



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Modelagem da cinética do processo de deposição modificada de vapor químico (MCVD) para o controle do índice de refração em fibras ópticas de sílica para lasers de potência

RUBENS CAVALCANTE DA SILVA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientador:
Prof. Dr. Wagner de Rossi**

**São Paulo
2023**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Modelagem da cinética do processo de deposição modificada de vapor químico (MCVD) para o controle do índice de refração em fibras ópticas de sílica para lasers de potência

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

RUBENS CAVALCANTE DA SILVA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientador:
Prof. Dr. Wagner de Rossi**

**São Paulo
2023**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

CAVALCANTE DA SILVA, R. **Modelagem da cinética do processo de deposição modificada de vapor químico (MCVD) para o controle do índice de refração em fibras ópticas de sílica para lasers de potência**. 2023. 60 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Cavalcante da Silva, Rubens

Modelagem da cinética do processo de deposição modificada de vapor químico (MCVD) para o controle do índice de refração em fibras ópticas de sílica para lasers de potência / Rubens Cavalcante da Silva; orientador Wagner de Rossi. -- São Paulo, 2023.

60 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. MCVD. 2. CFD. 3. Termoforese. 4. FDM. 5. FVM. I. de Rossi, Wagner, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Rubens Cavalcante da Silva

Título: Modelagem da Cinética do Processo de Deposição Modificada de Vapor Químico (MCVD) para o Controle do Índice de Refração em Fibras Ópticas de Sílica para Lasers de Potência

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

São Paulo, 15 de agosto de 2023:

Banca Examinadora

Prof. Dr. Wagner de Rossi : _____

Instituição: IPEN/USP

Julgamento: _____

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro : _____

Instituição: UNESP

Julgamento: _____

Prof. Dr. Marcos Massi : _____

Instituição: U. P. Mackenzie

Julgamento: _____

À Iasmim, Tito, Darin e Gustavo Felipe

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Wagner de Rossi, pela gentileza e pelos ensinamentos ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Claudio Costa Motta pelo brilhantismo nos ensinamentos sobre a área de lasers e fotônica e por ceder as instalações do Laboratório de Micro-ondas de Potência e Fotônica (LaMP) da Universidade de São Paulo para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos integrantes da banca julgadora: Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro, Prof. Dr. Marcos Massi, Dr. Eduardo Ribeiro Malta, Dr. Ricardo Sbragio e Dr. Jhonatha Ricardo dos Santos; agradeço pela cordialidade e contribuição para a melhoria deste trabalho durante a defesa.

Dedico especial agradecimento ao meu querido amigo Paulo Jorge Duda de Moraes pela camaradagem e pelas conversas e ensinamentos sobre modelagem matemática e ciência de modo geral, que foram tão importantes para a concretização do modelo numérico proposto.

Agradeço, também, ao amigo Andre Carvalho pelas dicas na modelagem das reações químicas que foram de especial importância neste trabalho.

Ao meu amigo Pedro Bernardo dos Santos Melo, agradeço imensamente pela amizade e pelos materiais de estudos disponibilizados ao longo do curso.

À todos os integrantes do LaMP, agradeço pela amizade e pelos momentos de estudos e descontração ao longo dos últimos dois anos.

À minha esposa Iasmim e aos meus filhos Tito, Darin e Gustavo Felipe, agradeço pelo amor incondicional.

*“Achei que vinha para fazer o bem,
dei-me por contente em evitar o mal.
(Roberto Campos)*

RESUMO

DA SILVA, Rubens C. ***Modelagem da Cinética do Processo de Deposição Modificada de Vapor Químico (MCVD) para o Controle do Índice de Refração em Fibras Ópticas de Sílica para Lasers de Potência***. 2023. 62 p. Dissertação em Tecnologia Nuclear - Materiais - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Este trabalho visou o desenvolvimento de um procedimento para a modelagem numérica computacional da Cinética do Processo de Deposição Modificada de Vapor Químico (MCVD) num escoamento laminar. O modelo numérico adotado resolve as equações de transporte de energia e de massa, em regime permanente, a partir dos métodos de volumes finitos (FVM), com um software comercial de CFD, e por diferenças finitas (FDM). Os resultados obtidos foram os campos de velocidades e de temperatura para o gás de arraste (O_2) e de concentração de reagentes e produtos envolvidos nas reações de oxidação. A eficiência de deposição foi estimada a partir dos campos de velocidades termofóreticas e de concentração das espécies envolvidas, onde foi observado que a eficiência para o SiO_2 foi ligeiramente maior que para o GeO_2 para todos os casos analisados. Uma breve análise foi feita para se observar o efeito de variáveis como a temperatura máxima da tocha e o fluxo de massa sobre a eficiência de deposição. A trajetória das partículas de óxidos foram determinadas a partir de uma abordagem Lagrangeana, utilizando-se o método de integração de Euler. Dessa forma, foi possível observar o comportamento das partículas ao longo das posições radiais, verificando que as mais próximas da parede eram mais suscetíveis à deposição devido aos maiores gradientes de temperatura a que estavam sujeitas.

Palavras-chaves: MCVD, CFD, FVM, FDM, equações de transporte, Termoforese.

ABSTRACT

DA SILVA, Rubens C. ***Modeling of Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) Process Kinetics for Controlling the Refractive Index in Silica Fiber Optics for Power Lasers***. 2023. 62 p. Dissertação em Tecnologia Nuclear - Materiais - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

This study aims to develop a numerical procedure for the computational modeling of the kinetics of the Modified Chemical Vapor Deposition process (MCVD) in a laminar flow. The numerical model solves the steady state energy and mass transport equations by means of the Finite Volume Method (FVM), with a commercial CFD software, and the Finite Difference Method (FDM). The results were the velocity and temperature fields for the carrier gas (O_2) and the concentration fields of reagents and products involved in the oxidation reactions. The deposition efficiency was estimated taking into account the thermophoretic velocity and the concentration fields of the species involved, where it was observed that the efficiency for SiO_2 was slightly higher than for GeO_2 for all analyzed cases. A brief analysis was carried out to observe the effect of variables such as maximum torch temperature and mass flow on the deposition efficiency. The path of the oxide particles was determined from a Lagrangian approach, using the Euler's integration method. It was possible to observe the behavior of the particles along the radial positions. The particles nearer the tube wall were more susceptible to deposition due to the highest temperature gradients to which they were exposed.

Palavras-chaves: MCVD, CFD, FVM, FDM, Transport Equations, Termophoresis.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coeficientes de transporte para as espécies químicas	34
Tabela 2 – Parâmetros utilizados nas simulações numéricas do processo de MCVD	37

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – (a) Perfil de índice de refração do tipo degrau e (b) Propagação do feixe laser no núcleo (<i>core</i>) de uma fibra óptica	19
Figura 2 – Esquema do processo de fabricação de fibra óptica.	20
Figura 3 – Esquema do processo de MCVD	21
Figura 4 – Deposição num tubo de preforma durante o processo de MCVD.	21
Figura 5 – Mecanismo da termoforese em um domínio com parede aquecida. (a) As partículas de gás sofrem difusão em direção à região mais fria; (b) As partículas de óxido são repelidas para a parede quente em virtude da alta concentração de gás na região mais fria.	25
Figura 6 – Comparação entre os valores de índice de refração e fração molar de GeO_2 obtidos pela formulação de Fleming (1984) e outros estudos de referência.	27
Figura 7 – Esquema do modelo numérico desenvolvido, evidenciando as abordagens euleriana e lagrangeana	29
Figura 8 – Sistema de coordenadas cilíndricas adotado no desenvolvimento do modelo numérico	31
Figura 9 – Representação esquemática da modelagem das reações de oxidação no domínio computacional em dois elementos de volume adjacentes.	35
Figura 10 – Condições de contorno para o domínio computacional utilizadas nas simulações numéricas do processo de MCVD	36
Figura 11 – Perfil de temperatura da parede do tubo de quartzo devido à tocha externa	37
Figura 12 – Representação de malhas do FVM (direita), destacando o volume de controle considerado e do FDM (esquerda), destacando o nó considerado.	38
Figura 13 – Malhas geradas pelo StarCCM+ (esquerda) e MATLAB (direita)	40
Figura 14 – Valores de y^+ da malha gerada por CFD	41
Figura 15 – Esquema das etapas do modelo numérico desenvolvido.	43
Figura 16 – Campos de velocidades e temperatura calculados por CFD num plano longitudinal ao eixo central do tubo.	45
Figura 17 – Campos de velocidades e temperatura calculados pelo FDM	46
Figura 18 – Campos de Temperatura (a) e de concentração de SiCl_4 calculados por CFD pelo Autor (à esquerda) e por Zhang <i>et al.</i> (2022a) (à direita)	46

Figura 19 – Taxa de reação de oxidação de SiCl_4 calculado por CFD (superior) e pelo FDM (inferior). Os retângulos vermelhos indicam a região da zona de reação, ou seja, onde as reações ocorrem prioritariamente.	47
Figura 20 – (a) Concentração de GeO_2 calculado por CFD (superior) e pelo FDM (inferior); e (b) valores numéricos obtidos por CFD e FDM na região do corte AA. A linha vermelha tracejada indica a posição da tocha.	47
Figura 21 – (a) Concentração de SiO_2 calculado por CFD (superior) e pelo FDM (inferior); e (b) valores numéricos obtidos por CFD e FDM na região do corte AA. A linha vermelha tracejada indica a posição da tocha.	48
Figura 22 – Representação dos fluxos Φ e $d\Phi$ e de um elemento de parede infinitesimal $d\xi$	49
Figura 23 – Campo de velocidades termoforéticas radiais calculado por CFD. Os valores máximos se encontram próximos à parede na posição da tocha, onde estão os maiores gradientes de temperatura.	50
Figura 24 – Eficiências de deposição de SiO_2 e GeO_2 calculadas por CFD e pelo FDM ao longo da posição axial adimensional ξ	51
Figura 25 – Campo de temperaturas calculados por CFD para cada temperatura máxima da tocha externa.	51
Figura 26 – Efeito da variação da temperatura máxima da tocha externa na eficiência cumulativa de deposição do SiO_2 ao longo da posição axial adimensional ξ	52
Figura 27 – Efeito da variação da temperatura máxima da tocha externa na eficiência cumulativa de deposição do GeO_2 ao longo da posição axial adimensional ξ	52
Figura 28 – Efeito da variação do fluxo de massa na entrada do sistema na eficiência cumulativa de deposição do SiO_2 ao longo da posição axial adimensional ξ	53
Figura 29 – Efeito da variação do fluxo de massa na entrada do sistema na eficiência cumulativa de deposição do GeO_2 ao longo da posição axial adimensional ξ	53
Figura 30 – Trajetória das partículas calculadas pelo FDM. A zona de deposição está representada pela elipse vermelha, onde as partículas encerram suas trajetórias na parede do tubo.	55
Figura 31 – Trajetória das partículas calculadas por CFD. A zona de deposição está representada pelo retângulo vermelho, onde as partículas encerram suas trajetórias na parede do tubo.	55

Figura 32 – Efeito da posição radial sobre a trajetória das partículas calculadas por CFD. O retângulo vermelho representa a região onde as partículas se depositam na parede, ou seja, entre 90% e 100% do raio do tubo.	56
Figura 33 – Estimativa da região de deposição de óxidos a partir dos resultados de eficiência. O retângulo vermelho indica a região onde a eficiência cresce até atingir um patamar constante.	56
Figura 34 – Estimativa da região de deposição de óxidos a partir dos resultados de eficiência. O retângulo vermelho indica a região onde a eficiência cresce até atingir um patamar constante.	57

LISTA DE ABREVIATURAS

- CFD Dinâmica dos Fluidos Computacional (acrônimo de sua designação em inglês: "*Computational Fluid Dynamics*")
- FDM Método das Diferenças Finitas (acrônimo de sua designação em inglês: "*Finite Difference Method*")
- FVM Método dos Volumes Finitos (acrônimo de sua designação em inglês: "*Finite Volume Method*")
- LaMP Laboratório de Micro-ondas de Potência e Fotônica
- MCVD Deposição Modificada de Vapor Químico (acrônimo de sua designação em inglês: "*Modified Chemical Vapor Deposition*")
- USP Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

Ω	Velocidade de rotação do tubo de preforma
ρ	Densidade
τ_w	Tensão de cisalhamento no fluido
θ	Coordenada angular no sistema de coordenadas cilíndricas
ξ	Coordenada axial no sistema de coordenadas cilíndricas
Cl	Elemento químico Cloro
F_D	Força de Arraste Hidrodinâmico
F_T	Força Termoforética
g	aceleração da gravidade
Ge	Elemento químico Germânio
K	Coefficiente Termoforético
Kn	Número de Knudsen
L	Comprimento do tubo de preforma
n	Índice de refração
O	Elemento químico Oxigênio
P	Campo de Pressão
R	Raio do tubo de preforma
r	Coordenada radial no sistema de coordenadas cilíndricas
Re	Número de Reynolds
Si	Elemento químico Silício
T	Campo de Temperatura
u	Componente de velocidade na direção x
u_T	Componente axial de velocidade termoforética
u_τ	Velocidade de cisalhamento

v	Componente de velocidade na direção y
v_T	Componente radial de velocidade termoforética
w	Componente de velocidade na direção z
w_T	Componente azimutal de velocidade termoforética
y^+	Distância adimensional da parede
Y_i	Concentração mássica da espécie i

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Objetivo	22
2	REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1	O Processo de MCVD e sua Modelagem	23
2.2	A Termoforese	24
2.3	Controle do perfil de índice de refração	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1	Modelagem Matemática	29
3.1.1	Hipóteses Assumidas	30
3.1.2	Equações de Governo	31
3.1.3	Condições de Contorno	35
3.2	Procedimento Numérico	38
3.2.1	Discretização do domínio	38
3.2.2	Malhas Computacionais	40
3.2.3	Configuração das simulações de CFD	41
3.2.4	Solução das equações do escoamento e das espécies químicas	42
4	RESULTADOS	45
4.1	Campos de Velocidades e de Temperatura	45
4.2	Oxidação dos Haletos	46
4.3	Eficiência de Deposição	48
4.4	Efeito da temperatura sobre a Eficiência de deposição	51
4.5	Efeito do fluxo de massa sobre a Eficiência de deposição	53
4.6	Trajectoria das Partículas	54
4.7	Estimativa do índice de refração da camada depositada de óxidos	56
	CONCLUSÃO	58
	REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

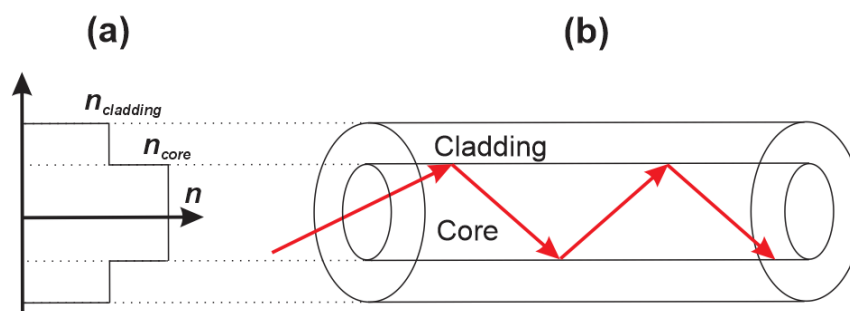
Atualmente, os sistemas de comunicações ópticas de longas distâncias são amplamente utilizados para diversas finalidades. No entanto, para que a operação de tais sistemas seja adequada, há necessidade de guias de ondas que proporcionem baixa perda óptica e baixa dispersão dos modos de propagação das ondas eletromagnéticas. Neste cenário, As fibras ópticas, à base de sílica, são guias de ondas ópticos destinadas ao transporte de energia eletromagnética em regime de potência da ordem de miliwatt (mW) a quilowatt (kW) com mínima atenuação, que podem ser empregadas nas mais diversas áreas, que vão desde, a medicina até as comunicações ópticas.

Particularmente, as fibras ópticas de sílica destinadas à propagação de lasers de potência possuem uma série de requisitos de fabricação, dentre os quais destacam-se:

- Perfil de índice de refração adequado;
- Propagação de pulso laser gaussiano;
- Núcleo dopado com Itérbio (Yb).

