

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GUILHERME SEITI KOBAYASHI

GERAÇÃO DE MICROPLASMAS À PRESSÃO ATMOSFÉRICA: DOMÍNIO DA
TECNOLOGIA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSAMENTO DE MATERIAIS

CURITIBA

2020

GUILHERME SEITI KOBAYASHI

GERAÇÃO DE MICROPLASMAS À PRESSÃO ATMOSFÉRICA: DOMÍNIO DA
TECNOLOGIA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSAMENTO DE MATERIAIS

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

CURITIBA

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

K75g Kobayashi, Guilherme Seiti

Geração de microplasmas à pressão atmosférica: domínio da tecnologia para aplicação em processamento de materiais [recurso eletrônico]/ Guilherme Seiti Kobayashi - Curitiba, 2020.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Perito Cardoso

1. Plasma. 2. Pressão atmosférica. I. Cardoso, Rodrigo Perito. II. Título. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 533.9

Biblioteca: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **GUILHERME SEITI KOBAYASHI** intitulada: **GERAÇÃO DE MICROPLASMAS A PRESSÃO ATMOSFÉRICA: DOMÍNIO DA TECNOLOGIA PARA APLICAÇÃO EM PROCESSAMENTO DE MATERIAIS**, sob orientação do Prof. Dr. RODRIGO PERITO CARDOSO, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 09 de Outubro de 2020.

RODRIGO PERITO CARDOSO

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MARÇIO MAFRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

CLAUDIA ELIANA MARINO ZARBIN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meu orientador, colegas de laboratório, e amigos da UFPR, e família, pelos auxílios oportunos ao longo deste processo.

Agradeço ao laboratório multiusuário de Difração e Espalhamento de Raios X pelo uso dos equipamentos de difração de raios X adquiridos através dos projetos FINEP CT-INFRA 793/2204 e 3080/2011.

Agradeço à Professora Ana Sofia Clímaco Monteiro D'Oliveira pela utilização da infraestrutura laboratorial do Laboratório de Engenharia de Superfícies.

Agradeço ao Professor Márcio Mafra pela utilização do espectrômetro de emissão óptica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*Det er ganske sandt, hvad Philosophien siger, at Livet maa forstaaes
baglænds. Men derover glemmer man den anden Sætning, at det maa
laves forlænds.*

É perfeitamente verdade, como dizem os filósofos, que a vida deve ser
entendida para trás. Mas eles esquecem uma preposição, que ela precisa ser
vívida para frente.

Søren Kierkegaard, 1843.

RESUMO

Os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma à baixa pressão são bastante empregados devido aos benefícios obtidos, como por exemplo alteração de propriedades mecânicas (como dureza, resistência mecânica e comportamento em fadiga do componente tratado) além de atender às leis e normas em questões ambientais e de segurança. Entretanto, existem fatores limitantes nesses tratamentos à baixa pressão, como o alto custo dos equipamentos de vácuo e a necessidade de se realizar tratamentos em batelada. Então, torna-se interessante estudar tratamentos termoquímicos assistidos por plasma à pressão atmosférica, que podem contornar estes fatores. Neste contexto, para a realização deste trabalho, foi desenvolvido um reator DC de três eletrodos (tríodo), onde dois eletrodos são polarizados e um eletrodo é aterrado. Dois destes eletrodos são posicionados a uma distância na ordem de dezenas de micrometros, formam uma microdescarga, a qual é "expandida" para o terceiro eletrodo (amostra), que se encontra a alguns milímetros de distância do eletrodo mais próximo da microdescarga. Este trabalho tem por objetivo, contribuir para o entendimento do funcionamento deste reator e viabilizar a aplicação deste para tratamentos termoquímicos, com tensões de operação muito menores que as necessárias em um sistema de dois eletrodos operando à pressão atmosférica para distâncias entre eletrodos da ordem de milímetros. O trabalho consiste na construção e caracterização do reator de plasma. A caracterização foi realizada por espectroscopia de emissão óptica, medida de corrente e tensão, e análises de imagem de fotos do plasma formado. Os resultados demonstram que espécies de Ar influenciam no comportamento da descarga, e o aumento da concentração de N_2 e H_2 podem levar a choques inelásticos sem a formação de espécies excitadas. É também observado que o funcionamento na microdescarga e descarga "expandida" são interdependentes, onde ocorre a influência de uma descarga em outra.

Palavras-chave: Plasma à Pressão Atmosférica, microdescarga, tríodo, plasma DC, espectroscopia de emissão óptica.

ABSTRACT

Low-pressure plasma-assisted thermochemical treatments are widely used due to the benefits of this technique, like improvement of mechanical properties, such as hardness, mechanical strength and fatigue behavior of the treated component. Additionally, through these processes it is easy to satisfy environmental and safety laws and regulations. However, there are limiting factors in low-pressure treatments, such as the high cost of vacuum equipment and the need for batch treatments. Therefore, it is interesting to study plasma-assisted thermochemical treatments at atmospheric pressure that can overcome these factors. In this context, for this work, a three-electrode DC (triode) plasma reactor will be designed and studied. It consists of two polarized electrodes and one grounded electrode. Two of these electrodes, placed with a distance in the range of tens of micrometers, form a micro-discharge, which is "expanded" to the third electrode (sample), which is some millimeters away from the nearest electrode of the micro-discharge. This design aims to enable application for thermochemical treatments, with operating voltages much lower than those required in a two-electrode system operating at atmospheric pressure for inter electrode distances on the order of millimeters. So, the work consisted in the construction and characterization of a new concept of plasma reactor operating at atmospheric pressure. The characterization of the plasma reactor operation regime and of the created plasma was carried out by optical emission spectroscopy, current and voltage measurements, and image analysis of the formed plasma. Results demonstrate that Ar species can influence discharge behavior, and an increase in concentration of N₂ and H₂ can lead to inelastic shocks without the formation of excited species. It is also observed that the operation in the micro discharge and "expanded" discharge are interdependent, where the behavior of one discharge influences the other.

Keywords: Atmospheric Pressure Plasma, micro-discharge, triode, DC plasma, optical emission spectroscopy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - CURVA CARACTERÍSTICA CORRENTE-TENSÃO DE UMA DESCARGA DC ENTRE DOIS ELETRODOS	23
FIGURA 2 - REGIÕES PRESENTES E DISTRIBUIÇÃO DE POTENCIAL NA DESCARGA LUMINESCENTE	24
FIGURA 3 - ESQUEMA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE UMA CAMADA NITRETADA DE UMA AMOSTRA/COMPONENTE DE LIGA DE AÇO FERRITICO MOSTRANDO A CAMADA DE COMPOSTOS E A ZONA DE DIFUSÃO COM SEUS (POSSÍVEIS) CONSTITUINTES.	27
FIGURA 4 - SISTEMAS DE NITRETAÇÃO POR ARCO À PRESSÃO ATMOSFÉRICA.....	28
FIGURA 5 - ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL DE UM JATO DE PLASMA UTILIZADO PARA A NITRETAÇÃO POR PLASMA À PRESSÃO ATMOSFÉRICA	29
FIGURA 6 - PERFIL DA CAMADA NITRETADA POR JATO DE PLASMA	30
FIGURA 7 - METALOGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA TRATADA POR JATO DE PLASMA.....	31
FIGURA 8 - DUREZA PARA TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO POR JATO DE PLASMA VARIANDO A COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA	32
FIGURA 9 - POTÊNCIA DISSIPADA POR MOLECULAS DIATOMICAS EM PLASMAS MICRO-ONDAS EM ATMOSFERAS DE ARGÔNIO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MISTURAS GASOSAS.....	33
FIGURA 10 - VARIAÇÃO DA TEMPERATURA ROTACIONAL DO N ₂ (C) EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE AR EM UMA MISTURA DE N ₂ /AR PARA QUATRO DIFERENTES FREQUENCIAS DE PULSOS ELÉTRICOS	37
FIGURA 11 - ESQUEMA APRESENTADO OS EXPERIMENTOS REALIZADOS NESTA PESQUISA	38
FIGURA 12 - PROTÓTIPO DO REATOR INICIALMENTE DESENVOLVIDO	39
FIGURA 13 - ESQUEMA 2D DE FUNCIONAMENTO DA DESCARGA.....	41
FIGURA 14 - MODELO DO REATOR DESENVOLVIDO E UTILIZADO NESTE TRABALHO	41
FIGURA 15 - ESQUEMA DO SISTEMA COMPLETO, INCLUINDO ESQUEMA ELÉTRICO E DE ALIMENTAÇÃO DE GASES	43
FIGURA 16 - ESQUEMA DE POSICIONAMENTO DA FIBRA ÓPTICA	47
FIGURA 17 - DEMONSTRACAO DA REDUÇÃO DO RUÍDO DAS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA	48
FIGURA 18 - AJUSTE DE CURVA DO ESPECTRO TEÓRICO AO OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA OBTENÇÃO DA TEMPERATURA ROTACIONAL.....	49
FIGURA 19 - ESQUEMA DO METODO DE OBTENÇÃO DA ÁREA DO PLASMA.....	51
FIGURA 20 - ESQUEMA DO MÉTODO DE NOMEAÇÃO DE EXPERIMENTOS	51
FIGURA 21 - ESPECTRO REPRESENTATIVO DOS PICOS E BANDAS DE EMISSÃO ENCONTRADOS NA DESCARGA EXPANDIDA.....	53
FIGURA 22 - ÁREA DA DESCARGA EXPANDIDA PARA DISTÂNCIAS ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA de 155 μm E 3,0 mm PARA DESCARGA EXPANDIDA, PARA FLUXO DE ARGÔNIO DE 500 sccm E DIFERENTES VAZÕES DE N ₂ +H ₂	55
FIGURA 23 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000V}^{155\mu m} E_{1000V}^{3mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA N ₂ + H ₂	55

FIGURA 23 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^3$	56
FIGURA 24 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^3$	58
FIGURA 25 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^3$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $\text{N}_2 + \text{H}_2$	58
FIGURA 26 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $MM_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^3$	59
FIGURA 27 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $MM_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^3$	59
FIGURA 28 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^3$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $\text{N}_2 + \text{H}_2$	60
FIGURA 29 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^3$	60
FIGURA 30 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^3$	61
FIGURA 31 - IMAGENS DA DESCARGAS EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^3$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $\text{N}_2 + \text{H}_2$	62
FIGURA 32 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^3$	62
FIGURA 33 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^3$	63
FIGURA 34 - ÁREA DA DESCARGA EXPANDIDA PARA DISTÂNCIAS ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA DE 155 μm E 4,1 mm PARA DESCARGA EXPANDIDA, PARA FLUXO DE ARGÔNIO DE 500 SCCM E DIFERENTES VAZÕES DE $\text{N}_2 + \text{H}_2$	65
FIGURA 35 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{4,1\text{ mm}}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $\text{N}_2 + \text{H}_2$	66
FIGURA 36 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $MM_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{4,1\text{ mm}}$	66
FIGURA 37 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $MM_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{4,1\text{ mm}}$	67
FIGURA 38 - IMAGENS DAS DESCARGAS DE PLASMA PARA $MM_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{4,1\text{ mm}}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $\text{N}_2 + \text{H}_2$	67
FIGURA 39 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{4,1\text{ mm}}$	69
FIGURA 40 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{4,1\text{ mm}}$	69
FIGURA 41 - IMAGENS DA DESCARGAEXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{4,1\text{ mm}}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $\text{N}_2 + \text{H}_2$	70

FIGURA 42 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $MM_{1150 V}^{155 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$	71
FIGURA 43 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{155 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$	71
FIGURA 44 - IMAGENS DA DESCARGAS EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{155 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$	72
FIGURA 45 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150 V}^{155 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$	73
FIGURA 46 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{155 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$	73
FIGURA 47 - ÁREA DA DESCARGA EXPANDIDA PARA DISTÂNCIAS ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA DE 230 μm E 3 mm PARA DESCARGA EXPANDIDA, PARA FLUXO DE ARGÔNIO DE 500 sccm E DIFERENTES VAZÕES DE N_2+H_2	75
FIGURA 48 - IMAGENS DA DESCARGAEXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{3 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$	75
FIGURA 49 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{3 mm}$	76
FIGURA 50 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $MM_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{3 mm}$	77
FIGURA 51 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{3 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$	77
FIGURA 52 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{3 mm}$	78
FIGURA 53 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{3 mm}$	78
FIGURA 54 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{3 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$	79
FIGURA 55 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{3 mm}$	79
FIGURA 56 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{3 mm}$	80
FIGURA 57 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{3 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$	80
FIGURA 58 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{3 mm}$	81
FIGURA 59 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{3 mm}$	82
FIGURA 60 - ÁREA DA DESCARGA EXPANDIDA PARA DISTÂNCIAS ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA DE 230 μm E 4,1 mm PARA DESCARGA EXPANDIDA, PARA FLUXO DE ARGÔNIO DE 500 sccm E DIFERENTES VAZÕES DE N_2+H_2	83

FIGURA 61 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$	84
FIGURA 62 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$	85
FIGURA 63 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $MM_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$	85
FIGURA 64 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$	86
FIGURA 65 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $MM_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$	87
FIGURA 66 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$	88
FIGURA 67 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$	88
FIGURA 68 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$	89
FIGURA 69 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$	89
FIGURA 70 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$	90
FIGURA 71 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$	91
FIGURA 72 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$	91

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - TEMPO DE INTEGRAÇÃO PARA CADA UMA DAS MEDIDAS REALIZADAS.	48
TABELA 2 - TABELA DE NOMEAÇÃO DOS EXPERIMENTOS	52
TABELA 3 - TEMPERATURA ROTACIONAL DE OH (306,4 nm) PARA DISTÂNCIA DE MICRODESCARGA DE 155 μm E 3 mm DA DESCARGA EXPANDIDA	57
TABELA 4 - TEMPERATURA ROTACIONAL DE OH (306,4 nm) PARA DISTÂNCIA ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA DE 155 μm E 4,1 mm DA DESCARGA EXPANDIDA	64
TABELA 5 - TEMPERATURA ROTACIONAL DE OH (306,4 nm) PARA DISTÂNCIA DE MICRODESCARGA DE 230 μm E 3 mm DA DESCARGA EXPANDIDA	74
TABELA 6 - TEMPERATURA ROTACIONAL DE OH (306,4 nm) PARA DISTÂNCIA DE MICRODESCARGA DE 230 μm E 4,1 mm DA DESCARGA EXPANDIDA	83

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
1.1	JUSTIFICATIVA.....	17
1.2	OBJETIVOS DA PESQUISA.....	18
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1	TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA.....	19
2.1.1	Tratamentos termoquímicos assistidos por plasma	20
2.1.1.1	Princípio das descargas DC empregadas em tratamentos termoquímicos.....	21
2.1.1.2	Nitretação assistida por plasma à baixa pressão	25
2.1.1.3	Nitretação assistida por plasma à pressão atmosférica.....	27
2.1.2	Características do plasma e propriedades das camadas nitretadas em função da composição gasosa	31
2.2	CARACTERIZAÇÃO DO PLASMA POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA.....	33
2.2.1	Alguns fundamentos de espectroscopia óptica de emissão.....	33
2.2.1.1	Análise de espécies excitadas presentes no plasma.....	34
2.2.1.2	Calculo de temperaturas do plasma por espectroscopia de emissão óptica... 35	
3	MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1	REATOR DE TRÊS ELETRODOS PROJETADO PARA TRATAMENTO DE MATERIAIS POR PLASMA.....	38
3.2	PROCEDIMENTO DE CARACTERIZAÇÃO DA DESCARGA (PLASMA).....	45
3.2.1	Espectroscopia de emissão óptica.....	46
3.2.1.1	Análise de espécies excitadas presentes no plasma.....	47
3.2.1.2	Medidas de temperatura rotacional do plasma (espécie OH).....	49
3.2.2	Análises das variáveis elétricas.....	50
3.2.3	Análises de imagens do plasma.....	50
3.3	SISTEMA DE NOMEAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	53
4.1	MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA - UMA VISÃO GERAL DAS ESPÉCIES EMISSIVAS FORMADAS	53
4.2	ANÁLISES DOS TESTES COM DISTÂNCIAS DE 155 μm ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA, E 3 mm DE DESCARGA EXPANDIDA	54
4.3	ANÁLISES DOS TESTES COM DISTÂNCIAS DE 155 μm ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA E 4,1 mm DE DESCARGA EXPANDIDA	63
4.4	ANÁLISES DOS TESTES COM DISTÂNCIAS DE 230 μm ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA, E 3 mm DE DESCARGA EXPANDIDA	74

4.5 ANÁLISES DOS TESTES COM DISTÂNCIAS DE 230 μm ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA, E 4,1 mm DE DESCARGA EXPANDIDA	82
5 CONCLUSÕES	92
REFERÊNCIAS	93
APÊNDICE A – AJUSTE DO REDUTOR DE TENSÃO	97

1. INTRODUÇÃO

O aumento da consciência ambiental tem levantado discussões recorrentes sobre a importância dos impactos ambientais dos processos produtivos. Este crescimento da consciência ambiental tem sido observado nas últimas décadas, resultando em crescentes incentivos fiscais e rigor em normas ambientais, e tem levado diversas áreas a desenvolver tecnologias com menores impactos ambientais. Este movimento global impactou o setor industrial, tanto por questões fiscais e normativas, como por pressão pública, visto que os consumidores cada vez mais demandam que seus produtos tenham baixo impacto ambiental.

Seguindo essa tendência, viu-se nos tratamentos termoquímicos assistidos por plasma um grande interesse, visto que essa tecnologia polui pouco e geralmente não emprega o uso de substâncias tóxicas aos seres humanos. Entretanto, cabe destacar que já na década de 70, mesmo antes dos favorecimentos fiscais e quesitos normativos para atender questões ambientais, já se via interesse em tratamentos termoquímicos assistidos por plasma devido às suas vantagens técnicas em relação aos demais processos, como: redução na utilização de gases, redução de consumo de energia e redução de riscos ambientais (LI; BELL, 2004). Dentre os tratamentos termoquímicos assistidos por plasma, destacam-se a nitretação e a cementação de aços, inserindo, respectivamente, nitrogênio (N) e carbono (C) atômico na superfície de um componente (SCHEUER *et al.*, 2013). No caso mais específico da nitretação, esta já tem sido considerada um método de tratamento de superfície versátil e eficaz por várias décadas para otimização de características dos materiais (MITTEMEIJER, 2013).

Tratamentos termoquímicos assistidos por plasma são usualmente realizados a baixa pressão, pois menores pressões podem proporcionar menores gastos energéticos necessários para suas aplicações e facilitam o controle do processo. Entretanto, este trabalho visa a aplicação de plasmas à pressão atmosférica para tais tratamentos, visto que estes possibilitariam a aplicação em ambientes industriais sem a necessidade de equipamentos onerosos de vácuo, assim como a remoção da necessidade de tratamentos em batelada (possibilidade de tratamento em linha).

Normalmente a aplicação de plasma à pressão atmosférica está voltada a processos que envolvem elevado aporte térmico, como corte e solda (KOGELSCHATZ, 2004). Plasmas à pressão atmosférica são também amplamente

utilizados na coleta de particulados em gases industriais, formação de ozônio e controle de poluição (KOGELSCHATZ, 2004). Já as aplicações de plasma à pressão atmosférica em tratamentos de superfície geralmente envolvem esterilização, processamento de alimentos, deposição de filmes assistida por plasma, e polimerização de superfícies (FRANELLI, FRACASSI, 2017).

Então, considerando que as aplicações de tratamentos termoquímicos assistidos por plasma à pressão atmosférica são menos estudadas, principalmente para a aplicação em aços, neste trabalho visa-se estudar uma nova configuração de reator para gerar plasmas à pressão atmosférica utilizando um sistema de três eletrodos. O sistema foi configurado/projetado pensando em uma posterior aplicação em tratamentos de nitretação, mas o trabalho focou na caracterização da descarga e na influência dos parâmetros de operação nas características da descarga.

1.1 JUSTIFICATIVA

Visto que, na pesquisa bibliográfica realizada, não foram encontrados estudos utilizando a geometria e disposição de três eletrodos aqui proposta (tríodo) para produção de plasma para tratamento termoquímico, e considerando ainda o caráter inovador e o potencial de aplicação do reator proposto, justifica-se a realização de pesquisas para desenvolvimento do equipamento (reator de plasma) visando sua aplicação futura em tratamentos termoquímicos assistidos por plasma à pressão atmosférica.

O conceito proposto parte da lei de Paschen, que diz que a tensão necessária para iniciar uma descarga entre dois eletrodos em um gás é dependente da pressão e da distância entre eles. Quando aplicada para pressões atmosféricas (com pressão fixa), isso significa que a tensão de abertura de uma descarga será apenas dependente da distância entre eletrodos. Entretanto, o sistema de tríodo possibilita a descarga (o plasma) ser iniciada entre dois eletrodos separados por pequenas distâncias e posteriormente "expandida" na direção do terceiro eletrodo com maior espaçamento entre eletrodos. Assim, o sistema com três eletrodos, gera a formação de espécies na microdescarga, as quais são responsáveis pela formação e sustentação da descarga expandida, assim possibilitando menores tensões para o início da descarga "expandida" (entre a microdescarga e o terceiro eletrodo).

Esta redução das tensões de operação, quando consideradas as distâncias na ordem de alguns milímetros, podem possibilitar a manutenção da descarga com tensões inferiores a 1000 V. Isto é de interesse, pois 1000 V é o limite das instalações elétricas de baixa tensão no Brasil (NBR 5410, 2004) e em regulações internacionais (IEC 60361-1, 2005). Quando tensões superiores a 1000 V são utilizadas, as normas tornam-se mais rígidas, visto que são potencialmente mais perigosas, e assim sendo controladas pela norma NBR 14039 (2003) no Brasil ou a pela norma internacional IEC 61936-1 2.0 (2010).

Do ponto de vista de possíveis aplicações, existe o interesse e potencial da aplicação do sistema proposto por exemplo para a nitretação. Seria possível pensar em sistemas de tratamento por plasma à pressão atmosférica em processamento contínuo, com provável redução de custo. Isto poderia tornar viável o tratamento de componentes de matéria prima de baixo custo, melhorando sua resistência a corrosão, fadiga e proporcionando aumento da dureza, como obtido no caso da nitretação por plasma à baixa pressão, supostamente mais cara.

1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo geral desta pesquisa é projetar, construir e caracterizar a descarga no sistema proposto de forma a entender o funcionamento do conceito desenvolvido operando à pressão atmosférica. A fim de atender o objetivo geral, os objetivos específicos são:

- Projetar, construir e realizar testes preliminares no conceito de descarga com três eletrodos (tríodo);
- Avaliar a influência da distância entre os eletrodos nas características do plasma formado;
- Avaliar a influência do fluxo gasoso/mistura gasosa nas características do plasma formado;
- Avaliar a influência das tensões aplicadas nos eletrodos da microdescarga e da descarga “expandida” nas características do plasma formado e em seu regime de funcionamento;

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será realizada uma revisão da literatura para embasar as discussões nos próximos capítulos. Os tópicos abordados são tecnologia de fabricação assistida por plasma e caracterização do plasma por espectroscopia de emissão óptica.

2.1 TECNOLOGIA DE FABRICAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

Os fenômenos de superfície e subsuperfície desempenham importante papel nas propriedades e desempenho dos materiais. A engenharia de superfícies é uma área da engenharia que visa desenvolver e aplicar técnicas para melhoria de propriedades na superfície de matérias, assim como desenvolver superfícies multifuncionais, como propriedades elétricas (ZHANG *et al*, 2019) (VANDGHANOONI; ESKANDANI, 2019), ópticas (LI *et al*, 2017), térmicas (FANG *et al*, 2018), químicas (YANG *et al*, 2019), bioquímicas (XU *et al*, 2018), etc.

Os tratamentos termoquímicos são ferramentas importantes na engenharia de superfícies. Tratamentos que não aplicam plasmas, como por meio gasoso, líquido, ou sólido, geralmente necessitam da utilização de grandes quantidades de reagentes químicos quando aplicados em ambientes industriais, que se reflete em custos econômicos e ambientais. Então, a engenharia de superfícies cada vez mais envolve a aplicação de plasmas, o qual contorna estas limitações dos demais métodos e pode trazer vantagens tecnológicas.

Tratamentos de superfícies assistidos por plasma utilizam espécies ativas produzidas no plasma para modificar as características e propriedades da superfície de um material. Esses tratamentos, que vão muito além dos tratamentos termoquímicos, podem envolver a adição ou remoção de camadas adsorvidas, reações químicas com a superfície, alteração de estado físico ou químico da superfície, ou alterar a polaridade da superfície (ROTH, 2001). Os tratamentos termoquímicos estão entre as principais tecnologias de engenharia de superfícies assistidas por plasma com vasta aplicação industrial.

2.1.1 Tratamentos termoquímicos assistidos por plasma

Tratamentos termoquímicos visam alterar as propriedades de um material através da alteração da sua composição, o que ocorre sobretudo na superfície. O processo depende da difusão, da atmosfera utilizada e do material sendo tratada.

Em metais, o transporte de elementos, na maioria dos casos intersticiais, em um substrato durante um tratamento termoquímico segue as leis propostas por Fick. Sendo a primeira lei de Fick (eq. (1)) dependente de um coeficiente de difusão D_B (eq.(2)).

$$J_B = - D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \text{ (primeira Lei de Fick)} \quad (1)$$

$$D_B = \frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2 \text{ (coeficiente de difusão)} \quad (2)$$

onde, J_B corresponde ao fluxo de átomos B difundindo, D_B é o coeficiente de difusão de B, $\frac{\partial C_B}{\partial x}$ é o gradiente de concentração de B, α é a distância de salto atômico, Γ_B é a frequência de saltos atômicos intersticiais por segundo.

A primeira lei de Fick, inicialmente derivada para difusão de intersticiais em estruturas cúbicas, é igualmente aplicável para qualquer átomo difundido randomicamente em qualquer estrutura cúbica, providas as alterações adequadas para a distância de salto α (PORTER *et al*, 2009). Entretanto, na maioria das aplicações práticas, onde as concentrações variam com a distância e o tempo, a primeira lei de Fick não pode ser aplicada diretamente. Neste caso, aplica-se a segunda Lei de Fick (eq. (3)), que representa um balanço de massa dos átomos que estão difundindo.

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} \text{ (segunda lei de Fick)} \quad (3)$$

onde, é possível relacionar a mudança de composição com o tempo ($\frac{\partial C_B}{\partial t}$) em relação com o perfil de concentração $C_B(x)$ (PORTER *et al*, 2009).

Visto que a frequência de saltos Γ_B é dependente da temperatura, o transporte de elementos de liga é um processo dependente de temperatura, tempo, composição química e estrutura das fases presentes.

Resolvendo a eq. (3) para a uma liga em atmosfera de concentração constante, em temperatura constante e considerando que D_B é independente da concentração, pode-se obter uma expressão para a espessura de camada difundida em função do tempo de acordo com a eq. (4):

$$x = a(D_B t)^{\frac{1}{2}} = K t^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

onde, x corresponde a espessura da camada, a é uma constante, D_B é o coeficiente de difusão de B, t é o tempo de tratamento, e K é um fator correspondente a $a\sqrt{D_B}$. Assim, espessuras de camadas maiores podem ser obtidas por temperaturas maiores (alterando coeficiente de difusão), ou tempos maiores.

Tratamentos termoquímicos assistidos por plasmas então, visam utilizar as atmosferas altamente reativas dos plasmas para gerar um gradiente de concentração (na realidade de potencial químico) entre a atmosfera e a superfície em tratamento e promover a difusão de átomos de interesse para uma superfície. Entretanto, esta técnica possui como principal diferencial, em relação aos tratamentos termoquímicos regulares, o fato de trazerem benefícios ambientais, incluindo: ausência de emissões tóxicas e subprodutos; ausência de riscos de explosões; o processo ocorre sem significativa geração de resíduos e poluição sonora; redução do consumo de gases de tratamentos e redução do consumo de energia.

2.1.1.1 Princípio das descargas DC empregadas em tratamentos termoquímicos

O plasma é definido por Tendero *et al* (2005) como um gás ionizado, composto por elétrons, íons e espécies neutras nos estados fundamental e excitados, mas mantendo um sistema eletricamente neutro. Existem várias formas de se ionizar um gás e se obter um plasma, e esta "transformação de fase" é gradativa, assim o plasma pode apresentar diferentes graus de ionização.

