), nossos cálculos revelam claramente tratar-se de uma função biunívoca, monotonamente crescente, da energia absorvida do feixe de laser pela amostra, mesmo em presença de fusão do material. Com base agora nos dados das Figs. 3.9, 3.10 e 3.13 e a partir da Eq.(3.15), podemos calcular a densidade de energia livre de Gibbs cujo perfil está mostrado na Fig. 3.14. Um confronto visual entre as Figs. 3.14 e 3.9 mostra que nossos cálculos resultaram numa distribuição que, consistentemente, exibe variações que acompanham de perto, aquelas da temperatura. Este ponto será reabordado na Fig. 3.22.

Conhecidas as distribuições espaciais de T(r,z,t) e de todas as densidades de potenciais termodinâmicos podemos correlacionar estas informações e, a partir delas, obter W(T), $S_v(T), G_v(T) \in Y_v(T)$. Este é um teste crucial para a qualidade e exatidão relativa de nossa formulação termodinâmica para o aquecimento a laser de um sólido. Se as densidades foram consistentemente determinadas, a correlação entre as evoluções temporais, em cada célula espacial (i.e. para um dado par (r_i, z_j) , de T(r, z, t)e as várias densidades de potenciais revelará as relações funcionais esperadas, para o sólido em questão, entre os potenciais termodinâmicos e a temperatura. Algumas destas relações (dependência com a temperatura) estão muito bem documentadas por levantamentos diretos ou indiretos, para a maioria dos sólidos, a partir de experimentos com a temperatura controlada (analisados em situações em que vigoram os princípios da termodinâmica de equilíbrio), encontráveis na literatura [14]. Elas podem, assim, ser confrontadas com nossos resultados. No caso de Y(T) que de acordo com a definição dada pela Eq. (3.16), envolve o conhecimento de H(T), S(T) e T, o resultado é mostrado nas Figs. 3.15 [para o caso do aquecimento de uma amostra de alumínio, com laser de Nd:YAG $(I_0 = 48MW/cm^2 e \tau_0 = 250 ns)$] e 3.16 [para o caso do aquecimento de uma amostra de cobre, com laser de CO_2 $(I_0 = 0, 56 GW/cm^2, \tau_0 = 100 ns, R_L = 225 \mu m)$].



Figura 3.13: Distribuição da densidade entrópica na superfície de uma amostra de Al irradiada, no vácuo, com um pulso laser de Nd: YAG com I₀ = $38MW/cm^2$, $\tau_0 = 250$ ns e R_L = 100 µm, no instante em que a temperatura no centro a amostra atinge o valor máximo.



Figura 3.14: Distribuição da densidade da energia livre de Gibbs na superfície de uma amostra de Al irradiada no vácuo com um pulso laser de Nd:YAG com $I_0 = 38MW/cm^2$, $\tau_0 = 250$ ns e $R_L = 100 \ \mu m$, no instante em que a temperatura no centro da amostra atinge seu valor máximo.

Para permitir uma comparação com os já referidos dados experimentais sobre a energia livre padrão para o alumínio e para o cobre, tomamos os valores de $Y_{\nu}(T)$ obtidos para a densidade de energia livre padrão, a partir de nosso modelo para o aquecimento a laser, e formamos Y(T) (a energia livre padrão molar) usando a definição dada anteriormente:

$$Y(T) = Y_v(T) v(T)$$

onde v(T) é o volume específico molar do metal à temperatura T. Para chegar à Y(T)usamos W(T), S(T) e T obtidos a partir de nossos cálculos, enquanto os valores de v(T)e W_0 foram determinados usando-se tabelas experimentais [7, 18].

Os gráficos das Figs. 3.15 e 3.16, mostram os resultados de nossos cálculos. Os pontos (*) representam valores experimentais encontrados na literatura para Y(T), para os metais em questão [14]. A excelente concordância entre estes valores, nos mostra a qualidade e exatidão dos cálculos realizados com nosso modelo, implementado numericamente da forma já descrita, para o par de variáveis acopladas W(r,z,t) e T(r,z,t).

A Fig. 3.17 mostra como o valor máximo da temperatura no sólido varia com a intensidade de pico do pulso laser, para diferentes durações do pulso. As Figs. 3.18 a 3.20 mostram as situações correspondentes para o caso dos potenciais termodinâmicos, a saber, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, respectivamente. Em todos os casos, trata-se de uma amostra de alumínio, cujas dimensões são as mesmas da Fig. 3.9. O raio focal de laser é de 100 μm , e a radiação é proveniente de um pulso laser de Nd:YAG. Os valores mostrados são os máximos atingidos para cada valor da intensidade de pico. As figuras mostram uma acentuada diferença de comportamento dependendo do valor



Figura 3.15: Evolução da energia livre padrão em função da temperatura durante o aquecimento a laser de uma amostra de alumínio irradiada, no vácuo, com um pulso laser de Nd: YAG com $I_0 = 48MW/cm^2$, $\tau_0 = 250$ ns e $R_L = 100 \ \mu m \ (----)$ nossos cálculos; (*) valores experimentais [14].



Figura 3.16: Evolução da energia livre padrão em função da temperatura durante o aquecimento a laser de uma amostra de cobre irradiada, no vácuo, com um pulso laser de CO_2 com $I_0 = 0,56 GW/cm^2$, $\tau_0 = 100$ ns e $R_L = 225 \ \mu m \ (-----)$ nossos cálculos; (*) valores experimentais [14].

de τ_0 (duração do pulso). Na Fig. 3.17a vê-se que para o pulso com $\tau_0 = 500 ns$ há uma relação inicialmente linear, entre a temperatura e a intensidade de pico laser, que se mantém enquanto o metal é sólido. A seguir, T permanece constante com valor igual à temperatura de fusão, até que a intensidade, a qual está aumentando, atinge um valor tal que ao longo da duração do pulso (antes que ele termine) todo o material se funde. A partir daí a relação entre temperatura e a intensidade de pico torna-se bem mais complexa que no estado sólido. No caso do pulso com $\tau_0 = 250 ns$ (Fig. 3.17b) ainda se pode ver o patamar de fusão, mas não mais o de vaporização , enquanto que para $\tau_0 = 100 ns$, até o limite de $50MW/cm^2$, não se atinge sequer o limiar de fusão. Nas Figs. 3.18 e 3.19, mostramos a situação equivalente para o caso da densidade entálpica e da densidade entrópica. Não há, como se esperava, qualquer evidência de patamares de transição de fase, visto que nestas regiões crescem monotonicamente, mesmo em presença de fusão (vaporização) do material. No caso da densidade de energia livre de Gibbs, estes patamares se reapresentam, como se esperava.

. .

Nas Figs. 3.21 e 3.22 mostra-se a relação entre a temperatura e a densidade entálpica e entre a temperatura e a energia livre de Gibbs, respectivamennte, para uma amostra de alumínio irradiada com um pulso de laser de Nd:YAG, com uma intensidade de pico $I_0 = 44 MW/cm^2$, $R_L = 100 \ \mu m$ e uma largura de pulso $\tau_0 = 250ns$. O proposito é evidenciar a capacidade do modelo em exibir corretamente a região de transição de fase sólido-líquido, onde a temperatura permanece constante e igual ao ponto de fusão (até que toda a amostra tenha sido fundida nas condições dadas) embora exista um fornecimento contínuo de energia por parte da radiação laser. Isto está claro na Fig. 3.21. Vemos, assim, que na formulação entálpica da descrição do aquecimento a laser de um sólido, a ocorrência de transições de fase é tratada de forma integrada com o próprio processo de aquecimento. A densidade entálpica, em processos a pressão constante,



Figura 3.17: Temperatura máxima atingida na superfície de uma amostra de Al em função da intensidade de pico de um pulso laser de Nd:YAG, para a duração de pulso τ_0 indicada ($R_L = 100 \ \mu m$)



Figura 3.18: Densidade entálpica máxima atingida na superfície de uma amostra de Al em função da intensidade de pico de um pulso laser de Nd:YAG, para a duração de pulso τ_0 indicada ($R_L = 100 \ \mu m$)



Figura 3.19: Densidade entrópica máxima atingida na superfície de uma amostra de Al em função da intensidade de pico de um pulso laser de Nd:YAG, para a duração de pulso τ_0 indicada ($R_L = 100 \ \mu m$)



Figura 3.20: Densidade de energia livre de Gibss máxima atingida na superfície de uma amostra de Al em função da intensidade de pico de um pulso laser de Nd:YAG, para a duração de pulso τ_0 indicada ($R_L = 100 \ \mu m$)



Figura 3.21: Relação temperatura vs. densidade entálpica na superfície de uma amostra de alumínio (parâmetros de irradiação : $I_0 = 44 \ MW/cm^2$, $\tau_0 = 250ns \ e \ R_L = 100 \ \mu m$)



Figura 3.22: Relação temperatura vs. densidade da energia livre de Gibbs na superfície de uma amostra de alumínio (parâmetros de irradiação : $I_0 = 44 \ MW/cm^2$, $\tau_0 = 250ns$ e $R_L = 100 \ \mu m$)

representa a densidade de energia calorífica absorvida pelo material e define, de maneira conveniente e unívoca, o estado do material. Pode, também, ser usada para definir alguns critérios que nos ajudem a monitorar a cinética da fusão a laser, quer se trate de um sistema em equilíbrio termodinâmico, como será mostrado no final deste capítulo, ou fora de equilíbrio, como veremos no próximo capítulo. A Fig. 3.22 mostra a temperatura como função da densidade de energia livre de Gibbs . Novamente o processo de transição de fase sólido-líquido no alumínio, fica evidente nesta figura, quando T atinge $\approx 933 K$, onde se nota um patamar seguido de uma mudança na inclinação da reta que descreve aproximadamente o comportamento de T vs. G_v em cada fase, como foi mencionado anteriormente.

3.3.1 Resultados relativos à microfusão a laser

Nas Figs. 3.23 e 3.24 exibimos os resultados de nossos cálculos para posição da interface sólido-líquido em função do tempo. Isto nos permite determinar a velocidade da frente de fusão, a partir da inclinação da curva. O procedimento adotado para a obtenção daqueles gráficos foi a determinação a cada intervalo Δt , da posição da isoentálpica para $W = W_{sl}$ ao longo das células sobre o eixo da amostra ($r_i = 0$). Nossos cálculos foram feitos para uma amostra de alumínio, irradiado com lasers de CO_2 e de Nd:YAG. No caso do laser de Nd:YAG (Fig. 3.23), a intensidade de pico adotada foi de 48 MW/cm^2 e a largura do pulso foi de 250 ns. A amostra de alumínio foi considerada como estando no vácuo e tendo as dimensões $\phi = 300 \ \mu m$ e $\ell = 150 \ \mu m$ (e a forma dada na Fig. 3.8). A velocidade média calculada para a interface, no eixo da amostra, foi de 18 m/s (Fig. 3.23). Já no caso do laser de CO_2 considerou-se uma intensidade de pico de $370MW/cm^2$, e uma largura de pulso de 100 ns. Neste caso, a amostra de alumínio tem diâmetro $\phi = 670 \ \mu m$ e uma espessura $\ell = 330 \ \mu m$ e a velocidade média calculada para a interface foi de 33,7 m/s, no centro da amostra. Estes valores concordam razoavelmente bem com o valor estimado experimentalmente para a velocidade da frente de fusão \approx 16 m/s (no caso de filmes de alumínio irradiados por um pulso laser de rubi (0,694 μm), cuja largura é 31 ns e fluência $\approx 1 \ J/cm^2$ [25]), principalmente se considerarmos a dificuldade experimental para obte-los.

Embora, até aqui, por razões diversas, tenhamos nos restringido a exibir resultados calculados com nosso modelo apenas para pontos na superfície, nossa solução numérica nos dá $T(r,z,t) \in W(r,z,t) em$ qualquer ponto da amostra. Veja-se, por exemplo na Fig. 3.25, a evolução temporal da temperatura no eixo da amostra (r = 0), para diferentes profundidades. É evidente o decréscimo exponencial da temperatura com a profundidade. É, igualmente, evidente um fato que já mencionamos anteriormente, i.e. que o processo de aquecimento é bem mais rápido que o processo de resfriamento. Esta é uma consideração importante para alguns processos de fusão-solidificação, fora do equilíbrio termodinâmico. Por exemplo, o valor da taxa de resfriamento desempenha papel decisivo em processos de super-resfriamento onde o material líquido pode se solidificar formando um material amorfo ou um material cristalino.

Outro exemplo está dado na Fig. 3.26 onde exibimos os mapas de contorno isotérmico, i.e. onde estão mapeadas as isotermas no interior da poça fundida para uma amostra de alumínio irradiado com laser de CO_2 , com uma intensidade de pico de $280MW/cm^2$ e uma largura de pulso $\tau_0 = 100ns$, e no instante $t = 1, 4\tau_0$. Trata-se de um recurso novo, implementado em nosso programa, que nos permite ter uma visão em corte da poça fundida. É possível utilizar esta nova informação para calcular, com ajuda de algumas das equações da hidrodinâmica, o fluxo convectivo de calor no interior



Figura 3.23: Posição da interface sólido-líquido em função do tempo. A velocidade aproximada da interface em r = 0 foi calculada como sendo de 18,0 m/s. Os parâmetros do pulso laser de Nd:YAG que irradiam a amostra de alumínio no vácuo são: $R_L = 100 \ \mu m, \tau_0 = 250 \ ns \ e \ I_0 = 48 MW/cm^2$.