Em relação ao perfil de índice de refração da fibra, a condição de guiamento do núcleo (*core*) é que o seu índice de refração seja maior que o do revestimento (*cladding*), ou seja, $n_{core} > n_{cladding}$. Para propagação do tipo monomodo, por exemplo, o perfil de índice de refração adequado é do tipo degrau, como mostrado na figura 1, onde o feixe laser se propaga no núcleo da fibra respeitando a lei de Snell devido à diferença existente entre o seu índice de refração e o do revestimento da fibra.

Figura 1 – (a) Perfil de índice de refração do tipo degrau e (b) Propagação do feixe laser no núcleo (*core*) de uma fibra óptica



Fonte: Autor

Neste sentido, o processo de fabricação das fibras ópticas de sílica pode se dar por diversas técnicas. Contudo, uma etapa comum é a produção das preformas, que são bastões cilíndricos de quartzo, de alta qualidade óptica, que apresentam um perfil de índice de refração em sua seção transversal, que atenda às características da fibra óptica a ser produzida (NACCACHE, 1986). Em especial, os compostos vítreos formados a partir dos óxidos SiO_2 e GeO_2 possuem aplicações importantes na fabricação de fibras ópticas. Fleming (1984) ressalta que os núcleos formados com GeO_2 apresentam reduzidas perdas ópticas devido ao baixo espalhamento de Rayleigh para comprimentos de ondas maiores.

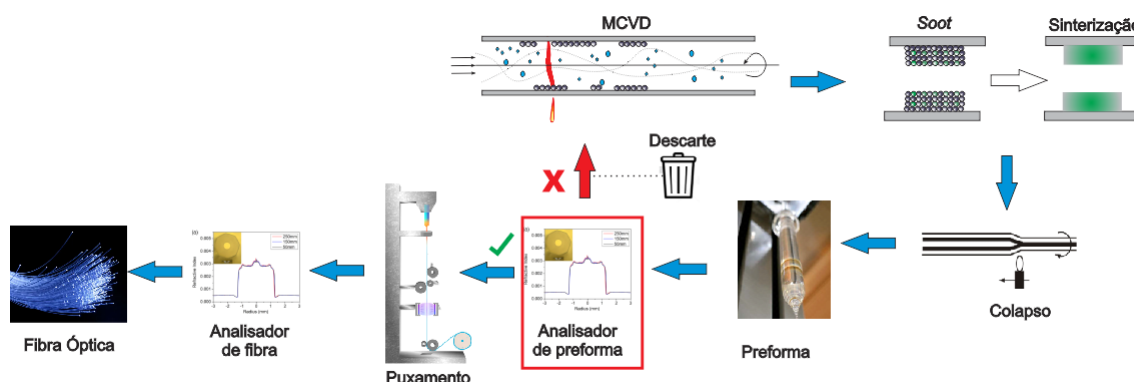
Um dos métodos mais utilizados na fabricação das pré-formas foi desenvolvido por Macchesney *et al.* (1974) nos Laboratórios Bell: a Deposição Modificada de Vapor Químico (*Modified Chemical Vapor Deposition – MCVD*), cujo processo é baseado na reação de oxidação de determinados reagentes químicos na região interna de um tubo de quartzo, que serve de substrato rotativo, sob aquecimento, em altas temperaturas, por uma fonte externa de calor.

A figura 2 mostra resumidamente as etapas do processo de fabricação de fibra óptica, iniciando-se pelo processo de MCVD onde ocorre a deposição das camadas de óxido (*soot*) no interior do tubo de substrato. Posteriormente, através do aumento da temperatura do queimador externo, ocorre a sinterização das camadas depositadas, ou seja, os óxidos assumem a forma vítrea. A fase seguinte é o colapso, que acontece quando o tubo de substrato é totalmente preenchido com o material vítreo final, formando a preforma.

Em seguida, ocorre a etapa em que o perfil de índice de refração da preforma é analisado. Essa é uma fase crítica, pois caso o índice de refração não esteja adequado, a preforma é descartada e o processo é reiniciado, resultando em perda de material. É justamente para minimizar tais perdas que este trabalho desenvolveu o modelo numérico que permite estimar o perfil de índice de refração

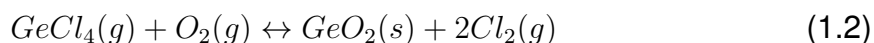
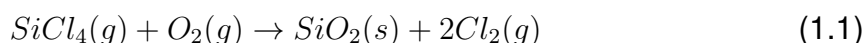
da camada depositada (que deve ser replicado para as demais camadas) e, assim, evitar perdas no processo tecnológico. caso a preforma esteja com o índice de refração correto, passa-se para fase de puxamento, onde o diâmetro da fibra final é atingido. O produto resultante passa por uma nova análise e caracterização, para então dar origem à fibra óptica acabada.

Figura 2 – Esquema do processo de fabricação de fibra óptica.



Fonte: Autor

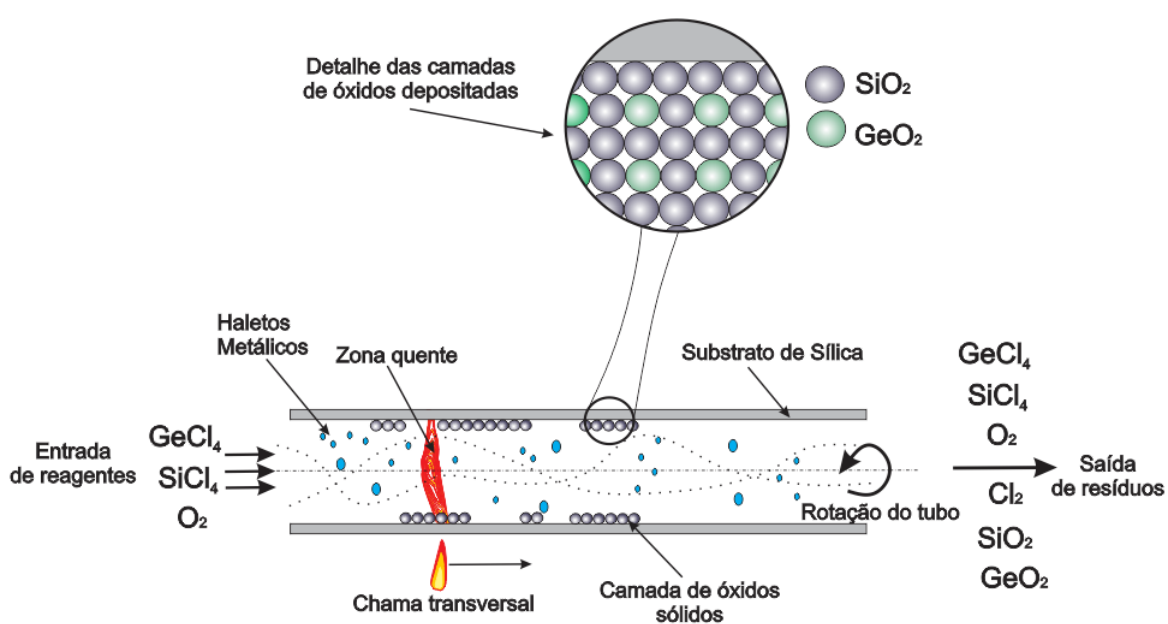
No processo de MCVD, os reagentes químicos na forma gasosa, como os haletos metálicos (SiCl_4 , GeCl_4) escoam através do interior do tubo de quartzo, devido ao arraste do gás de processo, como o O_2 , e são aquecidos à medida que se aproximam da fonte externa de calor (normalmente uma chama de oxigênio e hidrogênio) aplicada diretamente sobre a parede externa do tubo, quando ocorrem reações de oxidação (JOH; GREIF, 1995). Nestas condições, são formadas partículas de SiO_2 e GeO_2 , segundo seguintes as reações, respectivamente:



As partículas sólidas de óxidos se depositam na parede interna do tubo de quartzo devido, principalmente, à termoforese. Porém, nem todas as partículas formadas se depositam no interior do tubo, sendo parte delas perdidas para o ambiente. Assim, a correta determinação dessa eficiência de deposição, permitiria uma minimização dos custos de produção, fazendo com que o processo industrial se torne mais vantajoso (NAGEL *et al.*, 1982).

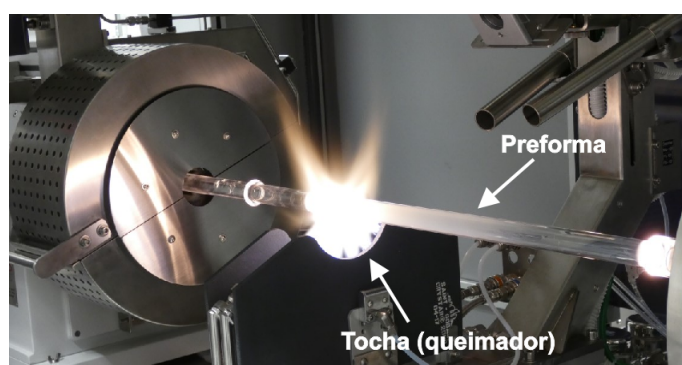
À medida que a fonte de calor vai se movimentando ao longo do tubo, mais camadas de partículas sólidas vão se formando e sofrendo sinterização, dando origem a camadas de vidro com diferentes propriedades ópticas. Por esse processo, a fibra originada assume um perfil variável de índices de refração ao longo do comprimento do tubo, que define a sua qualidade e utilização como instrumento óptico. A figura 3 ilustra uma representação do processo de MCVD e seus componentes, e a figura 4 mostra um tubo de preforma sofrendo deposição de óxido durante o processo de MCVD.

Figura 3 – Esquema do processo de MCVD



Fonte: Cheung *et al.* (2007) (Adaptado)

Figura 4 – Deposição num tubo de preforma durante o processo de MCVD.



Fonte: Hannover (2022) (Adaptado)

Como o interior do tubo de quartzo é isolado do meio externo, não há a deposição de impurezas (como radicais hidroxilas) juntamente com a camada desejável de óxidos, o que causaria uma atenuação da fibra. Dessa forma, estudos sobre o modo e o processo de deposição das partículas de óxidos formados a partir da MCVD são de suma importância para que se obtenha um profundo entendimento sobre como melhorar a qualidade das fibras ópticas de sílica produzidas. Vários estudos experimentais e teóricos vêm sendo desenvolvidos, utilizando-se de análises em duas ou três dimensões, em regime permanente ou transiente e com diversas combinações de reagentes químicos e de outras variáveis como a rotação do tubo, efeitos da gravidade ou o tamanho das partículas.

Dessa forma o estudo desenvolvido neste trabalho tem sua relevância justificada pela sua contribuição no entendimento e modelagem teórica na fabricação de preformas com características de grande área modal, com duplo revestimento e com controle do perfil do índice de refração, para posterior dopagem com íons de elementos terras-raras, para serem utilizadas na construção de fibras ópticas que serão empregadas em dispositivos lasers de alta potência.

1.1 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo numérico e computacional que seja capaz de calcular as grandezas endógenas do processo de MCVD de modo a permitir um melhor entendimento dos processos físicos e químicos envolvidos e, conseqüentemente, obter um melhor aproveitamento do processo tecnológico em si, racionalizando o uso de técnicas envolvidas, de reagentes e de demais parâmetros do processo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O objetivo deste capítulo é mostrar alguns dos principais estudos de referência em modelagem numérica do processo de MCVD, de modo que se tenha um amplo panorama sobre as principais técnicas utilizadas e variáveis de interesse que foram determinadas.

2.1 O Processo de MCVD e sua Modelagem

O processo de deposição modificada de vapor químico (MCVD) foi inicialmente proposto por Macchesney *et al.* (1974) e desde então foi amplamente utilizado devido a sua relativa facilidade de implementação. Estudos posteriores objetivaram o entendimento dos fundamentos físicos e químicos do processo e, com base nisso, modificações e otimizações nos procedimentos foram obtidos de modo a melhorar o custo benefício e os processos tecnológicos envolvidos (NAGEL *et al.*, 1982).

Neste cenário, pode-se destacar diversos estudos teóricos que se utilizaram de ferramentas numéricas e computacionais para entender e melhorar vários aspectos tecnológicos relacionados ao processo de MCVD. Joh e Greif (1995) realizaram um detalhado estudo numérico em regime permanente e estudaram não apenas em o escoamento hidrodinâmico e os fenômenos de transferência de calor, como também abordaram a deposição de partículas resultantes da oxidação dos haletos utilizados no MCVD e os efeitos relacionados a fatores como a rotação do tubo e flutuabilidade das partículas.

Cheung *et al.* (2007) desenvolveram um modelo em um software comercial de CFD para examinar a dinâmica da deposição das partículas de dióxido de silício formadas no MCVD. O modelo calcula o escoamento em um tubo rotativo e a localização da zona de reação de oxidação. As partículas de sílica geradas nesta zona são tratadas como sendo injetadas no sistema fluidodinâmico neste ponto e suas trajetórias são calculadas considerandoo forças de arrasto e termoforéticas. A presença de estruturas de vórtices duplos no escoamento desempenhou um papel importante na determinação do fluxo de deposição de partículas na parede do tubo de substrato. Posteriormente, CHEUNG *et al.* (2010) ampliaram o escopo de seus estudos acrescentando compostos de germânio à análise, sendo possível um estudo mais realístico da reação simultânea de oxidação e deposição de produtos oriundos de SiCl_4 e GeCl_4 . Além disso, os autores abordaram os efeitos do diâmetro das partículas de óxidos na dinâmica de deposição do MCVD e, conseqüentemente, no

desperdício de reagentes durante o processo.

Mais recentemente, Zhang *et al.* (2022a) investigaram a influência de diversas variáveis como espessura da parede do tubo de substrato, velocidade da toxa de oxí-hidrogênio, fluxo de gases e temperatura máxima da tocha no processo de MCVD através de um modelo numérico em regime transiente e tridimensional. Os autores observaram que a temperatura axial da parede é significativamente influenciada pelo fluxo de calor e velocidade da tocha, enquanto a velocidade de rotação do tubo e os efeitos da vazão de gás podem ser ignorados. Além disso, segundo os autores, os resultados da simulação podem fornecer base teórica para otimizar os parâmetros de operação de modo que um campo de temperatura uniforme possa ser obtido para fabricar a fibra óptica com alta qualidade.

Por sua vez, Liu *et al.* (2022) desenvolveram um modelo Euleriano acoplado a um modelo de equilíbrio populacional (PBM) aplicado para calcular a distribuição de tamanho de partículas de SiO₂ formadas na região de reação de oxidação, bem como a um modelo lagrangeano (*Discrete Particle Model* - PDM) para investigar a trajetória das partículas e localização da zona de deposição ao longo do tubo. Os autores demonstraram que a distância de deposição e o tempo de deslocamento das partículas aumentam à medida que as partículas ficam maiores. Além disso, com aumento da temperatura da parede, a zona de reação e a zona de formação de partículas tornam-se maiores, o que promove o crescimento das partículas de óxido formadas.

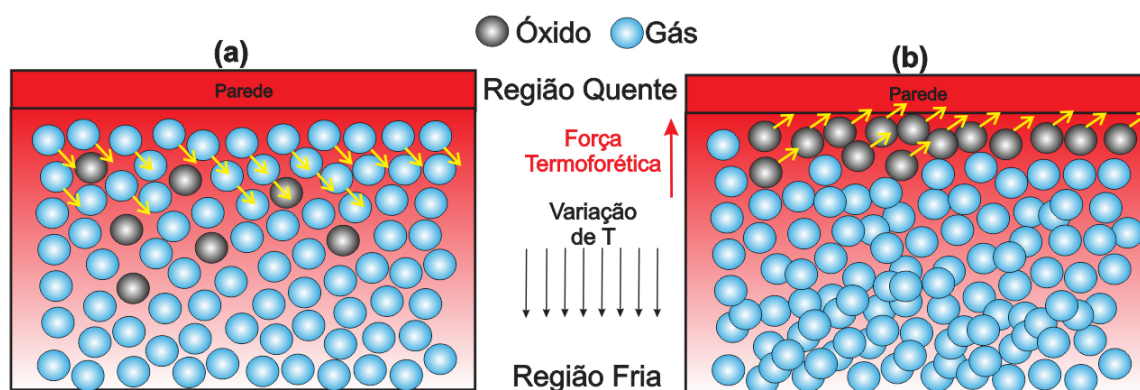
2.2 A Termoforese

A termoforese é o mecanismo responsável pela movimentação de partículas de pequenos diâmetros em suspensão num fluido sujeito a gradientes de temperatura que fazem com que o nível de atividade molecular do gás varie no espaço, ou seja, as regiões de maior temperatura apresentam uma energia cinética maior do que as regiões de temperaturas inferiores. Esta variação induz uma força no sentido oposto ao gradiente de temperatura do gás e a consequente movimentação da partícula nesta direção. O gradiente de temperatura faz com que o nível de agitação molecular do gás seja variável no espaço, causando um movimento das partículas no sentido da região mais quente (maior energia cinética) para a mais fria (menor energia cinética) (NACCACHE, 1986).