O grau de ionização é determinado pela razão da quantidade de par de íon-elétron e o total de espécies (neutras ou não). Os plasma foram divididos em dois tipos grupos dependentes do seu equilíbrio termodinâmico: os chamados plasmas quentes, no qual o gás está em equilíbrio termodinâmico e altamente ionizado (com grau de ionização próximo a 1); e os chamados plasmas frios (ou plasma reativos), fora do

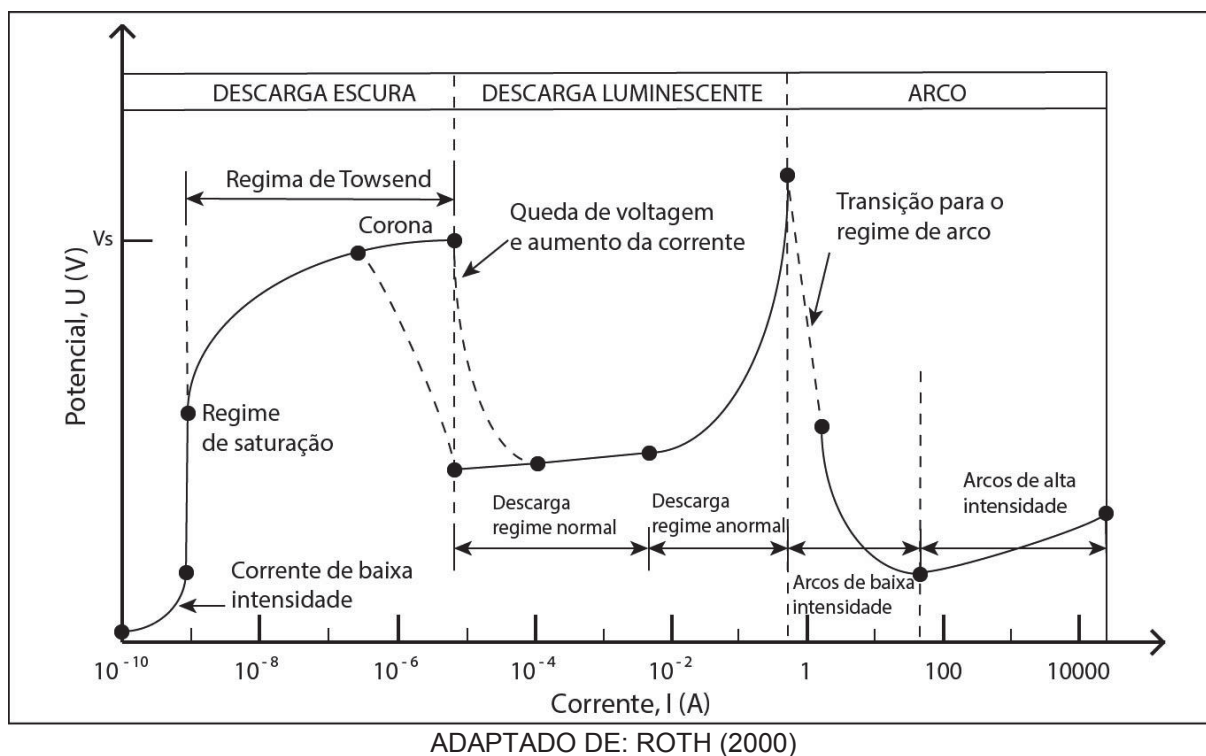
equilíbrio termodinâmico e o gás está pouco ionizado (com grau de ionização tipicamente entre 10^{-4} a 10^{-6}). Em tratamentos termoquímicos, geralmente este grau de ionização é da ordem de 10^{-5} , ou seja, existem 10 mil espécies neutras para cada par de íon-elétron.

Pode-se obter plasma eletricamente ou termicamente, entretanto a formação de plasma termicamente é impraticável em laboratório, sendo necessárias temperaturas na ordem de dezenas de milhares de graus Celsius.

Já eletricamente (aplicação de um campo elétrico), existem diversas formas de gerar um plasma, a utilizada neste trabalho é a aplicação de um diferença de potencial (ddp) suficientemente elevada entre dois eletrodos, para criar um campo elétrico que possa proporcionar aceleração de espécies carregadas, principalmente elétrons, e gerar ionização do gás entre os eletrodos (CHAPMAN, 1980).

No caso de uma descarga DC, de acordo com os parâmetros de tensão e corrente, ver figura 1, a descarga elétrica formada entre dois eletrodos num sistema pode apresentar diferentes regimes de funcionamento. As principais descargas de interesse para processamento de materiais são as descargas luminescentes em regime anormal, descarga em regime de arco, e a descarga corona. A utilização de descarga luminescente anormal normalmente se deve à característica da descarga envolver completamente o cátodo, além de, neste regime, a tensão e corrente crescem seguindo certo grau de proporcionalidade, possibilitando um controle relativamente fácil da descarga.

FIGURA 1 - CURVA CARACTERÍSTICA CORRENTE-TENSÃO DE UMA DESCARGA DC ENTRE DOIS ELETRODOS



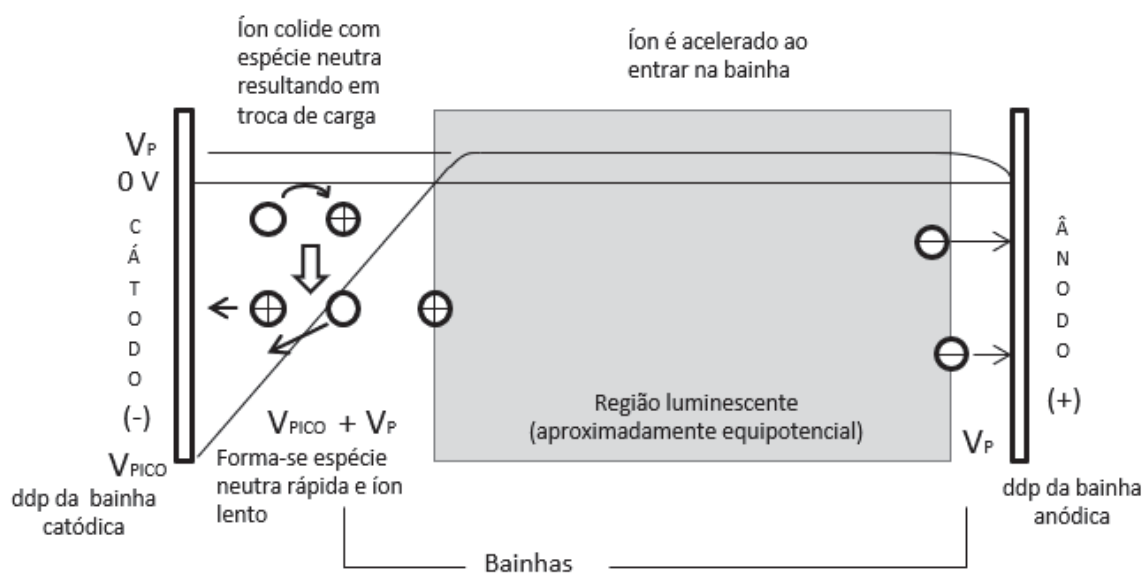
O regime de arco, também de interesse para a engenharia, é utilizado na indústria usualmente em pressão atmosférica para corte e solda, para tratamentos de resíduos, e produção de ligas metálicas. Já as descargas corona são utilizadas na geração de ozônio para controle de poluentes, e também para tratamentos de superfície (principalmente de polímeros) e deposição de filmes (KOGELSCHATZ, 2004).

O plasma frio (em regime de descarga luminescente) à pressão atmosférica tem potencial em aplicações biomédicas (DAESCHLEIN *et al.*, 2017) (KIM *et al.*, 2003), (KAWASE *et al.*, 2014) (SANNOMIYA *et al.*, 2018), tratamentos ortodônticos, tratamentos e processamentos relacionados a proteínas (AL-BATAINEH e SHORT, 2014), esterilização (ARJUNAN; SHARMA; PTASINSKA, 2015), (WANG, S. *et al.*, 2014), processamento de alimentos, compósitos sinterizados para supercapacitores (XU *et al.*, 2016), entre outros.

Considerando os interesses deste trabalho, daremos prioridades para as descargas luminescentes anormais, que quando em regime permanente apresentarão, simplificada, três áreas distintas, assim como apresentado na

figura 2. As três regiões são denominadas de região luminescente, bainha catódica e bainha anódica.

FIGURA 2 - REGIÕES PRESENTES E DISTRIBUIÇÃO DE POTENCIAL NA DESCARGA LUMINESCENTE



ADAPTADO DE: BRUNATTO (2000)

Uma região escura próxima ao catodo, denominada de bainha catódica, com campo elétrico intenso, devido à diferença de potencial do plasma e do catodo, é responsável pela aceleração dos íons e elétrons, onde os elétrons são acelerados na direção da região equipotencial, e os íons em direção ao catodo. Nesta região se dá a maior parte da transferência de energia da fonte para o plasma.

Outra região escura próxima ao ânodo, denominado de bainha anódica, com campo elétrico de intensidade relativamente baixa, devido à diferença de potencial entre o potencial do plasma e do anodo, é suficiente para manter e aprisionar elétrons na região equipotencial.

A região luminescente é uma região aproximadamente equipotencial e pouco positiva, onde a maioria das reações do plasma acontece. Esta região equipotencial é fundamental para a realização de tratamentos, pois é a responsável pela formação de espécies ativas, devido às colisões, principalmente entre elétrons e espécies neutras, proporcionando ionização, dissociação e excitação das espécies. O que aumenta de forma importante a reatividade do meio.

Sabendo que a colisão entre espécies é fundamental para a formação das espécies ativas necessárias para os tratamentos de superfície, precisamos discutir dois conceitos, livre caminho médio e frequência de colisões, visto que seus valores mudam drasticamente entre plasmas à baixa e alta pressão, e tem grande efeito nas interações do plasma.

O livre caminho médio pode ser considerado a distância média que uma espécie consegue percorrer sem colisões com outras espécies, e assim conseguir ser acelerada mais efetivamente pelos efeitos do campo elétrico se for uma espécie carregada. Já a frequência de colisões pode ser definida como o número médio de colisões que um átomo de gás realiza por unidade de tempo. Assim, a probabilidade de colisão, e conseqüentemente a frequência de colisão e livre caminho médio, dependem do tamanho atômico dos gases presentes e da pressão. Portanto, um maior raio atômico e maiores pressões geram menores valores de livre caminho médio, e uma maior frequência de colisões (CHAPMAN, 1980).

Aplicações de plasmas frios a pressões atmosféricas são então correlacionados aos seu comportamento quando sujeitas a um grande número de colisões. Este grande número de colisões limitam o livre caminho médio, o transporte de partículas, assim como suas energias máximas. Entretanto, devido a possível formação de um grande número de radicais reativos, existem aplicações onde plasmas frios à pressão atmosférica é ainda mais vantajoso do que em processos a vácuo (BARÁNKOVÁ, BARDOS, 2013).

2.1.1.2 Nitretação assistida por plasma à baixa pressão

A nitretação por plasma de ligas de aço é amplamente utilizada na indústria para conferir a superfície de componentes propriedades desejadas, possibilitando uma melhora da resistência à fadiga, desgaste, corrosão, e capacidade de carga de componentes (SUN *et al*, 1999) (Liu, *et al*, 2018). Estes tratamentos são , na maioria das vezes, realizados a baixas pressões de 10^{-2} a 10^2 Torr (MASON; ALLOTT, 1994).

O tratamento termoquímico de nitretação tipicamente consiste em inserir nitrogênio atômico em um material por meio de difusão. Existem diferentes meios de realizar a nitretação, como nitretação em banho de sais (o qual utiliza cianeto-cianeto), e nitretação gasosa (utilizando misturas de $\text{NH}_3\text{-H}_2$). Entretanto, como dito anteriormente, a nitretação por plasma utiliza misturas gasosas com pouco ou nenhum

potencial de poluição, não tóxica, e não explosiva (para misturas gasosas contendo menos de 5% de H₂), apresentando assim menores riscos ambientais que outras técnicas, como nitretação gasosa ou banho de sais. Adicionalmente as técnicas por plasma geralmente apresentam menor consumo de energia, o que também é uma característica importante (LI, BELL, 2004).

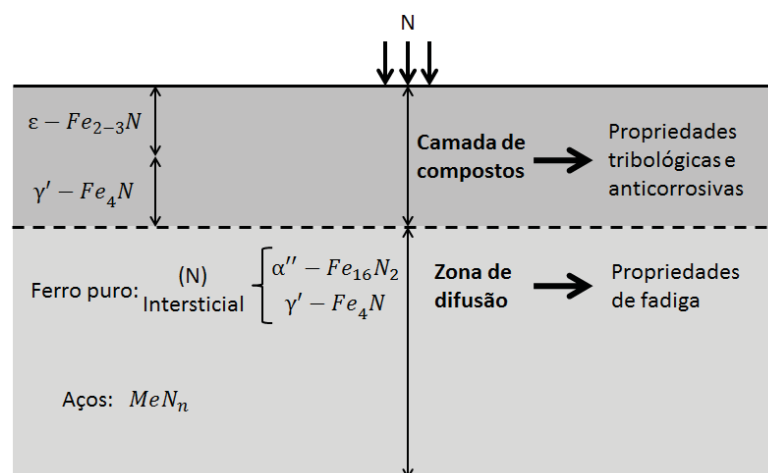
O tratamento de nitretação por plasma em baixa pressão consiste em utilizar plasma, normalmente em regime de descarga luminescente anormal, para gerar espécies ativas contendo nitrogênio. Estas espécies são mais energéticas e mais reativas que as obtidas através de métodos puramente químicos (ROTH, 2001).

Para realizar os tratamentos, os componentes a serem tratados geralmente são aquecidos até a temperatura de interesse através do bombardeamento das espécies do plasma. Assim, para alcançar temperaturas maiores, é necessário um maior número e intensidade de colisões de espécies com a superfície, o que se obtém controlando os parâmetros da descarga.

Efetuada o tratamento, uma zona nitretada é criada, especialmente no caso de ligas de ferro ou aços ferríticos nitretados para temperaturas de até 590°C (863 K). A estrutura/composição dessa região tratada (camada) depende do potencial de nitrogênio da atmosfera nitretante, que depende dos parâmetros do plasma. Assim a nitretação geralmente produz uma camada de compostos formada de nitretos de ferro, que aumentam a dureza, resistência à corrosão e ao desgaste, assim como uma camada de difusão composta de Fe-N em solução sólida e nitretos precipitados que aumenta a resistência à fadiga do material, assim como apresentado no esquema da figura 3.

Segundo Mittemeijer (2013), a camada de compostos tem espessura da ordem de dezenas de micrômetros, e, em ferro puro, é composta de nitretos de ferro do tipo $\gamma'Fe_4N_{1-x}$ e ϵFe_2N_{1-z} . Já a região de difusão pode possuir espessura na ordem de centenas de micrometros, e no caso de ferro puro ou aço carbono, após a nitretação ao ser resfriado lentamente ou ao ser envelhecido após o tratamento, o nitrogênio dissolvido na temperatura de nitretação precipita como nitretos de ferro na zona de difusão.

FIGURA 3 - ESQUEMA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE UMA CAMADA NITRETADA DE UMA AMOSTRA/COMPONENTE DE LIGA DE AÇO FERRÍTICO MOSTRANDO A CAMADA DE COMPOSTOS E A ZONA DE DIFUSÃO COM SEUS (POSSÍVEIS) CONSTITUINTES.



ADAPTADO DE: MITTEMEIJER (2013).

2.1.1.3 Nitretação assistida por plasma à pressão atmosférica

Convencionalmente a nitretação por plasma é realizada em baixas pressões (SATO *et al* 2012). Entretanto, para atingir as baixas pressões necessárias dos tratamentos, caros equipamentos e tubulações de vácuo são utilizados (DEMIDOV *et al*, 2014). Assim, plasmas à pressão atmosféricas podem ser eficientes e interessantes economicamente ao dispensarem o uso destes equipamentos (XU *et al*, 2016).

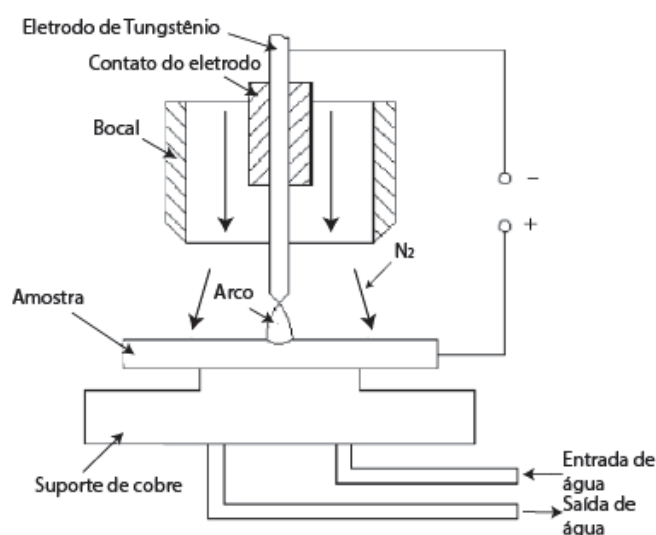
Nestes plasmas, o caminho livre médio e a frequência de colisões entre espécies neutras, íons e elétrons são importantes aspectos que determinam a natureza e intensidade do fluxo de espécies ativas para o material de trabalho (ROTH, 2001). E como discutido anteriormente, maiores pressões, geram um caminho livre médio menor e mais colisões. Assim espera-se que o comportamento observado nos tratamentos à pressão atmosférica seja bastante diferente do observado nos tratamentos à baixa pressão.

Diversos estudos foram conduzidos, utilizando diferentes tipos de fontes geradoras de plasma à pressão atmosférica, para a nitretação, como por exemplo: descarga de arco, plasma por micro-ondas, e jatos de plasma.

Li *et al* (2007) utilizaram o aparato apresentado na figura 4, com parâmetros de tensão de 22 V, 40 e 80 A de corrente, e 6 L/min de nitrogênio de alta pureza para a

nitretação de titânio. Utilizando as correntes de 40 e 80 A alcançou durezas de 1100 e 1600 HV, sendo a dureza do substrato de titânio 270 HV. Com aumentos de dureza em relação ao substrato em até 0,4 mm de profundidade para 40 A, e 2,4 mm com 80 A. Entretanto, devido aos grandes aportes térmicos provenientes da descarga de arco, ocorreu fusão do material e a difusão aconteceu em fase líquida, onde ocorreu também a formação de estruturas dendríticas e uma zona termicamente afetada, assim como observado em juntas soldadas. Assim, este método não é desejado para a maioria das aplicações de nitretação, devido modificar as dimensões das peças.

FIGURA 4 - SISTEMAS DE NITRETAÇÃO POR ARCO À PRESSÃO ATMOSFÉRICA



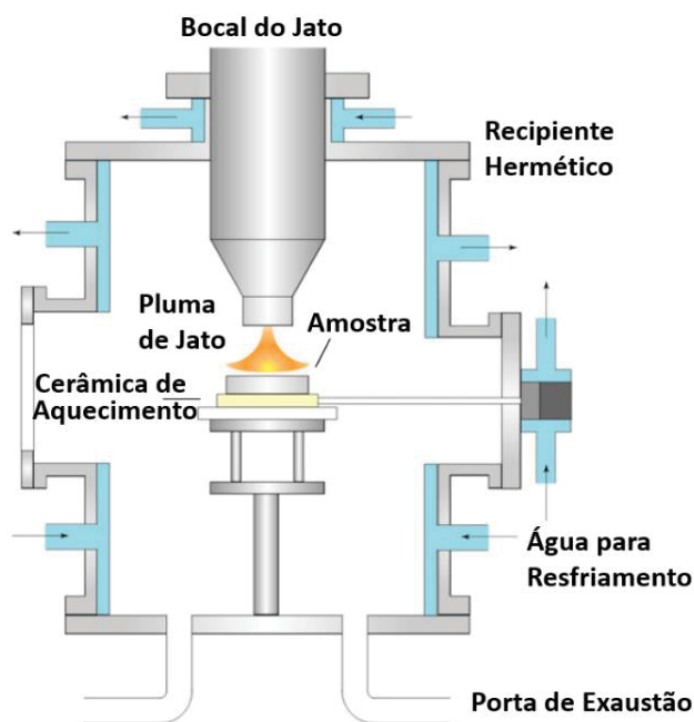
ADAPTADO DE: LI *et al* (2007)

Um dos maiores interesses de pesquisa de plasmas à pressão atmosférica se destina a jatos de plasma visto que possuem uma grande gama de aplicações em tratamentos de superfície. Tal como, modificação da molhabilidade de superfície (CHEN *et al*, 2017), esterilização (DAESCHLEIN *et al*, 2017), deposição de filmes (MASSINES *et al*, 2012), etc.

Nagamatsu *et al* (2013) utilizam um jato de plasma de nitrogênio com arco pulsado, obtido a partir de um sistema de eletrodos cilíndricos coaxiais, que é aplicado para nitretar uma amostra de aço ferramenta JIS SKD61 (correspondente ao AISI H13) de 20 mm de diâmetro, assim como vistos na figura 5. O fluxo de gases utilizado neste tratamento foi de 20 slm de N₂ e 0,22 slm de H₂, com uma proporção de 99:1 e a temperatura de tratamento foi de 540 °C.

Diferentemente dos tratamentos de superfície por plasmas a baixa pressão, este tratamento necessita de aquecimentos auxiliares, visto que as colisões com a superfície das espécies do plasma como material não são suficientes para fornecer calor para amostra atingir as temperaturas de tratamento.

FIGURA 5 - ESQUEMA DO APARATO EXPERIMENTAL DE UM JATO DE PLASMA UTILIZADO PARA A NITRETAÇÃO POR PLASMA À PRESSÃO ATMOSFÉRICA

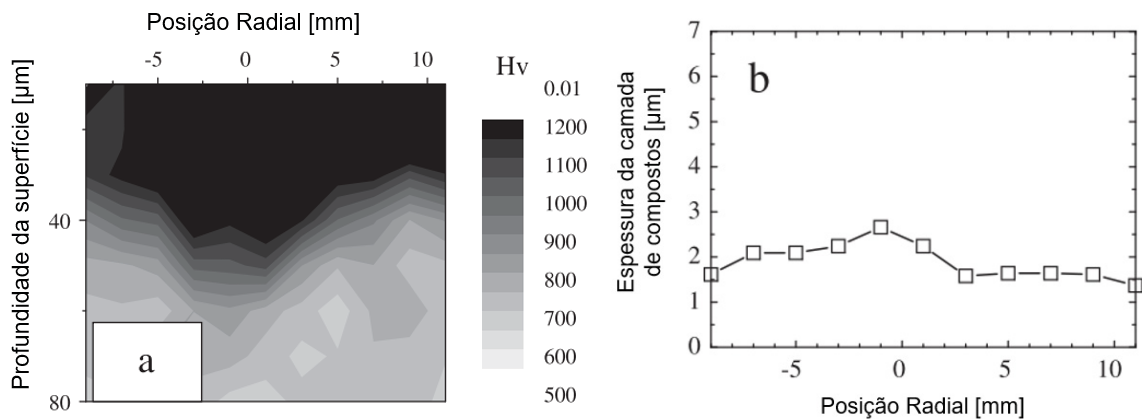


ADAPTADO DE: NAGAMATSU *et al* (2013).

Contudo este sistema produz uma superfície nitretada de 300 mm² com uma profundidade de tratamento variando com a posição radial da amostra, assim como vistos nas figuras 6 a e b. Nestas imagens é possível verificar um tratamento não homogêneo, com maiores aumentos de dureza, assim como maiores espessuras da camada, no centro da amostra tratada. Isto mostra que tratamentos de jato de plasma não são homogêneos, assim, o tratamento no centro do jato é mais eficiente que nas periferias do jato. Essa não homogeneidade do jato de plasma já é um fato conhecido na literatura (TESCHKE *et al*, 2005), entretanto, é notado que esse comportamento de não homogeneidade não necessariamente quer dizer sua utilização em tratamentos de superfície seja inviável.

Uma micrografia da seção transversal da amostra tratada pode ser vista na figura 7. Nela é possível verificar a camada de compostos (camada branca mais externa), e a camada de difusão (região escura abaixo da camada de compostos). O DRX da superfície, mostra que a camada de compostos é formada principalmente pela fase ϵ -Fe₂₋₃N, e teste de EPMA (sigla para *Electron probe micro-analyzer*) demonstra uma camada de difusão de 60 μm .

FIGURA 6 - PERFIL DA CAMADA NITRETADA POR JATO DE PLASMA

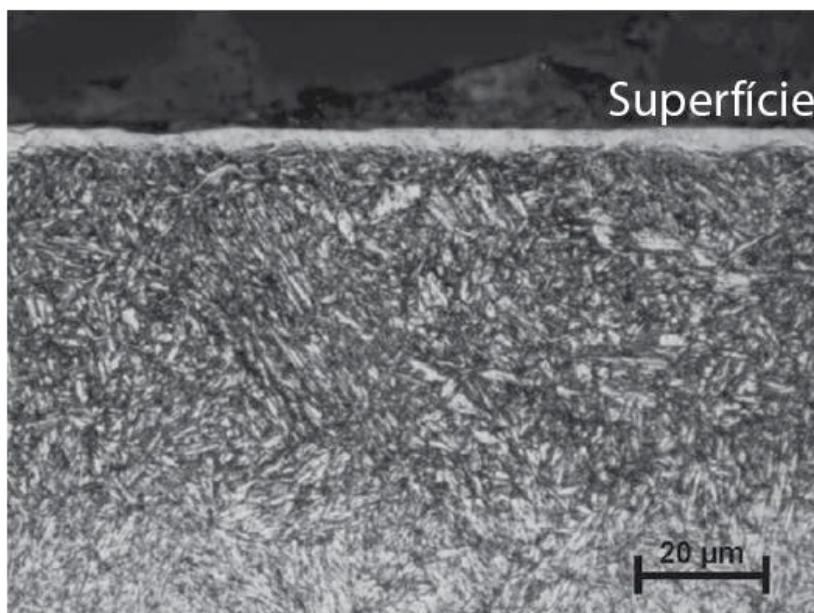


ADAPTADO DE: NAGAMATSU *et al* (2013).

LEGENDA: a) Perfil de dureza da camada de difusão do tratamento a 540 $^{\circ}\text{C}$. O eixo vertical corresponde à profundidade com relação à superfície da amostra, e o eixo horizontal é a posição radial com origem do centro horizontal correspondendo com o centro do da descarga. b) Espessura da camada de compostos em função da posição radial na superfície da amostra.

A presença de hidrogênio na descarga é fundamental para evitar a oxidação dos componentes, principalmente quando tratados à pressão atmosférica, visto que resquícios de umidade sempre estão presentes.

FIGURA 7 - METALOGRAFIA DA SEÇÃO TRANSVERSAL DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA TRATADA POR JATO DE PLASMA



ADAPTADO DE: NAGAMATSU *et al* (2013)

LEGENDA: A região mais escura na parte superior é a resina de embutimento; a camada branca é a camada de compostos; e a camada de difusão é a região escura gradativa abaixo da camada de compostos.