Figura 3.24: Posição da interface sólido-líquido em função do tempo. A velocidade aproximada da interface em r = 0 foi calculada como sendo de 33,7 m/s. Os parâmetros do pulso laser de CO_2 que irradiam a amostra de alumínio no vácuo são: $R_L = 225 \ \mu m$, $\tau_0 = 100 \ ns \ e \ I_0 = 370 MW/cm^2$.



Figura 3.25: Amostra de Al irradiada no vácuo com um pulso laser de CO_2 . Evolução temporal da temperatura para diferentes profundidades. Os parâmetros do pulso são: $R_L = 225 \ \mu m$, $\tau_0 = 100 \ ns \ e \ I_0 = 280 MW/cm^2$.



Figura 3.26: Isotermas na poça fundida, os parâmetros do pulso laser de CO_2 que irradiam a amostra de Al no vácuo são: $R_L = 225 \ \mu m$, $\tau_0 = 100 ns \ e \ I_0 = 280 MW/cm^2$. A figura refere-se no instante $t = 1, 4\tau_0$.

da poça fundida. Este é um assunto que exploraremos futuramente.

Finalmente, exploramos uma outra capacidade predictiva de nosso modelo. Calcular o raio da poça fundida na superfície, que nos dá diretamente, informação de grande relevância para o processo de microfusão. A Fig. 3.27 mostra os resultados de nossos cálculos para este raio máximo ("boca") da poça fundida (r) para várias fluências (energia por unidade de área) de laser de CO_2 ($\tau_0 = 100 ns, R_L = 225 \mu m$, pulso retangular ("top hat")), irradiando uma amostra de alumínio, e sua comparação com valores experimentais [26] (As condições assumidas foram escolhidas para permitir a comparação com a determinação experimental da referência em questão. O procedimento para obter os valores calculados foi a observação da localização da isoentálpica $W(r, 0, t) = W_{sl}$, a cada intervalo Δt , ao longo da resolução da equação entálpica, registrando-se, posteriormente, o valor máximo de r. Note-se que as nossas previsões teóricas concordam bastante bem com os dados experimentais [26], bem melhor que outras tentativas de predição teorica anteriores.

Ainda com relação a cálculos subsidiários utilizando nosso modelo procedemos a determinação dos limiares de dano para o alumínio e o cobre. Foram comparados com valores experimentais da fluência limiar de um laser de CO_2 ($\tau_0 = 100 ns$, $R_L = 225 \mu m$, pulso retangular), para fundir alumínio e cobre. Obtivemos os valores 15,6 J/cm^2 e 46,7 J/cm^2 , respectivamente, numa concordância dentro de +5% para alumínio e +4% para o cobre, resultados bem melhores que os previstos por outros autores [27] (que não vão abaixo de uma diferença de 12% para alumínio e 16% para o cobre). Utilizamos como de praxe, como critério o mínimo valor da fluência do laser para atingir $W = W_{sl}$. Cabe mencionar, também, que ao levarmos em consideração, diferentemente dos outros autores autores, a variação da densidade da amostra com a temperatura, conseguimos melhorar



Figura 3.27: Raio máximo da poça fundida, em função da fluência do pulso laser, (*) são pontos experimentais [26]. Os parâmetros do pulso laser de CO_2 que irradiam a amostra de Al no vácuo são: $R_L = 225 \ \mu m \ e \ \tau_0 = 100 \ ns.$

ainda mais este ajuste, baixando-o em 1%, o que é significativo neste contexto pois significa uma redução de 20% na diferença entre o valor calculado e o valor experimental da fluência limiar para fundir alumínio ou cobre.

Finalmente, comparamos o nosso modelo com outro modelo teórico [27], que obteve a seguinte expressão para a temperatura máxima atingida no centro de uma amostra de alumínio irradiada com laser pulsado de CO_2 (pulso gaussiano).

$$T_{smax} = (2,15) I_0 (1-R) [\tau_0 V/(\pi C K)]^{1/2}$$
(3.26)

Esta fórmula foi obtida sob a hipótese de que os parâmetros térmicos envolvidos não dependem da temperatura. Assumindo $T_{smax} = T_f$ para o alumínio (933,2 K) e utilizando valores dos parâmetros térmicos tabelados para temperatura ambiente (300 K) [18] obtem-se a partir da Eq. (3.26) o valor de $I_{0,fusão}$ (intensidade limiar para fusão) obtendo:

$$I_{0, fusão} = 332 \ MW/cm^2$$

com um laser de CO_2 , $\tau_0 = 100 ns$.

Usando nosso modelo chegamos a um valor de:

$$I_{0, fusão} = 156 \ MW/cm^2$$

120

Nosso resultado se aproxima excelentemente do valor experimental [26] de:

$$I_{exp} = 142 \ MW/cm^2$$

o que mostra que nossa predição é bastante melhor.

A tabela 4 resume a comparação de nossos cálculos para o caso da microfusão a laser, em metais com os resultados experimentais, onde disponiveis

	Nosso modelo	Experimento
Velocidade de avanço da frente de fusão (alumínio). Irradiação Nd:YAG, $R_L = 100 \mu m \tau_o = 250 ns$ e $I_o = 48 MW/cm^2$	18 m/s	16 m/s (1)
Velocidade de avanço da frente de fusão (alumínio). Irradiação CO_2 , $R_L = 225 \mu m$ $\tau_o = 100 ns$ e $I_o = 370 MW/cm^2$	33,7 m/s	nine is print (i sinen
Raio da boca (alumínio) Irradiação CO_2 , $R_L = 225 \mu m \tau_o = 100 ns e$ fluência= $37 J/cm^2$	140 µm	150 µm (2)
Fluência no limiar de dano (alumínio) Ir- radiação $CO_2, R_L = 225 \mu m \tau_o = 100 ns$	15,6 J/cm ²	$14,2 \ J/cm^2$ (3)
Fluência no limiar de dano (cobre) l rradiação $CO_2, R_L = 225 \mu m \tau_o = 100 ns$	46,7 J/cm ²	$45,3 \ J/cm^2 \ (4)$

Tabela 4: Comparação entre os calculos feitos com nosso modelo e os resultados experimentais, para microfusão a laser. (1)- Ref. [25] (Medida no caso de um laser de rubi com $\tau_o = 31$ ns e $I_o = 35MW/cm^2$); (2) - Ref. [26]; (3) - Ref. [26] Um outro modelo (Ref. [27]) previu neste caso $33,2 J/cm^2$, mais que o dobro do valor experimental; (4) - Ref. [27].

Bibliografia

- R. J. M. Konings, E. H. P. Cordfunke and R. R. van der Laan, Journal of Alloys and Compounds, 179, 195 (1992).
- [2] Markku Pajunen and Jorma Kivilahti, Z. Metallkd, 83, 17 (1992).
- [3] Martin van Allmen, "Laser-Beam Interactions with Materials, Physical Principles and Applications", Springer Series in Materials Science, Vol. 2 (1987).
- [4] S. Wisniewski, B. Staniszewski and R. Szymanik, "Thermodynamics of nonequilibrium process", PWN - Polish Scientific Publishers Warszawa (1976).
- [5] H. J. Kreuzer, "Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Fundations", Clarendon Press Oxford (1981).
- [6] C. Garrido, B. León and M. Pérez-Amor, J. Appl. Phys., 69, 1133 (1991).
- [7] "Handbook of Chemestry and Physics", 72nd Edition, CRC, Boca Raton FL (1992).
- [8] Biswajit Basu, Appl. Phys. Lett., 58, 656 (1991).
- [9] V. R. Voller, Numer. Heat Tranfer, Part B, 17, 155 (1990).
- [10] M.M. Jevtic and M.J. Scepanovic, Appl. Phys A, 53, 332 (1991).

- [11] W.W. Duley, "CO₂ Laser Effects and Applications", Academic Press, New York (1976).
- [12] R.E. Harrington, J. Appl. Phys. 38, 3266 (1967).
- [13] L.D. Landau e E.M. Lifshitz, "Física Estatística", Editora Reverte, S.A. (1969).
- [14] Walter Kauzmann, "Thermodynamics and Statistics", Vol. II, W.A. Benjamin Inc. New York - Amsterdan (1967).
- [15] R. Cerny and P. Prikryl, Comput. Phys. Commun., 73, 179 (1992).
- [16] W.J. Minkowyes, E.M. Sparrow, G.E. Scheneider and R.H. Pletcher, "Handbook of Numerical Heat Transfer", John Wiley & Sons, Inc. New York (1988).
- [17] Cristina Cunha, "Métodos Numéricos", Editora da UNICAMP (1992).
- [18] Robert A. Meyers, Editor TRW, Inc., "Encyclopedia of Physical Science and Technology", Academic Press Inc. (1987).
- [19] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and P.G. Klemens, "Termophysical Properties of Matter: Thermal Conductivity, Metallic Elements and Alloys", New York/Washington: IFI/Plenum, vol. 1 (1970).
- [20] John H. Perry, Editor in Chief, "Chemical Engineer's Handbook", Mc Graw-Hill Book Company, Kogakusha Company, Ltd. Tokio, 1963. Mc Graw Hill Inc.
- [21] A. Cruz-Orea, C. A. S. Lima "Local termodynamics equilibrium approach to the description of the transient non linear laser heating of a solid" (em submissão ao "Applied Physics", 1993).

- [22] A. Cruz-Orea, C. A. S. Lima, "The time evolution of the thermodynamic potentials densities, spatial profiles in laser heated solids" (em submissão à Rev. Mexicana de Física, 1993).
- [23] A. Cruz-Orea, C. A. S. Lima, "Aspectos Termodinâmicos do Aquecimento e Microfusão de Metais a Laser", Anais do V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, IPEN São Paulo SP, pag. 321 (1992).
- [24] A. Cruz-Orea, C. A. S. Lima, "Entropic density formulation of the non-linear laser heating of solids" (em preparação, Nov. 1993).
- [25] J.Y. Tsao, S.T. Picraux, P.S. Peercy and Michael O. Thompson, Appl. Phys. Lett. 48, 278 (1986).
- [26] J.O. Porteus, M.J. Soileau and C.W. Fountain, Appl. Phys. Lett., 29, 156 (1976).
- [27] M. Sparks and E. Loh, Jr., J. Opt. Soc. Am., 69, 847 (1979).

Capítulo 4

Termo-oxidação de metais assistida a laser

4.1 Introdução

Quando um feixe potente de laser atinge a superfície de um metal, uma parte da radiação incidente é efetivamente absorvida no sólido, onde se transforma em calor, mudando a temperatura pelo menos numa certa região, com centro no foco de incidência (região termicamente afetada). Muitos são os processos físicos, químicos e físico-químicos que tem (ou podem ter) lugar nesta região, em função deste aquecimento, dependendo das condições locais e das características específicas do processo (energia de ativação, calores latentes, etc.([1] a [17]). No Capítulo 3, examinamos exaustivamente a questão do aquecimento, sob a ótica de um novo modelo que lá apresentamos, desenvolvemos e implementamos numericamente para situações envolvendo transições de fase. Queremos, agora, como uma outra aplicação do modelo desenvolvido, tratar um tema mais complexo, envolvendo reações químicas na superfície de amostras metálicas, decorrentes do aquecimento a laser, em presença de uma atmosfera rica em oxigênio (ou outro gás).

O processamento químico de materiais com laser é um assunto bastante estudado atualmente, seja do ponto de vista de possíveis aplicações, seja para o estudo dos fundamentos do processo [5, 9, 15]. Entre as reações químicas assistidas a laser, que tem despertado grande interesse, está a oxidação de metais [5]. Este processo tem grande importância para diversas aplicações industriais [9]. É igualmente importante como técnica de deposição de filmes finos uni ou multicamadas em substratos metálicos. Por exemplo, a formação de sandwiches com materiais semicondutores é importante para certos tipos de dispositivos, onde camadas semicondutoras tipo p de um óxido metálico e outras do tipo n, correspondentes a outro óxido se alternam. Tais estruturas tem grande importância na fabricação de microsistemas (dispositivos semicondutores) [15]. Enfim, a termo-oxidação superficial de metais e semicondutores, numa atmosfera rica em oxigênio, é um fenômeno bem conhecido. Superfícies limpas de materiais como Al, Nb, Si, etc. reagem espontaneamente no ar, mesmo à temperatura ambiente, para formar camadas de óxido tipicamente da ordem de 10 a 100 Å de espessura. Para certas aplicações (isolação elétrica, endurecimento superficial do material, etc.), é necessário aumentar a espessura das camadas de óxido formadas, seja naturalmente, seja através de oxidação estimulada na superfície, no caso de material que não reage espontaneamente em presença de oxigênio. Entre as muitas técnicas para a produção de camadas de óxidos interessa-nos uma que tem sido a mais frequentemente usada, a saber, a oxidação térmica na qual se aquece um substrato em presença de uma atmosfera rica em oxigênio, quando a fonte de calor é um laser. A oxidação pirolítica (termoquímica) a laser, resulta do fato que a luz absorvida (do laser) na amostra, induz uma elevação da temperatura superficial, que estimula a difusão e a reação de substâncias ou elementos, dentro da área irradiada. As camadas de óxido resultantes tem uma composição semelhante aquelas produzidas via aquecimento uniforme do substrato (forno).