Eslamian (2011) explica que em resposta a uma migração gradual e contínua de partículas para o lado frio, um gradiente de concentração começa a se desenvolver dentro da mistura, o que retarda a migração das espécies iniciais para o lado frio e exerce forças de contrapeso em algumas partículas na direção oposta. As forças de concentração gradualmente crescentes neutralizam as forças térmicas e causam o rearranjo das espécies. Quando o estado estacionário é atingido, todas as forças se equilibram mutuamente, de modo que todas as espécies permaneçam estacionárias e imóveis.

Portanto, em uma mistura binária em estado estacionário, uma espécie está concentrada no lado frio, enquanto a outra está concentrada no lado quente, resultando na separação parcial das espécies. Para o caso do MCVD, as partículas de gás tendem a se mover em direção à região mais fria, enquanto que as partículas de óxido se movem em direção oposta (para a parede do tubo). A figura 5 ilustra o mecanismo da termoforese descrito acima, onde as partículas de gás de menor densidade (Figura 5 (a)), por meio da agitação térmica devido ao aquecimento, dirigem-se para a região mais fria onde se concentram. Por outro lado, as partículas mais densas (de óxidos) são repelidas em direção à parede (região mais quente), depositando-se (Figura 5 (b)).

Figura 5 – Mecanismo da termoforese em um domínio com parede aquecida. (a) As partículas de gás sofrem difusão em direção à região mais fria; (b) As partículas de óxido são repelidas para a parede quente em virtude da alta concentração de gás na região mais fria.



Fonte: Autor

Um dos estudos mais clássicos sobre o fenômeno da termoforese é o de Walker *et al.* (1979), onde a eficiência de deposição de partículas é investigada numericamente num escoamento laminar e incompressível em um tubo circular. Além disso, podemos destacar os resultados de Talbot *et al.* (1980), onde os efeitos da termoforese são associados às características de camada limite térmica sobre uma placa plana aquecida.

No processo de MCVD, a termoforese participa diretamente na deposição de partículas de óxido formadas dentro do tubo de sílica. O gradiente de temperatura devido ao aquecimento do queimador (tocha) externo é o que favorece o aparecimento de forças termoforéticas sobre as partículas em suspensão, resultando na sua deposição na parede do tubo e conseqüente formação das sucessivas camadas vítreas que formarão o núcleo da preforma. De acordo com Rahman *et al.* (2012), a termoforese se torna predominante quando o diâmetro das partículas suspensas varia em torno de $0.1\mu\text{m}$ a $1.0\mu\text{m}$, tornando possível desconsiderar outros efeitos, como a gravidade, sobre o escoamento.

Naccache (1986) destaca que a intensidade da força termoforética é função de algumas propriedades, como o número de Knudsen (Kn), que é a razão entre o caminho livre médio entre moléculas do gás de arraste e o diâmetro das partículas. Para casos em que $Kn > 1$, a termoforese é devida à transferência da quantidade de movimento das moléculas do fluido para a partícula. Por outro lado, para $Kn \leq 1$ o mecanismo fica mais complexo, já que a existência de um gradiente de temperatura interno à partícula também deve ser considerado. Neste caso, a força termoforética sofre a influência da razão entre as condutividades térmicas da partícula e do fluido. Porém, Cheung *et al.* (2007) destaca que o MCVD pode apresentar uma grande variação de Kn devido ao intervalo de diâmetro de partículas formadas. Dessa forma, os autores utilizaram a formulação de Walker *et al.* (1980) (mostrada na seção 3.1.2) para o cálculo da força termoforética, que pode ser utilizada para um intervalo amplo de Kn .

2.3 Controle do perfil de índice de refração

O controle do índice de refração da preforma, e por conseqüente da fibra óptica resultante, está intimamente relacionado ao controle da composição química dos dopantes utilizados no processo de fabricação. Neste sentido, o Germânio é o dopante mais comumente utilizado para aumentar o índice de refração de núcleos de preformas de SiO_2 (PARK *et al.*, 2000).

A correta definição do perfil do índice de refração é de suma importância para o desenvolvimento de fibras ópticas de qualidade. Para minimizar a dispersão modal em fibras multimodo, por exemplo, o perfil de índice de refração do núcleo é adaptado de modo que os vários modos de luz que atravessam um comprimento de fibra o fazem na mesma taxa. A dispersão modal é dependente da primeira derivada do índice de refração em relação ao comprimento de onda para o material em qualquer ponto na parte condutora da fibra. Com a escolha correta dos materiais que compõem o núcleo ativo da fibra, a dispersão intermodal pode ser bastante

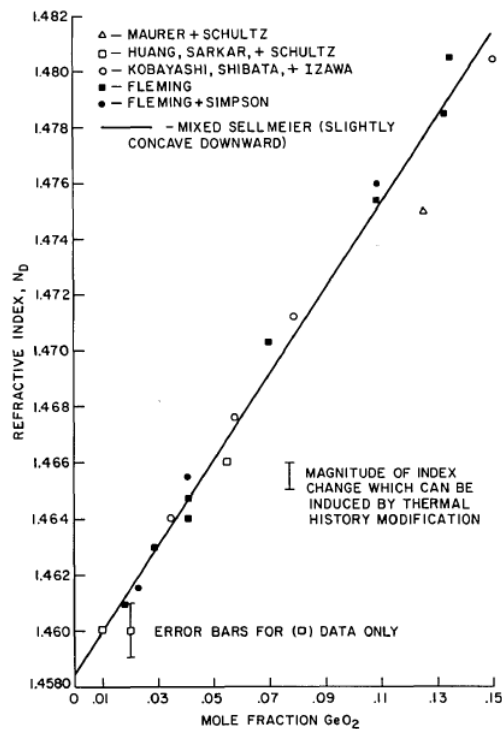
reduzida (FLEMING, 1984).

Alguns estudos resultaram em relações empíricas do índice de refração do núcleo da fibra com a sua composição química. Fleming (1984), por exemplo, desenvolveu uma formulação empírica a partir de coeficientes de Sellmeier para o SiO_2 e o GeO_2 . Tais coeficientes representam características de absorção e dispersão do material, sendo possível a modelagem do perfil de índice de refração. A equação 2.1 mostra a relação desenvolvida pelo autor para o índice de refração, na qual há a dependência apenas da composição do núcleo:

$$n^2 - 1 = \sum_{i=1}^3 \frac{[SA_i + X (GA_i - SA_i)] \lambda^2}{\lambda^2 - [Sl_i + X (Gl_i - Sl_i)]^2} \quad (2.1)$$

onde SA , Sl , GA e Gl são os coeficientes de Sellmeier para o SiO_2 e o GeO_2 respectivamente; e X é a fração molar de GeO_2 . A figura 6 ilustra a comparação entre o modelo descrito na equação 2.1 com alguns estudos de referência, onde o índice de refração é associado à fração molar de GeO_2

Figura 6 – Comparação entre os valores de índice de refração e fração molar de GeO_2 obtidos pela formulação de Fleming (1984) e outros estudos de referência.



Fonte: Fleming (1984)

Por outro lado, Zhang *et al.* (2022b) desenvolveram as equações 2.2 e 2.3 que descrevem os incrementos no índice de refração das regiões ativa e passiva do núcleo da fibra óptica em função das concentrações de íons dopantes como

Yb^{3+} , Al^{3+} , Ce^{3+} e F^- . Vale ressaltar que as fibras analisadas pelos autores foram fabricadas pelo processo de MCVD e dopadas através da técnica de solução dopante (SDT).

$$\Delta n_{ativa} \times 10^4 = 67C_{\text{Yb}_2\text{O}_3} + 23C_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 67C_{\text{Ce}_2\text{O}_3} - 50C_{\text{SiF}_4} \quad (2.2)$$

$$\Delta n_{passiva} \times 10^4 = 23C_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 50C_{\text{SiF}_4} \quad (2.3)$$

Wood *et al.* (1987), por sua vez, analisaram experimentalmente alguns aspectos da formação de GeO_2 no processo de MCVD. Os autores utilizaram como reagentes o SiCl_4 , GeCl_4 e POCl_3 , e seu modelo foi capaz de calcular a composição da preforma a partir de parâmetros como o fluxo de massa na entrada do sistema e a concentração de reagentes.

Dessa forma, os autores consideraram uma relação empírica desenvolvida a partir de dados experimentais, na qual a diferença relativa de índice de refração (Δ) é associada à fração molar de GeO_2 (X_{GeO_2}):

$$X_{\text{GeO}_2} = 10.3\Delta \quad (2.4)$$

Na prática, Wood *et al.* (1987) estimavam a fração molar de GeO_2 a partir da diferença relativa de índice de refração da preforma medida no final do processo de fabricação. Além disso, a partir de um modelo de equilíbrio químico, os autores conseguiram estimar como alcançar um índice de refração desejável a partir do fluxo de gás na entrada do sistema e a composição relativa dos reagentes. Além disso, o estudo mostrou que a oxidação do GeCl_4 é incompleta devido a um equilíbrio desfavorável entre os reagentes e produtos da reação.

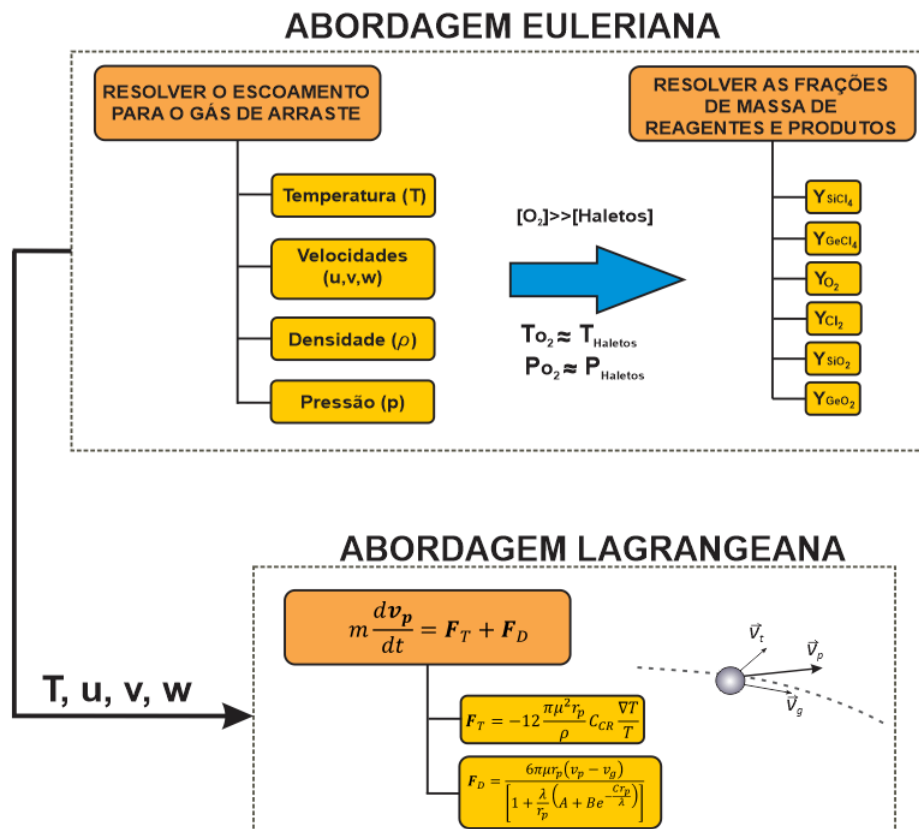
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as etapas da modelagem matemática do processo de MCVD, bem como algumas hipóteses assumidas para que o modelo numérico represente adequadamente todos os fenômenos físicos de interesse. As equações de governo e algumas condições de contorno estão descritas de maneira sequencial, de modo a favorecer o entendimento do modelo como um todo.

3.1 Modelagem Matemática

O modelo numérico desenvolvido é dividido em duas abordagens: a Euleriana, onde serão calculadas as grandezas referentes ao escoamento do gás de arraste (Temperatura, velocidades, pressão e densidade) e as concentrações das espécies químicas a partir das equações de governo; e a Lagrangeana, na qual serão calculadas as trajetórias das partículas de óxido formadas durante o processo de MCVD. A figura 7 descreve as duas abordagens utilizadas e as variáveis envolvidas no modelo numérico.

Figura 7 – Esquema do modelo numérico desenvolvido, evidenciando as abordagens euleriana e lagrangeana



Fonte: Autor

3.1.1 Hipóteses Assumidas

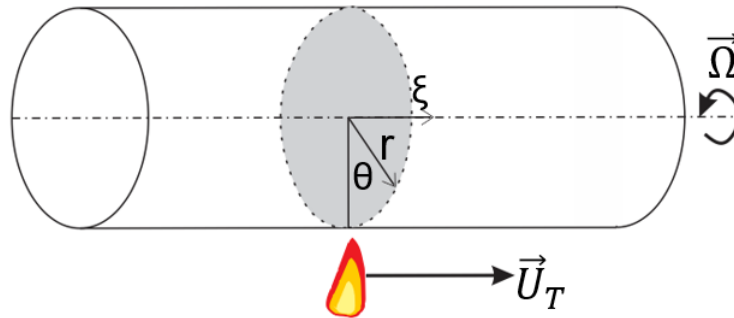
Para o desenvolvimento do modelo numérico, foram assumidas as seguintes hipóteses para que fosse possível a solução das equações de transporte consideradas:

- O modelo numérico resolverá as equações considerando o regime permanente no tempo;
- O fluido é considerado newtoniano (viscosidade constante e invariável no tempo), contínuo (propriedades locais inalteradas com volumes de controle pequenos) e incompressível (a densidade não varia. Ela é correlacionada com a temperatura apenas pela lei dos gases ideais);
- O escoamento de gases no interior do tubo de preforma é considerado laminar, com número de Reynolds ($Re = \frac{VD}{\nu}$) em torno de 900;
- O domínio considerado para representar o tubo de sílica é cilíndrico circular e com espessura da parede desprezível. Ou seja, são desconsiderados os efeitos de transferência de calor no interior da parede do tubo.
- Será considerada a hipótese de gás ideal, ou seja, pressão e densidade serão relacionadas pela lei dos gases ($\rho = \frac{pM}{RT}$);
- Como a concentração do gás de arraste (O_2) é muito maior (até dez vezes) que a dos haletos, os valores de temperatura, densidade, pressão e velocidades obtidos para o gás serão considerados nas equações de concentração das espécies químicas;
- Na abordagem Euleriana, os haletos metálicos e os óxidos resultantes da reação química são considerados como gases;
- Na abordagem Lagrangeana, as partículas de óxido possuem diâmetro constante;
- A reação de oxidação do $GeCl_4$ é considerada irreversível;
- Os efeitos gravitacionais são desprezados devido ao pequeno diâmetro das partículas;

3.1.2 Equações de Governo

De uma maneira geral, as equações de governo do fenômeno a ser descrito terão como base um sistema de coordenadas descrito por $\xi = x - U_T t$, θ e r que representará o domínio computacional referente ao tubo de quartzo girante com velocidade $\vec{\Omega}$, conforme descrito na figura 8.

Figura 8 – Sistema de coordenadas cilíndricas adotado no desenvolvimento do modelo numérico



Fonte: Joh e Greif (1995) (Adaptado)

As equações de governo (continuidade, *momentum* e energia) serão resolvidas para o escoamento do gás de arraste (O_2), ou seja, o resultado esperado é o campo de velocidades (u , v e w), de pressão (p) e de temperatura (T). Como a concentração do gás de arraste é muito superior à dos haletos reagentes, serão consideradas as mesmas variáveis obtidas para o escoamento do gás de arraste na resolução das equações de concentração das espécies químicas. Dessa forma, toda a dinâmica do escoamento será dominada pelas grandezas referentes ao gás de arraste (Hipótese assumida no modelo).