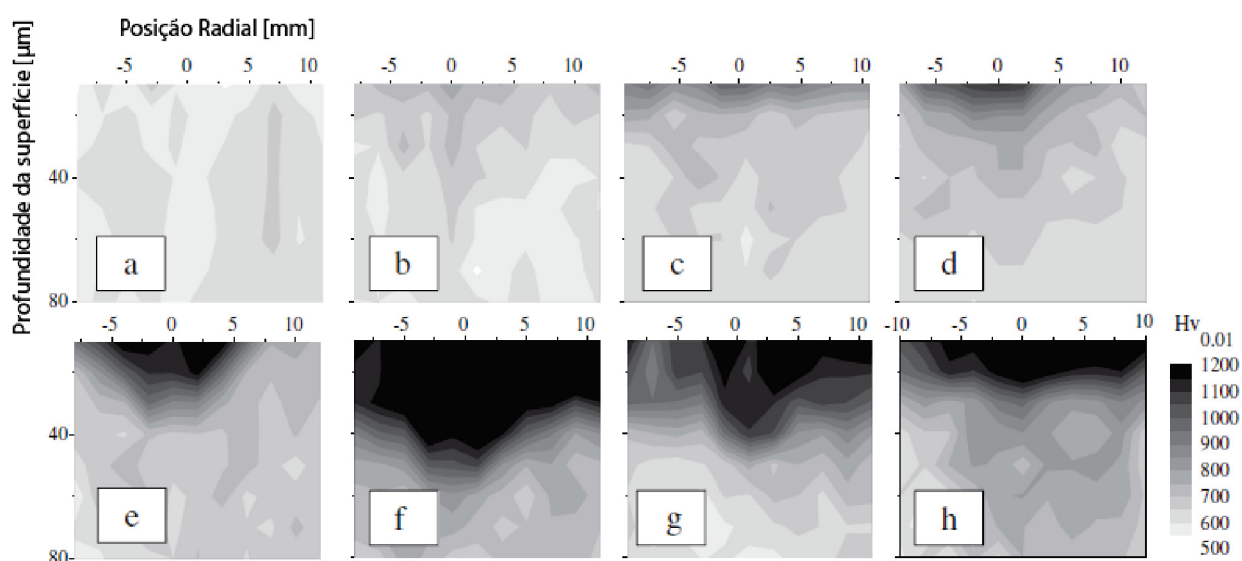
2.1.2 Características do plasma e propriedades das camadas nitretadas em função da composição gasosa

Nagamatsu *et al* (2013) estudou os efeitos dos gases na nitretação usando jato de plasma à pressão atmosférica, onde foi notada variações na efetividade do tratamento com concentrações muito baixas de Hidrogênio. O teste fixou o valor de 20 slm para fluxo de N_2 , e variou o fluxo de H_2 entre 0 a 0,52 slm (proporção de $N_2:H_2$ variando entre 100:0 a 97,5:2,5). As variações da dureza para diferentes concentrações de H_2 podem ser observadas na figura 8. Foi verificado por DRX, que as variações observadas podem ser atribuídas a uma menor presença de Fe_2O_3 com o aumento da concentração de H_2 . Isso se deve ao fato de uma maior concentração de hidrogênio permite uma redução mais eficiente do oxigênio residual dentro da câmara de tratamento, inibindo a formação de óxidos de ferro na superfície do material, portanto, permitindo uma maior difusão do nitrogênio na superfície do aço, resultando em camadas nitretadas maiores.

Entretanto, acima de valores de concentração de 1% de H_2 é verificado uma redução na espessura da camada nitretada em relação aos valores encontrados em

1%, assim como são encontrados picos menos intensos relacionados a nitretos de ferro no DRX. Portanto, estes resultados contradizem o esperado, de que mais hidrogênio reduziria mais o oxigênio, permitindo assim um tratamento mais efetivo. É levantada a hipótese que isto pode ser devido a uma redução de radicais de NH, os quais são considerados os responsáveis por realizar o papel de transporte de nitrogênio do jato de plasma para amostra.

FIGURA 8 - DUREZA PARA TRATAMENTOS DE NITRETAÇÃO POR JATO DE PLASMA VARIANDO A COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA

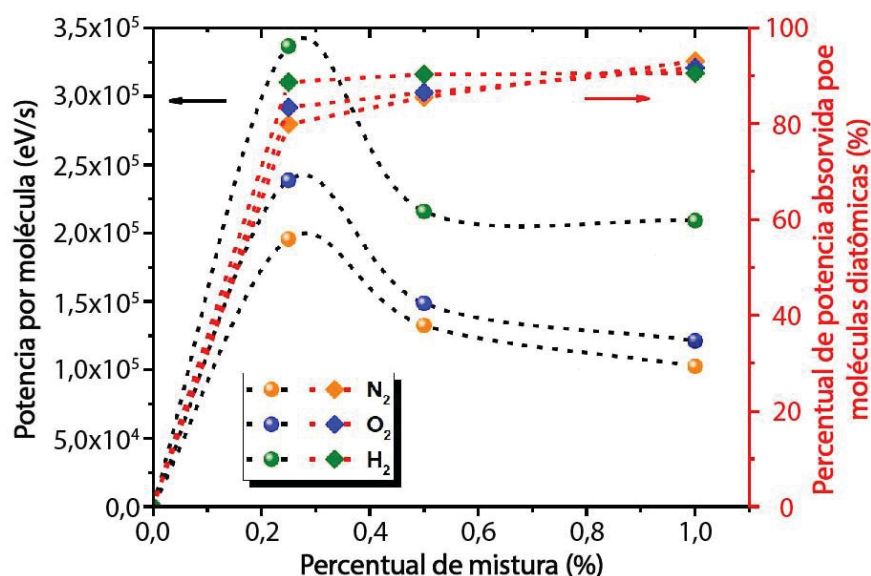


ADAPTADO DE: NAGAMATSU *et al* (2013)

LEGENDA: Perfis de dureza da seção transversal das amostras nitretadas para concentrações de H₂ de: a) 0%, b) 0,075%, c) 0,1%, d) 0,5%, e) 0,75%, f) 1%, g) 1,5% e h) 2,5%.

Porém, estudos já foram realizados em misturas de gases diatômicos moleculares como O₂, H₂ e N₂ em atmosferas de argônio, os quais demonstram que até 1% dos contaminantes desses gases moleculares em atmosferas de argônio, podem ser responsáveis por “absorver” até 80% da energia sendo aplicada no plasma (DUROCHER-JEAN *et al*, 2019). A potência dissipada por molécula diatômica e percentual de potência perdida pelas diferentes concentrações de O₂, H₂ e N₂ em atmosferas de argônio de um plasma de micro-ondas, podem ser vistas na figura 9.

FIGURA 9 - POTÊNCIA DISSIPADA POR MOLÉCULAS DIATÔMICAS EM PLASMAS MICRO-ONDAS EM ATMOSFERAS DE ARGÔNIO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE MISTURAS GASOSAS



ADAPTADO DE: DUROCHER-JEAN *et al* (2019)

LEGENDA: Potência dissipada por molécula e percentual de potência absorvida pelas moléculas diatômicas para diferentes concentrações de N₂, O₂ e H₂ em um plasma de micro-ondas de argônio.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DE PLASMAS POR ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA

A técnica de espectroscopia de emissão óptica provê informações sobre a densidade dos estados excitados emissivos das partículas que compõem o plasma. Os resultados são apresentados através de espectros de energias/comprimento de onda associados a transições ópticas (OCHKIN, 2009), sendo então uma medida não invasiva. A utilização desta técnica possibilita um melhor entendimento das descargas auxiliando no desenvolvimento de equipamentos e tratamentos.

2.2.1 Alguns fundamentos de espectroscopia óptica de emissão

A espectroscopia de emissão óptica então, é caracterizada pela utilização da radiação intrínseca do plasma, sendo uma medida não intrusiva, diferentemente de algumas outras formas de espectroscopia (OCHKIN, 2009). Estas medições são possíveis devido a emissões relacionadas ao decaimento de espécies para estados de menor energia através da emissão de fótons.

Em plasmas de gases moleculares essa emissão de fótons acontece principalmente de duas maneiras, como vistos na eq. (5) e (6):



onde, M^* e M_2^* são respectivamente átomos e moléculas em estado excitado que, ao relaxarem, retornam ao seu estado fundamental M e M_2 (ou em alguns casos podem ser estados excitados de menor energia), ao emitirem fótons, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton emitido (correspondente à diferença de energia entre os níveis). Estes processos podem ser vistos em íons, espécies neutras, e radicais (OH, NH, etc.).

Entretanto, nos plasmas de argônio, devido a processos de interação de três corpos, é possível ser encontrado também a formação de exímeros de argônio (eq. (7)), as quais podem sofrer relaxação



onde, M^* é a espécie em seu estado metaestável, M em seu estado neutro, e M_2^* é o exímero. Estes exímeros por sua vez, podem sofrer relaxação dissociativa, assim como vistos na eq. (8):



2.2.1.1 Análise de espécies excitadas presentes no plasma

Devido a chamada condição de frequência de Bohr, a energia da luz emitida (ou absorvida) por espécies tem que ser igual a energia necessária para o salto quântico entre estados energéticos. Essa energia dos fótons, como explicada anteriormente, é dada pelo produto da constante de Planck com a frequência da luz emitida.

Visto que diferentes espécies excitadas emitem fótons com diferentes comprimentos de onda, é possível então identificar estas espécies pelos picos

observados em espectroscopias de emissão óptica, quando auxiliados por bases de dados.

Um grande volume de informação é encontrada na literatura sobre as possíveis transições de estado que levam à emissão de fótons, e dentre elas se destacam os livros de Herzberg (1950) (1956), que tratam respectivamente dos espectro de moléculas diatômicas e poliatômicas; o livro de Pearse e Gaydon (1976) de espectro de espécies moleculares; a *database* do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) do governo dos Estados Unidos; e a *database* molecular HITRAN desenvolvida pelo Centro de Astrofísica Harvard-Smithsonian em Cambridge, Massachusetts, nos Estados Unidos.

2.2.1.2 Cálculo de temperaturas do plasma por espectroscopia de emissão óptica

Quando íons, partículas neutras e elétrons possuem distribuições de energia que podem ser descritas em função de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann para uma dada temperatura, pode-se atribuir temperatura a íons, partículas neutras e elétrons como sendo a energia média destas espécies. Entretanto, em plasmas frios, devido a não haver um equilíbrio de espécies (íon, elétron e partículas neutras) essa distribuição geralmente não apresenta a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Porém, mesmo nesses casos, é ainda possível a utilização o conceito de temperatura das espécies, representando sua energia média. Contudo serão obtidas "temperaturas" diferentes para as diferentes espécies e via de regra a temperatura dos elétrons é bem maior que a temperatura dos íons que por sua vez tem temperatura superior à temperatura das espécies neutras. No caso de moléculas, pode-se ter ainda temperaturas vibracionais e rotacionais.

A temperatura rotacional de uma molécula na grande maioria das vezes está diretamente ligada à temperatura do gás, isto está associado ao grande número de estados rotacionais e à pequena diferença de energia entre eles. No caso de plasma a pressão atmosférica, dada a frequência elevada de colisões, o equilíbrio entre a temperatura do gás dos estados rotacionais é ainda mais provável. Para realizar estas medições, diversas transições rotacionais devem ser medidas e a temperatura é obtida da distribuição das espécies nos níveis rotacionais considerando a distribuição de Maxwell-Boltzmann válida. Assim, um maior número de transições rotacionais significa uma melhor acuracidade dos valores obtidos (CARDOSO *et al*, 2007)

Devido aos baixos intervalos entre os níveis energéticos de rotação das moléculas, a transferência de energia de rotação-translação é rápida e sua distribuição tende à distribuição de Maxwell-Boltzmann. Isto é especialmente importante em plasmas à pressão atmosféricas, visto que a alta concentração de espécies neutras leva uma alta probabilidade dessas colisões que acarretam em transferências de energia acontecerem (CARDOSO *et al*, 2007). Como resultado, a temperatura rotacional tende à temperatura das espécies neutras, em maior número na descarga. Assim, é possível afirmar que a temperatura rotacional está próxima da temperatura do gás, visto que em pressões atmosféricas a relaxação rotacional é rápida (LAUX *et al*, 2003).

Visto que se a população dos estados rotacionais tende ao equilíbrio termodinâmico, na maioria dos casos pode-se considerar que a população de espécies nos níveis rotacionais segue a lei de Boltzmann. A partir desta lei pode-se construir um espectro teórico de intensidade I_{nm} para a transição de um estado energético maior n , em um menor m , assim como visto na eq. (9).

$$I_{nm} = \frac{N_0 A_{nm} g_n h \nu_{nm}}{Q(T_r)} \exp\left(\frac{-E_n}{k_B T_r}\right) \quad (9)$$

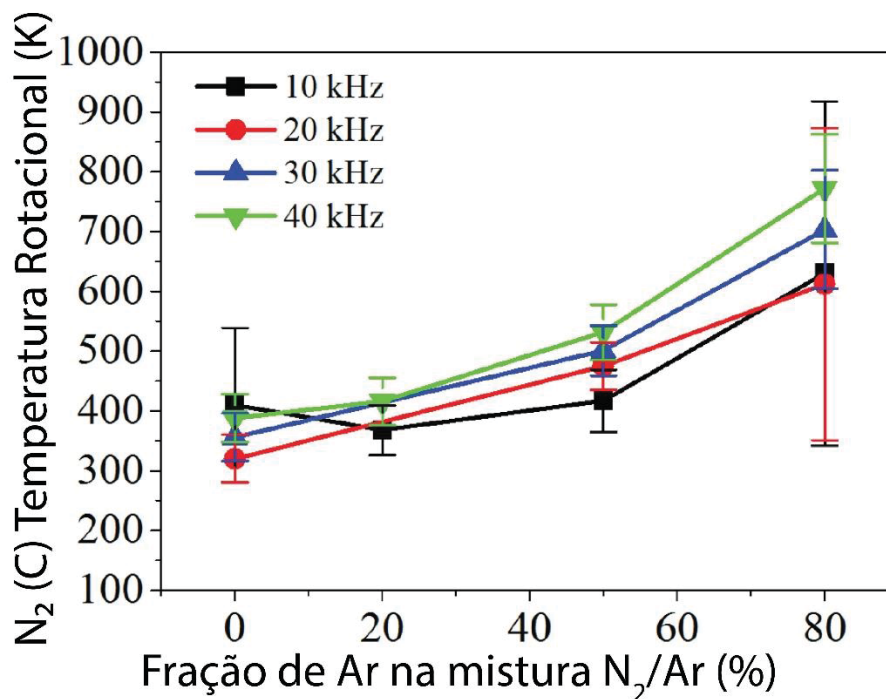
onde, A_{nm} é a probabilidade de transição de n em m , h é a constante de Plank, ν_{nm} a frequência de emissão do fóton, N_0 é a densidade de moléculas, $Q(T_r)$ é a função partição rotacional que depende da temperatura rotacional T_r , g_n é o peso estatístico do nível energético n , E_n é o nível energético do nível n , e k_B é a constante de Boltzmann.

Assim, devido à presença de moléculas de água adsorvidas nas paredes dos reatores, eletrodos, tubulação de gases e presente no próprio gás, em pressões atmosféricas, é quase sempre possível utilizar as temperaturas rotacionais das espécies de OH presentes no plasma para estimar a temperatura do gás/descarga. Isso porque a transição de OH A-X é um dos sistemas mais intensos emitidos por plasmas de baixa temperatura, mesmo contendo pequenas quantidades (<1%) de H₂ ou H₂O (LAUX *et al*, 2003).

Kasri *et al* (2019) utilizou a técnica citada para fazer a caracterização da influência de diferentes concentrações na mistura de Nitrogênio e Argônio, em uma descarga de um arranjo de micro-catodo-oco. E através da espectroscopia de emissão

óptica, obteve diferentes temperaturas rotacionais do plasma para diferentes concentrações e frequências vistas na figura 10.

FIGURA 10 - VARIAÇÃO DA TEMPERATURA ROTACIONAL DO N_2 (C) EM FUNÇÃO DA FRAÇÃO DE Ar EM UMA MISTURA DE N_2 /Ar PARA QUATRO DIFERENTES FREQUÊNCIAS DE PULSOS ELÉTRICOS



ADAPTADO DE: KASRI *et al* (2019)

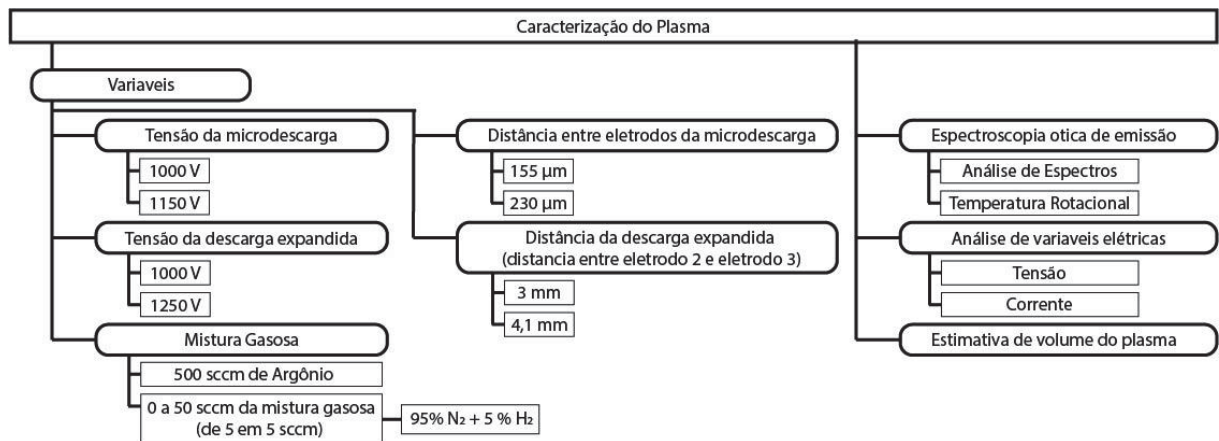
LEGENDA: O tempo de integração é de 20 s.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados o reator de três eletrodos proposto neste estudo, os equipamentos de medida, materiais, técnicas de caracterização e procedimentos experimentais utilizados no decorrer deste trabalho. Este capítulo é dividido em duas partes, inicialmente apresenta-se o reator empregado e suas mudanças de projeto necessárias para resolver problemas anteriores de design. Em seguida são apresentados os procedimentos para caracterização da descarga.

Para facilitar o entendimento do leitor, as variáveis estudadas e os procedimentos utilizados neste trabalho são apresentados no esquema da figura 11.

FIGURA 11 - ESQUEMA APRESENTADO OS EXPERIMENTOS REALIZADOS NESTA PESQUISA

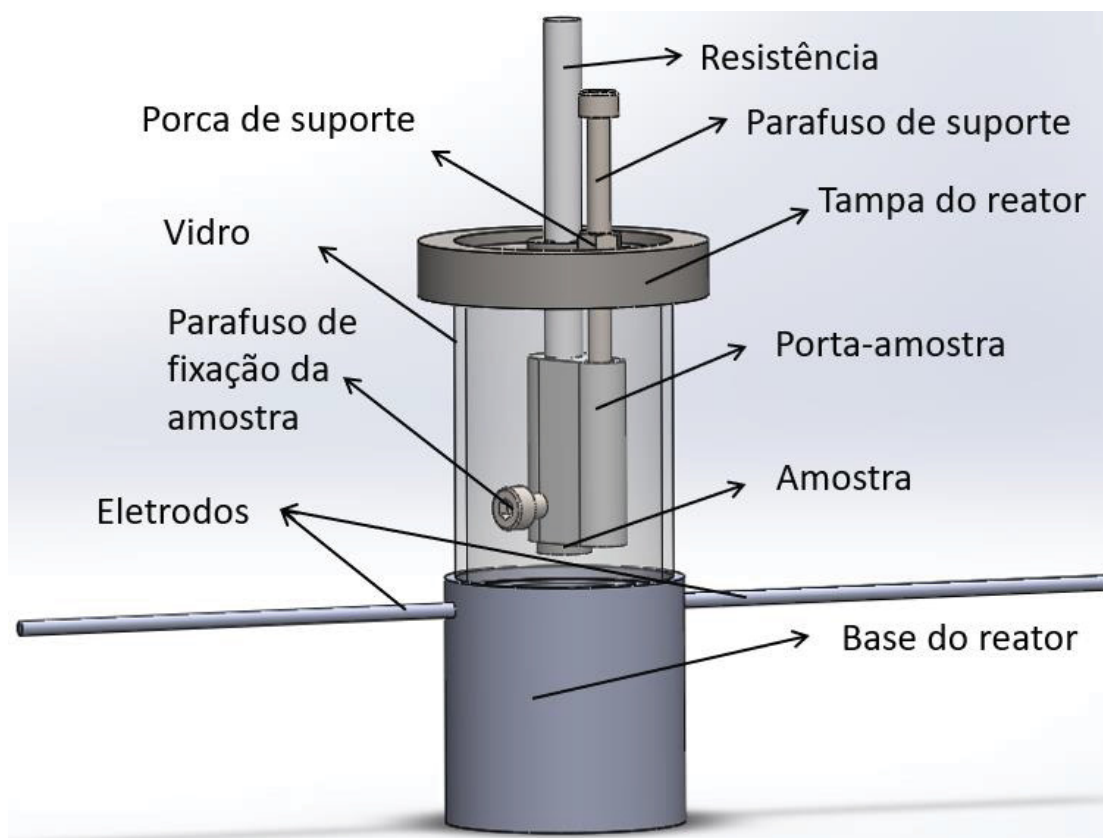


FONTE: O autor (2020)

3.1 REATOR DE TRÊS ELETRODOS PROJETADO PARA TRATAMENTO DE MATERIAIS POR PLASMA

Neste trabalho, foi inicialmente desenvolvido um protótipo de reator, onde os eletrodos responsáveis pela microdescarga eram posicionados paralelamente, assim como visto na figura 12. Este sistema foi utilizado para realizar testes preliminares, entretanto, dois problemas principais inviabilizaram a continuidade das pesquisas com este protótipo.

FIGURA 12 - PROTÓTIPO DO REATOR INICIALMENTE DESENVOLVIDO



FONTE: O autor (2020).

O primeiro problema enfrentado foi a dificuldade no posicionamento manual entre os eletrodos da microdescarga (micro plasma), que é de dezenas de micrometros. Alguns outros problemas eram causados pelo erro de paralelismo entre os eletrodos, devido principalmente à flambagem das brocas de 3/32 polegadas (aproximadamente 2,4 mm) durante o processo de furação, visto que para garantir o paralelismo entre os eletrodos, os furos precisam ser passantes pela seção transversal inteira da base do reator. Este problema de paralelismo se somou ainda com a dificuldade de preparação dos eletrodos responsáveis pela microdescarga (apontamento, lixamento e polimento dos eletrodos).

O segundo problema enfrentado foi que o projeto inicial negligenciou um fator importante, a irradiação de calor da amostra em tratamento para a base do reator construída, no primeiro protótipo, em nylon, com temperatura de fusão de 225 °C. O calor irradiado pela amostra, durante simulações de nitretação, a alguns milímetros de distância da base, é suficiente para fundir o nylon. Lâminas de papel alumínio sobrepostas na superfície da base do reator conseguiram amenizar os problemas de

transferência de calor, mas acabou acarretando em problemas de encaixe e estanqueidade da câmara, inviabilizando uma atmosfera controlada para os experimentos.

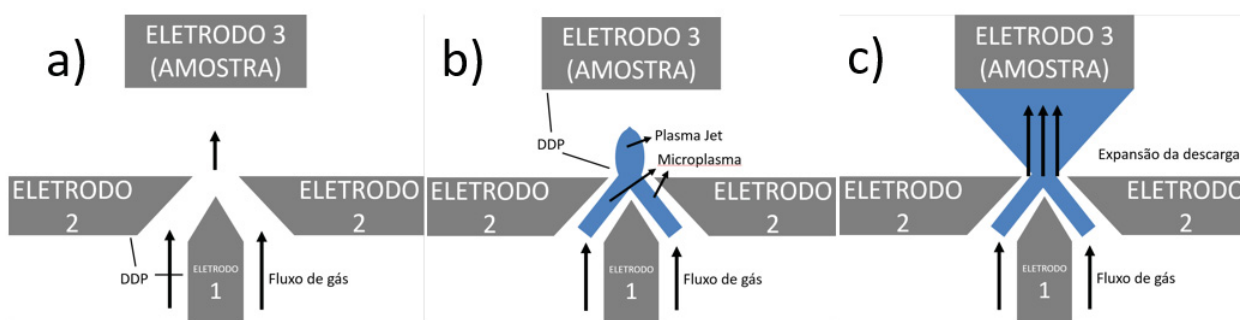
Outra dificuldade menor encontrada foi na realização das medições de temperatura, visto que o termopar utilizado neste protótipo não era isolado e blindado eletricamente, assim, não era possível medir a temperatura com a descarga expandida em operação. Sendo assim necessário desligar a descarga para possibilitar medições sem risco de danos aos equipamentos de medição e ao operador.

Estes motivos aqui descritos foram os motivadores para o projeto do novo modelo de reator. O sistema aqui proposto e seu arranjo de três eletrodos possui um propósito, a formação de espécies no plasma através de uma microdescarga, e o seu transporte devido ao campo elétrico e ao fluxo gasoso na direção da superfície da amostra. Este mecanismo de funcionamento é apresentado esquematicamente na figura 13. Inicialmente, entre os eletrodos 1 e 2 (figura 13 a), aplica-se uma diferença de potencial (ddp) suficientemente elevada para o início da microdescarga (*breakdown*), essa microdescarga se estende na direção do fluxo gasoso, que transporta espécies do microplasma, formando o chamado *plasma jet* (figura 13 b). Posteriormente, como esquematizado na figura 13 c, aplica-se uma diferença de potencial positiva no eletrodo 3 (amostra), atuando de tal forma que se cria uma diferença de potencial entre o eletrodo 3 e o plasma da microdescarga. A ação do campo elétrico gerado, juntamente com o direcionamento do fluxo de gases, acelera elétrons e direciona as espécies presentes na microdescarga para o terceiro eletrodo.

Este arranjo possibilita a formação de uma descarga entre o microplasma e o terceiro eletrodo, que aqui será chamada de **descarga expandida**. Esta descarga ainda segue a lei de Paschen, visto que a descarga expandida apenas usufrui da formação de espécies realizada na microdescarga para sua formação e sustentação. Na realidade a descarga expandida depende da microdescarga para operar, não sendo então uma descarga auto sustentada. O funcionamento desta descarga pode ser melhor entendido no esquema da figura 14. Neste esquema estão apresentados os três eletrodos presentes similares aos vistos previamente na figura 13 onde é possível verificar que um dos eletrodos responsáveis pela microdescarga é parte da própria base do reator (na figura, eletrodo 2), e outro eletrodo é ajustado por um par rosca-parafuso de precisão (na figura, eletrodo 1), com passo de rosca de 310 μm .

Isso nos possibilita contornar o primeiro problema do sistema antigo, possibilitando um posicionamento mais preciso, e de fácil operação, da distância entre eletrodos da microdescarga, visto que a distância pode ser ajustada ao afastar ou aproximar o parafuso da base do reator.

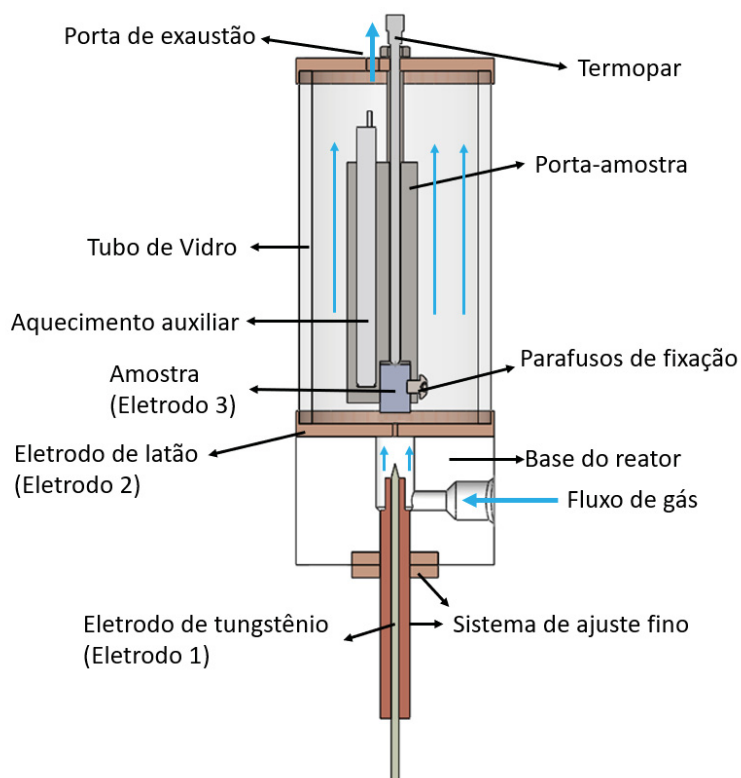
FIGURA 13 - ESQUEMA 2D DE FUNCIONAMENTO DA DESCARGA



FONTE: O AUTOR (2020)

LEGENDA: a) apenas fluxo gasoso, b) microdescarga em funcionamento e C) "EXPANSÃO" da microdescarga (geração da descarga entre o microplasma e o terceiro eletrodo)

FIGURA 14 - MODELO DO REATOR DESENVOLVIDO E UTILIZADO NESTE TRABALHO



FONTE: O AUTOR (2020).