A modelização de tal fenômeno não é uma tarefa simples, tendo em vista a concorrência de vários fatores, no processo de oxidação a laser. De fato, mesmo uma avaliação preliminar já nos leva a concluir que se trata de um processo muito complexo para permitir uma descrição ampla, através de um simples modelo. Na verdade vários fatores intervem, numa mesma reação: o laser produz uma distribuição espacial-temporal de temperaturas na peça, a absorção óptica depende da espessura da camada de óxido em crescimento, a taxa de reação, é dependente de T, etc., sem falar do fato que alguns dos parâmetros físicos e químicos envolvidos nas equações para o cálculo do perfil de temperatura, são conhecidos com pouca precisão, ou se modificam pela ação da radiação laser. Compreende-se, assim, que um modelo mais abrangente para tal processo tem problemas de viabilização prática. Não obstante, é possivel atacar problemas agrupadamente, com modelos significativamente amplos para permitir flexibilidade de uso dentro de certa categoria de fenômenos termoquímicos. Foi o que procuramos desenvolver.

O ponto de partida de qualquer efeito induzido a laser é a absorção da energia eletromagnetica pelo sólido. Nos metais e óxidos a absorção envolve a excitação eletrônica para estados óticamente instáveis. O sistema de estados excitados assim formado se desintegra por uma combinação (espacial e temporal) de vários processos envolvendo os eletrons, fonons e ions. O resultado é o aquecimento da rede. Como o livre caminho médio dos eletrons é geralmente muito menor que as dimensões da amostra, o aquecimento a laser pode ser visto como estando localizado nas imediações da superfície irradiada. Uma analise detalhada das soluções da equação de difusão de calor revela a presença de fortes gradientes de temperatura na região irradiada do sólido.

A energia absorvida no volume irradiado da amostra serve para aquece-la, mas devido às perdas por condução e convecção, aquece também a região em torno dela. Uma avaliação precisa da energia efetivamente utilizada para transformar a amostra, requer cálculos cuidadosos para se obter o perfil temporal e espacial correto da temperatura local que permitam por sua vez avaliar a evolução das taxas sejam das reações químicas envolvidas, sejam de outros fenômenos que ocorrem simultaneamente, como consequência dos processos termoquímicos ativados pelo laser.

4.2 Processos termoquímicos induzidos a laser

Podemos dizer, com base em diversos estudos experimentais já realizados, que as principais características dos processos termoquímicos induzidos a laser devem-se às combinações de um ou mais dos seguintes fatores [5, 9]:

- a) Não-isotermalidade (temporal e espacial) dos processos.
- b) Variação das constantes de taxa de reação química com a temperatura (fortes dependências do tipo Arrhenius).
- -) . A minimizio de sistema situar-se fora do equilíbrio térmico macroscópico, ou seja situações em que o tempo durante o qual ocorre uma variação de temperatura o

curto comparado com os tempos de "relaxação" característicos do meio (tempo para o meio readquerir um estado de equilíbrio termodinâmico global, após ter atravessado um transiente fora do equilíbrio).

- d) Mudanças na absorção óptica característica do meio, no transcurso de reação química, podem introduzir efeitos cooperativos entre os graus de liberdade térmicos e químicos, alterando assim a evolução do aquecimento da amostra.
- e) Estabelecimento de novos regimes de reação devido a novas escalas de energia e tempo envolvidas (mais relevante na irradiação de amostras com pulsos ultracurtos de lasers potentes).
- f) Possível modificação dos valores dos parâmetros termodinâmicos (como a energia de migração de defeitos) pela rápida modificação local da temperatura e sua consequência sobre os vetores da reação.

As constantes ópticas dos óxidos exibem clara dependência na frequência da radiação incidente [5]. É de se esperar, portanto, que a eficiência da ação termoquímica da radiação laser varie substancialmente com o seu comprimento de onda. É, pois, interessante, considerar-se a cinética do aquecimento de alvos metálicos no ar, como uma função de comprimento de onda da radiação. Outro aspecto importante, diz respeito a uma melhor exploração sobre os efeitos termoquímicos, como aqueles ligados à interferência ótica, buscando tornar mais eficiente a absortividade naqueles comprimentos de onda para os quais o metal exibe um coeficiente de absorção relativamente alto.

Estes efeitos de interferência óptica no aquecimento a laser de metais em presença de meio oxidante são de grande importância. Eles tem origem no fato que a taxa de aquecimento a laser de alvos metálicos no ar, pode aumentar significativamente devido ao crescimento de filmes de óxido na superfície. Há evidências experimentais [5] de que em alguns metais (por exemplo cobre e ferro), que a refletividade dos alvos pode variar de até quase 100%. Isto tem grande interesse prático nas aplicações tecnológicas de processos a laser, assim como na fabricação de dispositivos semicondutores a partir da oxidação de metais com laser. Os experimentos mostram que na oxidação a laser, a absorção pelo alvo metálico sofre flutuações periódicas associadas com efeitos de interferência óptica no próprio filme de óxido que está sendo formado, (a medida que sua espessura vai aumentando). Estes efeitos são específicos dos filmes de óxido nos quais $\alpha\lambda \ll 1$ (α é o coeficiente de absorção óptica do óxido). A análise da cinética deste processo de interferência, no aquecimento a laser de alvos, metálicos, pode ser usada para determinar as constantes ópticas dos próprios filmes de óxido [11]. A periodicidade das flutuações, devidas a esta interferência, está, diretamente associada ao crescimento do filme fino. A medida que este atinge uma espessura que é um multiplo de $\lambda/2n$ (n é o índice de refração do óxido e λ o comprimento de onda no vácuo) a absorção passa por um máximo. Sob condições próprias de aquecimento, por exemplo, num alvo de cobre sob a ação da radiação laser de CO_2 , a absortividade do filme criado, pode chegar a exibir várias flutuações, à medida que cresce a espessura da camada de óxido [16]. É evidente, seguindo este raciocinio, que mudando o comprimento da radiação para um valor menor (se o índice de refração não variar significativamente), o número de flutuações irá aumentar. Sob condições apropriadas que incluem, importantemente, o nível de aquecimento atingindo, várias camadas de óxido, com diferentes conteúdos de oxigênio, podem ser formadas na superfície do metal. No caso do ferro, por exemplo, uma tripla camada de óxido é formada sobre a superfície; já no caso em que cobre é oxidado, duas camadas de óxido são formadas [5]. Como já dissemos, se a espessura das camadas de óxidos é comparável com o valor de $(\lambda/2n)$ isto pode ter uma influência substantiva sobre a absortividade da superfície. Na verdade, há evidências experimentais de um crescimento não-monotônico deste parâmetro em muitos metais durante o aquecimento com laser no ar [13]. De fato, durante o crescimento, o processo de interferência no filme fino determina variações na absortividade do sistema metal + óxido (transmissão periódica nas camadas de óxido) que pode ser claramente observado, na superfície do alvo onde cresce uma camada de óxido com pequena absorção óptica ($\alpha\lambda \ll 1$).

Do ponto de vista tanto teórico como experimental, a importância deste tipo de processamento de materiais, do qual estamos tratando (deposição de filmes finos sobre substratos metálicos através de processos induzidos a laser), tem-lhe feito recebido farta atenção, na literatura especializada [8, 10], continuando a ser um tópico de absoluta atualidade, quer pelo interesse tecnológico de suscita [4, 3], quer pelos problemas fundamentais, ainda em aberto [6, 7].

Mostramos no Capítulo 3 que dispomos agora de um novo instrumental de cálculo, altamente sofisticado, fruto de um longo trabalho, para mapear tridimensionalmente a temperatura e as densidades de potenciais termodinâmicos de qualquer material, sólidos em particular, aquecidos por radiação laser. Mostramos, ainda, que nosso formalismo exibe a necessaria flexibilidade para permitir que tratemos, de uma forma diferenciada daquela que tem sido feita até aqui, o problema do crescimento de filmes finos sobre substratos metálicos, via reações termoquímicas induzidas a laser. Esta forma diferenciada, a que nos referimos, se caracteriza pela inclusão de efeitos relevantes na determinação dos parâmetros do filme, os quais tem sido sistematicamente ignorados nos tratamentos já publicados, tanto quanto o sabemos, provavelmente em função da inadequação dos modelos para agasalhar tais efeitos, sem se transformarem em pacotes de tratamento, mesmo numérico, inviavel. Conforme esperamos fique claro nos desenvolvimentos que apresentamos neste Capítulo, estamos propondo para este problema uma nova forma de tratamento que, ao nosso ver, é mais abrangente, na latitude dos efeitos que incorpora, que outros modelos anteriores. É capaz, portanto, de permitir que na descrição fenomenológica do processo de formação de filmes finos, via reações termoquímicas induzidas a laser, nos aproximemos bem mais da realidade experimental fisico-química do processo. Na verdade, diante da sua extrema complexidade, principalmente quando se deseja levar em conta seus detalhes mais finos, são dignos de nota os resultados que fomos capazes de exibir no confronto de nosso modelo com resultados experimentais (evolução temporal da espessura de filmes multicamadas, efeitos específicos dos calores de reação, tempo para atingir a fusão, etc.), o que nos deixou plenamente confiantes de ter contribuido significativamente para uma descrição fenomenológica mais completa deste complexo processo. No que segue, detalhamos os aspectos mais relevantes de nossa contribuição .

Um modelo realista do processo que estamos estudando deve começar por reconhecer (entenda-se incluir, de alguma forma), o máximo possivel, as caracteristicas básicas fenomenomenológicas que presidem a formação do filme fino, as quais já elencamos anteriormente (itens (a) à (f), página 128). Tomando isto por base, podemos dizer que nosso modelo foi além. De fato, consideramos, adicionalmente, os seguintes aspectos, que, como já mencionamos, são via-de-regra ignorados nos tratamentos simplificados deste problema e que se constituem em elementos inovadores no seu tratamento fenomenológico:

a) nossa abordagem, amplamente descrita no Capítulo 3, do aquecimento não linear,
 a laser, de um sólido explora o tratamento entálpico, o que nos dá a flexibilidade
 ímpar de incluir, autoconsistentemente, no cálculo do par entalpia x temperatura,
quaisquer contribuições , endógenas ou exógenas, endotérmicas ou exotérmicas, de processos com calores latentes que afetam detectavelmente as temperaturas locais e, assim, retroalimentativamente, as proprias taxas de tais processos, sejam eles reações termoquímicas ou processos de outras naturezas; esta flexibilidade confere ao nosso modo de tratamento do problema em questão caracteristicas únicas, com reflexos importantes nos resultados finais obtidos;

- b) nossa abordagem permite que, se houver informação experimental sobre o comportamento térmico dos parâmetros ópticos e térmicos dos materiais presentes nos vários extratos de um filme multicamada crescido nas condições aqui consideradas, possamos incluir tal informação durante os cálculos, tornando mais e mais realista a descrição fenomenológica do processo, a cada passo do tratamento numérico do modelo explorado, é claro que tais efeitos, no que diz respeito ao substrato metálico, já são intrinsecamente considerados em nossa formulação do cálculo de T na sua superfície.
- c) nossa abordagem abre espaço específico para que sejam computados, nos cálculos autoconsistentes da temperatura e entalpia, além dos efeitos mencionados em (b), aqueles que advém da consideração do comportamento térmico da densidade molar das várias substâncias envolvidas (filme multicamada + substrato), um procedimento que se revelou ter efeitos significativos sobre a evolução temporal da espessura dos filmes, com reflexos importantes sobre a auto-modulação que se observa, devida a efeitos interferométricos, na eficiência da transformação da energia eletromagnetica do feixe em energia térmica do sólido.
- a universalidade do nosso tratamento no que se refere a processos termoquímicos;
 de fato, a inclusão dos itens (a) a (c) acima é possivel qualquer que seja a na-

tureza do processo em questão (reações químicas, fisio e quimisorção, pirolise, fotolise, etc.) basta que conheçamos os correspondentes calores latentes molares; poderemos, assim, com nosso modelo básico tratar formação de filmes por termooxidação, nitridação, silicatação, carbetação, etc, etc, bem como vários outros processos mediados por LPTC (laser pulsed thermo-chemistry) ou LPPC (laser pulsed plasma-chemistry).

Vamos agora proceder a descrição detalhada de como procedemos a implementação dos procedimentos acima delineados. Preliminarmente, é importante que reconheçamos a presença de dois regimes de crescimento de filmes, com características bem diferenciadoras.

- a) crescimento do filme em regime de irradiação de alta intensidade, pulsos curtos e com substrato térmicamente grosso
- b) crescimento do filme em regime de intensidades médias, pulsos relativamente longos e substrato térmicamente fino.