Assim, as equações de governo para o escoamento tridimensional, laminar e em regime permanente do problema em questão, incluindo os efeitos das reações químicas e das espécies envolvidas, serão basicamente as seguintes:

i) Continuidade:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial \rho v}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \rho w}{\partial \theta} + \frac{\partial \rho u}{\partial \xi} = 0 \quad (3.1)$$

onde $\rho(r, \theta, \xi)$ é a densidade do gás de arraste O_2 .

ii) Conservação da quantidade de movimento (*momentum*):

$$\rho v \frac{\partial u}{\partial r} + \rho \frac{w}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} + \rho (u - U_T) \frac{\partial u}{\partial \xi} = -\frac{\partial p}{\partial \xi} + \nabla \cdot (\mu \nabla u) \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial v}{\partial r} + \rho \frac{w}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \rho (u - U_T) \frac{\partial v}{\partial \xi} - \rho \frac{w^2}{r} \\ = -\frac{\partial p}{\partial r} + \rho g \cos \theta + \nabla \cdot (\mu \nabla v) - \mu \frac{v}{r^2} - \mu \frac{2}{r^2} \frac{\partial w}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial w}{\partial r} + \rho \frac{w}{r} \frac{\partial w}{\partial \theta} + \rho (u - U_T) \frac{\partial w}{\partial \xi} - \rho \frac{vw}{r} \\ = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \rho g \sin \theta + \nabla \cdot (\mu \nabla w) - \mu \frac{v}{r^2} - \mu \frac{w}{r^2} \frac{\partial v}{\partial \theta} \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde $p(r, \theta, \xi)$ é a pressão do gás de arraste, μ é a viscosidade dinâmica e g é a aceleração da gravidade.

iii) Energia, para temperatura do gás de processo, $T(r, \theta, \xi)$:

$$\rho c_p v \frac{\partial T}{\partial r} + \rho c_p \frac{w}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + \rho c_p (u - U_T) \frac{\partial T}{\partial \xi} = \nabla \cdot (k \nabla T) + \Delta H_{SiCl_4} r_{SiCl_4} + \Delta H_{GeCl_4} r_{GeCl_4} \quad (3.5)$$

onde c_p é o calor específico do O_2 , k é a condutividade térmica do O_2 , ΔH_{SiCl_4} e ΔH_{GeCl_4} são as entalpias da reação de oxidação do $SiCl_4$ e do $GeCl_4$, iguais a 251 kJ.mol^{-1} e 46 kJ.mol^{-1} , respectivamente; e r_{SiCl_4} e r_{GeCl_4} são as taxas da reação de oxidação do $SiCl_4$ e do $GeCl_4$ respectivamente.

iv) Equações para as frações em massa dos reagentes químicos na fase gasosa:

$$\rho v \frac{\partial Y_{SiCl_4}}{\partial r} + \rho \frac{w}{r} \frac{\partial Y_{SiCl_4}}{\partial \theta} + \rho (u - U_T) \frac{\partial Y_{SiCl_4}}{\partial \xi} = \nabla \cdot (\rho D_{SiCl_4} \nabla Y_{SiCl_4}) - r_{SiCl_4} \quad (3.6)$$

$$\rho v \frac{\partial Y_{GeCl_4}}{\partial r} + \rho \frac{w}{r} \frac{\partial Y_{GeCl_4}}{\partial \theta} + \rho (u - U_T) \frac{\partial Y_{GeCl_4}}{\partial \xi} = \nabla \cdot (\rho D_{GeCl_4} \nabla Y_{GeCl_4}) - r_{GeCl_4} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r} + \rho \frac{w}{r} \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial \theta} + \rho (u - U_T) \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial \xi} = \nabla \cdot (\rho D_{O_2} \nabla Y_{O_2}) \\ - 2r_{SiCl_4} \frac{M_{O_2}}{M_{SiCl_4}} - 2r_{GeCl_4} \frac{M_{O_2}}{M_{GeCl_4}} \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial Y_{Cl_2}}{\partial r} + \rho \frac{w}{r} \frac{\partial Y_{Cl_2}}{\partial \theta} + \rho (u - U_T) \frac{\partial Y_{Cl_2}}{\partial \xi} = \nabla \cdot (\rho D_{Cl_2} \nabla Y_{Cl_2}) \\ + 2r_{SiCl_4} \frac{M_{Cl_2}}{M_{SiCl_4}} + 2r_{GeCl_4} \frac{M_{Cl_2}}{M_{GeCl_4}} \end{aligned} \quad (3.9)$$

onde $Y(r, \theta, \xi)_i$, D_i e M_i são as frações de massa, os coeficientes de difusão e os pesos moleculares para cada reagente $i = \{\text{SiCl}_4, \text{GeCl}_4, \text{O}_2, \text{Cl}_2\}$

v) Equações para as frações em massa dos reagentes químicos na fase sólida dos produtos das reações de oxidação:

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial Y_{\text{SiO}_2}}{\partial r} + \rho \frac{w}{r} \frac{\partial Y_{\text{SiO}_2}}{\partial \theta} + \rho (u - U_T) \frac{\partial Y_{\text{SiO}_2}}{\partial \xi} = \nabla \cdot (\rho D_{\text{SiO}_2} \nabla Y_{\text{SiO}_2}) \\ - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho Y_{\text{SiO}_2} v_T) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho Y_{\text{SiO}_2} w_T) + \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho Y_{\text{SiO}_2} u_T) + r_{\text{SiCl}_4} \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiCl}_4}} \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned} \rho v \frac{\partial Y_{\text{GeO}_2}}{\partial r} + \rho \frac{w}{r} \frac{\partial Y_{\text{GeO}_2}}{\partial \theta} + \rho (u - U_T) \frac{\partial Y_{\text{GeO}_2}}{\partial \xi} = \nabla \cdot (\rho D_{\text{GeO}_2} \nabla Y_{\text{GeO}_2}) \\ - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho Y_{\text{GeO}_2} v_T) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho Y_{\text{GeO}_2} w_T) + \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho Y_{\text{GeO}_2} u_T) + r_{\text{GeCl}_4} \frac{M_{\text{GeO}_2}}{M_{\text{GeCl}_4}} \end{aligned} \quad (3.11)$$

onde as componentes radial, azimutal e axial da velocidade termoforética são expressas, respectivamente, segundo:

$$v_T = -\frac{K\nu}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (3.12)$$

$$w_T = -\frac{K\nu}{T} \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \quad (3.13)$$

$$u_T = -\frac{K\nu}{T} \frac{\partial T}{\partial \xi} \quad (3.14)$$

onde ν é a viscosidade cinemática e K é o coeficiente termoforético definido por como:

$$K = \frac{C_s \left(\frac{\kappa_g}{\kappa_p} + C_t Kn \right)}{(1 + 3C_m Kn) \left(1 + 2\frac{\kappa_g}{\kappa_p} + 2C_t Kn \right)} \quad (3.15)$$

sendo Kn o número de Knudsen; C_s , C_t e C_m coeficientes iguais a 1.17, 2.18 e 1.14 respectivamente (LIU *et al.*, 2022); κ_g e κ_p as condutividades térmicas do gás de arraste e da partícula, respectivamente.

Neste sentido, a condutividade térmica pode ser definida como:

$$\kappa = \frac{2\mu}{\rho\bar{c}} \quad (3.16)$$

onde $\bar{c} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$, e $m = \frac{1}{N_A} \sum_j MW_j \left(\frac{n_j}{n_j T} \right)$. A variável \bar{c} é a velocidade térmica média da molécula de gás, k_B é a constante de Boltzmann, m é o peso molecular médio de uma molécula diferente da partícula de óxido formada, N_A é o número de Avogadro, MW_j é o peso molecular do gás, n_j é o número de moles de gás, e $n_j T$ é a soma de todos os moles de gás.

As taxas das reações de oxidação são incluídas no modelo utilizando-se as equações Arrhenius (KIM; PRATSINIS, 1990):

$$r_{SiCl_4} = \left(k_{SiCl_4,0} - k_{SiCl_4,1} \rho \frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \right) e^{-E/RT} \rho \frac{Y_{SiCl_4}}{M_{SiCl_4}} \quad (3.17)$$

$$r_{GeCl_4} = k_{GeCl_4,0} e^{-E/RT} \rho^2 \left(\frac{Y_{O_2}}{M_{O_2}} \frac{Y_{GeCl_4}}{M_{GeCl_4}} - \gamma \frac{Y_{GeO_2}}{K_{eq}} \frac{Y_{Cl_2}^2}{M_{Cl_2}^2} \right) \quad (3.18)$$

onde $k_{SiCl_4,0}$, $k_{SiCl_4,1}$ e $k_{GeCl_4,0}$ são constantes pré-exponenciais da taxa de Arrhenius, sendo iguais a $1.7 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $3.1 \times 10^{19} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e $2.3 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ respectivamente; e R é a constante dos gases. E é a energia de ativação para o $SiCl_4$ e para o $GeCl_4$, sendo igual a, respectivamente, 402 kJ.mol^{-1} e 263 kJ.mol^{-1} . Alguns coeficientes de transporte para as espécies químicas são mostrados na tabela 1, onde se pode notar que basicamente todas são função da temperatura definida para o gás de arraste.

Tabela 1 – Coeficientes de transporte para as espécies químicas

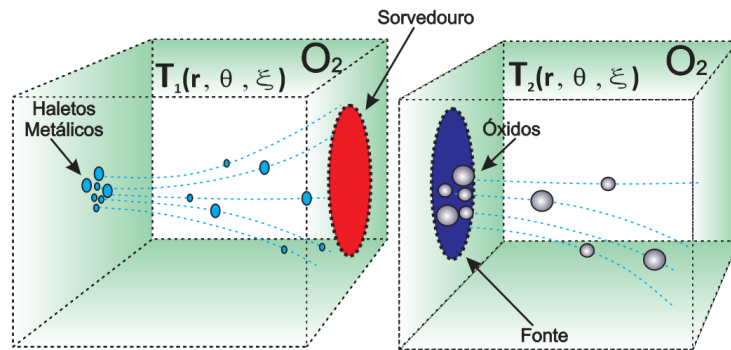
Grandeza	Unidade
$\nu = \frac{\mu}{\rho} = 1,39 \times 10^{-5} T^{1,64374}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$k = 1,08 \times 10^{-5} + 1,82 \times 10^{-7} T - 2,34 \times 10^{-11} T^2$	$\text{W.cm}^{-1} \text{K}^{-1}$
$D_{SiCl_4} = 6,32 \times 10^{-6} T^{1,6561}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{GeCl_4} = 6,0 \times 10^{-6} T^{1,6561}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{SiO_2} = 1,0 \times 10^{-10} T^{1,6561}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{GeO_2} = 1,0 \times 10^{-10} T^{1,6561}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{Cl_2} = 1,12 \times 10^{-5} T^{1,6561}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{O_2} = 1,76 \times 10^{-5} T^{1,6561}$	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
$c_p = 1,09$	$\text{J.g}^{-1} \text{K}^{-1}$

Fonte: Joh e Greif (1995)

Importante destacar que nas equações das frações de massa para reagentes e produtos descritas acima, os termos com $+r_{GeCl_4}$ e $+r_{SiCl_4}$ atuam como fonte de partículas, ou seja, estão acrescentando elementos justamente nas equações que representam os produtos das reações. De maneira análoga, os termos com $-r_{GeCl_4}$ e $-r_{SiCl_4}$ atuam como sorvedouro de partículas, retirando elementos das equações que representam os reagentes das reações.

Neste sentido, a figura 9 mostra um esquema da modelagem das reações de oxidação em duas células adjacentes da malha computacional. No primeiro elemento, a uma temperatura $T_1(r, \theta, \xi)$, há reagentes (haletos metálicos e o gás de arraste) em equilíbrio térmico; ao chegar no elemento de malha adjacente, a uma temperatura $T_2(r, \theta, \xi)$, a reação de oxidação ocorrerá, sendo retirada das equações das concentrações de reagentes uma parcela de elementos proporcional a $-r_{SiCl_4}$ (na equação 3.6) e a $-r_{GeCl_4}$ (na equação 3.7) referente aos haletos, e a $-2r_{SiCl_4} \frac{M_{O_2}}{M_{SiCl_4}} - 2r_{GeCl_4} \frac{M_{O_2}}{M_{GeCl_4}}$ (na equação 3.8) referente ao consumo de O_2 . Simultaneamente, há a formação de óxidos no elemento de malha adjacente, representada nas equações de fração de massa pelos termos $+r_{SiCl_4} \frac{M_{SiO_2}}{M_{SiCl_4}}$ (na equação 3.10), $+r_{GeCl_4} \frac{M_{GeO_2}}{M_{GeCl_4}}$ (na equação 3.11); e também há liberação de Cl_2 , representada por $+2r_{SiCl_4} \frac{M_{Cl_2}}{M_{SiCl_4}} + 2r_{GeCl_4} \frac{M_{Cl_2}}{M_{GeCl_4}}$ na equação 3.9.

Figura 9 – Representação esquemática da modelagem das reações de oxidação no domínio computacional em dois elementos de volume adjacentes.



Fonte: Autor

3.1.3 Condições de Contorno

As condições de contorno do problema numérico são definidas a partir das equações de governo e de características próprias do fenômeno físico. O domínio computacional é definido como sendo um tubo circular de raio R rotacionando em torno do seu eixo longitudinal a uma taxa $\vec{\Omega}$, fazendo com que as componentes de velocidades variem de acordo com a posição radial r , de modo que se tenha:

i) Para $r = R$:

$$\omega = R\Omega, v = 0, u = 0 \quad (3.19)$$

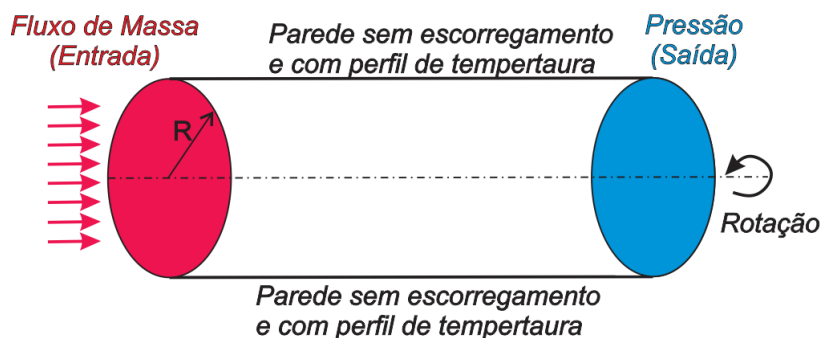
$$\frac{\partial Y_{SiCl_4}}{\partial r} = \frac{\partial Y_{GeCl_4}}{\partial r} = \frac{\partial Y_{O_2}}{\partial r} = \frac{\partial Y_{SiO_2}}{\partial r} = \frac{\partial Y_{GeO_2}}{\partial r} = 0 \quad (3.20)$$

ii) Para $r = 0$: $u, v, w, Y_{SiCl_4}, Y_{GeCl_4}, Y_{O_2}, Y_{SiO_2}$ e Y_{GeO_2} assumem valores finitos.

A Figura 10 mostra mais algumas condições de contorno aplicadas ao domínio computacional, as quais estão definidas abaixo:

- Fluxo de massa na entrada sistema: Vazão de massa das espécies reagentes com velocidade axial uniforme;
- Pressão do gás na saída do sistema: Pressão relativa igual a zero;
- Paredes do tubo sem escorregamento: Parede com atrito e velocidade nula na superfície, além de possuir um perfil de temperaturas simulando o aquecimento da fonte externa de calor;
- Rotação do tubo: Uma componente de velocidade rotacional será modelada em todos os elementos da malha do domínio através do método do sistema de referência em movimento, de modo a simular o movimento rotativo do tubo

Figura 10 – Condições de contorno para o domínio computacional utilizadas nas simulações numéricas do processo de MCVD



Fonte: Autor

A tabela 2 mostra alguns dos parâmetros utilizados nas simulações numéricas. Alguns desses valores foram variados para observar seus efeitos sobre a eficiência de deposição do processo de MCVD, como o fluxo de massa na entrada e a temperatura máxima da tocha. Esta análise foi desenvolvida na seção 4.4.