A base do reator é fabricada a partir de Polioximetileno Acetal, também chamado de poliacetal, devido a sua melhor usinabilidade, se comparado ao nylon, além de possuir um percentual de absorção de umidade menor, na saturação de 0,8 % contra 2,02 % do nylon. Uma menor absorção de umidade significa menos impurezas durante o tratamento, já que reduz a umidade adsorvida principalmente em sua superfície que podem levar à contaminação do plasma devido às temperaturas do reator, que facilita a liberação da água. Ambos os polímeros aqui discutidos possibilitam uma temperatura de serviço de até 100 °C por tempos prolongados.

Como o plasma utilizado neste trabalho não produz aporte térmico suficiente para levar a amostra à temperatura de tratamento, se faz necessária a utilização de um sistema de aquecimento auxiliar. Este sistema é composto de duas resistências TS-905r da marca Toyo (originalmente utilizadas em ferros de solda), as quais possibilitam o aquecimento do sistema de até 450 °C. A temperatura é controlada por um autotransformador variável, assim como visto na figura 15. As medições de temperatura são realizadas por um termopar tipo K, acoplado no porta-amostra, próximos à amostra, de tal modo a garantir melhor confiabilidade das temperaturas medidas (no caso a temperatura da amostra). A leitura do termopar se deu por meio de um multímetro para medição das temperaturas marca Minipa modelo 2082C.

Para ocorrer o transporte de calor deste sistema de aquecimento auxiliar para a amostra a ser tratada (eletrodo 3), foi utilizado de um porta-amostra, sustentado pela tampa por dois parafusos M4. O posicionamento do porta-amostra, e conseqüentemente, da distância entre o eletrodo 2 e 3, é ajustado através dos parafusos de suporte.

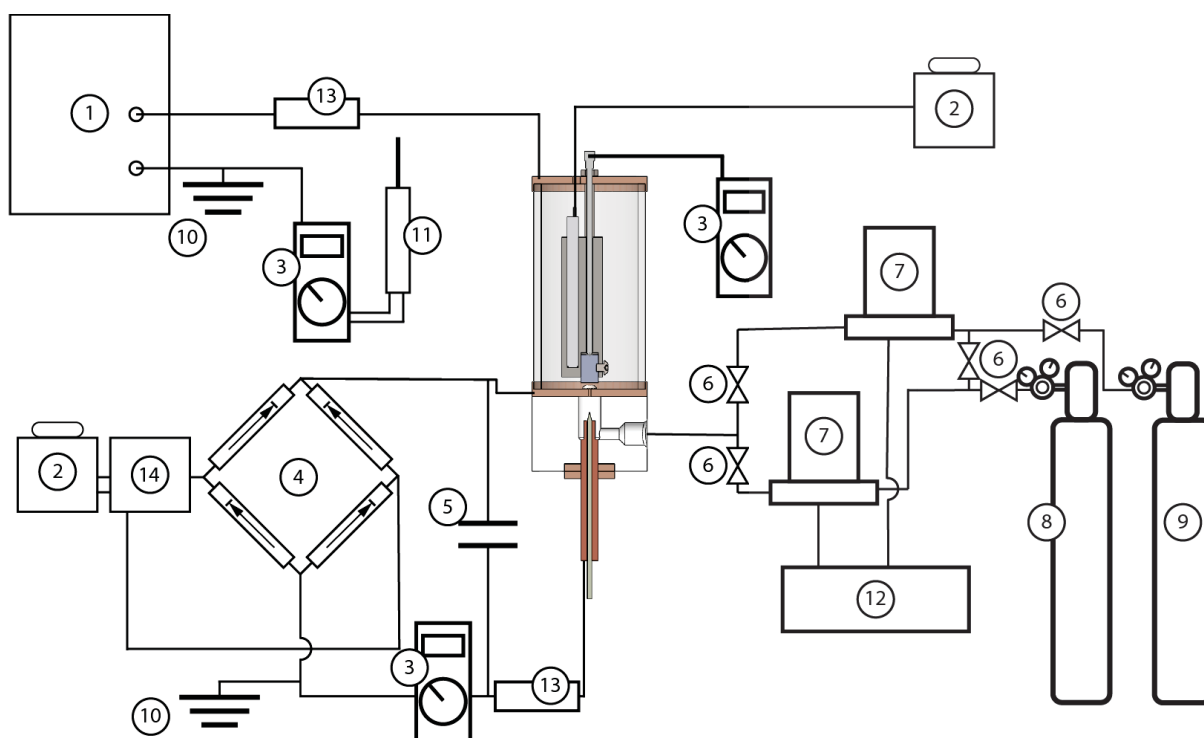
O eletrodo 2, sendo fabricado em latão possibilita uma maior dissipação do calor irradiado pela amostra e porta-amostra, contornando o segundo problema evidenciado na versão inicial do reator, sem danificar a base do reator de poliacetal logo abaixo. A tampa do reator também é fabricada em latão, com passagens para os parafusos de sustentação do porta-amostra, passagem de fios das resistências, e um furo para passagem do termopar.

O conjunto para ajuste fino da distância do eletrodo de tungstênio foi retirado de um sistema de ajuste de coordenadas de precisão e seu material é uma liga de latão. Entretanto, foi necessário realizar um furo passante no centro do parafuso, de

tal modo que facilitem as trocas de eletrodos de tungstênio (Eletrodo 1), assim como seu posicionamento.

O eletrodo de tungstênio (Eletrodo 1), é um eletrodo consumível comercial de soldas TIG (sigla em inglês de *Tungsten Inert Gas*) com 1% de Tório. Inicialmente, durante os estágios iniciais do projeto do reator anterior (respectivo ao da figura 12), havia sido proposto a utilização de eletrodos de aço inoxidável pois isto reduziria a chance de contaminação das ligas dos eletrodos durante o tratamento. Porém, estes eletrodos produziam uma descarga altamente instável que facilmente tendia ao regime de arco, além de acontecer elevados desgastes nas pontas dos eletrodos. Então foi proposto a escolha de eletrodos de tungstênio com tório, devido a sua elevada temperatura de fusão, além de propiciar uma descarga mais homogênea e estável.

FIGURA 15 - ESQUEMA DO SISTEMA COMPLETO, INCLUINDO ESQUEMA ELÉTRICO E DE ALIMENTAÇÃO DE GASES



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: 1) Fonte de 15 kV de 15 kHz; 2) Autotransformador Variável; 3) Multímetro; 4) Ponte Retificadora; 5) Capacitor; 6) Válvulas de entrada dos gases; 7) Fluxímetro mássicos; 8) Cilindro de Argônio; 9) Cilindro da mistura gasosa de 95% N₂ + 5% H₂; 10) Terra; 11) Ponteira de redução de tensão; 12) Controlador do Fluxímetro; 13) *Ballast* elétrico (1,7 MΩ - descarga expandida, 1,3 MΩ - microdescarga), 14) Transformador.

O vidro presente neste reator (responsável pelo confinamento da atmosfera permitindo a visualização da descarga), é fabricado a partir de um tubo de vidro de boro silicato, devido a sua alta resistência a gradientes térmicos, assim como por possuir uma menor atenuação óptica do que o vidro comum, principalmente nas faixas de medição utilizados nas medidas por espectroscopia de emissão óptica.

Para o fornecimento da mistura gasosa, utiliza-se dois cilindros de gases, um de argônio com 99,999% de pureza, e outro de uma mistura gasosa de 95% N₂ + 5% H₂ com 99,999% de pureza. São utilizadas tubulações de cobre de ¼ de polegada de diâmetro para a conexão dos gases ao sistema. Os cilindros são conectados a fluxímetros mássicos, que por sua vez são conectados na entrada de gases do reator, assim como visto na figura 15.

Entretanto, existem válvulas de gás entre as conexões dos cilindros com os fluxímetros, e entre o fluxímetro e o reator. As válvulas entre os cilindros e o fluxímetro são para manter uma atmosfera de alta pressão e assim evitar possíveis contaminações nos gases na linha de alta pressão. Existe também uma válvula conectando as duas linhas, possibilitando trabalhar com ambos os fluxímetros com apenas um gás, visto que os fluxímetros possuem vazões máximas de 500 sccm. Após os fluxímetros existe outra válvula, responsável em manter o sistema até o fluxímetro em alta pressão, sendo responsável por garantir que a linha de gases permaneça preenchida por gases de elevada pureza, sem contaminação de ar atmosférico. Para o controle dos fluxímetros presentes, foi utilizado um controlador de fluxímetro (item 12 da figura 15) fabricado no laboratório.

Para a alimentação da microdescarga, foi fabricado uma fonte de corrente contínua (DC), assim como vistos na figura 15, composta pelos seguintes componentes, um autotransformador variável, uma ponte retificadora, um transformador de alta tensão, um capacitor e um Ballast elétrico. O autotransformador permite a regulagem e manutenção da ddp aplicada no sistema, com entrada e saída em corrente alternada (AC). A saída deste é ligada a um transformador para multiplicação de tensão, que em seguida passa por uma ponte retificadora, que é responsável em transformar as ondas senoidais em módulos de onda senoidal. O capacitor é responsável pela suavização dos picos e vales desta onda senoidal. O Ballast neste sistema é um Ballast resistivo, de 1,5 MΩ, a fim de reduzir a corrente da

microdescarga, evitando a operação da descarga em regime de arco e reduzindo o desgaste do eletrodo.

Para a abertura da descarga expandida, foi utilizado uma fonte fabricada no laboratório com tensão máxima de 15 kV, frequência de 15 kHz e com um Ballast interno de 1,7 M Ω .

Para realizar medidas de tensão durante as descargas, se fez necessário fabricar um redutor de tensão, visto que os multímetros medem apenas tensões de até 1000 V. O redutor de tensão possui uma atenuação de aproximadamente 11 vezes.

Para facilitar a leitura da tensão de circuito aberto da microdescarga, foi feita também uma curva de ajuste entre os valores de saída do autotransformador, com as tensões de circuito aberto da microdescarga, e traçado uma curva de ajuste. Mais informações acerca do redutor de tensão fabricado e da curva de ajuste da microdescarga estão disponíveis no Apêndice A.

As medidas de corrente foram realizadas com um multímetro marca Minipa modelo ET3021B na entrada da descarga expandida. Existe um multímetro também na saída do aterramento da microdescarga, entretanto, como os outros eletrodos estão polarizados positivamente, isto torna a medição desta corrente a corrente total do sistema.

3.2 PROCEDIMENTO DE CARACTERIZAÇÃO DA DESCARGA (PLASMA)

Para melhor entender a descarga presente neste sistema, é necessária a caracterização da microdescarga e da descarga expandida. Para atingir este objetivo foram realizadas medidas de espectroscopia de emissão óptica, com intenção de verificar as espécies presentes no plasma, assim como para medição da temperatura rotacional de espécies de OH (provavelmente muito próxima da temperatura do gás). Para auxiliar no entendimento, assim como possibilitar verificar o "volume de plasma" presente nestas medidas, foram feitas fotografias do plasma para posterior análise de imagens.

Para garantir uma atmosfera controlada, foram realizadas limpezas na câmara com os gases a 1000 sccm de Argônio por 1 hora antes de qualquer série de experimentos, reduzindo ao máximo as impurezas presentes dentro da atmosfera do reator. E para não existir influências entre os diferentes fluxos da mistura gasosa

molecular de nitrogênio e hidrogênio, após cada mudança de fluxo respectivo a um teste, foi realizado uma limpeza da câmara por 15 minutos sob este novo fluxo.

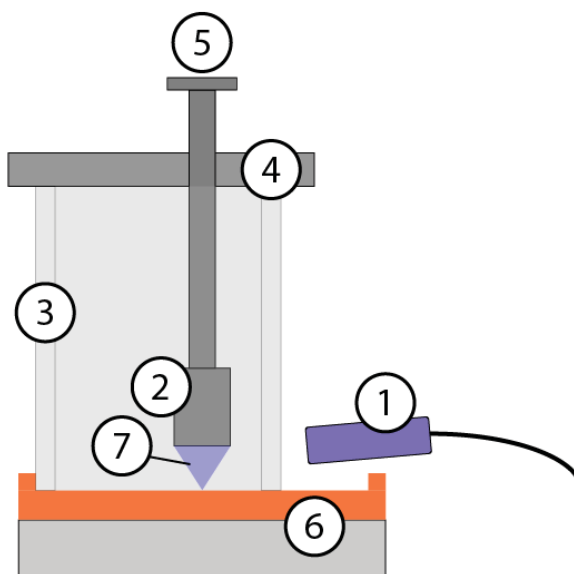
3.2.1 Espectroscopia de emissão óptica

Para a análise por espectroscopia, foi utilizado um espectroscópio HR4000CG-UV-NIR, da marca Ocean Optics, que é aplicável para espectroscopia em comprimentos de onda entre 200 e 1100 nm, com resolução da ordem de 1nm, e tempos de integração contínua entre 4 ms e 20 segundos, e tempo de integração do shutter de 10 μ s para 4 ms. Para realizar as medições, foi utilizada uma fibra óptica já calibrada para o espectroscópio, posicionada próxima a descarga expandida, assim como apresentado na figura 16. Este espectroscópio está conectado a um computador, que possui um software (SpectraSuite®) permitindo o controle de variáveis e aquisição de dados do espectrômetro.

Porém, visto que a fibra óptica tem ângulo sólido (de visibilidade) de 15°, foi necessário alterar o vidro de boro silicato do sistema, permitindo um posicionamento mais próximo da fibra óptica, permitindo tempos de integração menores. Nesta alteração, o vidro de boro-silicato também possui uma espessura de parede mais fina, permitindo uma menor atenuação da luz emitida pela descarga.

Não foi possível posicionar a fibra óptica na parte interior da descarga (microdescarga), visto que a fibra óptica possui uma malha de aço interna, atribuindo-lhe rigidez, que entretanto também lhe confere condução elétrica da ponta da fibra para o espectroscópio. Para ter uma melhor segurança do osciloscópio, computador e operador, também foi isolada a região do eletrodo 2 próxima à fibra óptica.

FIGURA 16 - ESQUEMA DE POSICIONAMENTO DA FIBRA ÓPTICA



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: 1) Fibra óptica conectada ao espectroscópio; 2) Amostra (terceiro eletrodo); 3) Vidro de Boro Silicato; 4) Tampa do reator; 5) Parafuso de sustentação e posicionamento da amostra; 6) Base do reator com o par de eletrodos responsáveis pela microdescarga do sistema, 7) Descarga de plasma.

3.2.1.1 Análise de espécies excitadas presentes no plasma

Foram utilizados tempos de integração de 400, 500, 600 e 1000 ms, assim como visto na tabela 1. A fim de que nenhuma das medidas passassem das intensidades máximas do espectroscópio (saturação da medida), mas ainda propiciando intensidades altas suficientes para distinguir os picos dos ruídos. Para garantir uma maior confiabilidade dos dados, foram realizadas médias de 30 medidas para cada uma das etapas. As medidas de uma mesma série foram realizadas com a fibra óptica fixa em uma posição, entretanto, isso não é válido para séries diferentes.

Como foi notado uma repetibilidade no ruído de fundo das medidas, foram realizadas medidas no escuro (sem plasma) para cada um destes tempos de integração, com as mesmas 30 medidas. Foi então subtraído de cada um dos espectros observados os valores dos espectros escuros, assim conferindo um espectro com ruído reduzido, assim como visto na figura 17.

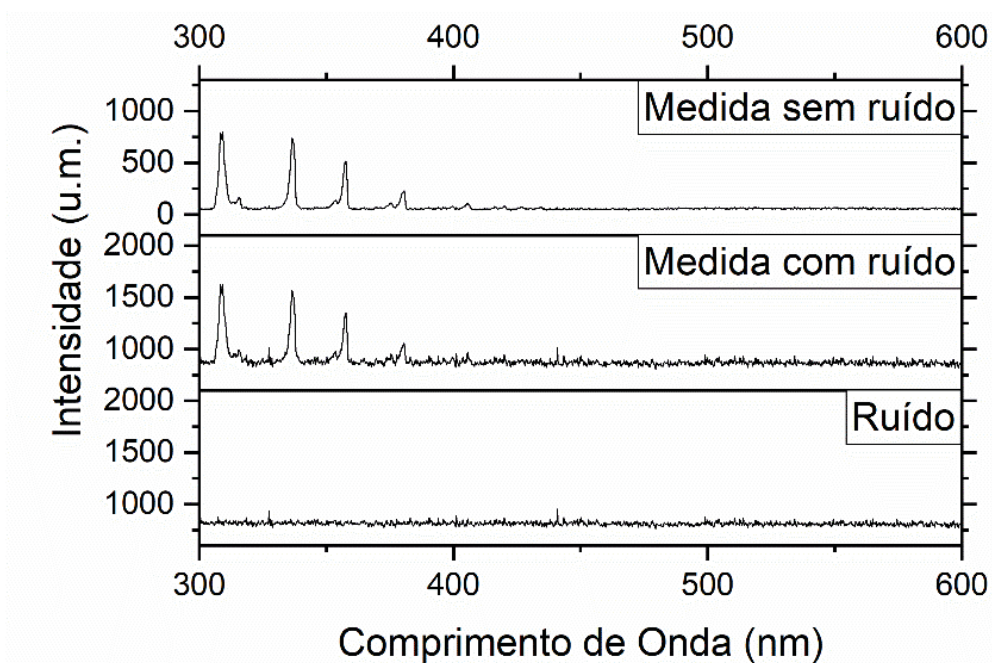
TABELA 1 - TEMPO DE INTEGRAÇÃO PARA CADA UMA DAS MEDIDAS REALIZADAS.

Vmicro (V)	Dmicro (μm)	Vexp (V)	Dexp (mm)	Tempo de integração (ms)
1000	155	1000	3	400
1000	155	1250	3	500
1150	155	1000	3	1000
1150	155	1250	3	400
1000	155	1000	4.1	400
1000	155	1250	4.1	400
1150	155	1000	4.1	400
1150	155	1250	4.1	400
1000	230	1000	3	400
1000	230	1250	3	400
1150	230	1000	3	400
1150	230	1250	3	600
1000	230	1000	4.1	400
1000	230	1250	4.1	400
1150	230	1000	4.1	600
1150	230	1250	4.1	400

FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: **Vmicro** é a tensão da microdescarga, **Vexp** é a tensão da descarga expandida, **Dmicro** é a distância entre eletrodos da microdescarga e **Dexp** é a distância entre segundo e terceiro eletrodo.

FIGURA 17 - DEMONSTRAÇÃO DA REDUÇÃO DO RUÍDO DAS MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA



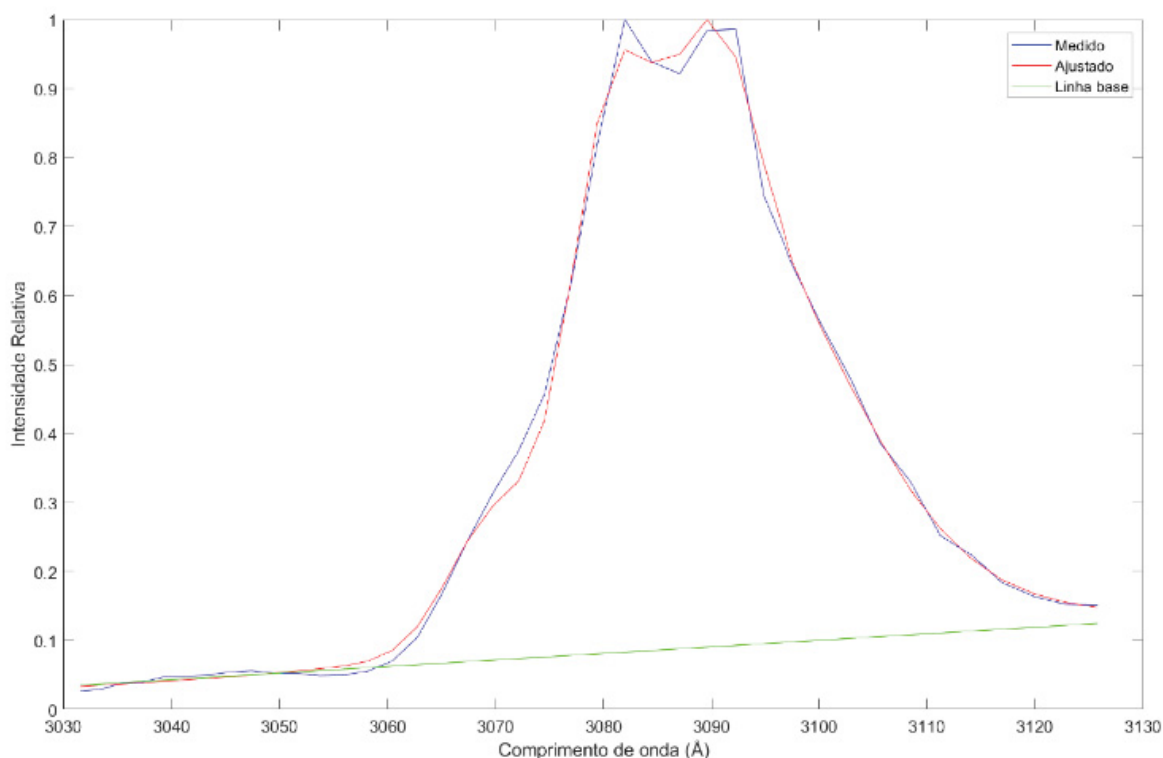
FONTE: O autor (2020)

Para identificação das espécies presentes no plasma, foi utilizado o banco de dados do *National Institute of Standards and Technology* (NIST), que possui os principais picos de espécies atômicas. E para identificação de espécies moleculares, foram utilizados os dados obtidos do livro *The Identification of Molecular Spectra* (PEARSE; GAYDON, 1976).

3.2.1.2 Medidas de temperatura rotacional do plasma (espécie OH)

Conhecendo as intensidades relativas das espécies excitadas em diferentes níveis de energia presentes no plasma, é possível ajustar uma curva teórica sobre o espectro de uma banda molecular medida pelo espectroscópio, assim como visto na figura 18, e conhecendo a relação das intensidades dentro deste pico, obter a temperatura rotacional da espécie.

FIGURA 18 - AJUSTE DE CURVA DO ESPECTRO SINTÉTICO AO OBTIDO EXPERIMENTALMENTE PARA OBTENÇÃO DA TEMPERATURA ROTACIONAL



FONTE: O autor (2020).

A temperatura rotacional foi obtida através da modificação do software utilizado por Cardoso (2007), onde as temperaturas rotacionais podem ser estimadas

através da distribuição populacional das moléculas de nitrogênio e OH (Hidróxido). Aqui optou-se por medir a temperatura utilizando a emissão do segundo sistema do nitrogênio $N_2(C^3\Pi_u)$ para $N_2(B^3\Pi_u)$ em 380,49 nm (primeiro harmônico) e 760,98 nm (segundo harmônico) assim como utilizados por Kasri *et al* (2019), e a transição de OH ($A^2\Sigma^+(0)$) para OH ($X^2\Pi(0)$) em 306,4 nm (Cardoso *et al*, 2007) (Gazeli *et al*, 2015).

3.2.2 Análises das variáveis elétricas

Para as análises das variáveis elétricas, foram realizadas medidas de corrente e tensão durante as descargas, onde as medidas de tensão foram obtidas com um redutor de tensão conectado a um multímetro da marca Fluke modelo 17B+, assim como vistas na figura 15. Este redutor de tensão é um redutor resistivo fabricado a partir de 10 resistências de 1 M Ω e 0,5 W, utilizando o princípio de que a tensão será dividida entre as resistências, ao utilizar um multímetro para medir a tensão presente em um resistor, é possível estimar a tensão total do sistema. Este redutor possui uma redução de aproximadamente 11x, e foram realizados testes de calibração do redutor de tensão, assim como visto no Apêndice A.

As medidas de corrente foram realizadas por multímetros da marca Fluke modelo 17B+ e marca Minipa modelo ET3021B para a microdescarga e descarga expandida, respectivamente.

3.2.3 Análises de imagens do plasma

Fotografias do plasma foram realizadas utilizando uma câmera da marca Sony modelo NEX-5N, com resolução horizontal e vertical de 350 dpi e distância focal de 40 mm. Foram fixados os valores de velocidade ISO (em ISO-1600), tempos de exposição em 1,6 s, e escala de número f de valor f/16.

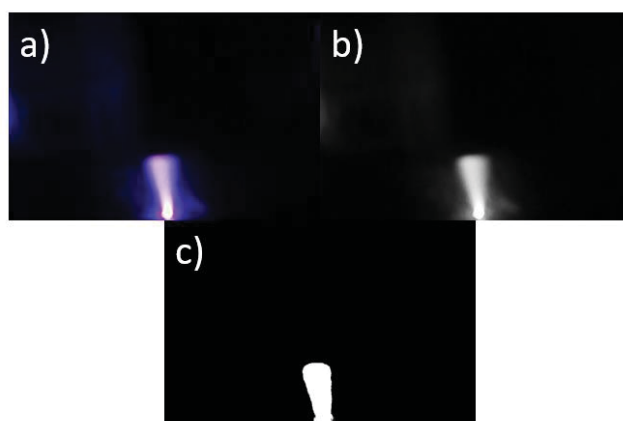
As imagens foram realizadas com 3 fotos respectivas para cada varredura, onde cada varredura corresponde a tensões fixas

Posteriormente, por análise de imagens, foi possível determinar o volume relativo do plasma em diferentes condições de operação. Estas análises foram feitas através de um programa de MATLAB, no qual transformou a imagem do sistema RGB (sigla em inglês para “*Red, Green, Blue*”, vermelho, azul e verde) para uma imagem

em gradientes de cinza. Este permite trabalhar diretamente com os valores de tom de cinza como graus de luminosidade.

Posteriormente este programa realiza a contagem de pixels acima de um *threshold* definido para todos os experimentos, e sabendo que o formato da descarga expandida se assemelha a um cone, pode-se estimar a área do plasma obtido em cada experimento. Este passo a passo pode ser visto na figura 19.

FIGURA 19 – ESQUEMA DO MÉTODO DE OBTENÇÃO DA ÁREA DO PLASMA

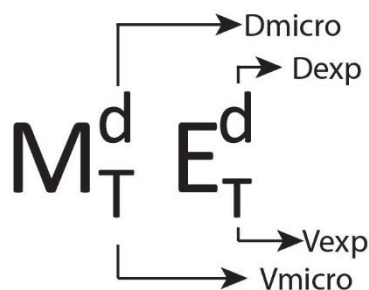


FONTE: O autor (2020)

3.3 SISTEMA DE NOMEAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Para melhor discutir os resultados e evitar poluição visual, os experimentos foram nomeados seguindo o padrão apresentado na figura 20 e tabela 2.

FIGURA 20 - ESQUEMA DO MÉTODO DE NOMEAÇÃO DE EXPERIMENTOS



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: **Vmicro** é a tensão da microdescarga, **Vexp** é a tensão da descarga expandida, **Dmicro** é a distância entre eletrodos da microdescarga e **Dexp** é a distância entre segundo e terceiro eletrodo.