Dado o interesse que o assunto tem para pesquisas em curso em nosso Laboratorio, consideraremos como caso e estudo, amostras de cobre irradiadas com laser de Nd:YAG

4.2.1 Regime de altas intensidades, pulsos curtos; substrato termicamente grosso

Neste caso sendo o tempo de excitação menor que μs , e a intensidade alta, cria-se uma situação de forte desequilíbrio térmico global na região irradiada. É o tipo de situação que nosso modelo descreve bem, apelando para uma formulação termodinâmica de equilíbrio local. A presença de fortes gradientes superficiais induz taxas de resfriamento extremamente altas. Como resultado as altas temperaturas superficiais estimuladoras do rápido crescimento do filme pela termoativação química da reação de oxidação cai muito rapidamente resultando numa espessura final do filme muito pequena (tipicamente de alguns Å's). Estes resultados, que pudemos antecipar tendo em vista os estudos, relatados no Capítulo 3, sobre o aquecimento a laser de superfícies sólidas, foram específicamente demonstrados pelos cálculos da espessura do filme de Cu_2O (a rapidez da deposição de energia e do consequente aquecimento não dá margem a que o segundo filme (CuO) tenha chance de crescer significativamente em tal regime; mesmo assim consideraremos o crescimento dos dois filmes e nos resultados que obteremos veremos o grau de concordância com a evidência experimental).

Para melhor entendimento dos parâmetros controladores do processo que serão levados em conta em nossa formulação, no presente caso, vamos considerar preliminarmente a forma como varia a absortividade $A(x_1, x_2)$ do filme superficial (consideraremos aqui o caso de 2 camadas) com as espessuras $x_1 e x_2$ (ambas funções de T) sobre o substrato metálico (sistema $Cu : Cu_2O : CuO$).

É possível mostrar que [15] sendo x_1 a espessura da camada de CuO e x_2 a de

 Cu_2O , a absortividade deste sistema (dupla camada) pode ser escrita como:

$$A(x_1, x_2) = 1 - |R(x_1, x_2)|^2$$
(4.1)

. .

onde:

$$R(x_1, x_2) = \frac{r_{12} \exp\left(-2i\psi_1\right) + r}{\exp\left(-2i\psi_1\right) + r_{12}r} \quad ; \quad r = \frac{r_{23} \exp\left(-2i\psi_2\right) + r_{34}}{\exp\left(-2i\psi_2\right) + r_{23}r_{34}}$$

sendo:

$$\psi_1 = \frac{2\pi}{\lambda_0} x_1 \sqrt{\epsilon_1} \quad e \quad \psi_2 = \frac{2\pi}{\lambda_0} x_2 \sqrt{\epsilon_2} \qquad \sqrt{\epsilon_k} = n_k + i\kappa_k \quad (k = 0, 1, 2)$$

$$r_{23} = \frac{r_{12} - r_{13}}{r_{12}r_{13} - 1} \quad ; \quad r_{34} = \frac{r_{13} - r_{14}}{r_{13}r_{14} - 1} \quad ; \quad r_{12} = \frac{1 - \sqrt{\epsilon_1}}{1 + \sqrt{\epsilon_1}} \quad ; \quad r_{13} = \frac{1 - \sqrt{\epsilon_2}}{1 + \sqrt{\epsilon_2}}$$

$$r_{14} = -1 + \frac{A_0 \left(1 - \frac{i\kappa_0}{n_0}\right)}{2} + \frac{A_0}{2n_0} \quad ; \quad A_0 = \frac{4n_0}{(1+n_0)^2 + \kappa_0^2}$$

e:

 $\lambda_0 =$ comprimento de onda da radiação incidente

 $x_1 =$ espessura da camada de CuO

 $x_2 =$ espessura da camada de Cu_2O

 $n_0 \ e \ \kappa_0$ são as constantes ópticas do metal (indice de refração, e coeficiente de extinção,

respectivamente)

 $n_1 \ e \ \kappa_1$ são as correspondentes constantes para o CuO $n_2 \ e \ \kappa_2$ são as correspondentes constantes para o Cu_2O

A Fig. 4.1 mostra o gráfico de $A(x_1, x_2)$ para uma temperatura fixa, o que, como veremos (Eq. 4.6), significa uma razão definida x_1/x_2 . No caso $x_1/x_2 = 0.23$. Na Figura, A (em %), está mostrada em função de x_2 . Percebe-se, com clareza, a presença de dois regimes de oscilação superpostos, modulando a amplitude de A. Um tem alta frequência e corresponde ao filme de óxido cuproso (Cu_2O) que atinge maior espessura e a outra ao óxido cúprico (CuO), mais fino, que tem menor frequência e é representada pela envoltória trasejada. Nosso cálculo é mais refinado que outros [15], visto que incluimos o comportamento térmico dos parâmetros relevantes do substrato metálico (tomando como independente de T em outros cálculos). Claro que neste gráfico ilustrativo isto não é relevante mas quando se está calculando a temperatura do substrato para determinar a temperatura dos filmes e daí as espessuras, em função do tempo, a variação destes parâmetros com T tem importância significativa.

É interessante notar que resultados experimentais recentes [2, 5] revelam feições específicas do processo de crescimento do filme ao presente regime. Em primeiro lugar, como já consideramos, a possibilidade concreta da ativação das duas reações de oxidação acopladas, a formação da camada de Cu_2O e a partir desta o crescimento simultâneo de uma camada de CuO, com uma dinâmica de crescimento certamente influenciada pela evolução térmica solidaria do conjunto substrato + filmes. Em segundo lugar, pelas taxas de crescimento darem margem a que as espessuras dos filmes atravessem sucessivos valores que ensejam variações periódicas, determinadas interferometricamente, na absorção de radiação pelos filmes e, consequentemente, na temperatura do conjunto. A



Figura 4.1: Absortividade de um sistema de duas camadas $A(x_1, x_2)$ (sistema Cu: $Cu_2O: CuO$) em função da espessura da camada interna, para uma razão fixa entre as duas espessuras de $x_2/x_1 = 0,23$. Há dois regimes modulando a amplitude de $A(x_1, x_2)$. Um de alta frequência associado ao crescimento do filme de espessura x_2 e outro de baixa frequência associado ao crescimento do filme de espessura x_1 .

analise daqueles resultados revela a presença de um padrão de interferência resultante da variação da absortividade que se pode atribuir à dinâmica do aquecimento do sistema. Uma oscilação de alta frequência está ligada a interferência no filme fino de Cu_2O a qual é modulada pelo efeito correspondente, de frequência bem mais baixa, associada ao crescimento da camada de CuO, como apreciamos na Fig. 4.1.

Nosso ponto de partida para descrever o processo de oxidação do cobre com laser, será o estudo da cinética da oxidação de duas camadas, o qual abordamos a seguir:

A caracterização fisico-química da taxa de crescimento do filme fino, nas condições dadas, assumindo que a temperatura local é T tem sido objeto de várias modelagens, entre as quais a mais usada é a chamada o modelo parabólico [5, 15, 13]:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{d_i(T)}{x_i}$$

onde x_i é a espessura do filme na camada "i", do correspondente material, tendo um coeficiente de difusão d_i .

Do ponto de vista da cinética química, nas condições consideradas, a formação de CuO e Cu_2O , decorre do equilíbrio dinâmico, à temperatura T, das reações acopladas de formação :

$$\begin{array}{c} 2Cu + O = Cu_2O \\ 2CuO \iff Cu_2O + O \end{array} \right\}$$

$$4.1a$$

139

$$Cu_2O + O = 2CuO \qquad 4.1b$$

O consumo total de oxigênio q, por unidade de superfície (em átomo-grama/ cm^2) na oxidação do alvo está relacionado com as espessuras e os volumes específicos das camadas de CuO (x_1, V_1) e $Cu_2O(x_2, V_2)$ na forma:

$$q = \frac{x_1}{V_1} + \frac{x_2}{V_2} = q_1 + q_2$$

O consumo parcial de oxigênio em cada reação é, respectivamente:

$$q'_2 = \frac{x_2}{V_2} + \frac{x_1}{2V_1}$$
, $q'_1 = \frac{x_1}{2V_1}$ com $q_1 + q_2 = q'_1 + q'_2$

O processo de oxidação é dividido nos seguintes estágios:

 Para os filmes de óxido ainda bastante finos ocorre inicialmente uma difusão de oxigênio através da camada de CuO. Neste caso, todo o oxigênio é consumido na reação (4.1b), e a cinética deste processo com base na lei parabólica nos dá:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{1}{V_1} \frac{d_1(T)}{x_1}$$
(4.2)

2) O estágio seguinte do processo de oxidação envolve a dissociação parcial de CuO na interface com a outra camada de óxido, já que CuO é cineticamente instável frente a Cu₂O, devido à diferença nos valores da energia livre de Gibbs entre esses óxidos, numa dada temperatura [17].

$$2 CuO \iff Cu_2O + O$$

3) O oxigênio formado como resultado da reação anterior, difunde-se em profundidade dentro da camada de óxido de Cu_2O e interage com átomos de cobre de acordo com as reações (4.1a). A cinética deste processo é descrita por:

$$\frac{dq_2'}{dt} = \frac{1}{2V_2} \frac{d_2(T)}{x_2} \tag{4.3}$$

Evidências experimentais para o caso de oxidação de metais com laser indicam que existem fortes dependências com a temperatura (do tipo Arrhenius) das variáveis que intervem na oxidação. Assim, podemos assumir que os coeficientes de difusão térmica dos óxidos, $d_1(T)$ e $d_2(T)$ dependam da temperatura na forma [13]:

$$d_1(T) = d_{10} \exp(-T_1/T)$$
, $d_2(T) = d_{20} \exp(-T_2/T)$

Das Eqs. (4.2) e (4.3), obtemos um sistema de equações diferenciais para a cinética de oxidação de duas camadas:

$$\frac{dx_1}{dt} = 2\frac{d_1(T)}{x_1} - \mu \frac{d_2(T)}{x_2} , \qquad \mu = \frac{V_1}{V_2}$$
(4.4)

$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{d_2(T)}{x_2} - \frac{1}{\mu} \frac{d_1(T)}{x_1}$$
(4.5)

O cálculo de $x_1 e x_2$ a partir das Eqs. 4.4 e 4.5 será feito numericamente, usando-se para valores de T na superfície do sólido os valores calculados de acordo com nosso modelo, para as condições em que se está considerando o crescimento dos filmes. É pois uma aplicação direta de nossa formulação termodinâmica para o cálculo do aquecimento a laser da superfície aplicada a um problema específico de processamento. Este tratamento, com a devida consideração da dependência com a temperatura de todos os parâmetros intervenientes, inclusive aqueles que governam o crescimento do filme (coeficiente de difusão térmica do filme) levou-nos a previsões quantitativas que estão em excelente concordância qualitativa com medidas experimentais correlatas [12]. De fato, embora não tenhamos encontrado referências experimentais de medidas que, observando as hipóteses sob as quais realizamos nossos cálculos, tenham trabalhado com os materiais e condições de irradiação que consideramos, encontramos na ref. [12] um trabalho de crescimento de um filme de Cr_2O_3 sobre um substrato metálico reportado em lámina de cromo que medeu espessuras de ≈ 10 Å para um laser pulsado ($\tau_0 = 50$ ns) de Nd:YAG. Vemos que estas espessuras concordam em ordem de grandezas com nossas previsões para crescimento em condições semelhantes. Tomamos isto como uma medida do grau de confirmação experimental, através de um processo específico (epitaxia), de nosso modelo termodinâmico de equilíbrio local para o aquecimento a laser de um sólido. Na seção 4.3 discutiremos nossos resultados para este regime.

4.2.2 Regime de intensidades médias, pulsos relativamente longos (maiores que ms ou feixe CW) e substratos termicamente finos

Uma rápida consideração da comparação destes ingredientes, junto com a admissão de que o substrato é inteiramente irradiado pelo feixe, nos leva à conclusão que o cálculo da temperatura na superfície neste caso dispensa maiores sofisticações. De fato, sendo as intensidades de médio porte e os pulsos longos comparados com os tempos característicos de reação química e de difusão térmica, ao longo do pulso a energia depositada na superfície tem tempo para distribuir-se longitudinalmente (o substrato é termicamente fino na direção z) de forma que se pode considerar que, durante a evolução do pulso, a temperatura cresce uniformemente, em todo o volume do substrato. O crescimento do filme dá-se pois num substrato com temperatura uniforme (que não guarda, pois, qualquer memória do perfil do pulso) que varia com o tempo de forma simples.

Como veremos mais adiante (pag. 145 e subsequentes) a determinação de T nessas condições, onde o regime não linear continua presente (dependência dos parâmetros relevantes com T) far-se-á seguindo as prescrições de nosso modelo (apenas facilitado, neste contexto, pelo fato que T(x,y,z,t) é na verdade agora apenas T(t)). Não obstante teremos aqui, de novo, um excelente campo de teste para as potencialidades do modelo, visto que poderemos levar em devida conta a influência que teve, na determinação de T(t), a exotermia das reações termoquímicas (oxidação) que estaremos considerando através da formulação entálpica, que permite introduzir diretamente no cálculo de T os calores de reação ; além do mais, estaremos considerando, como o prescreve o modelo, a variação com T dos parâmetros térmicos e ópticos dos materiais envolvidos. Com T assim determinado, calcularemos as espessuras $x_1(t) e x_2(t)$ com base no modelo cinético para reações de termo-oxidação anteriormente descritas. Vale mencionar aqui que, neste contexto de pulsos longos, poderemos integrar simultaneamente as Eqs. (4.4) e (4.5), para obter $x_1(t)/x_2(t)$, como veremos mais a frente.