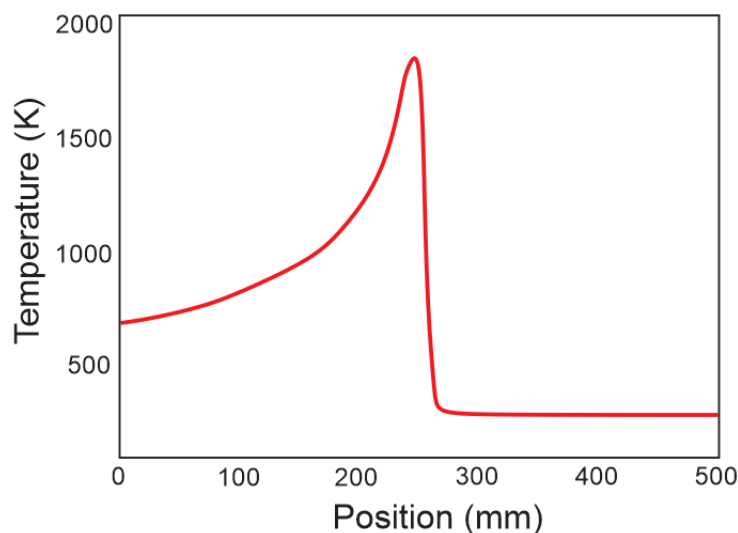
Tabela 2 – Parâmetros utilizados nas simulações numéricas do processo de MCVD

Parâmetro	Valor
Concentração de SiCl_4 na entrada do tubo	$3,0 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$
Concentração de GeCl_4 na entrada do tubo	$1,9 \times 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-3}$
Fluxo de massa na entrada	2 l.min^{-1}
Temperatura máxima na parede do tubo	1800K
Raio interno do tubo	0,012m
Comprimento do tubo	0,05m
Posição axial da tocha	0,025m
Rotação do tubo	45 rpm
Temperatura do gás na entrada do tubo	300K
Velocidade da tocha	20 cm.min^{-1}

Fonte: Joh e Greif (1995)

Durante o processo MCVD, uma tocha de oxi-hidrogênio é empregado para aquecer o tubo de quartzo rotativo, definindo o perfil de temperatura da parede. Essa distribuição é importante importante para definir a taxa e localização da reação de oxidação de haletos. As simulações numéricas desenvolvidas neste estudo consideraram como a temperatura distribuição da parede do tubo o perfil apresentado na figura 11, cuja temperatura máxima é 1800 K.

Figura 11 – Perfil de temperatura da parede do tubo de quartzo devido à tocha externa



Fonte: Zhang *et al.* (2022a) (Adaptado)

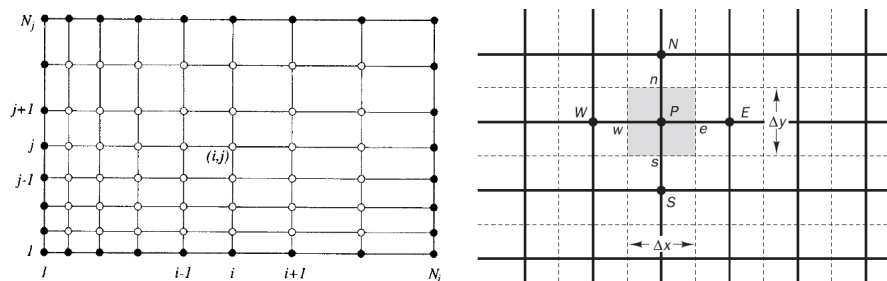
3.2 Procedimento Numérico

3.2.1 Discretização do domínio

As equações diferenciais parciais da conservação de massa, de *momentum*, da energia e de concentração de espécies químicas serão discretizadas utilizando um esquema de segunda ordem e resolvidas de maneira acoplada, através do método dos volumes finitos (FVM) pelo software StarCCM+ e pelo método das diferenças finitas (FDM) no software MATLAB. Vale ressaltar que as equações de transporte das espécies químicas serão resolvidas adotando-se as grandezas termodinâmicas calculadas para o gás de arraste, ou seja, velocidades, pressão, temperatura e densidade.

Uma das principais diferenças entre os métodos de discretização utilizados é que o FVM se utiliza de volumes de controle definidos pelos pontos da malha computacional, enquanto que o FDM leva em consideração os próprios pontos da malha para a discretização das equações. Uma representação simplificada das malhas de ambos os métodos é mostrada na figura 12.

Figura 12 – Representação de malhas do FVM (direita), destacando o volume de controle considerado e do FDM (esquerda), destacando o nó considerado.



Fonte: Ferziger *et al.* (2002); Versteeg e Malalasekera (2007)(Adaptado)

Basicamente, o FVM considera a forma integral de uma equação de conservação de uma grandeza ϕ como sendo:

$$\int_S \rho \phi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} dS = \int_S \Gamma \nabla \phi \cdot \mathbf{n} dS + \int_{\Omega} q_{\phi} d\Omega \quad (3.21)$$

Então, as integrais de superfície são representadas da seguinte forma:

$$\int_S f dS = \sum_k f dS \quad (3.22)$$

onde f representa as componentes convectivas ($\rho \phi \mathbf{v} \cdot \mathbf{n}$) ou difusivas ($\Gamma \nabla \phi \cdot \mathbf{n}$) da equação de conservação na direção normal à face do volume de controle. Para

resolver as quantidades desconhecidas f , é necessário conhecer seus valores no centro do respectivo volume de controle, ou seja, f_e . Então, a seguinte aproximação, conhecida como regra do ponto médio, é considerada:

$$\int_{S_e} f dS \approx f_e S_e \quad (3.23)$$

Portanto, de uma maneira geral, tanto as integrais de superfície, quanto as de volume das equações de conservação podem ser expressas como uma interpolação dos valores conhecidos no centro do volume de controle com aqueles localizados nos centros das faces adjacentes. Dessa forma, o FVM discretiza as equações de conservação do tipo 3.21 contabilizando os fluxos de uma dada grandeza ϕ através das faces (N , S , E e W) de um volume de controle centrado num nó p da malha da seguinte forma:

$$a_p \phi_p = a_W \phi_W + a_E \phi_E + a_S \phi_S + a_N \phi_N + Q_u \quad (3.24)$$

onde a são coeficientes determinados para cada face do volume de controle e Q_u é um termo fonte.

Por outro lado, o FDM discretiza as equações considerando o fluxo de uma grandeza física representada por uma função ϕ , contínua e diferenciável, em cada nó da malha. Assim, a função ϕ pode ser expressa como uma expansão de Taylor nas vizinhanças de um ponto x_i como sendo:

$$\begin{aligned} \phi(x) = & \phi(x_i) + (x - x_i) \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_i + \frac{(x - x_i)^2}{2!} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right)_i + \\ & \frac{(x - x_i)^3}{3!} \left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial x^3} \right)_i + \dots + \frac{(x - x_i)^n}{n!} \left(\frac{\partial^n \phi}{\partial x^n} \right)_i + H \end{aligned} \quad (3.25)$$

onde H representa os termos de alta ordem. Substituindo x por x_{i+1} ou x_{i-1} na equação 3.25, pode-se obter as expressões para o valor da variável de interesse em tais pontos em termos da própria variável e das derivadas em x_i . Com isso, é possível determinar uma aproximação para as derivadas de primeira e segunda ordem da função ϕ , truncando os termos da expansão de Taylor. Como exemplo, as equações 3.26, 3.27 e 3.28 mostram, respectivamente, a discretização da derivada parcial de primeira ordem da função $\phi(x)$ pelos métodos para frente (*forward*), para trás (*backward*) e central:

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_i \approx \frac{\phi_{i+1} - \phi_i}{x_{i+1} - x_i} \quad (3.26)$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_i \approx \frac{\phi_i - \phi_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \quad (3.27)$$

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_i \approx \frac{\phi_{i+1} - \phi_{i-1}}{x_{i+1} - x_{i-1}} \quad (3.28)$$

Analogamente, as derivadas de segunda ordem da função ϕ podem ser aproximadas pelas seguintes equações:

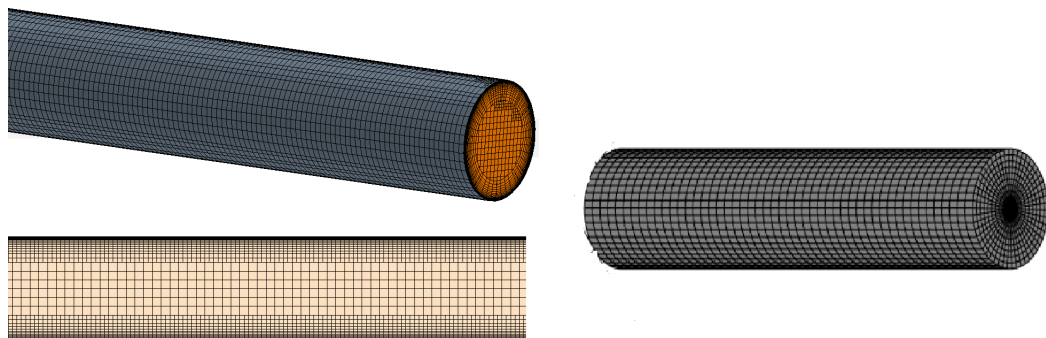
$$\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right)_i \approx \frac{\phi_{i+1}(x_i - x_{i-1}) + \phi_{i-1}(x_{i+1} - x_i) - \phi_i(x_{i+1} - x_{i-1})}{(x_{i+1} - x_i)^2(x_i - x_{i-1})} \quad (3.29)$$

$$\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}\right)_i \approx \frac{\phi_{i+1}(x_i - x_{i-1}) + \phi_{i-1}(x_{i+1} - x_i) - \phi_i(x_{i+1} - x_{i-1})}{\frac{1}{2}(x_{i+1} - x_{i-1})(x_{i+1} - x_i)(x_i - x_{i-1})} \quad (3.30)$$

3.2.2 Malhas Computacionais

As malhas computacionais utilizadas para descrever o domínio de interesse e resolver as equações de governo estão representadas na figura 13. A malha empregada no FVM (esquerda) foi gerada pelo software StarCCM+, apresentando um total de aproximadamente 980 mil células hexaédricas, com tamanhos variando de 10^{-5} m a 10^{-3} m, com 30 camadas prismáticas nas proximidades da parede do tubo para capturar os efeitos de camada limite. Por outro lado, a malha empregada no FDM (direita) foi gerada no software MATLAB, considerando-se uma discretização de $100 \times 50 \times 50$ pontos, resultando numa malha estruturada com elementos hexahédricos.

Figura 13 – Malhas geradas pelo StarCCM+ (esquerda) e MATLAB (direita)



Fonte: Autor

De modo a aumentar a precisão das simulações numéricas, visto que além dos efeitos hidrodinâmicos, há também efeitos térmicos de interesse, os elementos da primeira camada prismática (mais próximos à parede) foram dimensionados de modo a apresentar uma distância adimensional à parede (y^+) aproximadamente igual a 1. Este parâmetro, que normalmente é utilizado em simulações de CFD como uma métrica para que os efeitos de camada limite hidrodinâmica e térmica sejam representados adequadamente, pode ser definido como:

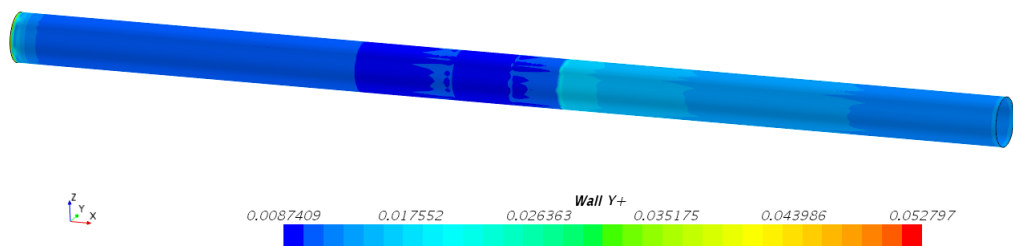
$$y^+ = \frac{yu_\tau}{\nu} \quad (3.31)$$

onde y é a distância absoluta à parede, ν é a viscosidade cinemática e u_τ é a velocidade de cisalhamento, que pode ser definida em função da tensão de cisalhamento τ_w e da densidade ρ , ou seja:

$$u_\tau = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} \quad (3.32)$$

Mesmo sendo um caso de escoamento laminar, a presença de efeitos térmicos requerem uma discretização adequada do domínio, sobretudo da região onde ocorrerão as trocas térmicas, que no caso, é a parede do tubo. Dessa forma, a figura 14 mostra que os valores de y^+ obtidos para a malha estão adequados, isto é, abaixo de 1.

Figura 14 – Valores de y^+ da malha gerada por CFD



Fonte: Autor

3.2.3 Configuração das simulações de CFD

As simulações de CFD foram desenvolvidas no software StarCCM+ considerando-se os seguintes modelos físicos:

- *Steady*: Escoamento em regime permanente;
- *Ideal Gas*: Considera a lei dos gases ideais;
- *Coupled Flow*: Resolve as grandezas do escoamento de maneira acoplada;

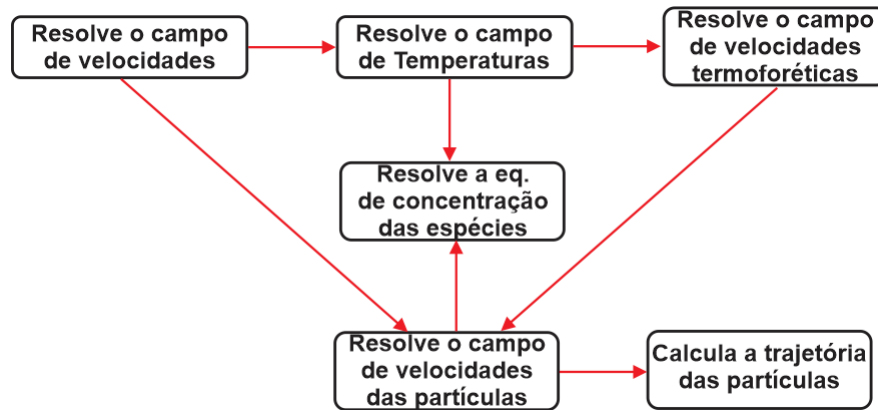
- *Multi-Component Gas*: Considera todas as espécies químicas como componentes gasosos;
- *Reacting*: Modelo utilizado para simular as reações de oxidação dos haletos;
- *Eddy Break-up*: Modelo que cria um termo artificial de turbulência para que as reações químicas pudessem ser modeladas;
- *Discrete Element Method*: Modelo utilizado para calcular a trajetória das partículas na abordagem lagrangeana;
- *Lagrangian Multiphase*: Utilizado para modelar as partículas de óxido e suas interações com o gás de arraste;

3.2.4 Solução das equações do escoamento e das espécies químicas

As equações da continuidade e conservação da quantidade de movimento; conservação de energia e conservação de massa das espécies químicas foram resolvidas de forma desacoplada. Primeiramente, foram resolvidas a equação da continuidade e conservação da quantidade de movimento para se determinar o campo de velocidades e pressão para o gás de arraste. Posteriormente, foi resolvida a equação de conservação de energia, determinando-se o campo de temperaturas também do gás de arraste.

Posteriormente, a partir da definição da temperatura do escoamento, foi possível determinar o campo de velocidades termoforéticas, que por sua vez, foi adicionada à velocidade do escoamento, resultando no campo total de velocidades que atuará nas partículas de óxido e possibilitará o cálculo das trajetórias na abordagem lagrangeana. Além disso, esse campo total será utilizado na resolução das equações de massa das espécies químicas para a correta definição do campo de concentração de reagentes e produtos. De uma maneira resumida, a figura 15 mostra um esquema das etapas de execução do modelo numérico desenvolvido neste trabalho.

Figura 15 – Esquema das etapas do modelo numérico desenvolvido.



Fonte: Autor

Em relação à abordagem lagrangeana do estudo, a fim de determinar o processo de deposição das partículas, forças de arraste hidrodinâmico e de termoforese serão incluídas na equação de conservação da quantidade de movimento, que será resolvida utilizando-se uma abordagem lagrangeana de uma via, ou seja, o escoamento não é perturbado pela trajetória da partícula.

Para o cálculo da força termoforética (F_T) utiliza-se o modelo definido por Talbot *et al.* (1980), no qual a força é função das propriedades do fluido e das partículas, do gradiente de temperatura e do número de Knudsen (K_n), que é a razão entre o caminho livre médio entre as moléculas de gás pelo diâmetro das partículas:

$$\mathbf{F}_T = -12 \frac{\pi \mu^2 r_p}{\rho} K \frac{\nabla T}{T} \quad (3.33)$$

onde r_p é o raio da partícula e K é o coeficiente termoforético.