TABELA 2 - TABELA DE NOMEAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

Nomeação	Vmicro (V)	Dmicro (μm)	Vexp (V)	Dexp (mm)
$M_{1000V}^{155\mu\text{m}} E_{1000V}^{3\text{mm}}$	1000	155	1000	3
$M_{1000V}^{155\mu\text{m}} E_{1250V}^{3\text{mm}}$	1000	155	1250	3
$M_{1150V}^{155\mu\text{m}} E_{1000V}^{3\text{mm}}$	1150	155	1000	3
$M_{1150V}^{155\mu\text{m}} E_{1250V}^{3\text{mm}}$	1150	155	1250	3
$M_{1000V}^{155\mu\text{m}} E_{1000V}^{4,1\text{mm}}$	1000	155	1000	4,1
$M_{1000V}^{155\mu\text{m}} E_{1250V}^{4,1\text{mm}}$	1000	155	1250	4,1
$M_{1150V}^{155\mu\text{m}} E_{1000V}^{4,1\text{mm}}$	1150	155	1000	4,1
$M_{1150V}^{155\mu\text{m}} E_{1250V}^{4,1\text{mm}}$	1150	155	1250	4,1
$M_{1000V}^{230\mu\text{m}} E_{1000V}^{3\text{mm}}$	1000	230	1000	3
$M_{1000V}^{230\mu\text{m}} E_{1250V}^{3\text{mm}}$	1000	230	1250	3
$M_{1150V}^{230\mu\text{m}} E_{1000V}^{3\text{mm}}$	1150	230	1000	3
$M_{1150V}^{230\mu\text{m}} E_{1250V}^{3\text{mm}}$	1150	230	1250	3
$M_{1000V}^{230\mu\text{m}} E_{1000V}^{4,1\text{mm}}$	1000	230	1000	4,1
$M_{1000V}^{230\mu\text{m}} E_{1250V}^{4,1\text{mm}}$	1000	230	1250	4,1
$M_{1150V}^{230\mu\text{m}} E_{1000V}^{4,1\text{mm}}$	1150	230	1000	4,1
$M_{1150V}^{230\mu\text{m}} E_{1250V}^{4,1\text{mm}}$	1150	230	1250	4,1

FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: **Vmicro** é a tensão da microdescarga, **Vexp** é a tensão da descarga expandida, **Dmicro** é a distância entre eletrodos da microdescarga e **Dexp** é a distância entre segundo e terceiro eletrodo.

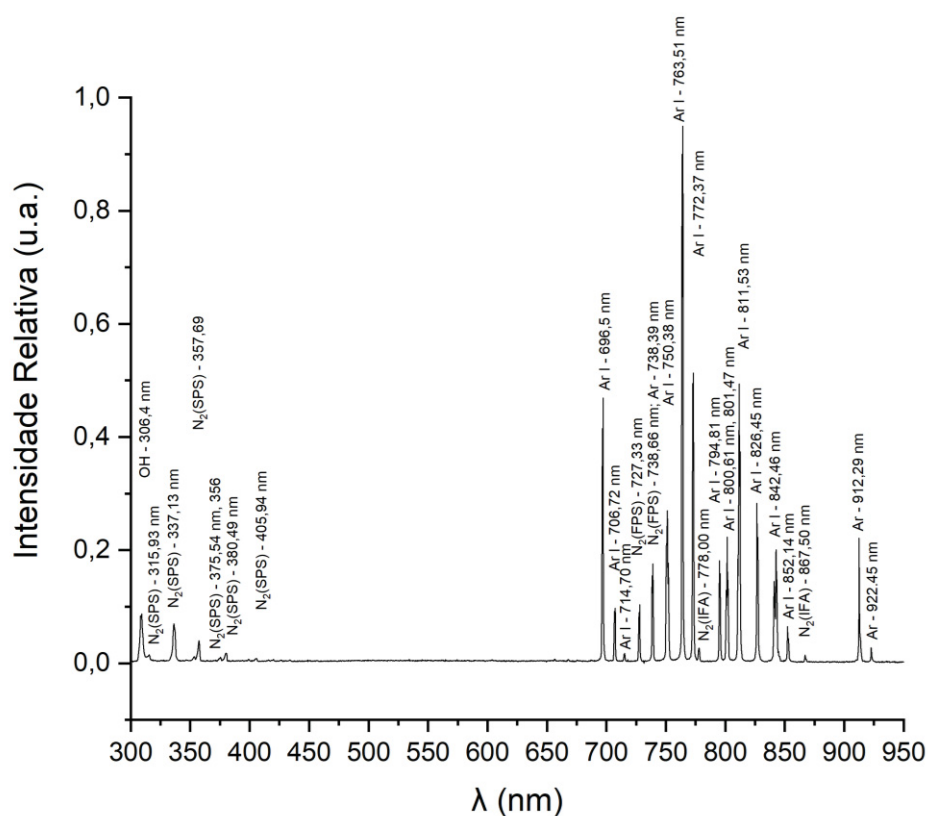
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e analisados os diferentes experimentos realizados, com distâncias entre eletrodos fixos para melhor organizar as discussões.

4.1 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA - UMA VISÃO GERAL DAS ESPÉCIES EMISSIVAS FORMADAS

Foi realizada a análise dos espectros coletados e identificados os picos e bandas de emissão das espécies emissivas, assim como visto na figura 21. Os espectros apresentaram bandas de nitrogênio do segundo sistema positivo (sigla: SPS, $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) na região de 300 a 400 nm, nitrogênio no primeiro sistema positivo (sigla: FPS, $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) na região de 550 a 800 nm, e nitrogênio no sistema de afterglow no infravermelho (IRAS, $B'^3\Sigma_u^- \rightarrow B^3\Pi_g$) na região entre 778 nm e 867,50 nm. São também vistos diversos picos de Ar I na região de 650 a 950 nm, e a banda de espécies de OH em 306,4 nm ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$).

FIGURA 21 - ESPECTRO REPRESENTATIVO DOS PICOS E BANDAS DE EMISSÃO ENCONTRADOS NA DESCARGA EXPANDIDA



FONTE: O autor (2020)

É importante lembrar que os valores no gráfico a seguir são intensidades relativas, sendo a normalização realizada utilizando a maior intensidade de emissão, para cada série de experimentos, quando variada a mistura gasosa.

Não foram observadas emissões referentes a nitrogênio atômico, hidrogênio atômico, espécies de NH, ou nitrogênio no primeiro sistema negativo, entretanto, não se pode afirmar que não existe a formação destas espécies no reator proposto pois se estiverem presentes em baixa concentração sua identificação ficaria comprometida, pois o principal pico do N atômico (336,1 nm) está superposto à banda do N₂ (SPS) em 337,1. Para verificar a presença de nitrogênio atômico, Stancu *et al* (2010) utilizou conjuntamente de espectroscopia de emissão óptica, *cavity ring down spectroscopy* (CRDS), e *two-photon absorption laser induced fluorescence* (TALIF).

Nagamatsu *et al* (2013) ao utilizarem misturas de apenas N₂ e H₂ encontraram principalmente a formação de espécies de NH a partir de percentuais de 1% de H₂, entretanto, nossos percentuais de fluxo de hidrogênio chegaram em apenas 0.45% (quando em 50 sccm da mistura molecular).

4.2 ANÁLISES DOS TESTES COM DISTÂNCIAS DE 155 μm ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA, E 3 mm DA DESCARGA EXPANDIDA

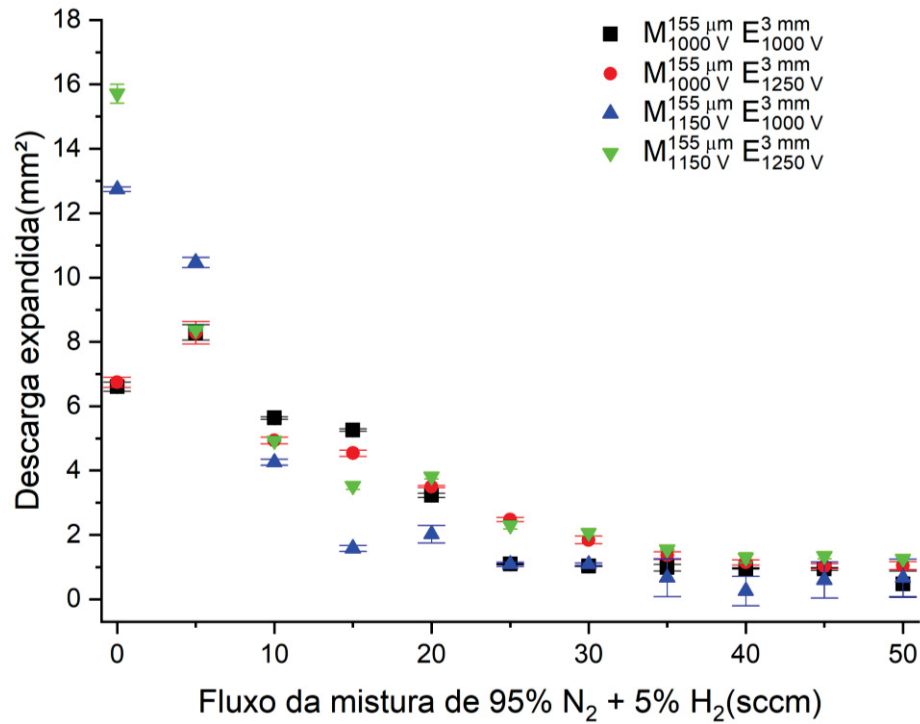
Nesta seção, as distâncias de 155 μm entre eletrodos da microdescarga e 3 mm para a descarga expandida são fixadas, e serão abordadas simultaneamente as variações de volume, tensão, corrente e temperatura rotacional do plasma.

As fotografias realizadas, não apenas nos auxiliaram a entender o comportamento do plasma, assim como, utilizando as imagens obtidas, e com seu subsequente cálculo da área da área transversal do plasma, podemos aferir sobre o comportamento da descarga para diferentes variações de tensões da microdescarga e descarga expandida podem ser vistos na figura 22. Neste gráfico, é possível verificar os efeitos de cada uma das tensões para as dadas distâncias, e como elas podem afetar na dinâmica de formação das espécies excitadas na microdescarga e na descarga expandida (correlação entre comportamentos).

Para a descarga $M_{1000V}^{155\ \mu m} E_{1000V}^{3\ mm}$ é possível notar um aumento do valor atribuído à área de seção transversal do plasma de 0 para 5 sccm da descarga expandida. Este efeito, pode ser atribuído a uma redução da concentração de plasma em um feixe central do plasma (constricção). Em 5 sccm de fluxo da mistura de nitrogênio e

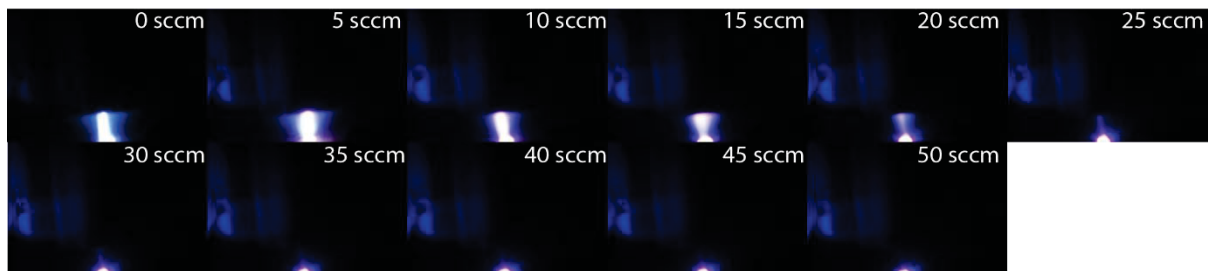
hidrogênio, é possível notar nas imagens da figura 23, uma redução de concentração do feixe luminoso da descarga (constricção) e um leve aumento no diâmetro do cone da descarga expandida.

FIGURA 22 - ÁREA DA DESCARGA EXPANDIDA PARA DISTÂNCIAS ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA DE 155 μm E 3,0 mm PARA DESCARGA EXPANDIDA, PARA FLUXO DE ARGÔNIO DE 500 sccm E DIFERENTES VAZÕES DE N₂+H₂



FONTE: O autor (2020)

FIGURA 23 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS M_{155 μm} E_{3 mm}, VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA N₂ + H₂

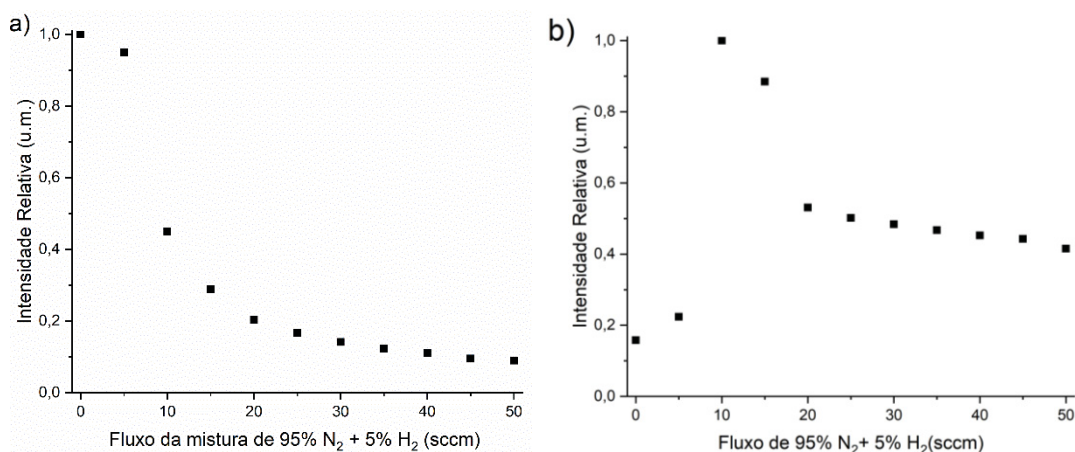


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

Este fenômeno pode ser causado pelo aumento de colisões, devido às colisões de argônio com espécies de nitrogênio ($Ar^* + N_2(X) \rightarrow N_2(C) + Ar$), assim como vistos por Nguyen & Sadeghi (1983), redistribuindo a energia espacialmente. Essas colisões causam variações de energia, as quais podem ser vistas na variação da intensidade de espécies emissivas nos espectros, apresentadas na figura 24a para o argônio e figura 24b para o nitrogênio, onde ocorre leves alterações na emissão de ambas as espécies. Com redução da emissão de espécies de argônio à medida que se aumenta o fluxo da mistura de gases moleculares. A máxima emissão de espécies de nitrogênio é observada para 10 sccm da mistura gasosa molecular, com uma leve redução em 15 sccm. Isto condiz com o esperado da literatura, onde Monge-Daugé *et al* (2012) demonstraram que para atmosferas de Ar-N₂, aditivos de 2,5% a 3% de N₂ seriam os mais eficientes para uma produção de plasma *jet*.

FIGURA 24 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1000V}^{155\mu M} E_{1000V}^{3mm}$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas ao pico mais intenso de emissão relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

Essas variações energéticas, ou de distribuição de energia, podem também ser observadas nas medidas de temperatura rotacional, onde ocorre um decréscimo das temperaturas conforme se aumenta o fluxo da mistura de nitrogênio e hidrogênio, assim como vistos na tabela 3.

TABELA 3 - TEMPERATURA ROTACIONAL DE OH (306,4 nm) PARA DISTÂNCIA DE MICRODESCARGA DE 155 μm E 3 mm DA DESCARGA EXPANDIDA

Fluxo da mistura gasosa molecular (sccm)	Temperatura (K)			
	$M_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{3\text{ mm}}$	$M_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{3\text{ mm}}$	$M_{1150\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{3\text{ mm}}$	$M_{1150\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{3\text{ mm}}$
0	378	388	370	380
5	367	366	347	363
10	348	349	344	324

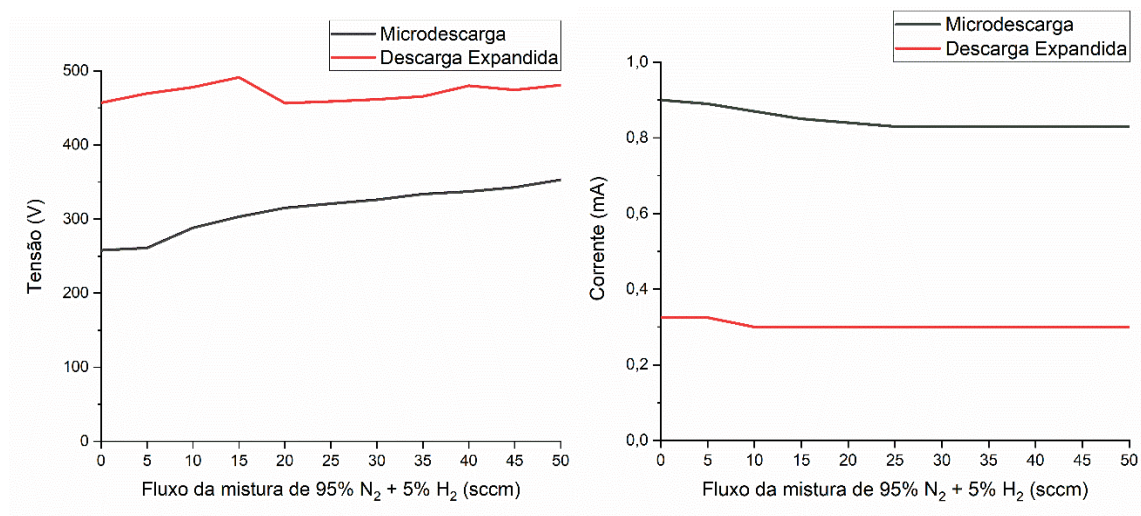
FONTE: O autor (2020)

As curvas de tensão e corrente do experimento $M_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{3\text{ mm}}$, assim como vistos na figura 25, mostram uma alteração da tensão da descarga expandida entre 15 e 20 sccm. É possível notar, que estas são concomitantes com uma redução de volume do plasma, e um alto crescimento de espécies excitadas de nitrogênio. Entretanto, devido ao alto percentual de ruídos nas medições de espectroscopia, as medidas de temperatura rotacional das moléculas de OH dos testes de vazão maiores que 15 sccm para a mistura de nitrogênio e hidrogênio ficaram inviabilizados.

É levantado a hipótese de que estas são colisões de espécies excitadas de OH com hidrogênio atômico ou molecular, formando moléculas de H_2O , ou então colisões com outras espécies moleculares neutras. Este tipo de colisão com espécies neutras que consome espécies excitadas é chamado de “*collisional quenching*”. Isso pode acarretar na não termalização, ou termalização parcial, das distribuições rotacionais (Bruggeman; Brandenburg, 2013). Isto é importante, pois, espécies moleculares que possuem vários níveis energéticos, antes de serem excitadas, e em um curto espaço de tempo, podem acabar absorvendo uma grande parte da energia rotacional e vibracional do plasma, sem chegar a serem excitadas (DUROCHER-JEAN *et al*, 2019).

FIGURA 25 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS

$$M_{1000\text{ V}}^{155\text{ }\mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{3\text{ mm}}$$



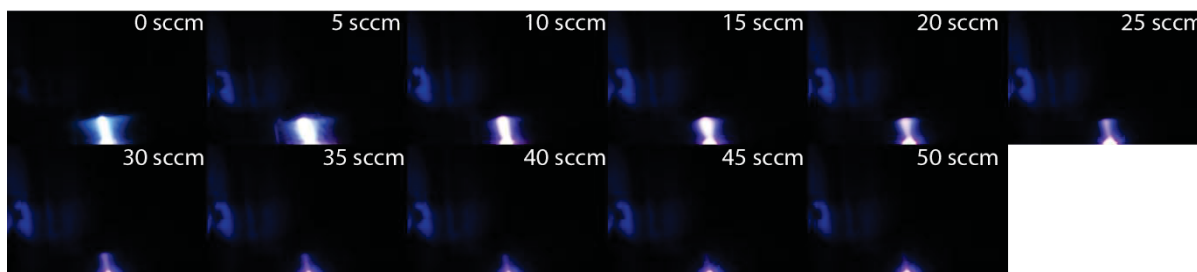
FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

O teste $M_{1000\text{ V}}^{155\text{ }\mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{3\text{ mm}}$, onde ocorre um aumento da tensão da descarga expandida em relação ao teste anterior, apresenta um comportamento semelhante, e é possível verificar que ocorre um aumento do volume do plasma na figura 26 (e previamente visto na figura 22). Neste fluxo, o pico de emissão de espécies de nitrogênio, aliado da queda brusca da emissão do argônio, aconteceu em 5 sccm do fluxo da mistura de nitrogênio e hidrogênio, assim como visto na figura 27.

FIGURA 26 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS

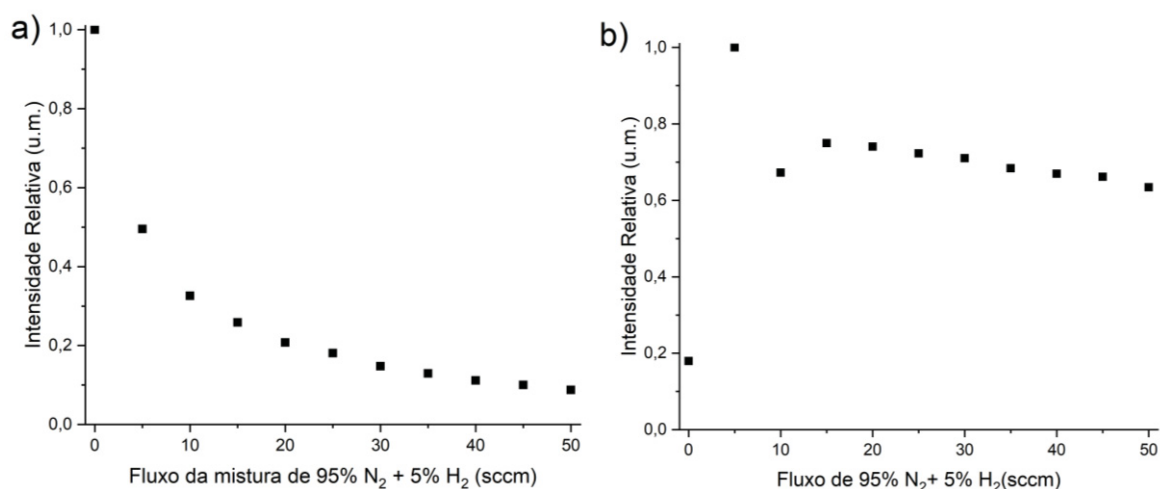
$$M_{1000\text{ V}}^{155\text{ }\mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{3\text{ mm}} \text{ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE N}_2 + \text{H}_2$$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

FIGURA 27 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1000V}^{155\mu m} E_{1250V}^{3mm}$



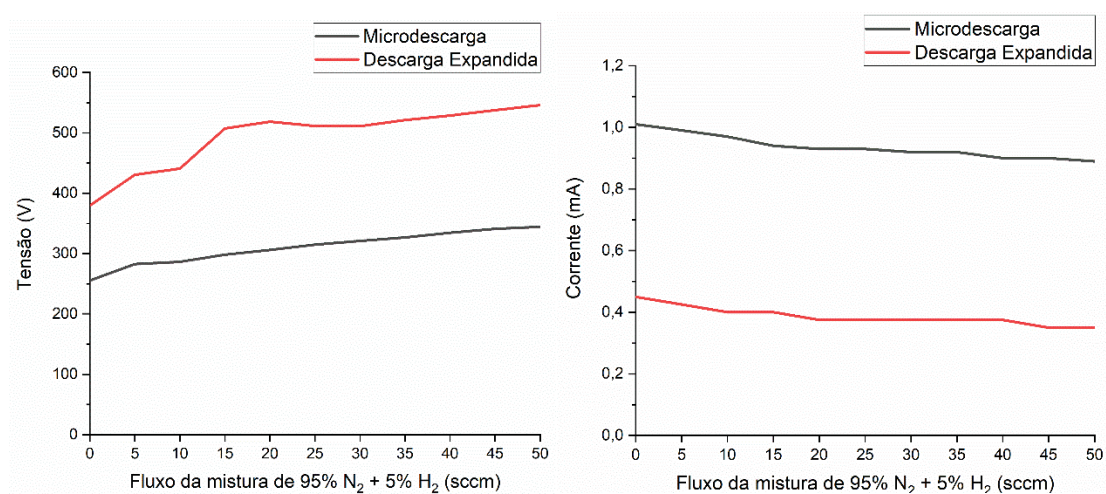
FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

Ao aumentar o fluxo da mistura subsequentemente, ocorre uma redução do volume de plasma, assim como um aumento das tensões da microdescarga e descarga expandida, assim como vistos na figura 28.

FIGURA 28 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS

$M_{1000V}^{155\mu m} E_{1250V}^{3mm}$

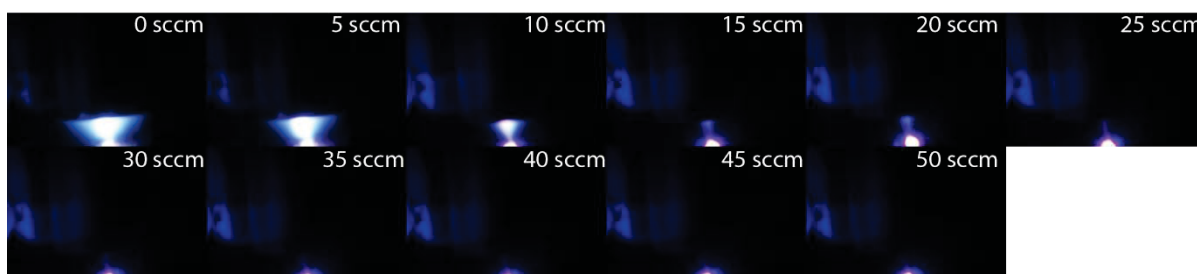


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

O teste $M_{1150V}^{155\ \mu m} E_{1000V}^3 mm$ demonstra um plasma que envolve a amostra inteira quando submetido a uma atmosfera apenas de argônio, assim como visto na figura 29. O volume do plasma nessas condições também conseguiu envolver a amostra, quando submetido a um fluxo de 5 sccm da mistura de nitrogênio e hidrogênio. Isto sugere que existe uma interação importante entre a microdescarga e a descarga expandida, o que é esperado uma vez que a descarga expandida depende das espécies da microdescarga para se manter.

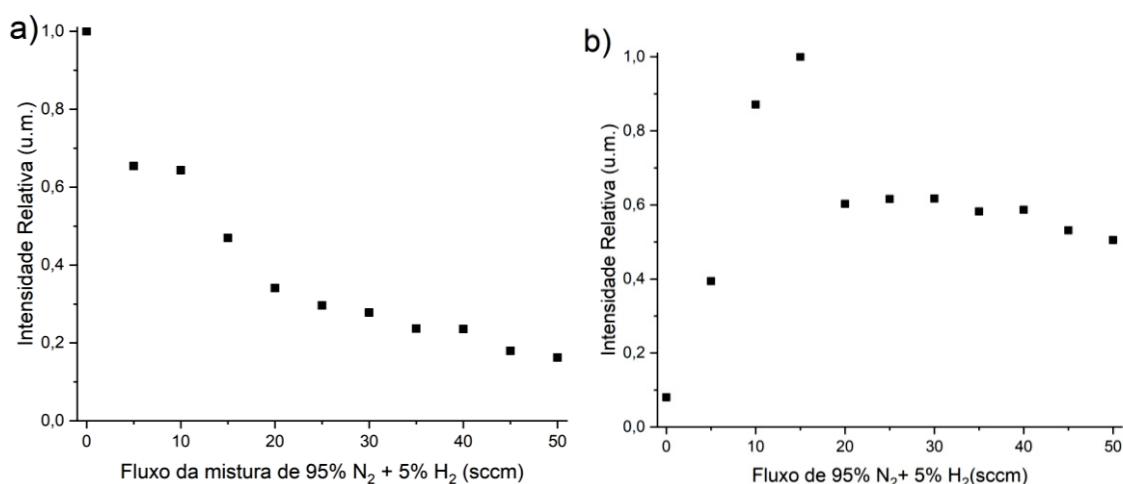
FIGURA 29 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150V}^{155\ \mu m} E_{1000V}^3 mm$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N_2 e H_2 e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

FIGURA 30 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150V}^{155\ \mu m} E_{1000V}^3 mm$

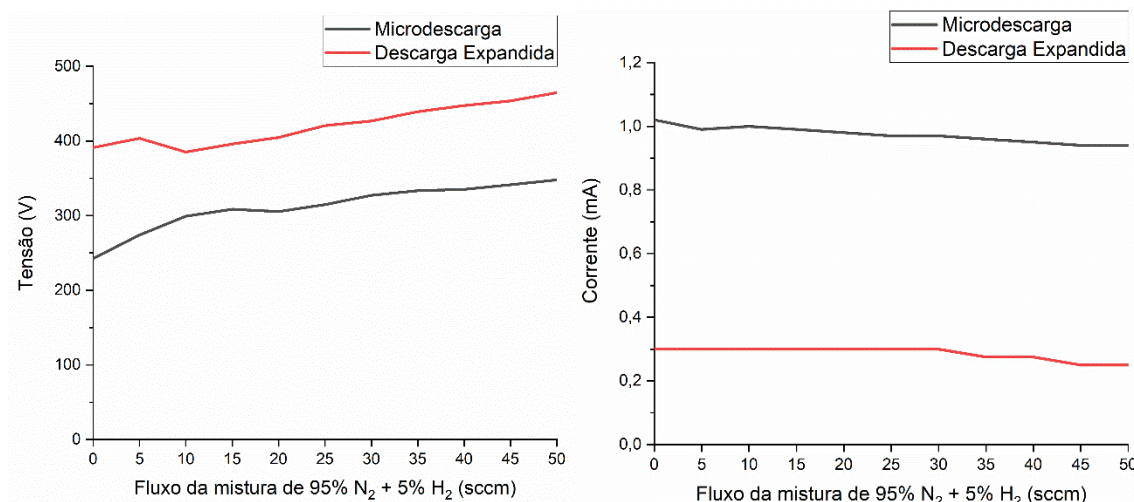


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N_2 (SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N_2 e H_2 .