A cinética de oxidação de duas camadas já foi considerada anteriormente quando tratamos o outro regime. Mantem-se válidas aqui as Eqs. (4.4) e (4.5) que descrevem as taxas de crescimento no caso de duas camadas. Não obstante, no presente regime de intensidades médias e pulsos relativamente longos (ou feixes CW), o crescimento das camadas de óxido pode ser considerado um processo quase-estático. Nestas condições podemos dividir a Eq. (4.4) pela Eq. (4.5) e integrar no tempo, obtendo a seguinte equação:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu} \frac{d_1(T)}{d_2(T)} - \mu + \sqrt{\left(\frac{1}{\mu} \frac{d_1(T)}{d_2(T)} - \mu\right)^2 + 8\frac{d_1(T)}{d_2(T)}} \right]$$
(4.6)

Com base nas equações (4.4), (4.5) e (4.6), podemos agora resolver a equação de difusão de calor no caso de uma placa termicamente fina de metal, levando em consideração os efeitos de interferência produzidos pelo crescimento de duas camadas de óxido, ambas consideradas como sendo transparentes à radiação laser ($\alpha\lambda \ll 1$).

É útil notar que para placas termicamente finas, a constante de tempo térmica do metal $\tau = \ell^2/(4\kappa)$ (onde ℓ é a espessura da placa e κ é a difusividade térmica do metal) tem que ser muito menor que os tempos envolvidos no processamento em questão. Especificamente, para uma placa de cobre de 1,2 mm de espessura a constante de tempo térmica correspondente é de aproximadamente 3 ms. Assim, para tempos de aquecimento (duração do pulso) bem maiores do que este, podemos considerar uma placa com esta espessura como sendo termicamente fina.

Devemos agora considerar a questão da determinação da temperatura em tal sistema. A descrição teórica do processo de aquecimento a laser de uma superfície, na qual estão sendo crescidas duas camadas de óxido, requer que se resolva conjuntamente o sistema de equações para a cinética de oxidação (Eqs. 4.4 e 4.5) e a equação de condução de calor.

No presente caso (placa termicamente fina) o problema de difusão de calor e determinação da temperatura torna-se bem mais simples pois é possível neste caso ignorar-se a dependência espacial da temperatura. De fato, qualquer flutuação da temperatura na superfície logo se espalha para todo o corpo, se ele é relativamente tão fino. Na sua formulação mais simples, portanto, que se mostra adequada para a presente situação, onde um feixe de laser irradia uniformemente toda a superfície de uma placa termicamente fina, a equação de condução de calor toma a seguinte forma:

$$mc\frac{dT}{dt} = PA(x_1, x_2) - P_s(T)$$

$$(4.7)$$

onde m e c são a massa e o calor específico do alvo metálico, P é a potência da radiação incidente, $A(x_1, x_2)$ é a absortividade do sistema de camadas Cu : Cu_2O : CuO, a qual é descrita pela Eq. (4.1). O termo de potência dissipada P_s é dado por:

$$P_s(T) = s[\eta(T - T_0) + \sigma \sigma_0(T^4 - T_0^4)]$$
(4.8)

onde s é a superfície do alvo, T_0 é a temperatura ambiente, η é a constante de intercambio de calor com o meio e a lámina de cobre, e σ_0 é a emissividade da amostra metálica. O primeiro termo da equação anterior descreve as perdas de calor da amostra para o meio e o segundo termo descreve perdas de calor radiativas.

O sistema de equações (4.1), (4.4), (4.5), (4.6) e (4.7) foi alvo de nossos cálculos numéricos, onde o comportamento térmico de quaisquer parâmetros intervenientes foi devidamente considerado. Nosso objetivo era confrontá-los diretamente com os resultados experimentais. Na verdade procurando melhorar além do que tem sido feito até aqui e mostrar a importância de certos aspectos frequentemente ignorados, transformaremos a equação de condução de calor dada por (Eq. 4.7), para explorar a entalpia como variável, em vez da temperatura, e introduzindo, desta maneira, a variação com a temperatura da capacidade calorífica do cobre, o que foi ignorado na obtenção da Eq. (4.7). Ademais, levaremos em conta o calor liberado por unidade de tempo (R) nas reações químicas que tem lugar. Sua forma específica para cada tipo "i" de óxido, e expressa em Watts é [5]:

$$R_i = s \left[4,184 \times 10^{-4} \rho_i \frac{\Delta E_i}{M_i} \left(\frac{dx_i}{dt} \right) \right] \qquad i = 1,2 \qquad (4.9)$$

onde ρ_i é a densidade do óxido em gr/cm^3 , s é a superfície do alvo irradiado em cm^2 , ΔE_i é o calor liberado nas reações químicas de oxidação, expresso em Kcal, M_i é a massa molar do óxido e dx_i/dt é a taxa de crescimento do óxido expressa em nm/s.

Temos, então, a partir da Eq. (4.7) que resolver o par de equações acopladas:

$$\frac{d\ \Delta H}{dt} = [PA(x_1(T), x_2(T)) - P_s + R_1 + R_2]\frac{m_{mol}}{m_{alvo}}$$
(4.10)

e

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T} C_p(T') dT'$$
(4.11)

Vemos das Eqs. (4.4), (4.5), (4.6), (4.10) e (4.11) que é possível descrever o problema da oxidação de uma placa termicamente fina, usando a entalpia e a sua relação com a temperatura. Isto, como já explicamos no Capítulo 3, traz grandes vantagens. Aqui, em particular, vai nos permitir levar em conta, na Eq. (4.11), a variação da capacidade calorífica com a temperatura. Permite também, no caso do aquecimento levar a amostra a atingir a temperatura de fusão, que a temperatura permaneça constante, pelo menos até a entalpia atingir o valor correspondente a entalpia de fusão, para a amostra em questão. Esta é uma visão mais realistica do processo de aquecimento e oxidação nestas circunstâncias. Na verdade, ainda que a amostra metálica funda, e ultrapasse a temperatura de fusão, poderemos aplicar estas mesmas equações, tendo devido cuidado de considerar, a partir dai, os parâmetros térmicos e ópticos, que intervem nestas equações, para o material no estado líquido.

Resolvemos o sistema de equações mencionado no parágrafo anterior numericamente, pelo método das diferenças finitas, descrito no Apêndice A. A complexidade da variação da absortividade, durante o processo de oxidação, bem como da variação com a temperatura de vários parâmetros, como é o caso de capacidade calorífica, impediram a obtenção de uma solução analítica.

4.3 Discussão de resultados

No que segue discutiremos os resultados obtidos para os dois regimes experimentais caracterizados nas seções (4.2.1) e (4.2.2).

4.3.1 Resultados da simulação numérica do processo de termooxidação de um metal aquecido a laser, em presença do ar, em regime de altas intensidades, pulsos curtos e substrato termicamente grosso

A Fig. 4.2 mostra a evolução temporal da espessura de cada uma das componentes de um filme duplo, crescido sobre um substrato de cobre, no centro da região irradiada com um pulso laser de Nd:YAG. Ela revela transparentemente aspectos importantes da cinética da reação de formação dos filmes de Cu_2O e CuO neste regime. De fato até cerca de $t \approx \tau_L$ tem-se inteira predominância da formação de CuO que é o precursor das camadas. Neste momento atinge-se aproximadamente o pico do pulso e $0, 4\tau$ mais tarde a temperatura atinge seu valor de pico. A figura mostra que, segundo nosso modelo, é neste intervalo que se inicia uma maciça produção de Cu_2O (ver reações 4.1a) que depleta parcialmente a camada de CuO, com uma taxa de crescimento quase exponencial até quando se atinge $t \approx 1, 5\tau$ quando se tornam iguais a taxa de produção de Cu_2O (via CuO na interface cobre - Cu_2O) e a taxa de decomposição de Cu_2O (na

interface O - Cu_2O), que forma a camada de CuO, no topo da camada de Cu_2O . Assim, a camada de Cu_2O tende a se estabilizar. A camada de CuO começa a crescer bem mais rápido, enquanto a de Cu_2O diminui um pouco. Isto tudo fica bem claro na figura. Fica claro também que para $t \approx 2\tau$, o sistema já esfriou abaixo do limiar de reação, pois as duas camadas se estabilizam. Vê-se, assim, que nossa formulação de cálculo para a temperatura, pela via entálpica, e os correspondentes cálculos das espessuras, com base nela, revelam-se de acordo com as expectativas e as evidências experimentais [12]. De fato, nesse trabalho os autores acompanham experimentalmente o crescimento de um filme fino em condições semelhantes às que abordamos para nossa simulação e seus resultados indicam um perfil de crescimento que exibe as mesmas características básicas que o nosso, as quais indicamos acima. Além disso, sua espessura máxima fica em torno de ≈ 10 Å. É, assim, gratificante, verificar que nosso modelo, tendo incluido detalhes como a dependência dos coeficientes de difusão $d_{1,2}$ com T e tendo considerado explicitamente, dentro da formulação entálpica, a exotermia das reações de formação, chega a predições para a espessura máxima no centro da região avaliada em perfeita consistência com trabalhos experimentais correlatos [12], isto é em torno de 5 a 10Å para as condições de irradiação assumidas.

A Fig. 4.3 mostra uma situação que é semelhante à da figura anterior, mas na qual agora temos uma duração de pulso, quase triplicada ($\tau_0 = 290ns$, uma duração de pulso escolhida de acordo com aquelas com que operamos em nosso laboratório), tendo em vista, possíveis aplicações futuras destes cálculos. O valor de intensidade de pico neste caso é menor ($I_0 = 117MW/cm^2$), a fim de não fundir o cobre (conservando a mesma área irradiada), uma preocupação que se justifica visto que só podemos levantar valores do coeficiente de difusão para o cobre no estado sólido (caso o material funda, os coeficientes de difusão $d_1(T) e d_2(T)$ devem ser diferentes). Observa-se, na figura,



Figura 4.2: Evolução da espessura dos óxidos crescidos na superfície de uma amostra de cobre irradiada por um pulso laser de Nd:YAG no ar, parâmetros do pulso são: $I_0 = 200 MW/cm^2$, $R_L = 225 \ \mu m \ e \ \tau_0 = 100 \ ns$.

que neste caso, a espessura da camada de óxido atinge um valor de aproximadamente o dobro de espessura obtida no caso anterior. Somos levados a concluir que a espessura das camadas de óxido não cresce linearmente com a duração do pulso (com a mesma intensidade I_0), já que do contrario teriamos para laser contínuos (*irradiando* $\approx 30s$), camadas da ordem de 1 cm de óxido (coisa que não acontece na literatura consultada). De qualquer forma, globalmente, o comportamento da evolução temporal da espessura dos óxidos nesta nova situação, é semelhante ao observado no caso da figura anterior.

A Fig. 4.4 exibe o perfil tridimensional da temperatura na superfície do alvo (mesmos parâmetros de irradiação que na Fig. 4.3), no momento em que a temperatura atinge seu valor máximo ($t \approx 1, 4\tau_0$). Percebe-se claramente a influência do perfil espacial do feixe, no perfil espacial da temperatura. Note a presença de um pequeno patamar no topo deste perfil, indicando, segundo nosso modelo, que o substrato de cobre (no centro da irradiação) chegou até a temperatura de fusão (no caso do cobre $T_f = 1358 K$), mas ainda não atingiu um valor de densidade entálpica maior que W_{sl} . Os parâmetros do feixe de Nd:YAG são os mesmos da Fig. 4.3. Devemos notar, neste caso, onde o crescimento dos filmes de óxido atinge somente alguns Å's, que este processamento, não chega a ser um fator importante para o perfil de temperatura, durante o aquecimento do metal pela radiação laser, já que a espessura dos filmes crescidos é muito menor que $\lambda/2n$, assim, a absortividade é dependente apenas da temperatura, como no caso do aquecimento do metal, numa atmosfera inerte, estando longe dos efeitos de modulações interferométricas.

A capacidade que temos de poder calcular perfis tridimensionais da temperatura é importante, já que estes nos dão uma idéia mais real da sua distribuição na superfície, onde cresce o filme.



Figura 4.3: Evolução da espessura dos óxidos crescidos na superfície de uma amostra de cobre irradiada por um pulso laser de Nd:YAG no ar. Os parâmetros do pulso são: $I_0 = 117 MW/cm^2$, $R_L = 225 \ \mu m \ e \ \tau_0 = 290 \ ns$.

Temos igualmente capacidade para calcular a cada instante o perfil espacial dos filmes de óxidos o que nos permite fazer equações temporais e estudar detalhes de sua evolução.

A Fig. 4.5 mostra o perfil tridimensional do filme de Cu_2O , no instante $t = 2, 5 \tau_0$, quando a amostra já esfriou abaixo do limiar de reação. O perfil neste caso, indica que o filme tem uma espessura máxima da ordem de 7Å, no centro do feixe, nas condições dadas, em bom acordo com o valor experimental de [12]. É importante conhecer esta espessura em função da distância radial, já que isto pode ser importante por exemplo em processos de fotolitografia [14], onde procura-se otimizar a definição da gravação de imagem termoquímica induzida a laser. Um conhecimento da espessura no óxido na zona termicamente afetada, em função da distância radial, é fundamental nesta otimização. Vemos claramente deste gráfico tridimensional, que existe uma difusão lateral pequena comparada com aquela da temperatura, o que nos indica que existe um coeficiente de fusão pequeno para este óxido comparado com o coefiente de fusão térmico do metal.