Por outro lado, para o cálculo da força de arraste, faz-se uso do modelo de Milikan, definido como:

$$\mathbf{F}_D = \frac{6\pi\mu r_p (v_p - v_g)}{\left[1 + \frac{\lambda}{r_p} \left(A + B e^{-\frac{Cr_p}{\lambda}}\right)\right]} \quad (3.34)$$

onde v_p e v_g são as velocidades da partícula e do gás, respectivamente.

Assim, a força resultante sofrida por uma dada partícula é obtida somando-se as Equações 3.33 e 3.34 e, então, sua velocidade pode ser calculada como:

$$m \frac{dv_p}{dt} = \mathbf{F}_T + \mathbf{F}_D \quad (3.35)$$

Dessa forma, após definido o campo de velocidades do escoamento, a trajetória de uma partícula pode ser determinada pela abordagem lagrangeana aplicada ao modelo, podendo ser determinada a região do tubo substrato que apresentará uma maior densidade de deposição de partículas. Além disso, de posse da concentração de reagentes e produtos em todo o domínio computacional e do campo de velocidades termoforéticas, será possível estimar a eficiência global da deposição do processo.

4 RESULTADOS

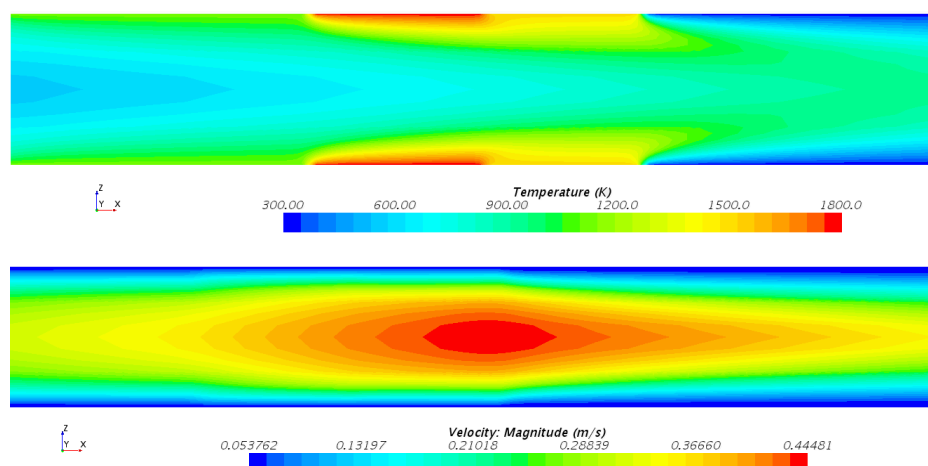
Este capítulo mostra os resultados obtidos com os modelos desenvolvidos por CFD, considerando o método dos volumes finitos (FVM) e pelo MATLAB, a partir do método das diferenças finitas (FDM).

4.1 Campos de Velocidades e de Temperatura

A partir das equações 3.1, 3.2, 3.3, 3.4 e , 3.5, foram determinados os campos de velocidades e de temperatura para o gás de arraste para todo o domínio do tubo. A figura 16 mostra os resultados obtidos pelo CFD, com a aplicação do Método dos Volumes Finitos (FVM), e a figura 17 os obtidos pelo Método das Diferenças Finitas (FDM). Pode-se observar, pela parte superior das figuras, que as temperaturas mais altas (na posição da tocha) se propagaram mais em direção ao centro pelo método FDM.

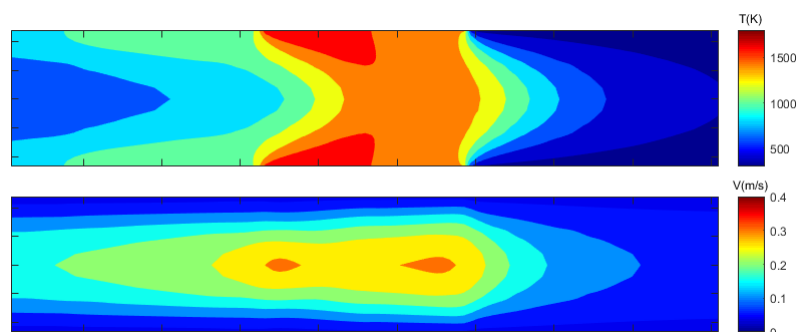
Por outro lado, o comportamento da velocidade (parte inferior das figuras) apresentou diferença na parte mais próxima ao eixo longitudinal central do tubo, com velocidades maiores apresentadas pelo FVM. Deve-se ressaltar, também, que a velocidade assume um perfil parabólico similar a um escoamento de Poiseuille, com as maiores velocidades situadas na região mais próxima do eixo longitudinal do tubo.

Figura 16 – Campos de velocidades e temperatura calculados por CFD num plano longitudinal ao eixo central do tubo.



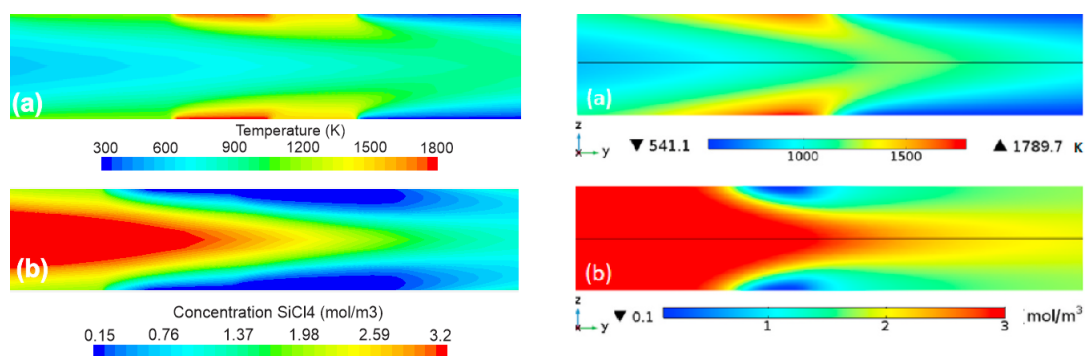
Fonte: Autor

Figura 17 – Campos de velocidades e temperatura calculados pelo FDM



Fonte: Autor

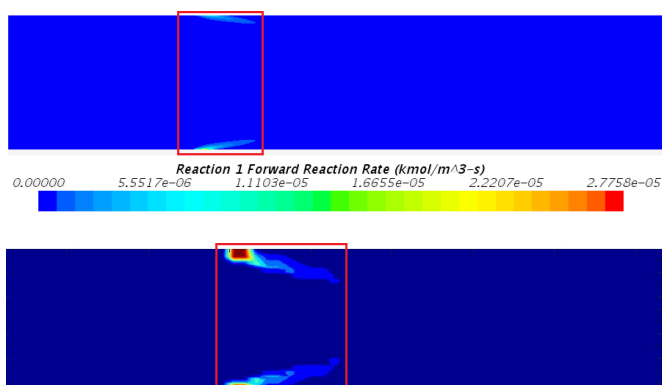
Para comparar os resultados obtidos com a literatura disponível, a figura 18 mostra os campos de temperatura e de concentração de SiCl_4 obtidos pelo modelo desenvolvido neste estudo e por Zhang *et al.* (2022a). O campo de temperatura se mostrou mais aderente com a referência, enquanto que a concentração de SiCl_4 apresentou maior diferença, principalmente nas proximidades da parede, provavelmente pela diferença nos coeficientes utilizados nas reações químicas que não puderam ser replicados com os da referência.

Figura 18 – Campos de Temperatura (a) e de concentração de SiCl_4 calculados por CFD pelo Autor (à esquerda) e por Zhang *et al.* (2022a) (à direita)Fonte: Autor; Zhang *et al.* (2022a)

4.2 Oxidação dos Haletos

A reação de oxidação dos haletos foi avaliada comparando-se os resultados obtidos por ambos os métodos (CFD e FDM). A partir das taxas de reação, pôde ser determinada a zona em que as reações ocorrem com mais intensidade, o que possui importância para a definição do ponto de partida de criação das partículas de óxido para a posterior abordagem lagrangeana. A figura 19 mostra como exemplo a zona de reação de oxidação de SiCl_4 , sendo destacada pelo retângulo vermelho. O efeito mais evidente é que a zona de reação calculada pelo FDM se situa mais à direita e é mais intensa que a calculada por CFD.

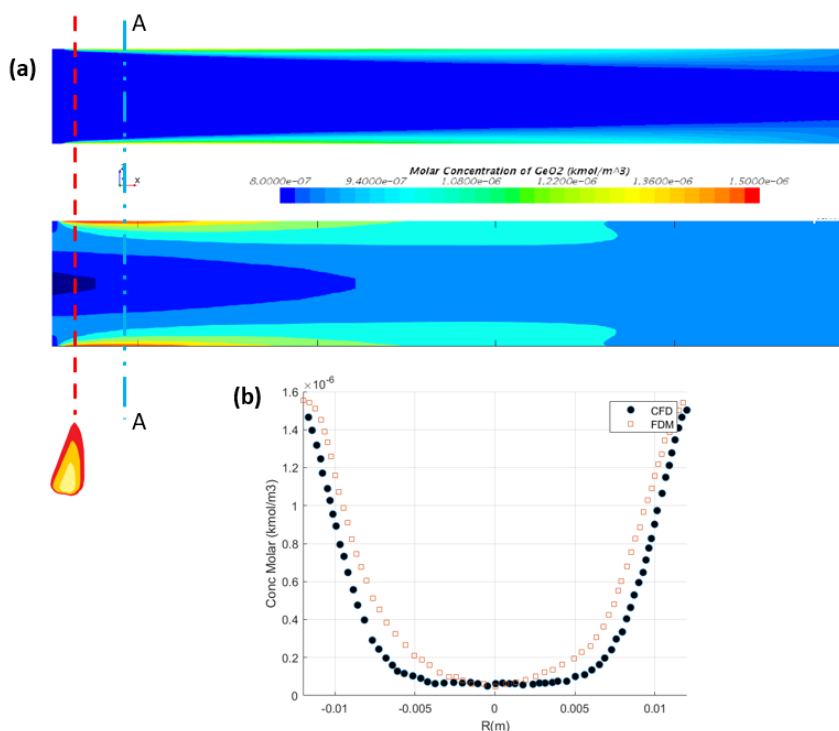
Figura 19 – Taxa de reação de oxidação de SiCl_4 calculado por CFD (superior) e pelo FDM (inferior). Os retângulos vermelhos indicam a região da zona de reação, ou seja, onde as reações ocorrem prioritariamente.



Fonte: Autor

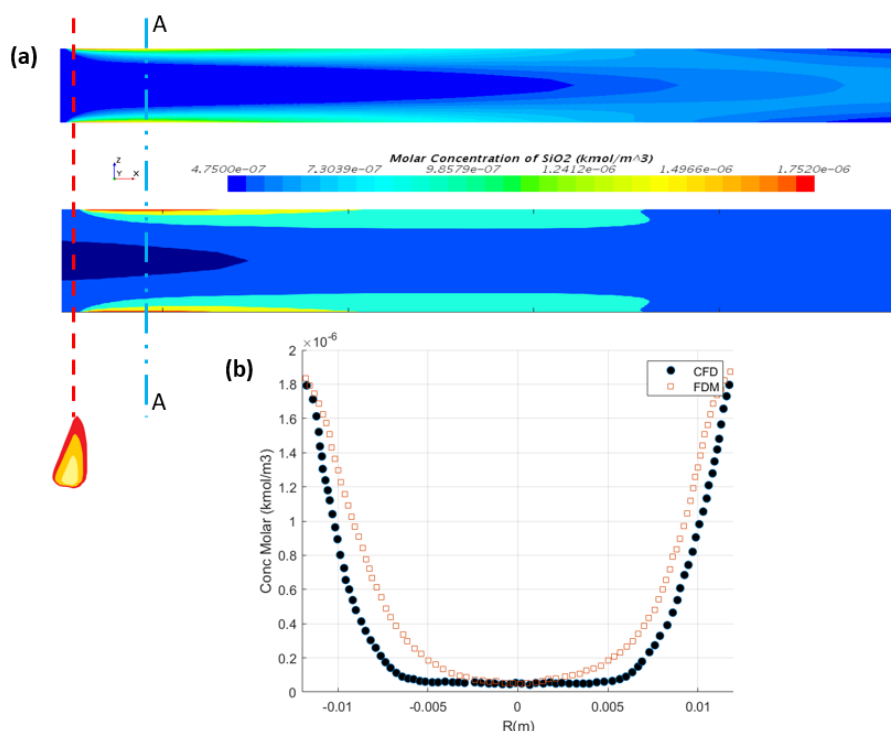
Como resultado das reações de oxidação modeladas, as figuras 20 e 21 mostram a concentração de GeO_2 e SiO_2 ao longo do domínio do tubo. Pode-se perceber que a maior concentração de óxidos se situa mais próximo às paredes e à posição da tocha externa, já que é a região mais quente e, conseqüentemente, mais favorável à oxidação. Nas figuras 20 (b) e 21 (b) observam-se os valores numéricos obtidos pelo CFD e FDM no corte AA do domínio computacional, onde o FDM resultou em valores maiores que o CFD.

Figura 20 – (a) Concentração de GeO_2 calculado por CFD (superior) e pelo FDM (inferior); e (b) valores numéricos obtidos por CFD e FDM na região do corte AA. A linha vermelha tracejada indica a posição da tocha.



Fonte: Autor

Figura 21 – (a) Concentração de SiO₂ calculado por CFD (superior) e pelo FDM (inferior); e (b) valores numéricos obtidos por CFD e FDM na região do corte AA. A linha vermelha tracejada indica aposição da tocha.



Fonte: Autor

Outro ponto a ser destacado é que a formação dos óxidos ocorre no início da zona de reação e, sob o efeito do campo de velocidades do gás de arraste, a concentração de óxido tende a sofrer difusão em direção à saída do tubo.

4.3 Eficiência de Deposição

O cálculo da eficiência de deposição foi feito baseado no estudo de Naccache (1986), que considera a solução da equação de massa das espécies químicas, em especial o campo de concentração de reagentes e dos óxidos. Nesse caso, a eficiência de deposição foi definida como a razão entre o fluxo de massa das partículas depositadas e o fluxo de massa de haletos na entrada do tubo.

Assim, o fluxo de massa na entrada no tubo é dado por:

$$\Phi = \rho u_0 Y_0 \pi R^2 \quad (4.1)$$

onde u_0 é a velocidade e Y_0 é a fração de massa de haleto na entrada do escoamento.

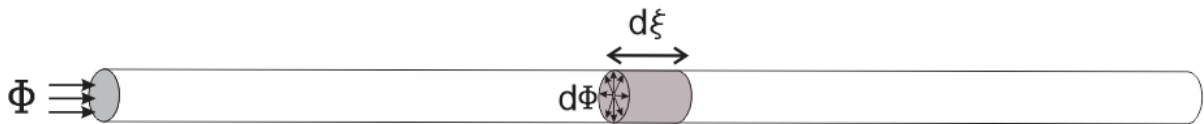
Por outro lado, o fluxo de partículas depositadas foi calculado para cada posição axial do tubo utilizando-se a componente radial positiva da velocidade termoforética nas proximidades da parede, ou seja, a componente de velocidade

que está no mesmo sentido da componente radial r ($\vec{v}_T \cdot \vec{r} > 0$). Dessa forma, o fluxo de massa de partículas que atinge um elemento de área da parede igual a $2\pi R d\xi$ é definido como:

$$d\Phi = \begin{cases} 2\pi R \rho v_T(\xi, R) Y(\xi, R) d\xi & \text{se } \vec{v}_T \cdot \vec{r} > 0 \\ 0 & \text{se } \vec{v}_T \cdot \vec{r} \leq 0 \end{cases} \quad (4.2)$$

Para um melhor entendimento, a figura 22 mostra a representação dos fluxos considerados no cálculo da eficiência de deposição. O fluxo Φ está na entrada do sistema, enquanto que o fluxo $d\Phi$ é o que aponta na direção de um elemento de parede $d\xi$, ou seja, na direção e sentido da componente positiva da velocidade termoforética radial v_T .