Entretanto, este volume do plasma diminui rapidamente, possivelmente devido às forças de campo presentes na microdescarga serem fortes suficientes, impedindo que as forças de campo elétrico responsáveis pela descarga expandida consigam atrair espécies carregadas para a sustentação do plasma. Outra explicação possível pode estar relacionada a formação de espécies metastáveis mais suscetíveis ao "*collisional quenching*". Na figura 30 é possível verificar o efeito da quantidade de espécies excitadas presentes no plasma. Em 15 sccm de fluxo da mistura molecular ocorre uma brusca redução na presença de espécies de nitrogênio e argônio, o que poderia sugerir o consumo de uma espécie importante na manutenção do plasma (por exemplo espécies metaestáveis para ionização em etapas). O plasma nestas condições, após 20 sccm, se comporta similarmente com o progressivo aumento da concentração de nitrogênio e hidrogênio na mistura gasosa, assim como vistos na figura 30, assim como nos gráficos de corrente e tensão vistos na figura 31.

FIGURA 31 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150\text{ V}}^{155\text{ }\mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^3$



FONTE: O autor (2020)

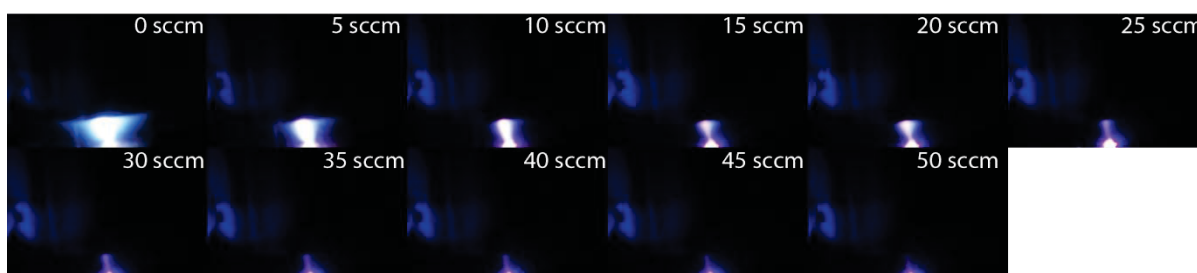
LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

Assim como visto na figura 22, o teste $M_{1150\text{ V}}^{155\text{ }\mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^3$ apresentou o maior valor de volume do plasma deste subcapítulo, entretanto, quando introduzido a mistura de nitrogênio e hidrogênio, este se assemelha ao experimento $M_{1150\text{ V}}^{155\text{ }\mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^3$ na espectroscopia (assim como visto na figura 33) e nas curvas de tensão e corrente

(figura 34). porém, quando analisados os volumes do plasma, é possível notar que as maiores tensões da descarga expandida ocasionaram comportamentos diferentes. Uma maior tensão da descarga expandida, consegue mitigar melhor os efeitos de campos elétricos presentes na microdescarga, e assim atrair mais espécies para o terceiro eletrodo.

FIGURA 32 - IMAGENS DA DESCARGAS EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS

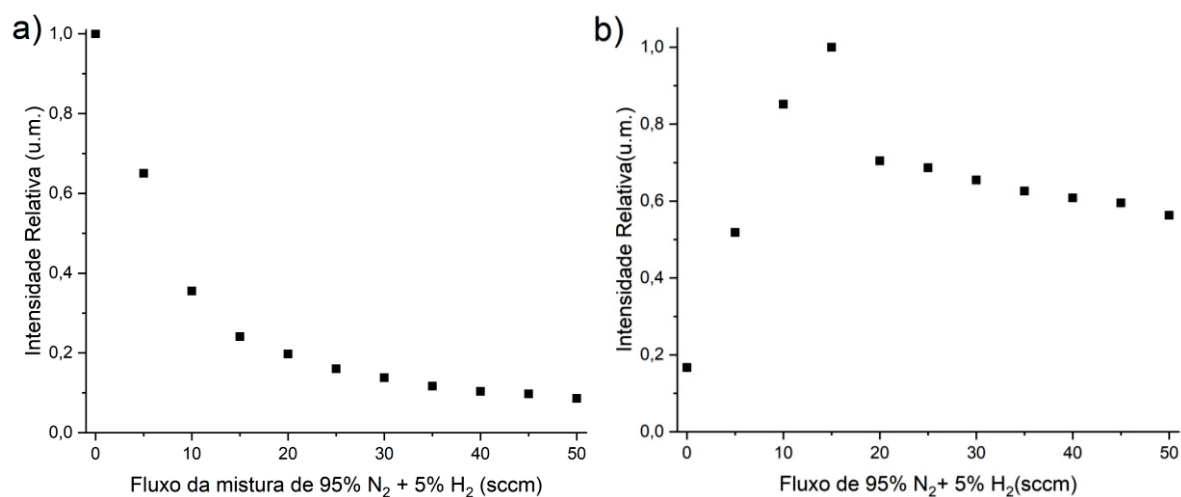
$M_{1150V}^{155\mu m} E_{1250V}^{3mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N_2 e H_2 e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

FIGURA 33 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150V}^{155\mu m} E_{1250V}^{3mm}$



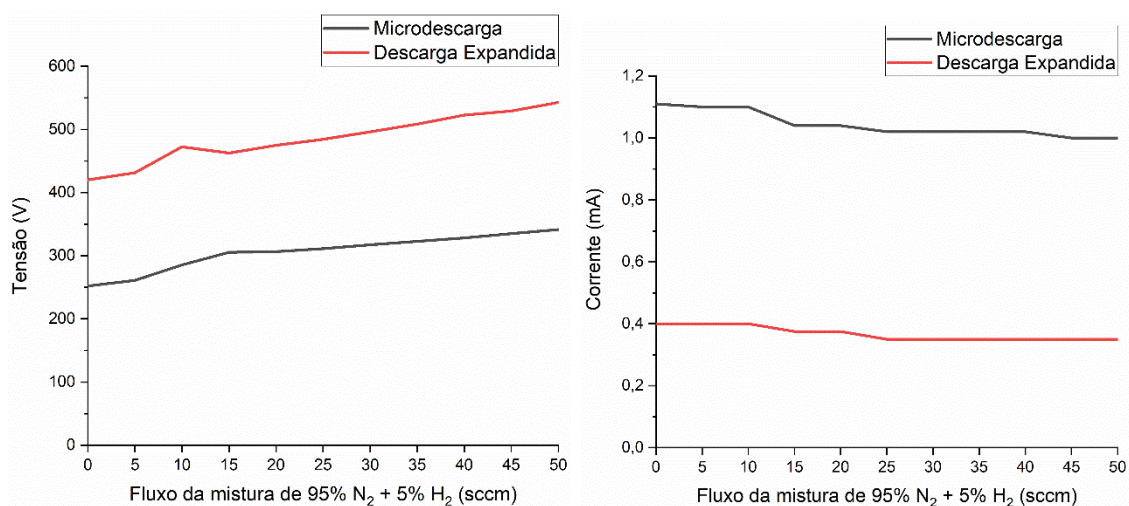
FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N_2 (SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura com de N_2 e H_2 e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

Porém, é importante notar que para as distâncias de 155 μm dos eletrodos da microdescarga e 3 mm da descarga expandida, os plasmas possuem valores de

volume estatisticamente semelhantes quando acima de 35 sccm da mistura de gases moleculares.

FIGURA 34 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{155 \mu m} E_{1250 V}^{3 mm}$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

4.3 ANÁLISES DOS TESTES COM DISTÂNCIAS DE 155 μ m ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA E 4,1 mm DE DESCARGA EXPANDIDA

Nesta seção, similarmente à seção anterior, serão avaliados os efeitos das tensões aplicadas e da mistura gasosa para distâncias fixas de 155 μ m entre eletrodos da microdescarga e 4,1 mm para a descarga expandida. Serão estudados, tensão e corrente das descargas e volume e temperatura rotacional do plasma na descarga expandida. A figura 35 apresenta a área da descarga expandida, proporcional ao volume do plasma variando o fluxo da mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio.

Na seção anterior, o maior valor de área da descarga expandida em atmosfera de argônio puro, foi de aproximadamente 16 mm² (experimento $M_{1150 V}^{155 \mu m} E_{1250 V}^{3 mm}$), enquanto nesta série foram observados valores de aproximadamente 24 mm² (experimento $M_{1000 V}^{155 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$). Isto pode ser atribuído ao aumento da distância dos eletrodos da descarga expandida de 3 (seção 4.1) para 4,1 mm. Entretanto, também é notado uma desestabilização do plasma para valores de fluxo maiores da mistura de N₂ e H₂, podendo até levar a extinção do plasma, que não são observados para a série anterior (3,0 mm). Maiores distâncias a serem percorridas pelas espécies

carregadas, advindas da microdescarga, significam uma maior chance de elas colidirem com espécies neutras e perderem sua energia, principalmente com maior quantidade de espécies presentes no meio.

As barras de erros grandes referentes à figura 35 podem ser separadas em duas seções. A primeira, referente aos valores de fluxo da mistura molecular até 10 sccm, são devidos às altas instabilidades geradas das altas tensões aplicadas na microdescarga (1150 V) e grandes distâncias da descarga expandida (4,1 mm). Estes valores tendem a gerar uma descarga propensa a formação de arcos elétricos dentro do plasma, desestabilizando o plasma formado.

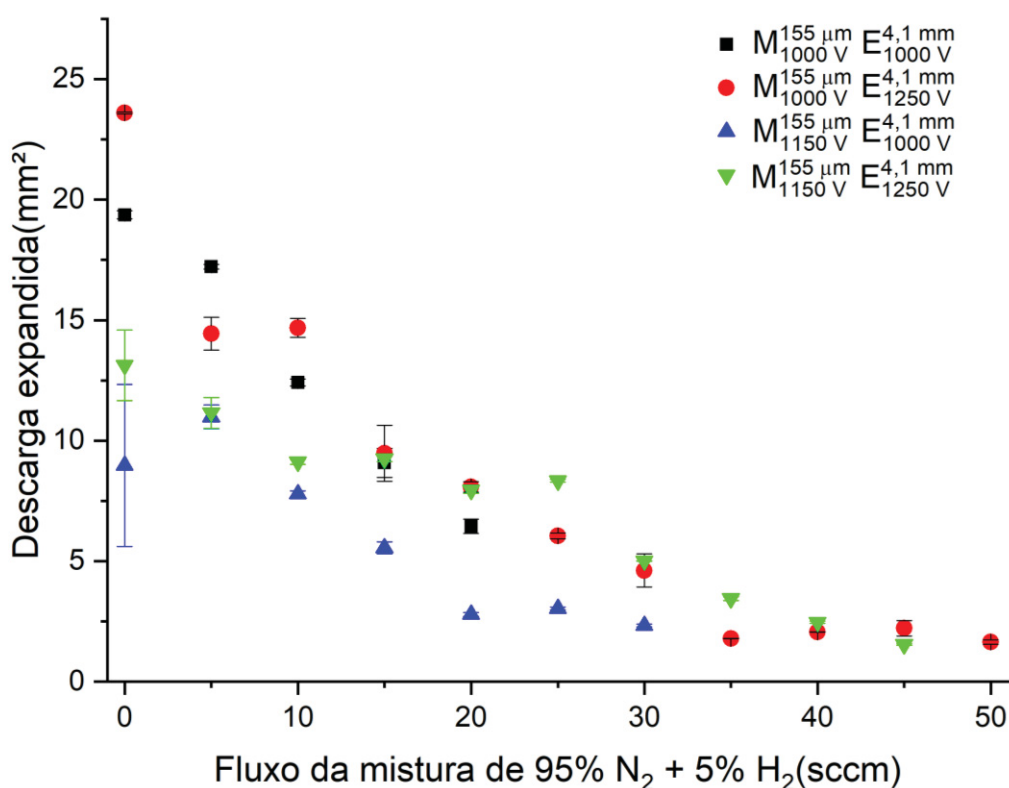
Na tabela 4 são apresentadas as temperaturas do plasma, nas condições de distâncias de 155 μm e 4,1 mm. As temperaturas tendem a reduzir com o aumento do fluxo da mistura gasosa molecular, entretanto, não é possível verificar as temperaturas rotacionais das espécies de OH após 15 sccm da mistura de N_2 e H_2 .

TABELA 4 - TEMPERATURA ROTACIONAL DE OH (306,4 nm) PARA DISTÂNCIA ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA DE 155 μm E 4,1 mm DA DESCARGA EXPANDIDA

Fluxo da mistura gasosa molecular (sccm)	Temperatura (K)			
	$M_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{4,1\ \text{mm}}$	$M_{1000\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{4,1\ \text{mm}}$	$M_{1150\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{4,1\ \text{mm}}$	$M_{1150\text{ V}}^{155\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{4,1\ \text{mm}}$
0	376	436	-	419
5	362	-	430	409
10	354	370	378	351

FONTE: O autor (2020)

FIGURA 35 - ÁREA DA DESCARGA EXPANDIDA PARA DISTÂNCIAS ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA DE 155 μm E 4,1 mm PARA DESCARGA EXPANDIDA, PARA FLUXO DE ARGÔNIO DE 500 sccm E DIFERENTES VAZÕES DE N_2+H_2



FONTE: O autor (2020)

O teste $M_{155\mu\text{m}}^{1000\text{V}} E_{4,1\text{mm}}^{1000\text{V}}$ apresenta uma redução gradativa do volume do plasma com o aumento do fluxo da mistura gasosa de nitrogênio e hidrogênio, levando à extinção repentina do plasma para valores maiores de 20 sccm desta mistura, assim como visto na figura 36. É interessante notar que, ao analisar as intensidades relativas das espécies de argônio e nitrogênio da figura 37, pode-se entender que o plasma passa de ter emissões advindas principalmente de espécies de argônio em 0 sccm, para um plasma com emissões principalmente de nitrogênio em 20 sccm. Isso sugere que a existência de espécies de argônio metaestáveis é essencial para a manutenção da descarga expandida. Com maior distância entre eletrodos da descarga expandida é possível que, devido a um campo elétrico supostamente mais fraco, estas espécies não sejam formadas. Outra hipótese seria que, se estas espécies vierem principalmente da microdescarga, elas podem ser consumidas por colisões com espécies moleculares, assim, como o eletrodo da descarga expandida está mais longe, as espécies seriam consumidas em maior proporção.

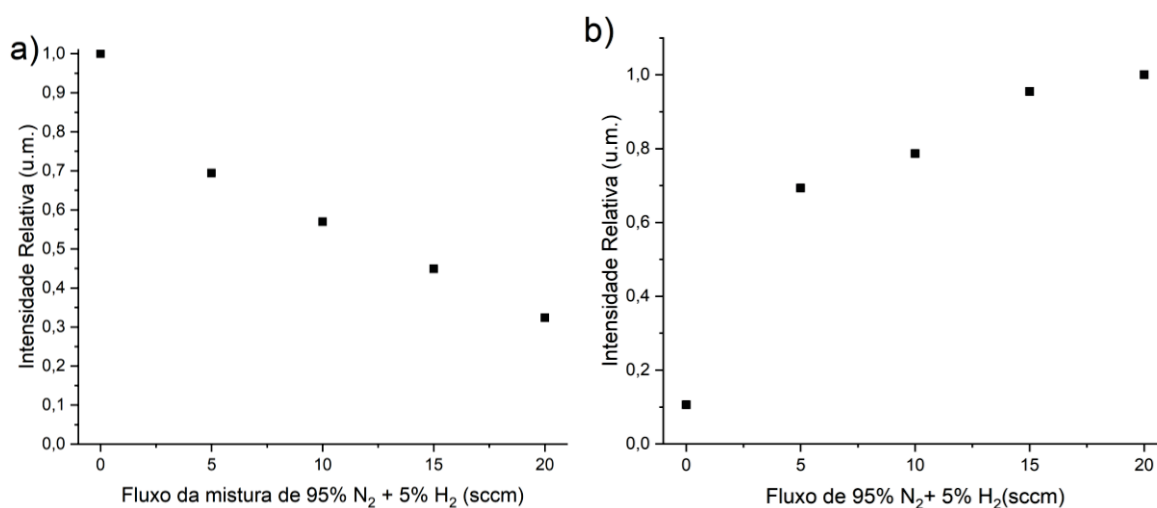
FIGURA 36 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS
 $M_{1000V}^{155\ \mu m}$ $E_{1000V}^{4,1\ mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N_2 e H_2 e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

FIGURA 37 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1000V}^{155\ \mu m}$ $E_{1000V}^{4,1\ mm}$

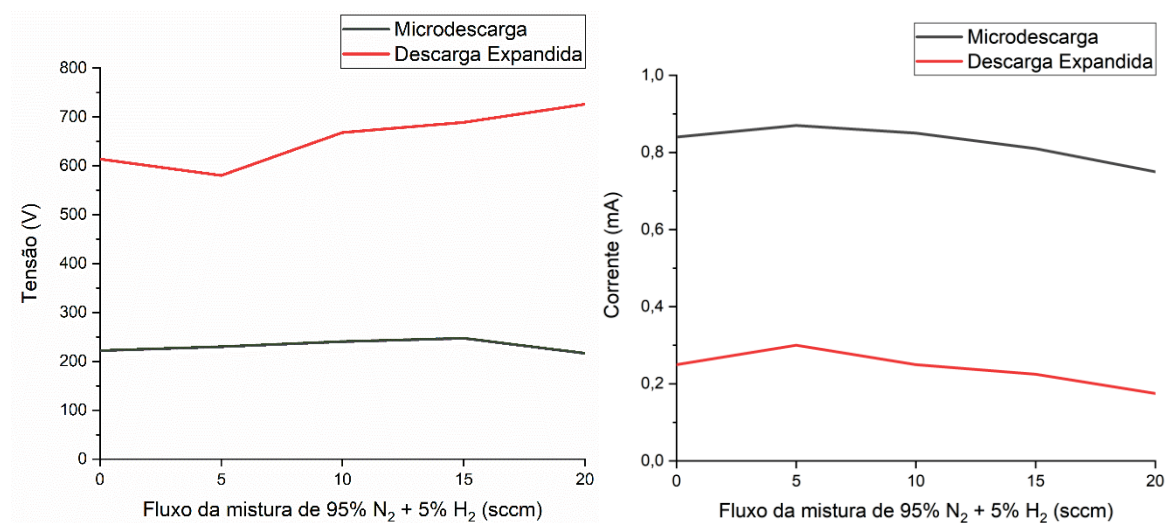


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N_2 (SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N_2 e H_2 .

As correntes e potências da descarga se mantêm relativamente estáveis para as diferentes misturas gasosas assim como vistas na figura 38, entretanto, ocorre uma alteração de tensão na descarga expandida em 5 sccm, juntamente com um pico de corrente.

FIGURA 38 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000 V}^{155 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$

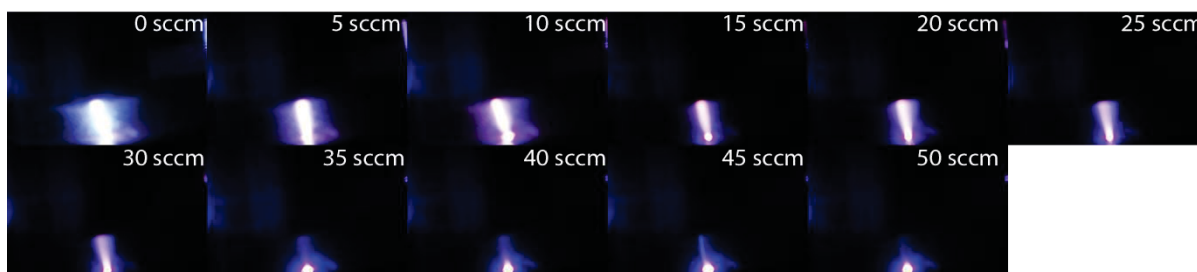


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

As imagens do teste $M_{1000 V}^{155 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$, vistas na figura 39, mostram uma tendência vista nos experimentos, onde aumento das distâncias juntamente com o aumento da tensão da descarga expandida tendem a levar a descarga à constrição (formação de um "canal" de maior intensidade).

FIGURA 39 - IMAGENS DAS DESCARGAS DE PLASMA PARA $M_{1000 V}^{155 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE N₂ + H₂



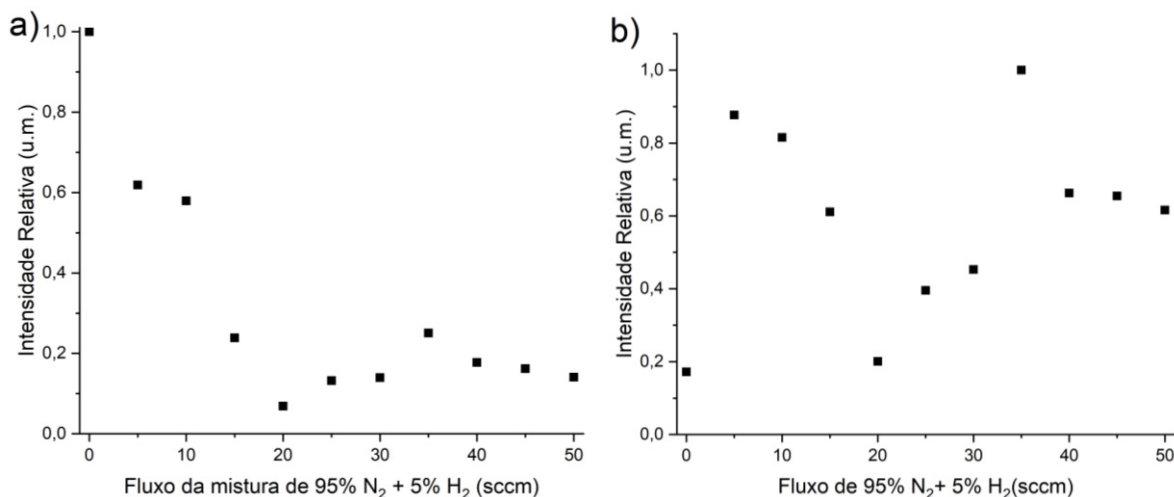
FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

Assim como discutido anteriormente, o aumento das distâncias entre eletrodos da descarga expandida para 4,1 mm gerou uma desestabilização da descarga, a qual podem ser observadas tanto nas intensidades de emissão das espécies (figura 40), quanto nas curvas de corrente e tensão (figura 41). Isto possivelmente é associado a uma mudança de regime de operação em uma descarga expandida "difusa" (assim como vistos em Šimor *et al*, 2002) e uma descarga com constrição. Podem ser observadas mudanças no comportamento do plasma, principalmente nos pontos de 20 e 35 sccm da descarga, onde foram observadas mudanças no regime do plasma. Em 20 sccm ocorreu uma redução da constrição presente em 15 sccm, o qual reduziu consideravelmente as intensidades relativas. É notado então uma mudança de comportamento da descarga, onde suas intensidades relativas de argônio e nitrogênio aumentam gradativamente até chegar a um pico quando o fluxo da mistura de N₂ e H₂ chega a 35 sccm.

Em 35 sccm pode-se notar uma nova mudança visível no comportamento do plasma, assim como visto na figura 39, com clara constrição da descarga. As medidas de espectroscopia surgem que este plasma é principalmente um plasma de nitrogênio, assim como pode ser visto nas emissões de espécies de nitrogênio excitado (figura 40). Para maiores valores de fluxo da mistura ocorre uma redução gradativa das emissões de nitrogênio e argônio. Entretanto, quando analisados os volumes do plasma destas emissões de 35 sccm a 50 sccm, é possível notar que o volume do plasma é muito pequeno, e representado principalmente pelo plasma jet.

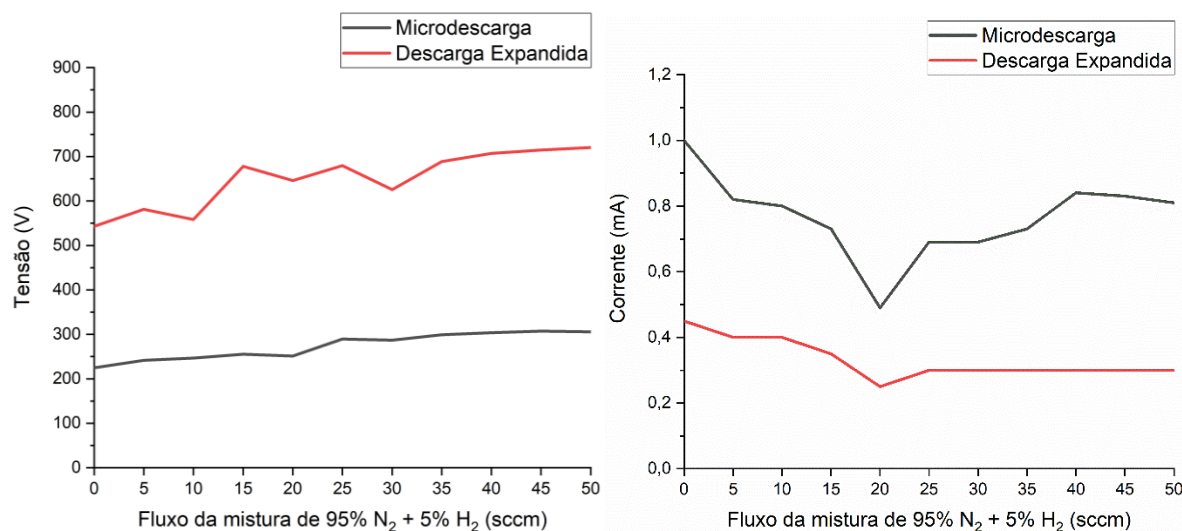
FIGURA 40 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1000V}^{155\mu M} E_{1250V}^{4,1mm}$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

FIGURA 41 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000V}^{155\mu M} E_{1250V}^{4,1mm}$



FONTE: O autor (2020)

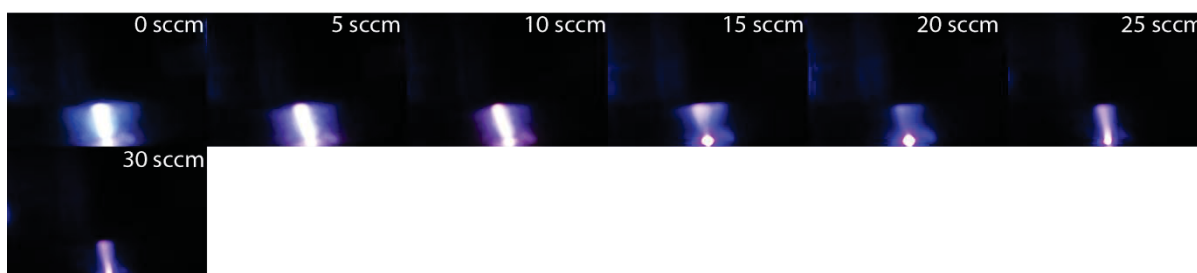
LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

Assim como vistos na figura 36 ($M_{1000V}^{155\mu M} E_{1000V}^{4,1mm}$), o plasma do experimento $M_{1150V}^{155\mu M} E_{1000V}^{4,1mm}$ visto na figura 42, apresenta uma rápida redução no volume do plasma

a partir de 20 sccm. Em ambos os casos, pode-se atribuir a grande distância do terceiro eletrodo à baixa tensão no terceiro eletrodo o fato da descarga expandida extinguir-se para altos valores de fluxo da mistura de gases moleculares.