A Fig. 4.6 exibe o perfil tridimensional correspondente ao filme de CuO, para a mesma situação descrita com relação à Fig. 4.5. Vemos que, neste caso, a espessura é bem menor que a do outro óxido (máximo da ordem de 1,6 Å, no centro da zona irradiada). Como já se notou na Fig. 4.3, diferentemente do filme de Cu_2O , temos aqui evidência de uma pequena camada deste óxido mesmo a temperatura ambiente. Vê-se, também, que e pequena em torno da amostra. Isto esta de acordo com nossa visão de que ela é a precursora da camada de Cu_2O , como se admite no modelo proposto. Novamente, ressaltamos a importância de podermos obter gráficos tridimensionais dos óxidos na superfície para a simulação, por exemplo de situações onde se usa uma máscara sobre o substrato antes de irradiar o sólido, um procedimento comum em processos de litografia



Figura 4.4: Perfil da distribuição superficial da temperatura numa amostra de cobre irradiada com um pulso laser de Nd:YAG no ar, tomado no instante $t = 1, 4\tau_0$. Os parâmetros do pulso são: $I_0 = 117 MW/cm^2$, $R_L = 225 \ \mu m \ e \ \tau_0 = 290 \ ns$.



Figura 4.5: Perfil tridimensional do filme de Cu₂O crescido numa amostra de cobre irradiada com um pulso laser de Nd:YAG no ar, tomado no instante $t = 2,5\tau_0$. Os parâmetros do pulso são: $I_0 = 117 MW/cm^2$, $R_L = 225 \ \mu m \ e \ \tau_0 = 290 \ ns$.



Figura 4.6: Perfil tridimensional do CuO numa amostra de cobre irradiada com um pulso laser de Nd:YAG no ar, tomado no intante $t = 2,5 \tau_0$. Os parâmetros do pulso são: $I_0 = 117 MW/cm^2$, $R_L = 225 \ \mu m \ e \ \tau_0 = 290 \ ns$.

a laser [12]. Produzindo os perfis nestas condições obteremos uma visão mais completa da distribuição do óxido crescido na superfície. Nosso modelo tridimensional pode ser portanto, também aplicado, com as devidas modificações no termo de fonte, no caso de gravações litográficas com máscaras.

4.3.2 Resultados da simulação numérica do processo de termooxidação de um metal aquecido a laser em presença de ar, em regime de intensidades médias, pulsos relativamente longos (ou feixe CW) e substratos termicamente finos.

Neste regime, as espessuras que podem ser atingidas com os filmes, tratam a possibilidade de auto-modulação interferométrica no acoplamento laser-peça uniforme, que discutimos anteriormente. Na Fig. 4.7 apresentamos a evolução da absortividade em função do tempo, para um alvo de cobre aquecido no ar por laser de Nd:YAG, CW, com uma potência P = 10 W, a massa da amostra de cobre sendo de 80 mg. Como já esperavamos, com base na Fig. 4.1, um duplo padrão de interferência se faz evidente, definindo a forma da variação da absortividade. Fica evidente a presença de modulação de alta frequência, na amplitude da absortividade, simultaneamente com uma modulação de baixa frequência (fenômeno, que como já vimos é devido a processos interferométricos durante o crescimento do Cu_2O e do CuO respectivamente). Este efeito começa a se manisfestar somente após aproximadamente 14 s de irradiação , indicando que, nesse instante, a espessura do óxido que cresce mais rápido, atingiu o valor crítico $\lambda/2n$ a partir do qual começam os efeitos de interferência, um acontecimento característico do regime do oxidação a laser que estamos tratando. Estes fenômenos de interferência tem lugar

tanto com reações heterogêneas, como com homogêneas [13]. Nossos cálculos indicam que a absortividade do sistema $Cu : Cu_2O : CuO$ pode atingir $\approx 90\%$, o que mostra que a presença dos filmes crescidos sobre o substrato metálico muda dramaticamente a refletividade da superfície (> 90 % à temperatura ambiente) que cai para em torno de 10 %, após cerca de 20 s de irradiação, um aumento de 8 vezes na eficiência do acoplamento laser-peça. Isto é uma prova significativa da importância deste efeito no aumento da eficiência do processamento de materiais com lasers.

. .

Consideremos agora a questão da taxa de crescimento dos filmes nas presentes condições. A Fig. 4.8 mostra a evolução da temperatura numa placa de cobre aquecida no ar por um laser de Nd:YAG. Vemos que, no começo, quando ainda são muito finas quaisquer das camadas de óxido, a temperatura cresce de uma forma aproximadamente linear com o tempo, como é de se esperar quando temos um aquecimento com laser contínuo de intensidade média. A partir de $t \approx 14 \ s$ (no mesmo instante em que na Fig.4.7 se tornam evidentes as oscilações), os efeitos sobre a absortividade, devidos ao duplo padrão de interferência (como consequência do crescimento dos dois óxidos), começam a mostrar a sua influência na evolução da temperatura. Estas flutuções na evolução temporal da temperatura para o caso de metais oxidados com laser foram confirmadas experimentalmente [11]. No confronto com resultados experimentais vê-se que o número de oscilações na evolução da temperatura, predito nos cálculos, corresponde a aqueles de curvas experimentais. Isto será abordado, com maior detalhe na Fig. 4.12.

O modelo cinético que adotamos para descrever o mecanismo pelo qual as reações termoquímicas (Eq. 4.1a) e (Eq. 4.1b) levam à produção dos filmes de óxido, transparece de forma clara quando examinamos a Fig. 4.9 que mostra a evolução temporal do crescimento de cada componente da dupla camada (as condições são as mesmas que



Figura 4.7: Evolução da mudança na absortividade do sistema $Cu: Cu_2O: CuO$ quando um alvo de cobre é aquecido no ar por um laser CW de Nd: YAG, cuja potência é 10 W.



Figura 4.8: Evolução da temperatura do conjunto filmes + alvo de cobre, quando este é aquecido no ar por um laser CW de Nd:YAG, cuja potência é 10 W (massa da amostra 80 mg).

no caso da Fig. 4.8). Percebe-se, assim, que no caso do filme de CuO tem-se incialmente a formação de uma camada fina através da qual o oxigênio começa a difundir propiciando a ocorrência das reações 4.1a que disparam o processo de maciça formação (crescimento tipo exponencial) da camada do Cu_2O , depletando parcialmente a camada de CuO. Estas características do crescimento dos dois tipos de filme tem boa confirmação experimental [11]. Tomamos, portanto estas evidências de uma correta reconstrução fenomenológica da dupla camada $Cu_2O - CuO$ como uma comprovação da adequação do modelo cinético e da importância de termos levado em conta na determinação de temperatura de todos os fatores relevantes, inclusive os comportamentos térmicos dos parâmetros reguladores e a contribuição dos calores de reação mostrando, assim, que não devem ser negligenciados. Mais adiante (Fig. 4.12), voltaremos a comentar sobre a importância de formulação entálpica da difusão de calor no trato de problemas como o presente.

Aspectos importantes da dinâmica de equilíbrio das reações termoquímicas evolvidas na creação da dupla camada no sistema $Cu : Cu_2O : CuO$ são revelados não apenas pela evolução temporal das espessuras $x_1 e x_2$ mas também, pela sua derivada. De fato o exame da taxa de crescimento dos filmes permite que se teste o modelo cinético em tempo real e não apenas globalmente. As feições gerais do comportamento temporal de $(dx_1/dt) e (dx_2/dt)$ não deixam dúvidas que o modelo de difusão de oxigênio pelas camadas, determinando o acoplamento dinâmico das reações (4.1a) e (4.1b), descreve bem o processo de formação da dupla camada no sistema $Cu : Cu_2O : CuO$, com a temperatura evoluindo da forma prescrita por nosso modelo. Nota-se nos gráficos das Figs. 4.10 (dx_1/dt) e 4.11 (dx_2/dt) uma clara diferença entre as taxas de crescimento para cada filme de óxido. No caso do filme de CuO, esta taxa é da ordem de dezenas de nm/s, enquanto que para o filme de Cu_2O , é da ordem de centenas de nm/s. É evidente



Figura 4.9: Evolução da espessura dos filmes de óxido crescidos num alvo de cobre (sistema $Cu: Cu_2O: CuO$), quando este é aquecido no ar por um laser CW de Nd:YAG, cuja potência é 10 W (massa da amostra 80 mg).

que num certo intervalo o filme de Cu_2O cresce bem mais rapidamente que o de CuO, como se previa. É importante salientar que o cálculo destas taxas permite, através da Eq. (4.9), que se determine o calor liberado pelas reações, por unidade de tempo, e assim incluir esta potência no termo de fonte da Eq. (4.10). Isto nos permitiu um cálculo mais exato tanto da temperatura, o que, por sua vez, retroalimentativamente, se reflete de volta no cálculo autoconsistente da espessura dos filmes. As flutuações associadas aos efeitos de interferência óptica, durante a evolução do sistema $Cu : Cu_2O : CuO$ são também, bem evidentes nas curvas das taxas de crescimento dos óxidos. A modulação da absortividade (Fig. 4.1 e 4.2) gera flutuações complicadas na temperatura do sistema, o que por sua vez se reflete sobre as taxas de reação (i.e.) sobre a potência térmica gerada por estas reações exotérmicas (que não é mais uniforme) num complexo sistema de retroalimentações .

Procurando submeter nosso modelo a um confronto experimental direto, podemos testar nossa previsão teórica temporal da temperatura, e sobre o valor de parâmetros determinados pela cinética da oxidação, como por exemplo o tempo que a amostra metálica aquecida a laser demora para atingir a temperatura de fusão quando, simultaneamente, está sendo oxidada, comparando estas previsões com os resultados experimentais eventualmente disponíveis na literatura. Nesse sentido, consideramos uma amostra de cobre irradiada com um laser de Nd:YAG ($\lambda = 1.06\mu m$), onde a amostra metálica tem massa de 80 mg, àrea da superfície é de $0,29cm^2$ e a absortividade inicial (A_0) é de 12%. A potência do laser, operando em regime CW, é de 4.88 W. A escolha deste parâmetros foi feita de modo a permitir a comparação de nossas previsões com resultados experimentais obtidos precisamente nessas condições [15].

Os resultados obtidos para a evolução temporal da temperatura na amostra de



Figura 4.10: Evolução da taxa de crescimento do filme de CuO num alvo de cobre (sistema Cu : Cu_2O : CuO), aquecido, no ar, por um laser CW de Nd:YAG, cuja potência é 10 W (massa da amostra 80 mg).



Figura 4.11: Evolução da taxa de crescimento do filme de Cu_2O num alvo de cobre (sistema $Cu : Cu_2O : CuO$), aquecido no ar por um laser CW de Nd:YAG, cuja potência é 10 W (massa da amostra 80 mg).

cobre nessas condições, são mostrados na Fig. 4.12. Desse gráfico conclui-se que o tempo que a amostra leva para atingir o ponto de fusão é de 38,4 s. Comparado com o valor experimental de 37,5 s [15] temos uma discrepância de apenas 2%, um excelente resultado no que se refere à nossa capacidade de prever o tempo que a amostra leva para atingir o ponto de fusão sob aquecimento a laser quando, ao mesmo tempo, está se oxidando.

De um modo geral podemos dizer que esta concordância é qualitativamente bastante boa. A forma geral das curvas é semelhante. Se consideramos que a monitoração em tempo real da evolução térmica da amostra é um processo de precisão relativamente limitada (pois é profundamente influenciada por processos concomitantes dos quais apenas a contribuição dos calores de oxidação está sendo considerado especificamente). O nível de previsão que obtivemos para a evolução térmica da amostra pode ser considerado bastante bom. Na verdade, não só nossa concordância "assintótica" é excelente (e, experimentalmente, o tempo gasto até iniciar-se a fusão é um valor precisamente determinado, pois a "assinatura" da chegada da temperatura ao ponto de fusão é clara: ela fica constante até que a amostra toda se funda) mas também são razoavelmente concordantes com os valores experimentais e teóricos na faixa em que os efeitos de interferência óptica se tornam mais evidentes (oscilações em T). Isto pode estar evidenciando o fato que neste regime os efeitos citados levam a um melhor casamento térmico entre o laser e a amostra e a consequente elevação de temperatura determine a efetiva dominância das reações de termo-oxidação sobre quaisquer outros processos concorrentes, dando pleno suporte ao nosso modelo e, portanto, aproximando os resultados teóricos e experimentais. Na outra faixa, a interveniência simultânea de outros processos não levados em conta, pode estar na base da discrepância mais acentuada entre estes valores. De qualquer forma a diferença $((T_{teor} - T_{exp})/T_{exp}$ ficou sempre abaixo de 30 %. Não é de nosso conhecimento qualquer outro cálculo que tenha tentado fazer tal previsão teórica.