Figura 22 – Representação dos fluxos Φ e $d\Phi$ e de um elemento de parede infinitesimal $d\xi$



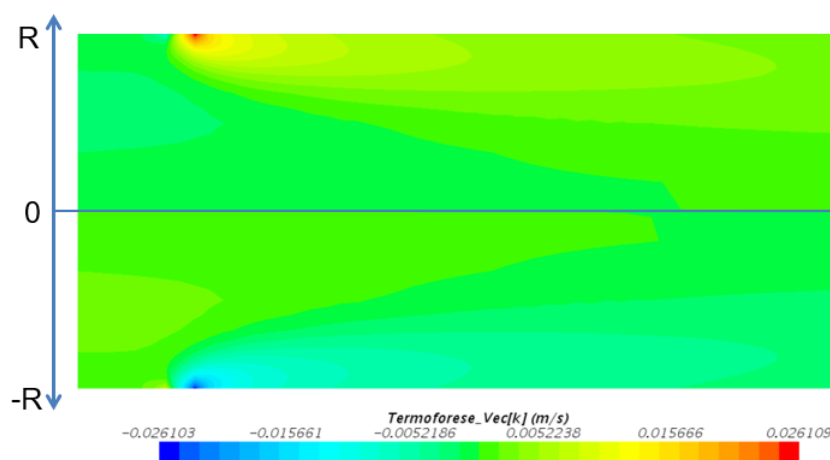
Fonte: Autor

Então, a eficiência de deposição na posição axial ξ é dada por:

$$E = \frac{1}{\rho u_0 Y_0 \pi R^2} \int_0^\xi d\Phi \quad (4.3)$$

Para que a eficiência de deposição fosse calculada, seria necessário a determinação do campo de velocidades termoforéticas do escoamento, que foi feito a partir do gradiente de temperatura do gás de arraste, como descrito anteriormente pela equação 3.12 e ilustrado na figura 23. Pode-se observar que as maiores velocidades radiais termoforéticas, responsáveis pela dinâmica de deposição das partículas, se encontram nas proximidades da parede, como era de se esperar, já que é justamente essa região que apresenta os maiores gradientes de temperatura devido à presença da tocha externa. Além disso, na maior parte do domínio, a velocidade radial termoforética é praticamente nula, fazendo com que as partículas nessa região praticamente não sofram desvios na sua trajetória.

Figura 23 – Campo de velocidades termoforéticas radiais calculado por CFD. Os valores máximos se encontram próximos à parede na posição da tocha, onde estão os maiores gradientes de temperatura.



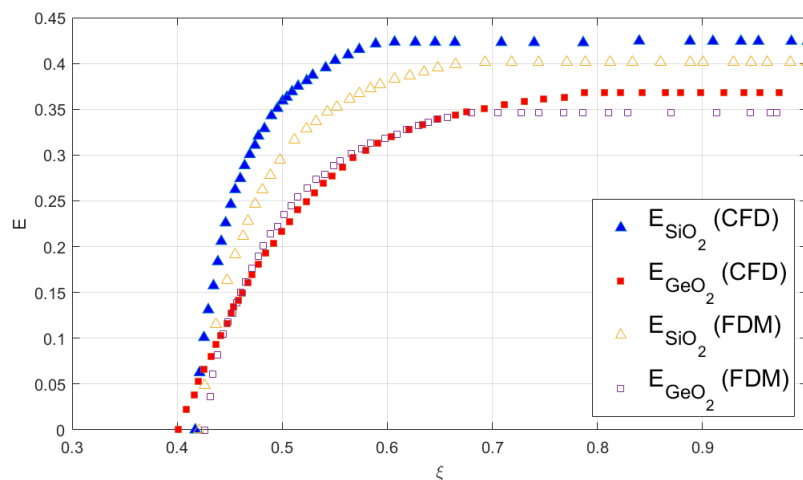
Fonte: Autor

Posteriormente, a partir dos campos de velocidades termoforéticas e de concentração de reagentes e de óxidos, calculou-se a eficiência de deposição para o SiO_2 e GeO_2 . A figura 24 mostra os resultados obtidos para a eficiência de deposição ao longo da posição axial adimensional do tubo $\xi = x/L$, onde L é o comprimento total do tubo e x a posição axial. A eficiência, nesse caso, foi mostrada cumulativamente, ou seja, o valor em cada posição axial é o somatório das posições anteriores. A partir da análise da figura 24, a eficiência de deposição para o SiO_2 foi maior que a apresentada pelo GeO_2 em ambos os métodos, possivelmente devido à diferença da cinética química entre as reações de oxidação de cada elemento, já que o cálculo da eficiência leva em consideração a massa inicial de reagentes e a parcela depositada de óxidos. Por outro lado, as eficiências calculadas por CFD apresentaram-se ligeiramente maiores que as do FDM, o que pode ser explicado por diversos fatores, como a própria diferença de abordagem dos métodos, a discretização das malhas, dentre outros.

Deve-se ressaltar, também que, tipicamente, os valores de eficiência estão na mesma faixa de valores que alguns outros autores apresentaram em seus estudos. Park e Choi (1994), por exemplo, mostraram que as eficiências de deposição podem variar entre 0,3 a 0,5, a depender do regime de operação (velocidade e temperatura máxima da tocha, concentração dos reagentes, etc.).

Outra observação importante é que a eficiência começou a aumentar a partir da posição adimensional $\xi = 0,4$. Ou seja, como a tocha está situada na posição axial central do tubo ($\xi = 0,5$), a deposição de partículas começa pouco antes da posição da tocha e vai aumentando até a parte posterior, onde atinge o seu máximo e depois estabiliza, ou seja, não há mais deposição.

Figura 24 – Eficiências de deposição de SiO_2 e GeO_2 calculadas por CFD e pelo FDM ao longo da posição axial adimensional ξ

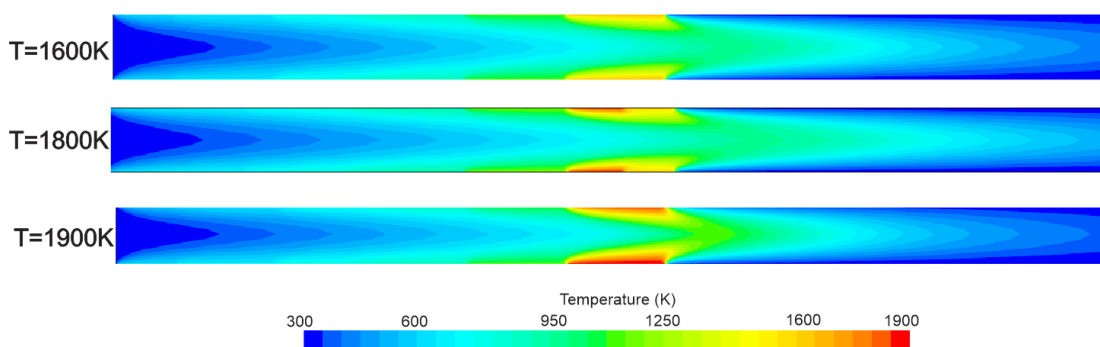


Fonte: Autor

4.4 Efeito da temperatura sobre a Eficiência de deposição

Para um dado fluxo de massa na entrada do sistema ($\Phi = 2 \text{ l.min}^{-1}$), foi observado o efeito da variação da temperatura máxima da tocha externa sobre a eficiência cumulativa de deposição do SiO_2 e do GeO_2 . As temperaturas máximas da tocha assumiram os valores de 1600K, 1800K e 1900K, resultando nos campos de temperatura representados na figura 25.

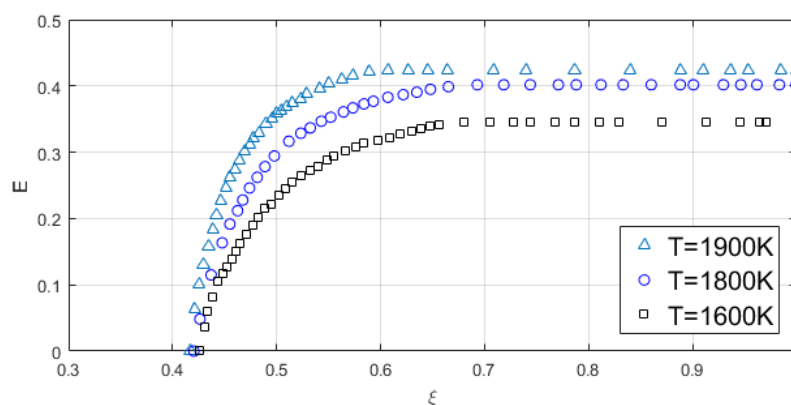
Figura 25 – Campo de temperaturas calculados por CFD para cada temperatura máxima da tocha externa.



Fonte: Autor

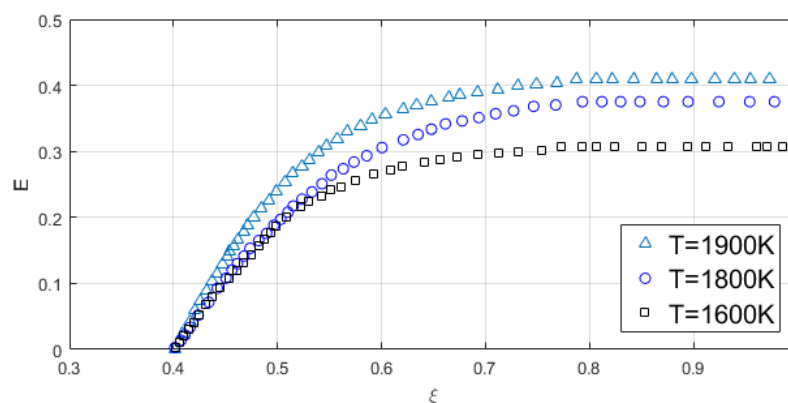
Posteriormente, foi realizado o cálculo da eficiência de deposição para cada caso de temperatura máxima, chegando aos resultados mostrados nas figuras 26 e 27, para o SiO_2 e o GeO_2 , respectivamente. É possível observar que, à medida que a temperatura vai aumentando, a eficiência de deposição também varia na mesma direção. Essa relação pode ter origem no fato de que a reação de oxidação é favorecida para temperaturas maiores, assim como as velocidades termofóricas também tendem a ser maiores devido aos gradientes de temperatura mais intensos, resultando num aumento global da eficiência de deposição.

Figura 26 – Efeito da variação da temperatura máxima da tocha externa na eficiência cumulativa de deposição do SiO_2 ao longo da posição axial adimensional ξ



Fonte: Autor

Figura 27 – Efeito da variação da temperatura máxima da tocha externa na eficiência cumulativa de deposição do GeO_2 ao longo da posição axial adimensional ξ

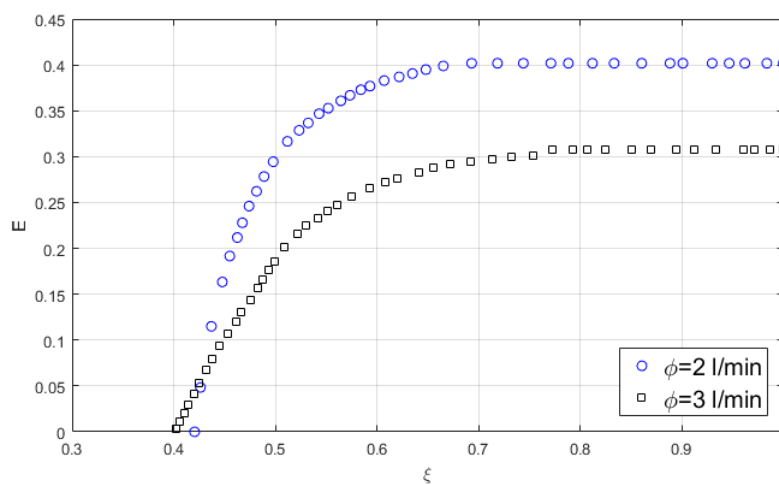


Fonte: Autor

4.5 Efeito do fluxo de massa sobre a Eficiência de deposição

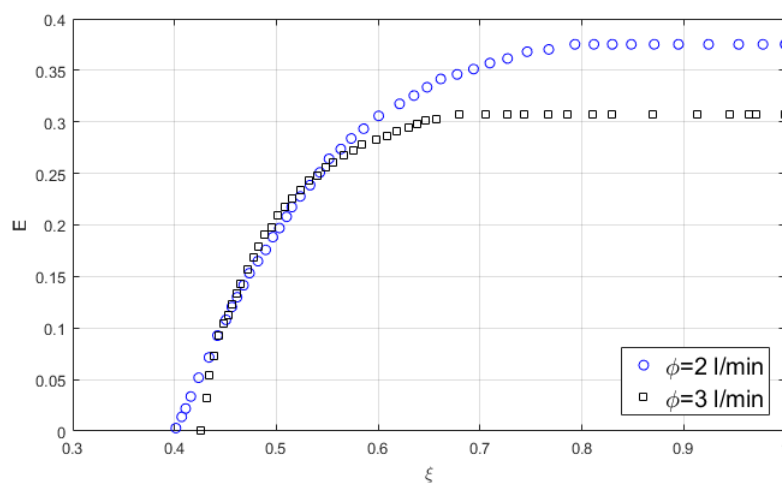
De maneira análoga, o comportamento da eficiência cumulativa de deposição foi avaliada para uma variação no fluxo de massa na entrada do domínio computacional, mantendo-se a mesma proporção entre os reagentes e a temperatura máxima da tocha externa constante e igual a 1800K. Para tanto, os fluxos de massa assumiram os valores de $\Phi_1 = 2 \text{ l.min}^{-1}$ e $\Phi_2 = 3 \text{ l.min}^{-1}$, resultando nas curvas de eficiência representadas nas figuras 28 e 29.

Figura 28 – Efeito da variação do fluxo de massa na entrada do sistema na eficiência cumulativa de deposição do SiO_2 ao longo da posição axial adimensional ξ



Fonte: Autor

Figura 29 – Efeito da variação do fluxo de massa na entrada do sistema na eficiência cumulativa de deposição do GeO_2 ao longo da posição axial adimensional ξ



Fonte: Autor

A partir das curvas de eficiência obtidas nas figuras 28 e 29, pôde-se observar que à medida que o fluxo de massa aumentava, as eficiências diminuían. Esse efeito também foi observado nos estudos de Park e Choi (1994), onde os autores explicaram que fluxos de massa mais elevados resultam em maiores gradientes radiais de temperatura e, conseqüentemente, em maiores velocidades termoforéticas. Contudo, a velocidade axial do gás de arraste também aumenta, favorecendo que mais partículas saiam do tubo sem sofrer deposição, gerando um efeito global de queda na eficiência de deposição.

4.6 Trajetória das Partículas

A abordagem lagrangeana utilizada no modelo teve por objetivo calcular a trajetória das partículas de óxido geradas durante o processo de MCVD. Para tanto, tomou-se por base o campo de velocidades total do escoamento, isto é, a velocidade do gás de arraste combinada com o campo de velocidades termoforéticas.

Para a determinação da trajetória \vec{r}_i de uma partícula num ponto de malha i sujeita a um campo de velocidades \vec{v}_i foi utilizado o método de Runge-Kutta de segunda ordem:

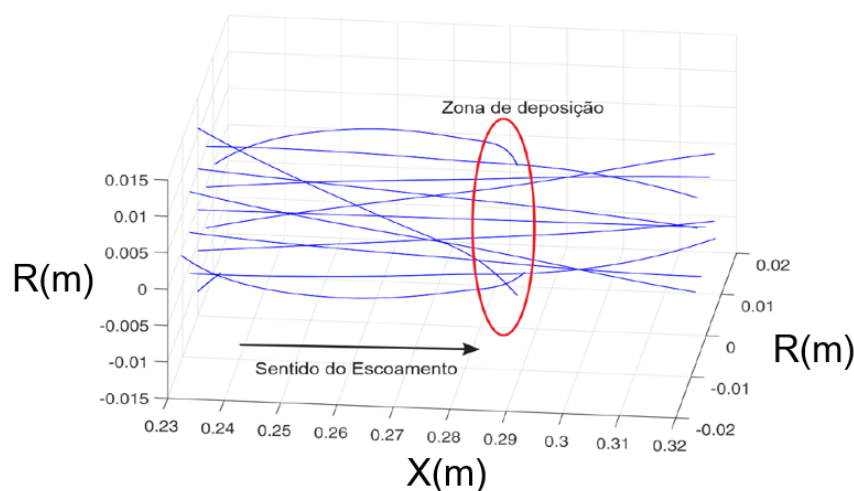
$$\vec{r}_{i+1} = \vec{r}_i + \frac{1}{6}\Delta t\vec{v}_i + \frac{1}{3}\Delta t\vec{v}_{i+1} \quad (4.4)$$

onde $\vec{v}_{i+1} = \vec{v}_i + \frac{1}{2}\Delta t\vec{v}_i$, e Δt é um pseudo passo de tempo.