FIGURA 42 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS

$M_{1150 V}^{155 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$



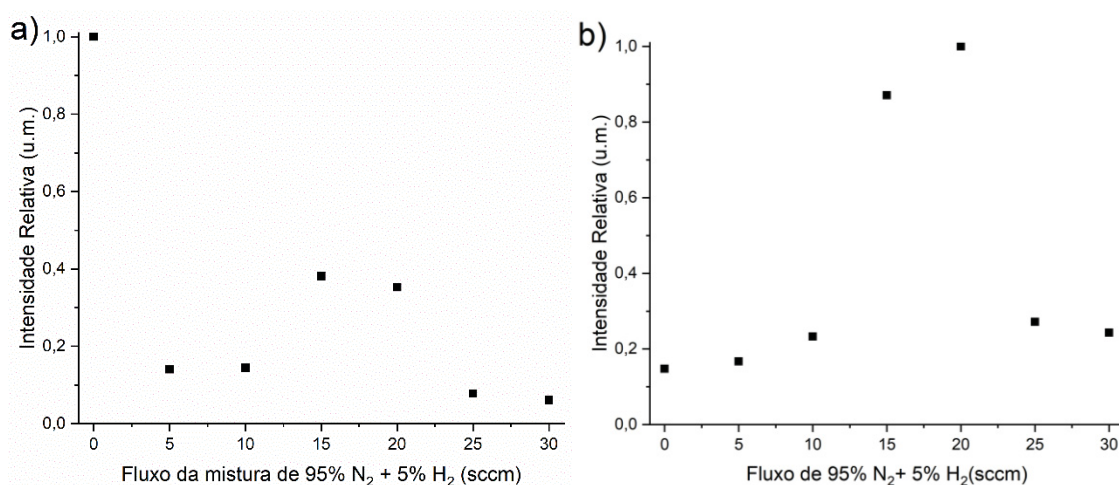
FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N_2 e H_2 e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

Comparativamente com o experimento $M_{1000 V}^{155 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$, uma maior tensão na microdescarga gera maior número de espécies carregadas e de espécies excitadas, facilitando a operação da descarga expandida. Entretanto, este maior número de espécies, também propicia a constrição da descarga expandida, observada entre 0 e 10 sccm de vazão da mistura gasosa molecular.

Porém, entre 15 sccm e 20 sccm, é notada uma mudança visual no regime de operação da descarga. Esta região é a mesma demonstrada por Monge-Daugé *et al* (2012), apresentando uma maior emissão de espécies de nitrogênio (figura 43b). Este aumento das espécies de nitrogênio também é seguido por um leve aumento da emissão das espécies de argônio, se comparadas com os valores de 5 a 10 sccm da mistura molecular.

FIGURA 43 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150 V}^{155 \mu M}$ $E_{1000 V}^{4,1 mm}$

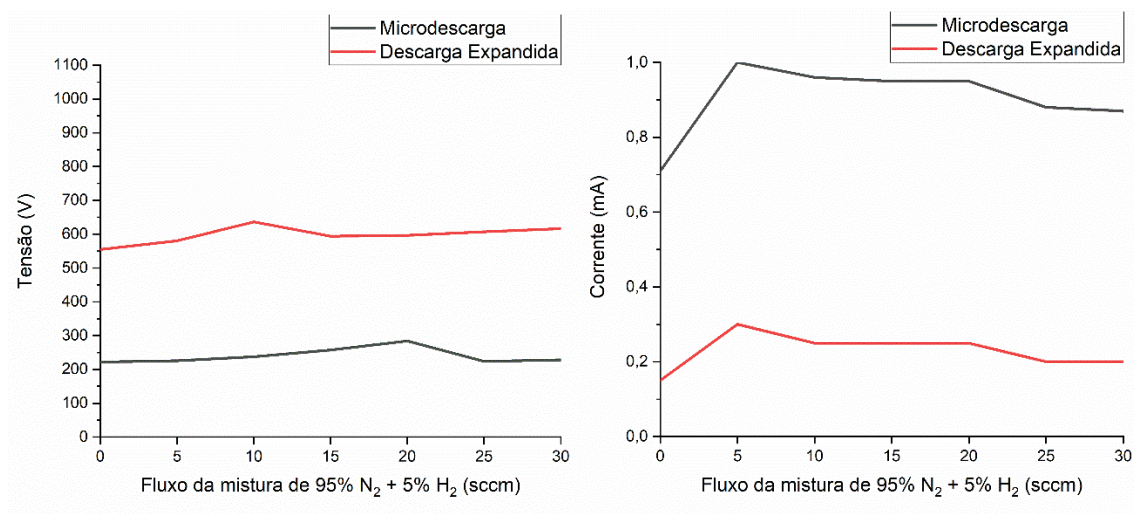


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

Pode ser visto também na figura 44 um aumento da corrente da microdescarga e da descarga expandida, no mesmo intervalo onde ocorreu uma redução das emissões de espécies de argônio visto na figura 43a (entre 0 e 5 sccm). Similarmente, quando ocorreram reduções das tensões (10 para 15 sccm da descarga expandida e 20 para 25 sccm da microdescarga), foram acompanhadas de alterações na forma da descarga na figura 42, e emissões na figura 43.

FIGURA 44 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{155 \mu M}$ $E_{1000 V}^{4,1 mm}$

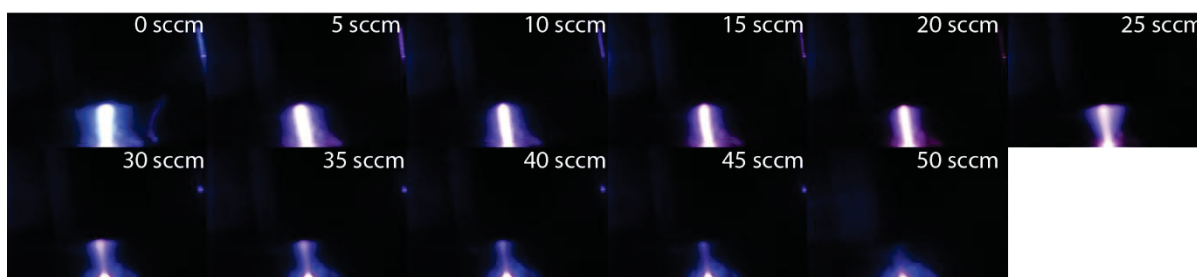


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

As descargas da figura 45, referentes à série de experimentos $M_{1150 V}^{155 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$, indicam a ocorrência de constrição com o aumento da mistura molecular para fluxo de até 20 sccm. Em 25 sccm ocorre uma redução desta constrição, aparentemente com mudança de regime de operação, e subsequentemente, para valores maiores de fluxo da mistura gasosa molecular, ocorre uma nova redução do volume do plasma.

FIGURA 45 - IMAGENS DA DESCARGAS EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{155 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE N₂ + H₂

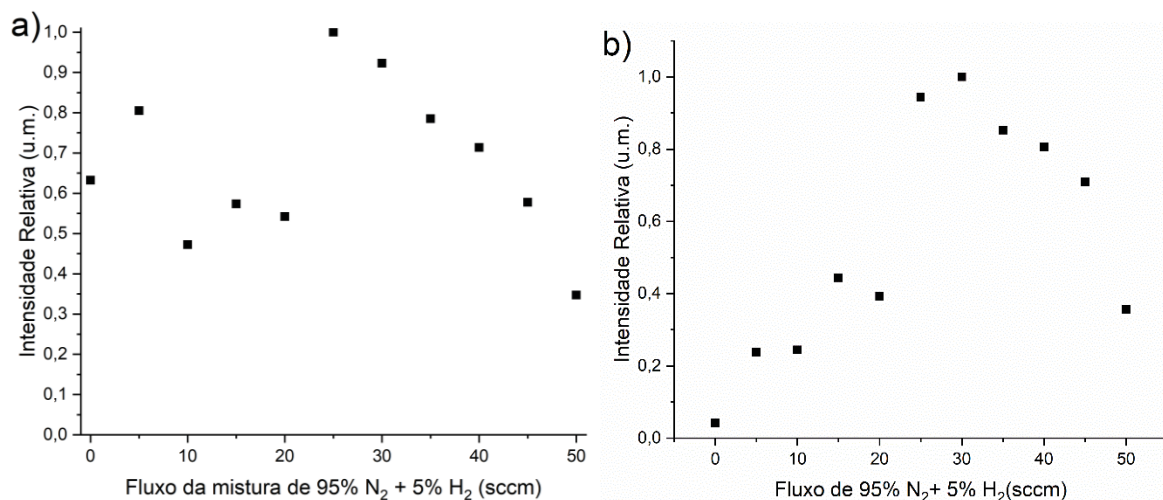


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

As mesmas regiões onde ocorrem oscilações de emissão das espécies de argônio e nitrogênio (figura 46a e b, respectivamente), são acompanhadas pelas transições da tensão observada na descarga expandida da figura 47, todas apresentando picos entre 20 e 25 sccm.

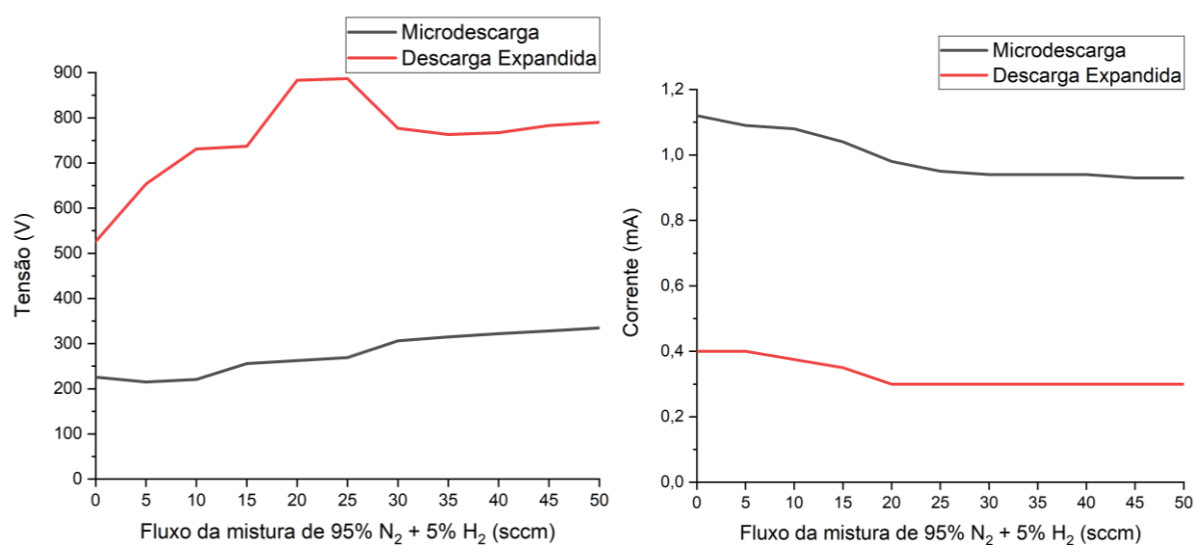
FIGURA 46 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150 V}^{155 \mu M} E_{1250 V}^{4,1 mm}$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

FIGURA 47 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{155 \mu M} E_{1250 V}^{4,1 mm}$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

4.4 ANÁLISES DOS TESTES COM DISTÂNCIAS DE 230 μm ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA, E 3 mm DE DESCARGA EXPANDIDA

Nesta seção, serão estudados os experimentos variando tensões e fluxos dos gases da mistura molecular de nitrogênio e hidrogênio, com valores fixos de 500 sccm de argônio, distância de 230 μm entre eletrodos da microdescarga e distâncias de 3 mm da descarga expandida.

Nas seções anteriores foi possível notar uma tendência das reduções do volume do plasma conforme é aumentado o fluxo da mistura molecular, e isso é novamente visto nesta seção, assim como visto na figura 48.

As temperaturas rotacionais, assim como vistas na tabela 5, apresentam reduções nas temperaturas para valores de fluxo da mistura gasosa molecular assim como visto anteriormente, exceto em 10 sccm do experimento $M_{1150\text{ V}}^{230\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{3\ \text{mm}}$, onde pode se atribuir a uma filamentação da descarga do plasma, não presente em 0 e 5 sccm.

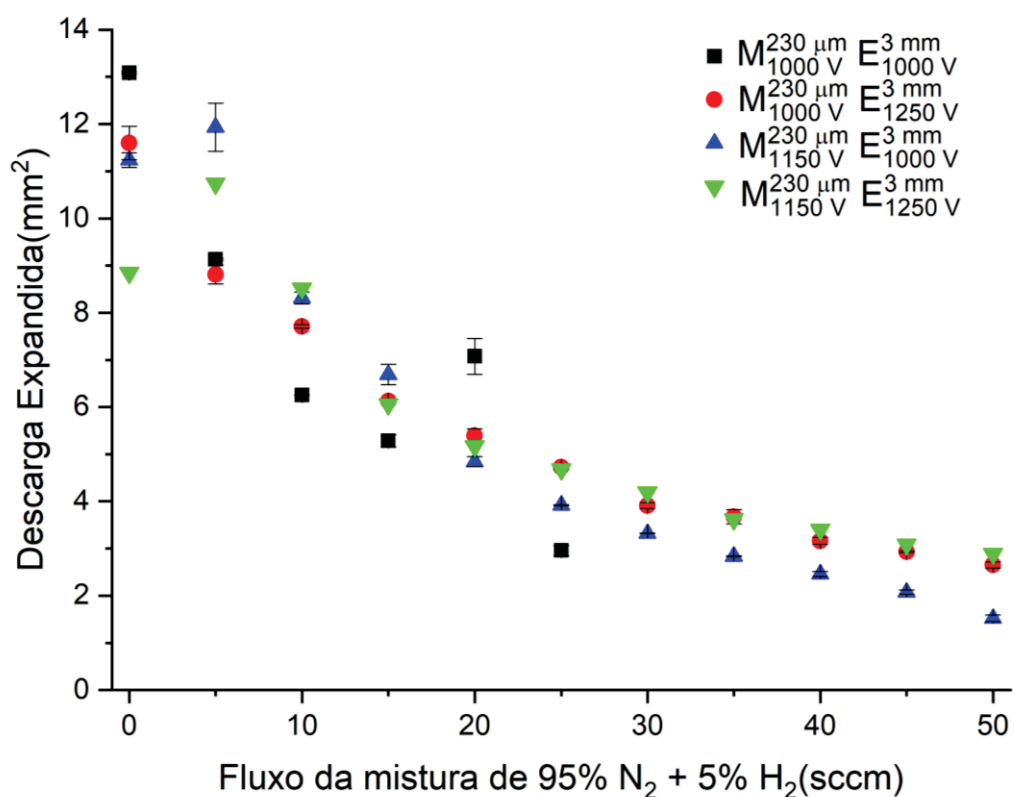
TABELA 5 - TEMPERATURA ROTACIONAL DE OH (306,4 nm) PARA DISTÂNCIA DE MICRODESCARGA DE 230 μm E 3 mm DA DESCARGA EXPANDIDA

Fluxo da mistura gasosa molecular (sccm)	Temperatura (K)			
	$M_{1000\text{ V}}^{230\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{3\ \text{mm}}$	$M_{1000\text{ V}}^{230\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{3\ \text{mm}}$	$M_{1150\text{ V}}^{230\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{3\ \text{mm}}$	$M_{1150\text{ V}}^{230\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{3\ \text{mm}}$
0	404	381	362	363
5	381	341	361	362
10	379	336	367	361
15	-	-	354	354

FONTE: O autor (2020)

O teste $M_{1000\text{ V}}^{230\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{3\ \text{mm}}$, esperava-se um comportamento de redução de área do plasma conforme o aumento do fluxo da mistura molecular, entretanto, existe um aumento da área quando é aumentado de 15 para 20 sccm, assim como visto na figura 49. pode ser visto também, que a descarga em 20 sccm envolve melhor a superfície da amostra do que observado em 15 sccm.

FIGURA 48 - ÁREA DA DESCARGA EXPANDIDA PARA DISTÂNCIAS ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA DE 230 μm E 3 mm PARA DESCARGA EXPANDIDA, PARA FLUXO DE ARGÔNIO DE 500 sccm E DIFERENTES VAZÕES DE N_2+H_2



FONTE: O autor (2020)

Isto pode estar atribuído a uma mudança de descarga, entretanto, não são notadas variações nas emissões de nitrogênio ou argônio vistas na figura 49, condizentes com o comportamento observado nas imagens. Os picos relativos a 15 sccm são superiores aos de 20 sccm, entretanto, reduções na constricção do plasma podem levar a volumes do plasma maior.

FIGURA 49 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000\text{V}}^{230\mu\text{m}}$ $E_{1000\text{V}}^{3\text{mm}}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $\text{N}_2 + \text{H}_2$

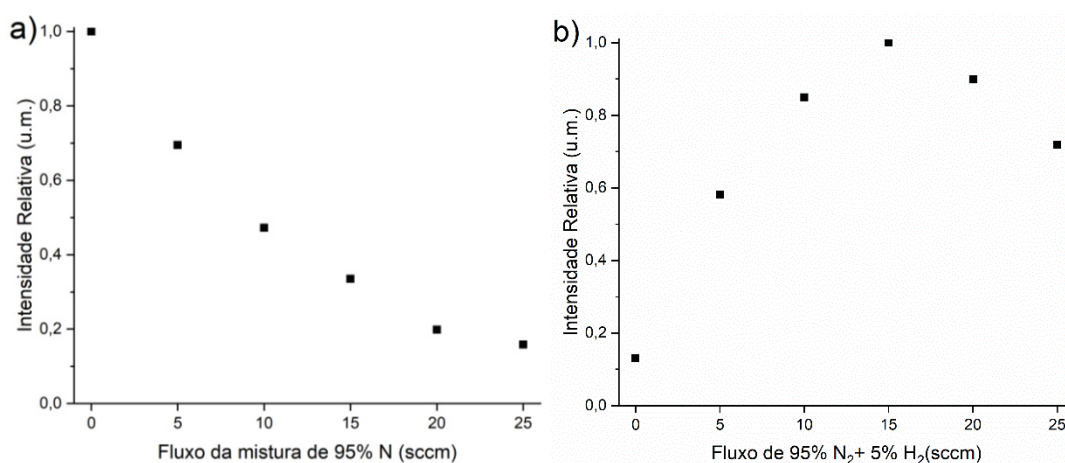


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N_2 e H_2 e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

Assim discutido previamente, os valores ideais para uma maior emissão de espécies de nitrogênio para uma descarga de Ar-N₂ são quando possuímos de 2,5 a 3% de N₂ (MONGE-DAUGÉ *et al*, 2012), respectivos a 15 e 20 sccm da mistura gasosa. Portanto, comportamentos semelhantes aos da figura 50 foram vistos nas seções anteriores. Entretanto, grandes distâncias da microdescarga (230 μm) juntamente com as baixas tensões (1000 V), tornam a descarga instável para valores maiores de 30 sccm, levando a sua extinção.

FIGURA 50 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1000V}^{230\mu m}$ E_{1000V}^{3mm}

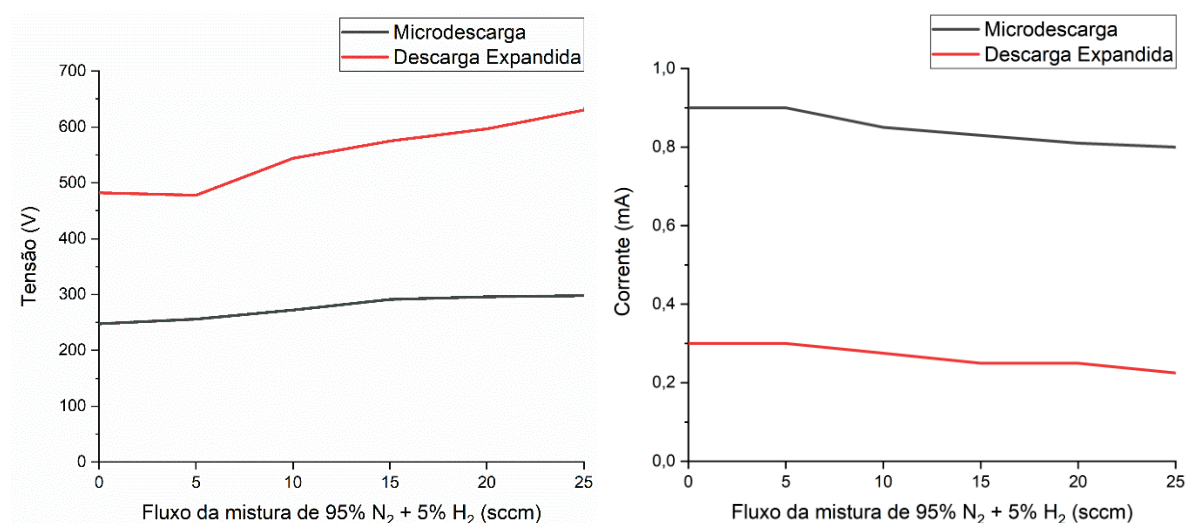


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

Não foram observadas mudanças significativas nos comportamentos de tensão e corrente vistas na figura 51, onde correspondem ao comportamento observado da transição de 15 para 20 sccm da mistura gasosa das imagens da figura 49.

FIGURA 51 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000V}^{230\mu m} E_{1000V}^{3mm}$

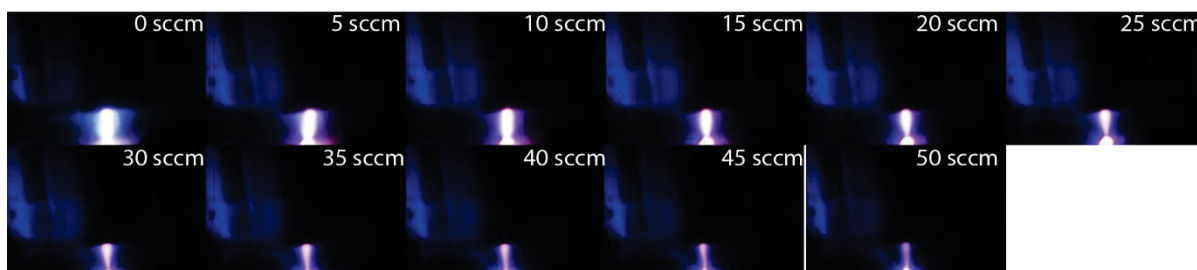


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

Com o aumento das tensões da descarga expandida para 1250 V, o experimento $M_{1000V}^{230\mu m} E_{1250V}^{3mm}$ apresenta uma maior estabilidade do plasma, onde não ocorre sua extinção nos fluxos de 0 a 50 sccm. Entretanto, devido a estas maiores tensões, ocorre uma maior filamentação para os fluxos de 0 e 5 sccm, assim como vistos na figura 52, condizentes com os valores da área do plasma observado na figura 48. Este experimento, entretanto, não apresenta a possível mudança de regime do plasma observado no teste $M_{1000V}^{230\mu m} E_{1000V}^{3mm}$.

FIGURA 52 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000V}^{230\mu m} E_{1250V}^{3mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE N₂ + H₂

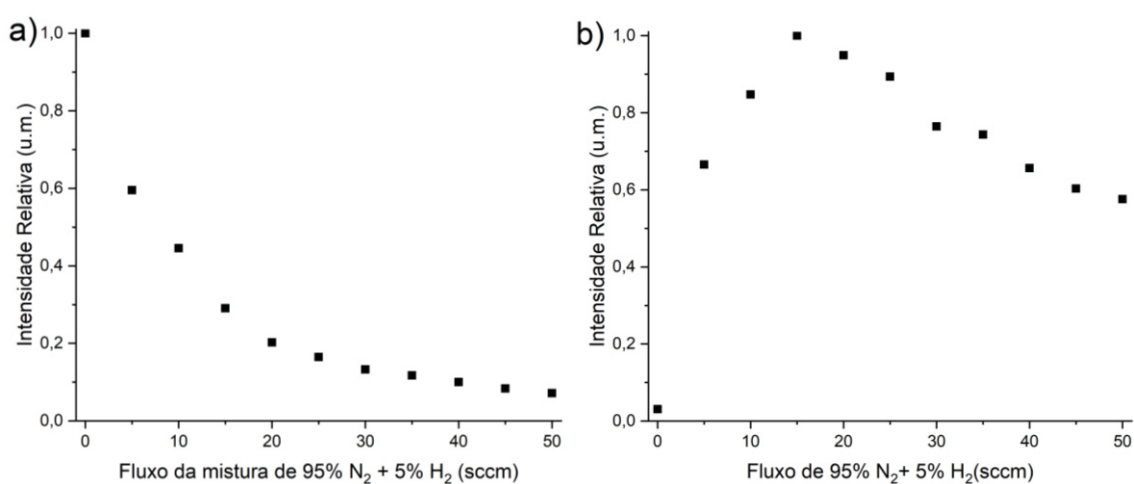


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

O comportamento da emissão de espécies excitadas para este experimento é observado figura 53, onde ocorre uma redução gradativa da emissão de espécies de argônio com o aumento do fluxo da mistura. Conjuntamente com um aumento da emissão de espécies de nitrogênio, alcançando um ápice em 15 sccm, posterior redução para valores de fluxo de mistura gasosa maiores. Também não foram observadas variações de tensão e corrente significativas na figura 54, não discutidas anteriormente.

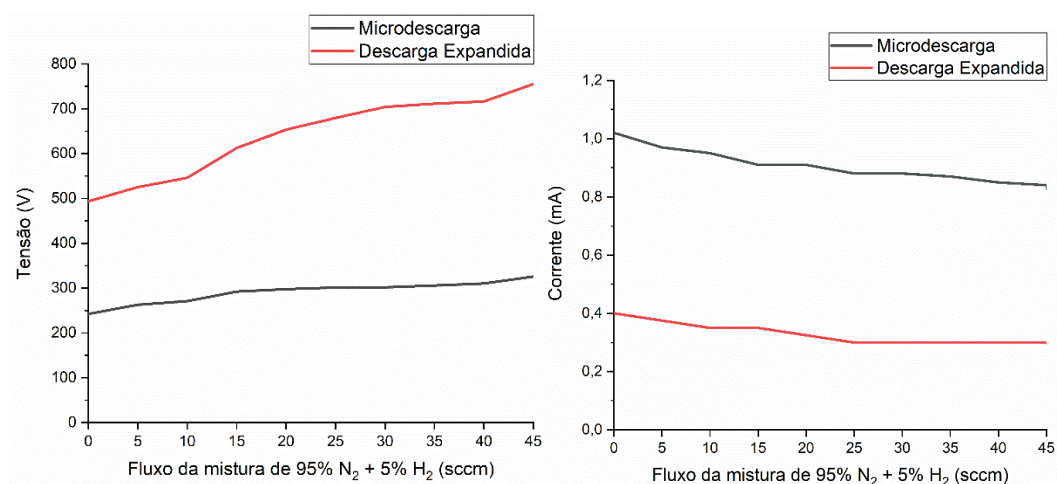
FIGURA 53 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1000 V}^{230 \mu M} E_{1250 V}^{3 mm}$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

FIGURA 54 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000 V}^{230 \mu M} E_{1250 V}^{3 mm}$



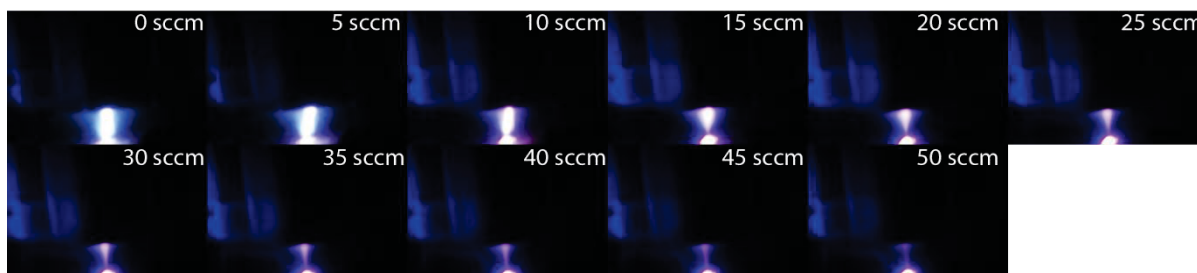
FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

O teste $M_{1150V}^{230\mu m} E_{1000V}^3$, não apresentou diferenças significativas entre os valores observados entre 0 e 5 sccm dos volumes do plasma, assim como vistos figura 55, e previamente na figura 48. É observado na figura 56, que mesmo em 5 sccm, o plasma ainda é predominantemente um plasma de argônio excitado, apenas com um pequeno acréscimo de emissão nitrogênio. Entretanto, é notado que em 10 sccm acontece uma variação intensa dos valores de intensidade do argônio e nitrogênio. Para os valores entre 15 e 20 sccm, o plasma possui picos de intensidade aproximadamente equivalentes de nitrogênio, com uma leve redução da emissão de argônio.