Em resumo, apresentamos neste Capítulo uma formulação teórica para descrever processos de termo-oxidação induzida a laser levando a formação de sistemas (M:Óxido1: Óxido2:…:Óxido n), onde M é o metal e Óxido1,..., Óxido n são óxidos (estequiométricos ou não) deste metal formados pela irradiação do metal sob condições adequadas. Nossa formulação tem por base o cálculo da temperatura não linear no sistema, de acordo com a proposta que desenvolvemos no Capítulo 3, e um modelo cinético para a cadeia de reações termoquímicas acopladas que levam a produção dos filmes de óxidos. O modelo incorpora as seguintes inovações principais:

- a) na determinação da temperatura explora-se a formulação entálpica garantindo a possibilidade de inclusão dos efeitos sobre o valor final de T que advenham de quaisquer processos concomitantes com o aquecimento pelo laser aos quais estejam associados calores latentes (processos endo ou exogenos, endo ou exotérmicos);
- b) são levados em conta efeitos interferométricos ópticos capazes de gerar automodulação na amplitude da absortividade do sistema multicamada e seus reflexos sobre T, e daí sobre as taxas de crescimento dos filmes;
- c) quaisquer variações com T de parâmetros intervenientes (ópticos, térmicos, difusividade de partícula, etc.) capazes de afetar o processo, são incluidos retroalimentativamente no algoritmo de cálculo de T. Toda a formulação do cálculo numérico de T é desenvolvida autoconsistentemente.

167

As previsões teóricas são comparadas com resultados experimentais, tendo uma concordância global bastante satisfatória. Enfim, os cálculos mostrados na Fig. 4.12 indicam que, em particular, nosso modelo teórico, no caso de um regime de irradiação quase-estático, descreve com boa precisão experimentos reais de oxidação a laser de metais, sobre um amplo intervalo de temperaturas, desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão.

. .


Figura 4.12: Evolução da temperatura de um alvo de cobre, quando este é aquecido no ar por um laser CW de Nd:YAG, cuja potência é 4,88 W, e a massa da amostra é 80 mg. (a) Curva experimental [15], (b) curva teórica.

Bibliografia

- [1] A. Cruz Orea, J. L. Jiménez Pérez, A. P. Boechat, M. B. S., Lima e C. A. S. Lima, "On the creation of thin oxide films on strongly heated metal surfaces exposed to an intense laser pulse in air" (em preparação para submissão ao Journal of Physics D: Applied Physics, 1993).
- [2] J. L. Jiménez Pérez, A. P. Boechat, M. B. S., Lima, C. A. S. Lima, A. Gorestein, J. R. B. Aragão e W. N. Santos, "Processamento Químico de Materiais com Lasers: Aspectos Termocrômicos da Oxidação a Laser de Filmes Metálicos", Anais do V Simpósio Estadual de Lasers e Aplicações, IPEN, SP (1992).
- [3] E. J. Petit and R. Caudano, Appl. Surf. Sci. 54, 405 (1992).
- [4] O. Lehmann and M. Stuke, Appl. Phys. A 53, 343 (1991).
- [5] M. Wautelet, Appl. Phys A 50, 131 (1990).
- [6] M. Wautelet, A. Roos and F. Hanus, J. Phys. D: Appl. Phys. 23, 991 (1990).
- [7] L. Nánai, I. Hevesi, N. F. Bunkin, B. A. Zon, S. V. Lavrishev, B. S. Luk'yanchuk and G. A. Shafeev, Appl. Phys. A 50, 27 (1990).
- [8] M. Wautelet, L. D. Laude, F. Hanus and K.-H. Heinig, Appl. Phys. A 47, 313 (1988).

- [9] Dieter Bauerle, "Chemical Processing with Lasers", Springer Series in Materials Science, Springer Verlag Berlin (1986).
- [10] Marcela Tutumaru, L. Tatar and I. N. Mihailescu, Optica Acta, 33, 339 (1986).
- [11] I Ursu, I.N. Mihailescu, A.M. Prokhorov, V.I. Konov, Proceedings of the IVth Summer School on Quantum Electronics, Laser & Their Applications, pag. 440 Edited A.Y. Spasov, Sunny Beach, Bulgaria (1986).
- [12] R.B. Gerassimov, S.M. Meter and S.K. Savtchenko, J. Phys. D: Appl. Phys. 17, 1671 (1984).
- [13] F.V. Bunkin, N.A Kirichenko, and B.S. Luk'yanchuk, Sov. Phys. Usp., 25, 662 (1982).
- [14] S. M. Metev, S. K. Savtchenko and K. V. Stamenov, J. Phys. D: Appl. Phys., 13, L75 (1980).
- [15] F.V. Bunkin, N.A. Kirichenko, V.I. Konov, and B.S. Luk'yanchuk, Sov. J. Quantum Electron. 10, 891 (1980).
- [16] M.I. Arzuov, A.I. Barchukov, F.V. Bunkin, N.A. Kirichenko, V.I. Konov, and B.S. Luk'yanchuk, Sov. J. Quantum Electron, 9, 281 (1979).
- [17] Richard A. Swalin, "Thermodynamics of solids", 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1972).

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas Futuras

5.1 Conclusões

Esta Tese abordou, num tratamento que procurou ser o mais geral possível, o processo de aquecimento a laser de um sólido, em regimes de irradiação que exigem a considaração de uma formulação não linear para o problema. Nossa abordagem seguiu um enfoque distinto daquele que tem sido a praxe nos trabalhos teóricos publicados sobre este tema. Na verdade, buscamos no tratamento termodinâmico, de sistemas fora do equilíbrio, as bases do nosso modelo. Começamos com um amplo trabalho de fundamentação física para uma formulação que se apoia no postulado do "equilíbrio termodinâmico local", definindo a temperatura termodinâmica T(r,z,t) no interior de células macroscopicamente pequenas em que dividimos nosso sólido. Com a temperatura local e as densidades locais dos potenciais termodinâmicos fisicamente bem definidos, dadas as circunstâncias prevalentes no aquecimento com pulsos laser intensos, fundamentamos uma formulação com base na determinação auto-consistente, simultânea do par de variáveis locais temperatura-densidade entálpica, a partir da equação não-linear de difusão térmica escrita em termos da densidade entálpica e da temperatura, e das relações constitutivas termodinâmicas pertinentes, sujeitas às condições de contorno e condições iniciais adequadas. A intratabilidade analítica do modelo assim formulado, levou-nos a desenvolver um completo algoritmo computacional para obter a correspondente solução numérica, implementada através de códigos que escrevemos em linguagem FORTRAN, e que foram executados em um processador vetorial IBM 3090.

O modelo assim desenvolvido permitiu que computássemos não apenas a temperatura em todos os pontos do sólido, e em qualquer instante, mesmo que as condições de irradiação determinassem elevações da temperatura que ultrapassem as fronteiras de uma ou mais transições de fase, como também as densidades de potenciais termodinâmicos locais (entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e energia livre padrão). Paralelamente, o tratamento termodinâmico enseja que se explore, de maneira natural, através desse modelo o estudo de processos termicamente ativados que tem lugar no sólido a medida que sofre a ação térmica do pulso do laser (por exemplo termooxidação induzida a laser, migração forçada de espécies adsorvidas na superfície e suas consequências, reecristalização, e outros).

O tratamento tridimensional, em regime de forte não linearidade, decorrente da mais ampla consideração da variação com a temperatura não só dos parâmetros térmicos mas também da própria fonte, através dos parâmetros ópticos, é o mais amplo e completo entre os já tratados até aqui, que sejam de nosso conhecimento. Procuramos, portanto, explorá-lo a fundo produzindo um amplo e irrestrito estudo da dependência do aquecimento com os parâmetros pertinentes (como a intensidade do laser, e a duração do pulso), buscando a simulação numérica de situações de grande relevância experimental. Além disso, foi possível realizar um estudo minucioso nesta formulação não-linear, da evolução temporal do aquecimento no regime transiente, com a produção de sequências temporais da distribuição da temperatura na superfície do sólido, que revelaram detalhes muito interessantes do processo de aquecimento a laser, exaustivamente discutidos na Tese. Foram igualmente analisados os comportamentos das densidades dos potenciais termodinâmicos.

O cruzamento correlativo da temperatura nas várias micro-células, em que o corpo foi dividido, com as correspondentes densidades locais da entalpia, entropia e energia livre, permitiu que obtivessemos a relação funcional destes potenciais com a temperatura. Como se trata de funções tabeladas a partir de determinações experimentais independentes, tivemos aí uma forma de avaliar a qualidade de nossa construção auto-consistente do par temperatura-densidade entálpica. Nosso algoritmo computacional revelou-se excelente, reproduzindo com fidelidade o comportamento das densidades experimentais dos potenciais termodinâmicos, como função da temperatura, o que empresta completa validação à auto-consistência de nossas determinações para T(x,y,z,t), W(x,y,z,t), S(x,y,z,t), G(x,y,z,t) e Y(x,y,z,t). como aplicação direta de nossos resultados, discutimos exaustivamente questões como forma, profundidade e velocidade de avanço da poça fundida num sólido aquecido com pulsos laser suficientemente intensos, o que nos permitiu o confronto direto de nossas previsões estimativas para o raio da cratera e a profundidade de furo em microperfurações com lasers.

Finalmente, como exemplo da aplicabilidade de nosso modelo aos estudos de processos simultâneos como aquele do aquecimento, que se desenvolvem em função da irradiação com o laser, tratamos com exaustivo detalhe a questão da formação de filmes finos de óxidos em superfícies metálicas, a partir de reações termoquímicas assistidas a laser, que tem lugar na região irradiada. Cálculos específicos foram realizados para determinar a espessura e a velocidade de crescimento destes filmes, com base em nosso modelo. Estudou-se, inclusive, a presença de fenômenos de automodulação do coeficiente de absorção no filme e, portanto, do acoplamento laser-superfície. O confronto com resultados experimentais mostrou-se outra vez amplamente favorável ao nosso modelo.

5.2 Perspectivas Futuras

O desenvolvimento de um modelo com as características que tem o nosso, abrenos amplas perspectivas de trabalho futuro explorando-o no estudo de vários problemas associados ao processamento de materiais com lasers. A consideração específica de cada problema levar-nos-á a proposição de modelos adequados em cuja formulação poderão figurar uma ou mais das quantidades que nosso modelo calcula com grande exatidão: T(r,z,t), e/ou quantidades correlatas.

No que diz respeito, por exemplo, a microperfuração com laser, o importante problema da expulsão do material fundido requer um estudo aprofundado, passível de formulação dentro de nosso modelo, do transporte convectivo de calor na poça de material fundido, devido à fusão a laser. Intensidades da ordem $10^7 W/cm^2$, provocam (no caso da fusão do material) uma importante transferência de calor no material fundido por convecção [1]. Para adaptar o nosso modelo ao fenômeno de convecção, devemos tratar explícitamente com as equações de momento e continuidade [1] e [2], além da equação da taxa entálpica, desenvolvendo então um tratamento hidrodinâmico deste problema. A convecção é um fator importante na determinação da geometría da poça fundida. Algumas observações sobre o fenômeno parecem revelar a presença de singularidades, no processo convectivo ao interior da poça fundida, que exibe também algumas características limitantes. Portanto muito trabalho ainda precisa ser feito para entender completamente este fenômeno induzido a laser, e este é, certamente, um assunto que irá nós ocupar ainda por muito tempo. Na verdade, quando a intensidade do laser é maior que a acima mencionada, ocorrem fenômenos como a sublimação ou como a expulsão do material da poça fundida. As condições para que exista uma expulsão do metal líquido fundido durante a irradiação a laser são, principalmente, derivadas da diferença entre a força de recuo (devida à diferença da pressão de vapor local e a pressão atmosférica) e a força de tensão superficial na periferia da poça fundida. Queremos investigar experimentalmente este fenômeno e propor uma explicação teórica, que leve em conta a diferença de forças mencionadas, mas que atente fundamentalmente para a necessidade de explorar uma formulação como a desenvolvida em nosso modelo. De fato, tentativas de descrever este fenômeno [3], tem falhado por não levarem em conta, no cálculo da temperatura, os efeitos devidos as mudanças de fase e reações termoquímicas (existência de calores latentes, e calores de reação), bem como por omitirem a variação dos parâmetros térmicos e ópticos com a temperatura em situações onde ocorrem variações muito grandes na temperatura. Como consequência, suas estimativas tem sido pouco precisas com relação à temperatura envolvida no processo. No estudo deste fenômeno, o nosso programa poderá produzir uma distribuição muito mais exata do perfil da temperatura tanto espacial como temporalmente, já que o modelo por nos proposto leva em conta os calores latentes ou calores de reação envolvidos no processo, assim como a variação térmica de todos os parâmetros pertinentes. Como se vê, há diversos projetos paralelos de pesquisa associados ao tema, alguns dos quais já estamos estudando.

Nosso modelo, também, mostra-se muito promissor na questão do controle parametrico do chamado "fator de aspecto" de um furo produzido a laser (profundidade dividido pelo raio da boca), bem como em outras características deste tipo de processamento a laser. Pretendemos, em particular, desenvolver, como aplicação de nosso modelo, uma investigação que irá explorar, basicamente, os mesmos aspectos do problema que foram alvo, em passado recente, de outras investigações [4], mas agora levando em conta, explicitamente, o tratamento não-linear, tridimensional, ao lado de considerar calores de reação (em particular no caso de reações termoquímicas de oxidação), calores latentes de transformações, remoção de material evaporado, fluxo de metal fundido, condução de calor dentro da peça metálica e perdas de calor no contorno do metal.

Temos, pois, excelentes perspectivas de continuar explorando novos desdobramentos dos trabalhos de pesquisa relatados nesta Tese.

Bibliografia

- [1] R. Cerny and P. Prikryl, Comput. Phys. Commun., 73, 179 (1992).
- [2] J. Mazumder, Optical Engineering, 30, 1208 (1991).
- [3] S. Basu and T. DebRoy, J. Appl. Phys., 72, 3317 (1992).
- [4] E. Armon, Y. Zvirin, G. Laufer and A. Solan, J. Appl. Phys., 65, 4995 (1989).