O cálculo das trajetórias foi feito a partir do campo total de velocidades obtido pelo CFD e FDM, ou seja, pela composição das velocidades do gás de arraste e das velocidades termoforéticas. Além disso, foi considerado que as partículas de óxido seriam geradas no início da zona de reação (representada anteriormente na figura 19) possuindo diâmetro constante da ordem de $1\mu\text{m}$.

Com os resultados obtidos para a trajetória das partículas, é possível estimar a zona de deposição onde serão formadas as camadas que preencherão o tubo e formarão a preforma. Na figura 30 estão representadas as trajetórias obtidas pelo FDM, onde é possível notar que a zona de deposição se inicia aproximadamente na posição $x=0.28\text{m}$ (lembrando que o tubo tem um comprimento total de $x=0.5\text{m}$ e a tocha está na posição $x=0.25\text{m}$).

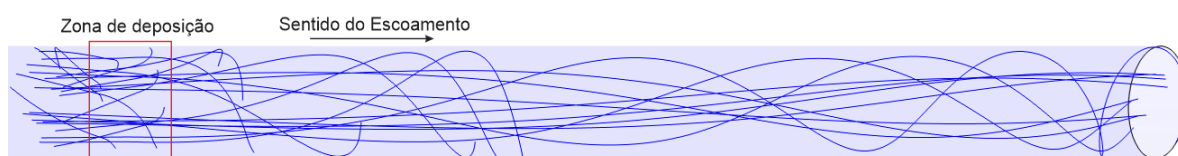
Figura 30 – Trajetória das partículas calculadas pelo FDM. A zona de deposição está representada pela elipse vermelha, onde as partículas encerram suas trajetórias na parede do tubo.



Fonte: Autor

Por outro lado, na figura 31 estão representadas as trajetórias calculadas por CFD. A região de deposição (representada pelo retângulo vermelho) se inicia na posição $x=0.27\text{m}$, bem próximo do início da mesma região calculada pelo FDM. Pode-se notar que as partículas que não se depositam, ou seja, as trajetórias que saem da zona de deposição, apresentam uma trajetória predominantemente helicoidal, resultado da influência da rotação do tubo.

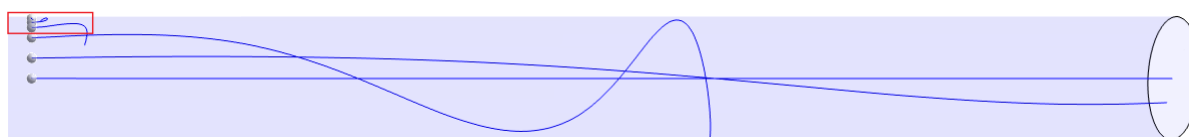
Figura 31 – Trajetória das partículas calculadas por CFD. A zona de deposição está representada pelo retângulo vermelho, onde as partículas encerram suas trajetórias na parede do tubo.



Fonte: Autor

Para uma melhor observação do comportamento das partículas de óxido sujeitas ao campo de velocidades do escoamento, apenas alguns pontos de mesma posição axial, mas diferentes posições radiais foram representadas na figura 32. As partículas localizadas na porção mais próxima à parede, mais especificamente na posição radial acima de 90% do raio interno do tubo (retângulo vermelho na figura 32, sofreram deposição. Em contrapartida, as demais partículas não atingiram a parede, representando perdas no processo de MCVD. À medida que se aproximavam do centro do tubo, as trajetórias deixavam de sofrer efeitos da rotação e apresentavam um comportamento menos helicoidal e mais retilíneo, chegando mais rapidamente à saída do sistema.

Figura 32 – Efeito da posição radial sobre a trajetória das partículas calculadas por CFD. O retângulo vermelho representa a região onde as partículas se depositam na parede, ou seja, entre 90% e 100% do raio do tubo.

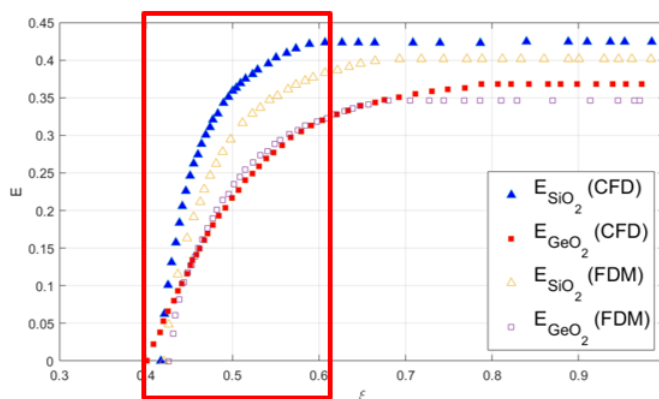


Fonte: Autor

4.7 Estimativa do índice de refração da camada depositada de óxidos

A partir dos resultados obtidos de eficiência de deposição e de trajetória das partículas, pôde-se estimar a região de deposição da camada de óxidos. Pela figura 33, os óxidos se depositam entre 40% e 60% do comprimento do tubo. Com isso, foi calculada a fração molar de GeO_2 em relação a SiO_2 (X_{GeO_2}) apenas na referida região de deposição, chegando-se a um valor de $X_{\text{GeO}_2}=0,059$ para o resultado obtido por CFD e $X_{\text{GeO}_2}=0,063$ para o obtido por FDM.

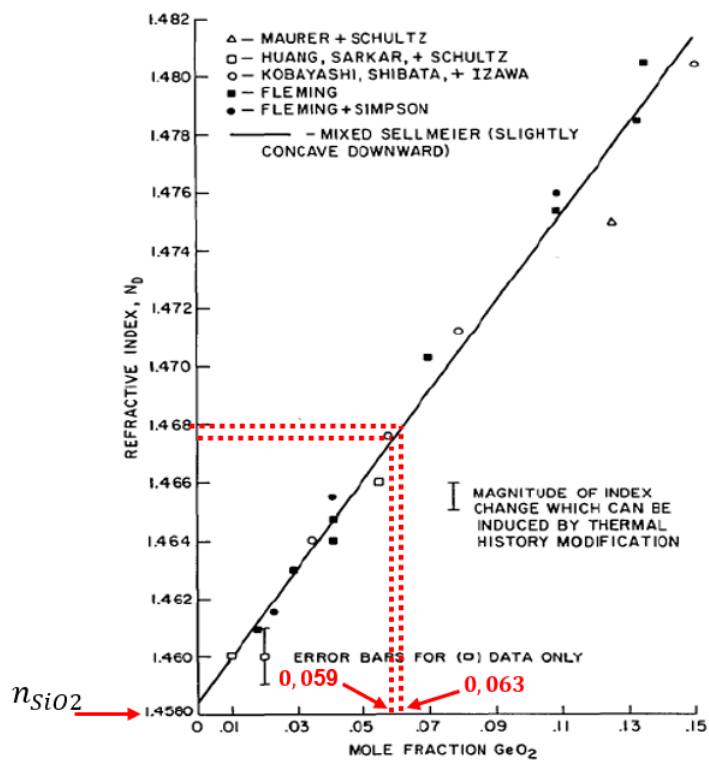
Figura 33 – Estimativa da região de deposição de óxidos a partir dos resultados de eficiência. O retângulo vermelho indica a região onde a eficiência cresce até atingir um patamar constante.



Fonte: Autor

Posteriormente, os valores de fração molar de GeO_2 em relação a SiO_2 foram utilizados como dados de entrada no gráfico representado pela figura 34, que relaciona a fração molar de GeO_2 com o índice de refração obtido para um vidro germanossilicato. Com isso, obteve-se o valor para o índice de refração da camada depositada de, aproximadamente, 1,468 para o CFD e FDM, já que a diferença dos dois valores de fração molar foi bem pequena.

Figura 34 – Estimativa da região de deposição de óxidos a partir dos resultados de eficiência. O retângulo vermelho indica a região onde a eficiência cresce até atingir um patamar constante.



Fonte: Autor

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvido a análise numérica do processo de deposição modificada de vapor químico (MCVD), um dos mais importantes processos de fabricação de preformas para a produção de fibras ópticas. Os métodos numéricos aplicados, FVM e FDM, foram capazes de calcular as grandezas de interesse de maneira satisfatória. A ferramenta de CFD, por ser largamente utilizada na academia e na indústria, possui uma confiabilidade maior e seus resultados servirão de calibração para o modelo desenvolvido pelo autor em estudos futuros. Além disso, o tempo computacional do modelo desenvolvido em CFD foi bem menor que o do FDM, o que se deve ao fato de que o software comercial já possui diversas opções de otimização numérica de geração de malha, paralelismo de processamento, dentre outros que na aplicação do FDM demandam uma complexidade maior na sua implementação no código.

Quanto à modelagem das reações de oxidação, observou-se que é de extrema importância a correta definição de certos parâmetros de caracterização dos elementos envolvidos e de coeficientes da própria formulação da reação. Pesquisas ainda estão sendo realizadas de modo a determinar parâmetros mais adequados, principalmente para a oxidação do GeCl_4 .

Os resultados de eficiência estavam dentro da faixa condizente com a literatura. Além disso, foi avaliado o efeito variação de certos parâmetros do processo tecnológico sobre a eficiência de deposição, como a temperatura máxima da tocha externa e o fluxo de massa de reagentes. Os valores de eficiência determinados também se mostraram aderentes àqueles representados em estudos de referência.

As trajetórias das partículas foram determinadas através da definição do campo total de velocidades, que inclui o campo de velocidades do gás de arraste e o campo de velocidades termoforéticas, obtidas a partir do gradiente de temperatura. Com os resultados obtidos, foi possível determinar a região prioritária em que a deposição de óxidos ocorre, assim como a faixa de posições radiais em que é possível inferir que as partículas ali localizadas sofrerão um maior efeito das forças termoforéticas e a sua conseqüente deposição.

O perfil de índice de refração da camada depositada de óxidos foi estimado a partir da fração molar de GeO_2 , chegando-se a um valor de, aproximadamente, 1,468 (cerca de 0,6% maior que o índice de refração da sílica, que é de 1,458). Este valor é de extrema importância para o controle do índice de refração da preforma e necessita de validação experimental, já que é possível ajustar parâmetros do processo, como o fluxo de massa dos reagentes, temperatura e velocidade do queimador, etc.; de modo a obter o perfil de índice de refração desejado para a preforma.

Há de se ressaltar, também, que o modelo desenvolvido apresentou algumas simplificações, como parede do tubo com espessura desprezível e diâmetro constante das partículas de óxido. Dessa forma, alguns trabalhos futuros já estão sendo desenvolvidos, de modo a verificar a influência da espessura da parede do tubo nas trocas térmicas com o gás de arraste, bem como a consideração de uma distribuição de diâmetros de partículas e seu efeito sobre a trajetória calculada, o que seria um caso mais realista de ser analisado.

Como trabalhos futuros para a melhoria do modelo, serão desenvolvidas simulações numéricas para determinar a deposição de Yb, que atuará como dopante, assim como de outros reagentes de modo a produzir Al_2O_3 , que melhora a solubilidade do Yb em matrizes de sílica, favorecendo a propagação do feixe laser na fibra óptica e mitigando efeitos como o *photodarkening* que inutiliza a fibra.

Além disso, um modelo transiente no tempo está sendo desenvolvido para analisar os efeitos da variação de posição da tocha externa nas demais grandezas do processo de MCVD. Algumas referências mais atuais já consideram este tipo de modelo, gerando resultados mais condizentes com a realidade do MCVD e aumentando a precisão do modelo numérico.

A validação experimental do modelo numérico será possível a partir de janeiro de 2024, quando o LaMP estará equipado com uma máquina de MCVD e analisador de preforma.

REFERÊNCIAS

- CHEUNG, C. K. W.; FLETCHER, D. F.; BARTON, G. A computational fluid dynamics model for co-deposition of silica and germania in the mcvd process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 31, n. 356, p. 24–31, 2010.
- CHEUNG, C. K. W.; HALEY, D.; FLETCHER, D. F.; BARTON, G.; MACNAMARA, P. Simulation of particle-vortex interactions in the modified chemical vapor deposition process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 30, n. 353, p. 4066–4075, 2007.
- ESLAMIAN, M. Advances in thermodiffusion and thermophoresis (soret effect) in liquid mixtures. **Frontiers in Heat and Mass Transfer**, v. 2, n. 4, 2011.
- FERZIGER, J. H.; PERIĆ, M.; STREET, R. L. **Computational Methods for Fluid Dynamics**. Cham: Springer International Publishing, 2002. ISBN 978-3-319-99691-2.
- FLEMING, J. W. Dispersion in SiO_2 - GeO_2 glasses. **Applied Optics**, v. 23, n. 24, 1984.
- HANNOVER, I. of Q. O. L. U. **MCVD lab for optical fibre preform manufacturing**. 2022. Disponível em: <<https://www.iqo.uni-hannover.de/en/research-groups/laser-components-and-fibres/technologies/preform-fabrication>>.
- JOH, S.; GREIF, R. The effects of SiCl_4 and GeCl_4 oxidation, variable properties, buoyancy and tube rotation on the modified chemical vapor deposition process. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 38, n. 10, p. 1911–1921, 1995.
- KIM, K.-S.; PRATSINIS, S. E. Codeposition of $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ during production of optical fiber preforms by modified chemical vapor deposition. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 33, n. 09, p. 1977–1986, 1990.
- LIU, W.; LIU, D.; ZHANG, Y.; LI, B. Numerical investigation of particle size distribution, particle transport and deposition in a modified chemical vapor deposition process. **Powder Technology**, n. 407, p. 1–11, 2022.
- MACCHESNEY, J. B.; O'CONNOR, P. B.; PRESBY, H. M. A new technique for the preparation of low-loss and graded-index optical fibers. **Proceedings of the IEE**, 1974.
- NACCACHE, M. F. **Estudo da deposição termoforética de partículas na fabricação de fibras óticas**. Rio de Janeiro: [s.n.], 1986.
- NAGEL, S. R.; MACCHESNEY, J. B.; WALKER, K. L. An overview of the modified chemical vapor deposition (mcvd) process and performance. **IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques**, v. 30, n. 4, p. 305–322, 1982.
- PARK, K. S.; CHOI, M. Conjugate heat transfer and particle deposition in the modified chemical vapor deposition process: effects of torch speed and solid layer. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 1994.

PARK, K. S.; CHOI, M.; CHUNG, J. D. Unsteady heat and mass transfer on the codeposition of $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ during the modified chemical vapor deposition process. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 43, n. 09, p. 3209–3217, 2000.

RAHMAN, A. M.; ALAM, M.; CHOWDHURY, M. Thermophoresis particle deposition on unsteady two-dimensional forced convective heat and mass transfer flow along a wedge with variable viscosity and variable prandtl number. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 39, n. 4, p. 541–550, 2012.

TALBOT, L.; CHENG, R. K.; SCHEFER, R. W.; WILLIS, D. R. Thermophoresis of particles in a heated boundary layer. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 101, n. 04, p. 737–758, 1980.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method**. [S.l.]: Pearson, 2007.

WALKER, K. L.; GEYLING, F.; NAGEL, S. R. Thermophoretic deposition of small particles in the modified chemical vapor deposition (mcvd) process. **Journal of the American Ceramic Society**, 1980.

WALKER, K. L.; HARVEY, J. W.; GEYLING, F. T.; NAGEL, S. R. Consolidation of particulate layers in the fabrication of optical fibers preforms. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 63, n. 1, p. 96–102, 1979.

WOOD, D. L.; WALKER, K. L.; MACCHESNEY, J. B.; SIMPSON, J. R.; CSENCISITS, R. Germanium chemistry in the mcvd process for optical fiber fabrication. **Journal of Lightwave Technology**, v. 5, n. 2, 1987.

ZHANG, Y.; LIU, N.; LI, X.; CHEN, F.; YANG, B.; GAO, C.; PAN, D.; LI, B. Simulation of unsteady thermal-flow field for modified chemical vapor deposition (mcvd) process. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 172, p. 107337, 2022. ISSN 1290-0729. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1290072921004956>>.

ZHANG, Z.; LIN, X.; ZHANG, X.; LUO, Y.; LIAO, S.; WANG, X. Low-numerical aperture confined-doped long-tapered yb-doped silica fiber for a single-mode high-power fiber amplifier. **Optics Express**, v. 30, n. 18, 2022.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