Apêndice A

Resolução numérica da equação de difusão de calor pelo método das diferenças finitas

A.1 Conceitos básicos

A.1.1 Representação discreta de uma variável contínua

Vamos considerar primeiramente uma variável contínua independente x, definida no domínio:

$$X = (X_1, X_2)$$
, $X_1 < x < X_2$

Este intervalo do domínio o qual é contínuo, é substituido por uma malha ou rede de pontos, dividindo o domínio X num conjunto de I-1 elementos Δx_i (ver Fig. A.1). Um vetor $\{x_i\}$, de dimensão finita I, pode então ser construido pela definição da variável contínua x, somente nos pontos i. Então podemos pôr o valor x_i como:

$$x = X_1 + \sum_{\nu=1}^{i-1} \Delta x_{\nu}$$

(se $X_1 = 0$, e se temos $\Delta x_i = \Delta x_j$ para todo i, j, então: $x_i = i\Delta x$).



Figura A.1: Discretização do dominio da variável independente X

Agora, dada uma função dependente f(x), no contínuo, a função pode ser "aproximada", definindo o correspondente vetor $\{f_i\}$, sobre a malha da variável independente $\{x_i\}: f_i = f(x_i) \ [1, 2, 3].$

Já que a função dependente f esta definida sobre todo o contínuo da variável x, a representação $\{f_1\}$ é descrição incompleta de f(x). Porém a função f pode ser

aproximada desde $\{f_i\}$ a qualquer ponto x' (com $x_i < x' < x_{i+1}$) por interpolação desde as componentes vectoriais $f_i \in f_{i+1}$ entre os pontos adjacentes. Se :

$$\epsilon = \frac{x'-x_i}{x_{i+1}-x_i}$$

então, com interpolação de primeira ordem:

$$f^* = \epsilon f_{i+1} + (1 - \epsilon) f_i , \qquad e \ f^* \ a proxima \ a \ f$$

A natureza desta aproximação unicamente descreve propriedades de "onda longa" ou funções que não variam abruptamente quando avaliadas num certo intervalo de valores no contínuo. Claramente se f muda rapidamente sobre o elemento Δx_i , então f^* é neste sentido, uma "aproximação pobre" de f, e claramente não podemos descrever comprimentos de onda menores de Δx_i (Fig. A.2a). Desta maneira a essência do método das diferenças finitas é preferencialmente aplicado aos fenômenos que podem ser descritos por funções de onda longa (Fig. A.2b) e, podemos ver que, em quanto mais pontos sejam incluidos no domínio da variável independente X (maior I), é melhor a representação de f através de $\{f_i\}$.

A.1.2 Resolução de equações diferenciais parciais pelo método das diferenças finitas

Um dos primeiros passos a ser tomados no estabelecimento de um procedimento de diferenças finitas para resolução de equações diferenciais parciais, foi o de expres-



Figura A.2: Variável dependente f. (a) f varia abruptamente no domínio de X, (b) f varia "suavemente" no domínio de X, esta última curva tem um comportamento de "onda longa"

sar a função dependente f em forma discreta. Assim, considerando agora uma variável dependente u, bidimensional e contínua, avaliada na coordenada $u(x_0, y_0)$, podemos sustitui-la, se esta tiver as propriedades de "onda longa", por $u(i\Delta x, j\Delta y)$. Diferentes pontos podem ser localizados de acordo aos valores i e j, assim, as equações diferenciais são usualmente escritas em termos do ponto geral (i,j) e seus vizinhos. Então considerando $u_{i,j}$ como sendo $u(x_0, y_0)$, temos [2]:

$$u_{i\pm 1,j} = u(x_0 \pm \Delta x, y_0) \qquad e \qquad u_{i,j\pm 1} = u(x_0, y_0 \pm \Delta y)$$

A idéia de uma representação de diferença finita para uma derivada pode ser introduzida pela definição de derivada para uma função u(x,y) em $x = x_0, y = y_0$:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \lim_{x \to x_0} \frac{u(x_0 + \Delta x, y_0) - u(x_0, y_0)}{\Delta x}$$
(A.1)

Sendo u uma função com as propridades já mencionadas, é esperado que a definição anterior seja uma aproximação "razoavel" a $\partial u/\partial x$ para Δx suficientemente pequeno. De fato, para funções contínuas, o teorema do valor médio, afirma que a representação de diferença finita, é exata em algum ponto dentro do intervalo Δx .

A aproximação de diferença finita pode ser colocado sobre uma base mais formal através do uso da expansão em séries de Taylor de uma função em torno de um ponto. A série de Taylor joga um papel muito importante na formulação e análise de erro em representações de diferenças finitas. Desenvolvendo uma expressão em série de Taylor para $u(x_0 + \Delta x, y_0)$, em torno de (x_0, y_0) temos:

$$u(x_{0} + \Delta x, y_{0}) = u(x_{0}, y_{0}) + \left[\frac{\partial u}{\partial x}\right]_{x_{0}} \Delta x + \left[\frac{\partial^{2} u}{\partial x^{2}}\right]_{x_{0}} \frac{(\Delta x)^{2}}{2!} + \cdots$$
$$\cdots + \left[\frac{\partial^{n-1} u}{\partial x^{n-1}}\right]_{x_{0}} \frac{(\Delta x)^{n-1}}{(n-1)!} + \left[\frac{\partial^{n} u}{\partial x^{n}}\right]_{\xi} \frac{(\Delta x)^{n}}{n!}$$
(A.2)

onde $x_0 \leq \xi \leq x_0 + \Delta x$ e o último termo pode ser identificado como o resíduo. Então, a diferencial "avançada" pode ser formada pelo rearranjo:

$$\left[\frac{\partial u}{\partial x}\right]_{x_0,y_0} = \frac{u(x_0 + \Delta x, y_0) - u(x_0, y_0)}{\Delta x} - \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \frac{(\Delta x)^2}{2!} - \cdots$$

lembrando agora a notação mais breve:

$$\left[\frac{\partial u}{\partial x}\right]_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} + erro \ de \ truncamento$$

onde $(u_{i+1,j} - u_{i,j})/\Delta x$ é a representação em diferença finita para $[\partial u/\partial x]_{i,j}$.

A quantidade desprezível nesta representação é chamada de erro de truncamento, e é a diferença entre a derivada parcial e a sua representação em diferenças finitas. Na prática comum, o erro de truncamento é referido pelo uso da notação "da ordem de" (O), como por exemplo:

$$\left\lfloor \frac{\partial u}{\partial x} \right\rfloor_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} + O(\Delta x)$$

onde $O(\Delta x)$ tem o significado de erro de truncamento de primeira ordem, onde pode ser definido como: $|ET| \leq K |\Delta x|$, quando $\Delta x \Rightarrow 0$, (onde ET = erro de truncamento) ou seja ET suficientemente pequeno, sendo K uma constante real positiva.

Um grande número de representações diferentes podem ser achadas para $\partial u/\partial x|_{x_0}$. Por exemplo, a expansão podería ser feita "atrasada" (na direção negativa de x), e então temos:

$$u(x_0 - \Delta x, y_0) = u(x_0, y_0) - \left[\frac{\partial u}{\partial x}\right]_{x_0} \Delta x + \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right]_{x_0} \frac{(\Delta x)^2}{2!} + \cdots$$
(A.3)

assim obtemos a representação de diferença finita "atrasada" :

$$\left[\frac{\partial u}{\partial x}\right]_{i,j} = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} + O(\Delta x)$$

As Eqs. (A2) e (A3) podem ser somadas e assim povidenciar uma apoximação à 2^a derivada como:

$$\left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right]_{i,j} = \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{(\Delta x)^2} + O\left((\Delta x)^2\right)$$
(A.4)

As expressões de séries de Taylor podem ser usadas para obter um grande número de expressões usuais para derivadas.

Devemos dizer também que frequentemente, no tratamento de problemas que evoluem no tempo, a variação da coordenada temporal, é indicada por um superíndice (geralmente n), como $u_{i,j}^{n+1}$, ao invés de um subíndice adicional.

A.2 Método de diferenças finitas para a resolução da equação de difusão de calor

Nesta seção abordaremos a descrição do método das diferenças finitas para a resolução da equação de fluxo de calor, a qual pode-se considerar como a equação protótipo das equações parabólicas [1]. Como ilustração deste método e para maior simplicidade consideremos aqui o caso unidimensional desta equação. Assim estamos interessados em desenvolver algoritmos numéricos que nos levem à aproximação da solução u(x,t) do problema:

$$rac{\partial u}{\partial t}(x,t) \ - \ a(x,t) rac{\partial^2 u}{\partial x^2}(u,t) \ = \ f(x,t) \quad , \quad 0 \ < \ x \ < \ell \qquad e \qquad t \ > \ 0$$

e com as condições de contorno e inicial respectivamente:

$$u(0,t) = g_1(t) \hspace{0.2cm}, \hspace{0.2cm} u(\ell,t) = g_2(t) \hspace{0.2cm} com \hspace{0.2cm} t > 0 \hspace{0.2cm} e \hspace{0.2cm} u(x,0) = u^0(x) \hspace{0.2cm}, \hspace{0.2cm} 0 < x < \ell$$

onde a(x,t) > 0 (representa a difusividade térmica do material). Procuraremos então a solução da equação de difusão de calor, através do método das diferenças finitas.

Começaremos, tomando uma malha a qual representa a discretização da variável espacial $(x_i = i\Delta x, i = 0, 1, 2, ..., I)$ e a variável temporal $(t_n = n\Delta t, n = 0, 1, 2, ..., N)$. Para simplificar denotamos por u_i^n o valor da aproximação da solução no tempo t_n e a posição x_i , isto é, $u_i^n \approx u(x_i, t_n)$.

O seguinte esquema proposto é obtido usando diferenças "avançadas" no tempo, e usando a discretização discutida anteriormente para a segunda derivada em x, desta forma obtemos:

$$\frac{u_i^{n+1} - u_i^n}{\Delta t} - a_i^n \frac{u_{i+1}^n - 2u_i^n + u_{i-1}^n}{(\Delta x)^2} = f_i^n$$

onde $a_i^n = a(x_i, t_n)$ e $f_i^n = f(x_i, t_n)$, pondo em evidência u_i^{n+1} , em função das demais variáveis, obtemos o seguinte esquema explícito:

$$u_i^{n+1} = \left(1 - 2\frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}a_i^n\right)u_i^n + \frac{a_i^n \Delta t}{(\Delta x)^2}(u_{i+1}^n + u_{i-1}^n) + f_i^n \Delta t$$
(A.5)

Como a solução é conhecida no tempo inicial, tomando n = 0, na equação anterior, a única incógnita será u_i^1 . Calculando estes valores para todo i, poderemos passar ao nível de tempo n = 2, e assim sucessivamente. Temos então um esquema de evolução na variável temporal, no qual a cada nível de tempo a incógnita é calculada de uma maneira explícita. Na Fig. A.3 assinalamos os pontos envolvidos em cada passo do processo; nela designamos com •, os pontos nos quais u é conhecida e usada para calcular as aproximações nos pontos assinalados por o.

É agora preciso discutir o tamanho de $\Delta x \ e \ \Delta t$, e a sua relação com a viabilidade do método descrito (método explícito). Assim para o análise desta viabilidade, abordemos o caso mais simples da Eq. (A5), ou seja, quando $f_i^n = 0$. Suponhamos que quando $t = n\Delta t$, o máximo erro factível para qualquer u_i^n é η , então pela Eq. (A5) se d u_i^{n+1} é uma pequena mudança em u_i^{n+1} , causada por uma pequena mudança d u_i^n no u_i^n , e se $M = (\Delta t \ a)/(\Delta x^2) = \text{constante}$ (onde a é o máximo valor possível de a(x,t)), temos:

$$|d u_i^{n+1}| \leq M |d u_{n+1}^n| + M |d u_{n-1}^n| + (2M - 1) |d u_i^n| \leq [2M + (2m - 1)] \eta$$

Agora se o método há de ser útil, os erros não devem crescer, isto é, nos devemos



Figura A.3: Esquema representativo do algoritmo computacional, para o cálculo de u_i^{n+1} , como função de de u_{i-1}^n , $u_i^n \in u_{i+1}^n$, usando a Eq. A.5

ter $|d \ u_i^{n+1}| \leq \eta$ e então da equação anterior se requer que:

$$M = \frac{a\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq \frac{1}{2}$$

Esta relação de tipo restritrivo entre as malhas espacial e temporal é chamada de estabilidade numérica do método explícito.

De forma geral vemos neste apêndice, as bases matemáticas da resolução de equações diferenciais parciais pelo método das diferenças finitas e sua aplicabilidade para resolver a equação de difusão de calor, as quais, são amplamente utilizadas na implementação numérica do modelo apresentado neste trabalho de Tese.

Bibliografia

- [1] Cristina Cunha, "Métodos Numéricos", Editora da UNICAMP (1992).
- [2] W.J. Minkowyes, E.M. Sparrow, G.E. Schenieder and R.H. Pletcher, "Handbook of Numerical Heat Transfer", John Wiley & Sons, Inc. New York (1988).
- [3] David Potter, "Computational Physics", John Wiley & Sons, London (1973).