FIGURA 55 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS

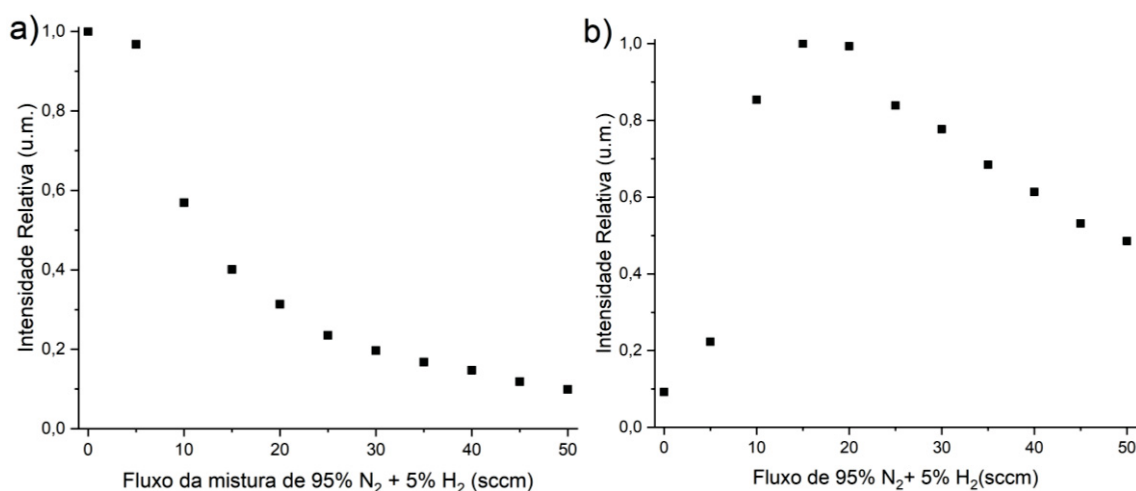
$M_{1150V}^{230\mu m} E_{1000V}^3$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE N₂ + H₂



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

FIGURA 56 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150V}^{230\mu m} E_{1000V}^3$

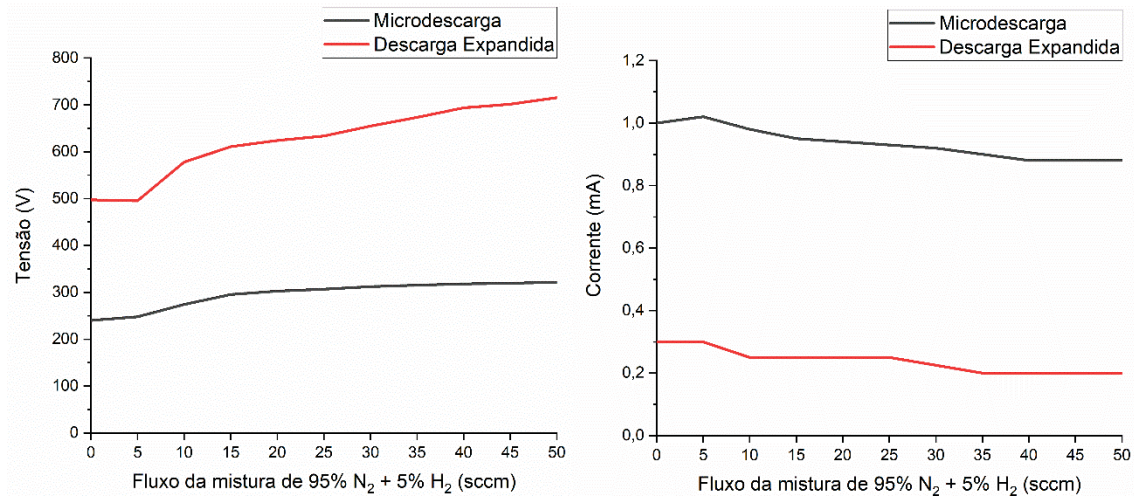


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

As curvas de tensão e corrente dos valores observados na figura 57 novamente mostram a pouca diferença entre os valores observados entre 0 e 5 sccm.

FIGURA 57 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^3 mm$

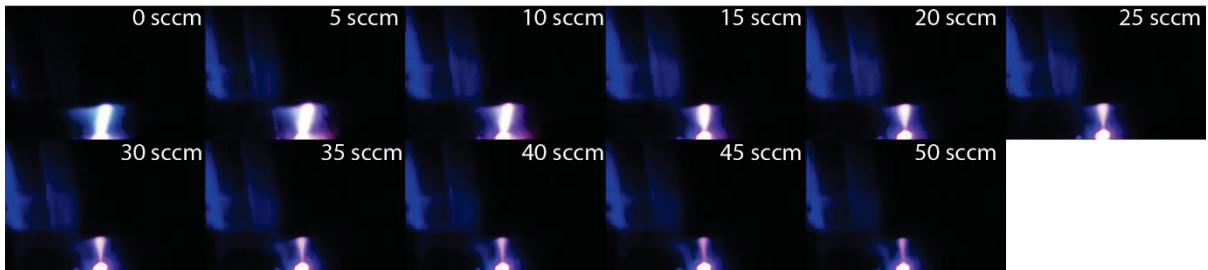


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

No experimento $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^3 mm$, é notado um comportamento do volume do plasma similar ao observado no experimento $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^3 mm$. Exceto entre 0 e 5 sccm, onde uma maior tensão da descarga expandida leva a uma maior constrição do plasma, assim como visto na figura 58.

FIGURA 58 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^3 mm$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE N₂ + H₂



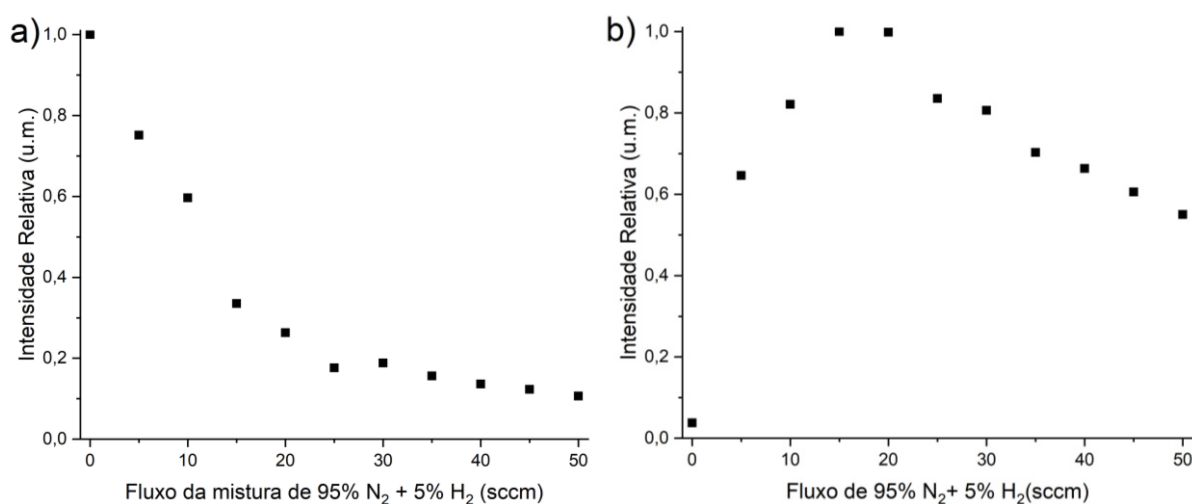
FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

Entretanto esta propensão a constrição, tende a continuar mesmo em valores de maiores fluxos da mistura molecular, o que leva a um menor volume do plasma se comparado com $M_{1150V}^{230\ \mu m} E_{1000V}^{3\ mm}$, no caso de 15 sccm, e volumes do plasma superiores para tensões maiores de 25 sccm.

A similaridade entre os experimentos também é notada nas intensidades de emissão da figura 59, onde a emissão de espécies de nitrogênio em 15 e 20 sccm se mantém similares, com apenas uma redução da emissão das espécies de argônio.

FIGURA 59 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150V}^{230\ \mu m} E_{1250V}^{3\ mm}$

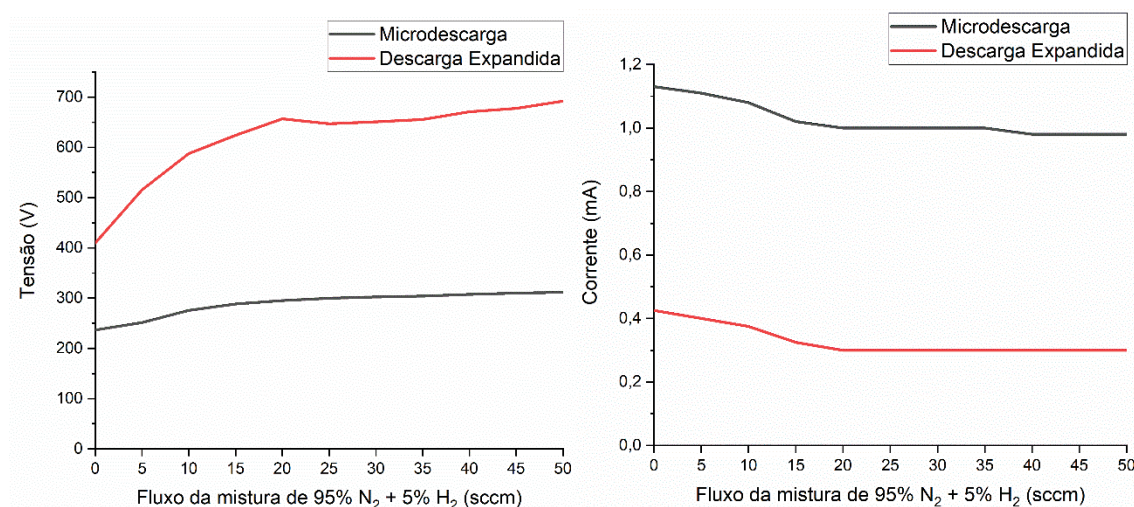


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

A tendência de filamentação sob fluxos da mistura gasosa pode ser notada também na figura 60, num crescimento da tensão da descarga expandida mais rápido, levando a uma estabilização em 20 sccm.

FIGURA 60 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{3 mm}$



FONTE: O autor (2020)

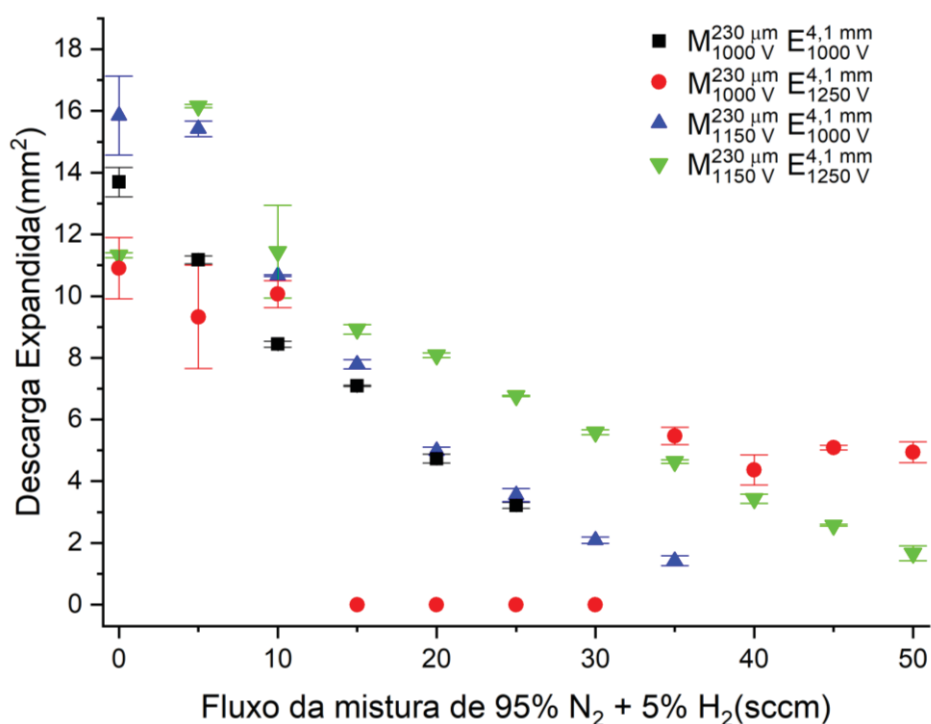
LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

4.5 ANÁLISES DOS TESTES COM DISTÂNCIAS DE 230 μ m ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA, E 4,1 mm DE DESCARGA EXPANDIDA

Nessa seção serão abordados os experimentos com variações de tensões de microdescarga, descarga expandida, e fluxos da mistura gasosa molecular de nitrogênio e hidrogênio, para distâncias de 230 μ m entre eletrodos da microdescarga, e 4,1 mm da descarga expandida, correspondentes aos maiores valores utilizados em ambas as distâncias. Nestes testes, assim como nos três subcapítulos anteriores, são fixadas as distâncias entre eletrodos e mantém-se um fluxo de argônio de 500 sccm.

Estas distâncias apresentaram tendência a estricção e instabilidades no plasma assim como vistas na figura 61, gerando grandes barras de erros na área da descarga expandida. Foram também vistos alguns comportamentos não observados previamente, principalmente no teste $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$.

FIGURA 61 - ÁREA DA DESCARGA EXPANDIDA PARA DISTÂNCIAS ENTRE ELETRODOS DA MICRODESCARGA DE 230 μm E 4,1 mm PARA DESCARGA EXPANDIDA, PARA FLUXO DE ARGÔNIO DE 500 sccm E DIFERENTES VAZÕES DE N_2+H_2



FONTE: O autor (2020)

As temperaturas rotacionais de OH podem ser vistas na tabela 6, observa-se o mesmo comportamento, de redução de temperatura conforme aumentado fluxo gasoso da mistura molecular. A temperatura rotacional referente a 0 sccm do teste $M_{1000\text{ V}}^{230\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{4,1\ \text{mm}}$ não pode ser observada devido a não convergência da curva com o código computacional.

TABELA 6 - TEMPERATURA ROTACIONAL DE OH (306,4 nm) PARA DISTÂNCIA DE MICRODESCARGA DE 230 μm E 4,1 mm DA DESCARGA EXPANDIDA

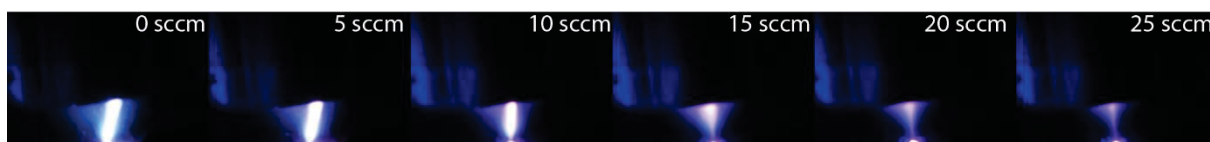
Fluxo da mistura gasosa molecular (sccm)	Temperatura (K)			
	$M_{1000\text{ V}}^{230\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{4,1\ \text{mm}}$	$M_{1000\text{ V}}^{230\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{4,1\ \text{mm}}$	$M_{1150\text{ V}}^{230\ \mu\text{m}} E_{1000\text{ V}}^{4,1\ \text{mm}}$	$M_{1150\text{ V}}^{230\ \mu\text{m}} E_{1250\text{ V}}^{4,1\ \text{mm}}$
0	-	412	401	385
5	411	413	392	359
10	387	379	368	355

FONTE: O autor (2020)

Assim como visto anteriormente, grandes distâncias entre eletrodos conjuntamente com baixas tensões tendem a extinção da descarga expandida, quando sujeita a um fluxo elevado da mistura molecular. Este efeito foi observado tanto nos experimentos $M_{1000 V}^{155 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$, quanto no experimento $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{3 mm}$.

Na figura 62 é possível notar que mesmo para estes valores de tensão, o plasma envolve uma superfície consideravelmente grande da amostra quando submetida a 15 e 20 sccm da mistura gasosa molecular, mesmo que apresentando constricção entre 0 a 10 sccm.

FIGURA 62 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A ASÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$

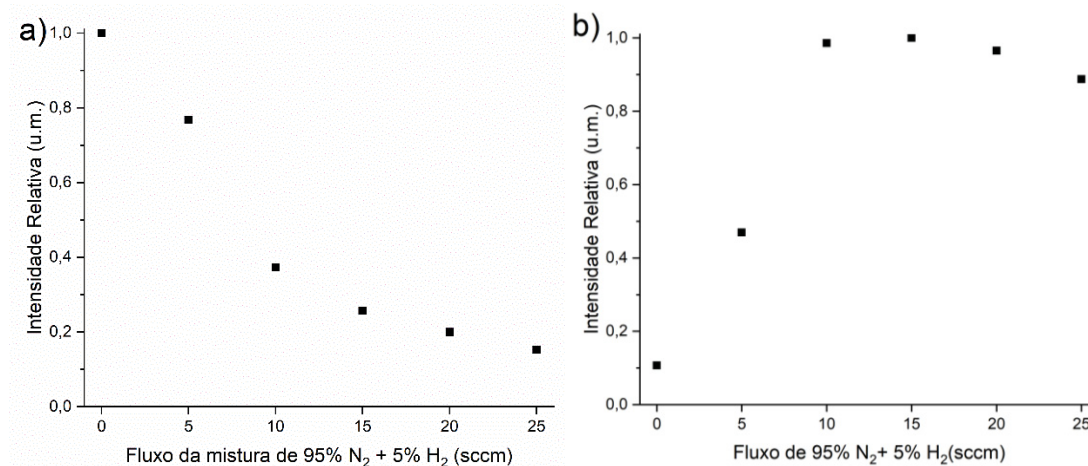


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N_2 e H_2 e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

Assim como esperado, as emissões de argônio apresentadas na figura 63 apresentam um decaimento de intensidade relativa, com o acréscimo do fluxo da mistura molecular. Entretanto, os valores de emissão de espécies de nitrogênio são similares a partir de 10 sccm, com valor máximo em 15 sccm. É notado um aumento de mais 100% das emissões de nitrogênio entre 5 para 10 sccm, assim como uma drástica redução de aproximadamente 50% dos valores observados em argônio. Estas mudanças nas emissões, são acompanhadas por mudanças de tensão da descarga expandida, assim como observadas na figura 64.

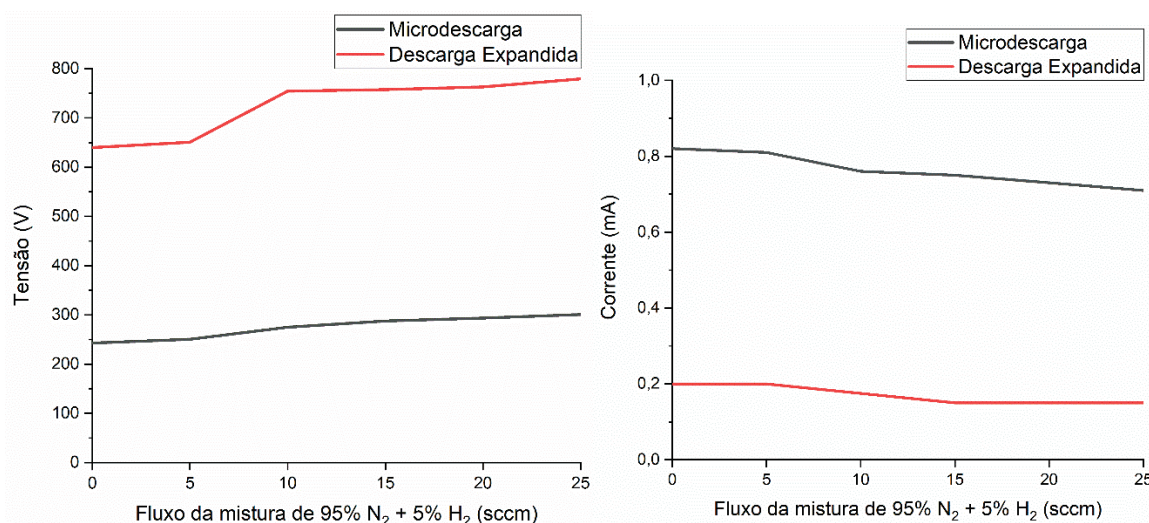
FIGURA 63 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

FIGURA 64 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$



FONTE: O autor (2020)

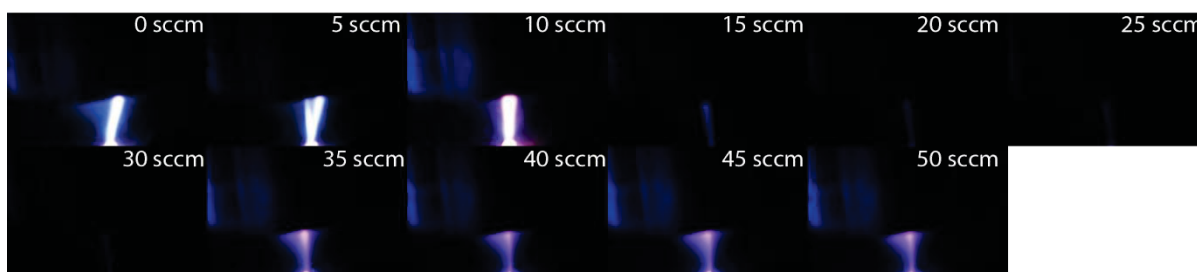
LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

O experimento $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$ apresenta algumas peculiaridades, onde na figura 65. Quando introduzido um fluxo de 5 sccm da mistura gasosa, é possível notar filimentações da descarga (são observados dois filamentos), gerando instabilidade no plasma e levavam a variações de intensidade luminosa, assim como vistas na figura 61. Ao aumentar gradativamente o fluxo da mistura gasosa de 5 para 10 sccm,

foi evidenciado uma aproximação dos dois filamentos, resultando em sua junção em 10 sccm.

Ao fazer incrementações subsequentes do fluxo da mistura molecular, de 15 sccm a 30 sccm, o plasma apresenta apenas um feixe pouco luminoso de descarga, o qual gradativamente perde luminescência conforme é aumentado o fluxo. Este feixe, assim como visto na figura 66, apresenta quase nenhuma espécie de nitrogênio excitado (figura 66b), apenas argônio excitado (figura 66a).

FIGURA 65 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS
 $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE $N_2 + H_2$

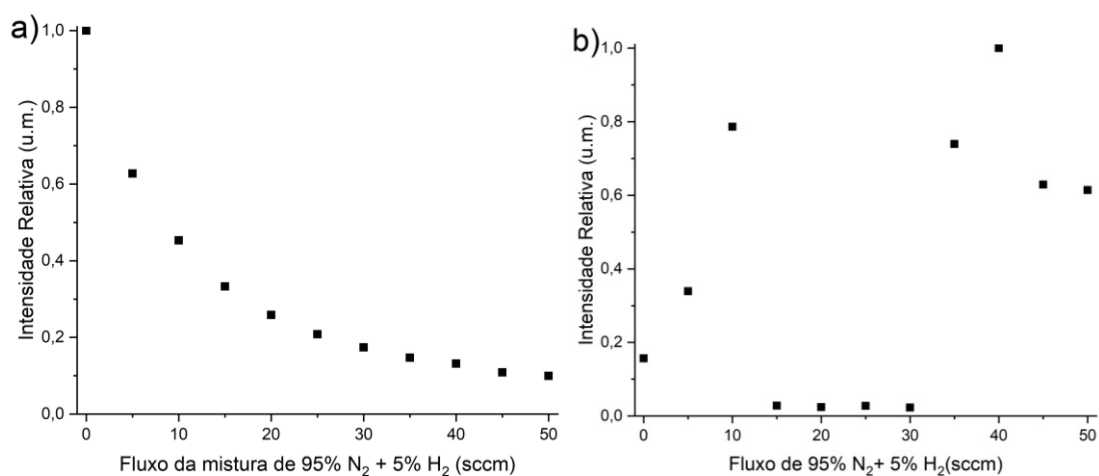


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N_2 e H_2 e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

Aproximadamente em 35 sccm é observado novamente a formação de uma descarga majoritariamente de nitrogênio, onde é observado o pico relativo da emissão de nitrogênio em 40 sccm, com reduções subsequentes quando submetidas a um fluxo de 45 e 50 sccm.

FIGURA 66 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A
SÉRIE $M_{1000 V}^{230 \mu M}$ $E_{1250 V}^{4,1 mm}$



FONTE: O autor (2020)

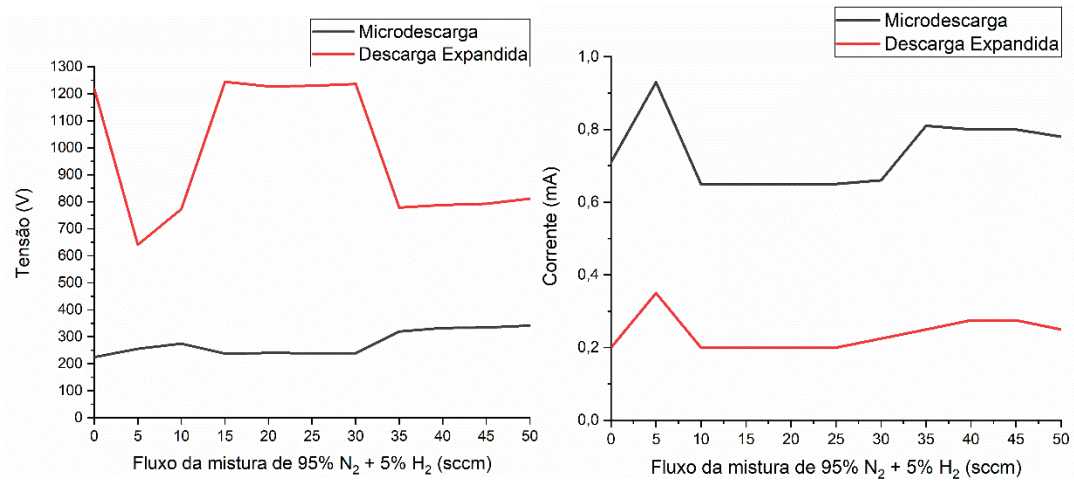
LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

As variações previamente observadas são também vistas nas curvas de tensão e corrente da figura 67. Entretanto, é importante notar que quando a ponteira de medição do plasma era introduzida em 0 sccm ela interferia no funcionamento do plasma, ocorrendo o pico de tensão observado. Os valores de tensão observados entre 15 e 30 sccm apresentavam o mesmo comportamento, entretanto o plasma extinguia-se, assim nos fornecendo a tensão aplicada no sistema. Entretanto, nenhum destes comportamentos foi observado durante as medições na microdescarga.

As tensões e correntes observadas permitem verificar que existe um comportamento sinérgico entre a micro e a descarga expandida, pois suas curvas aumentam e reduzem cooperativamente. Também é possível verificar o aumento das correntes observadas em 5 sccm, onde ocorre a filamentação, e quando em 10 sccm a filamentação diminui, a corrente novamente baixa.

É também possível verificar que, mesmo que não esteja acontecendo uma descarga consideravelmente luminescente entre 15 e 30 sccm, existe uma corrente passando na descarga expandida, causada provavelmente por uma descarga não luminescente.

FIGURA 67 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1000 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$

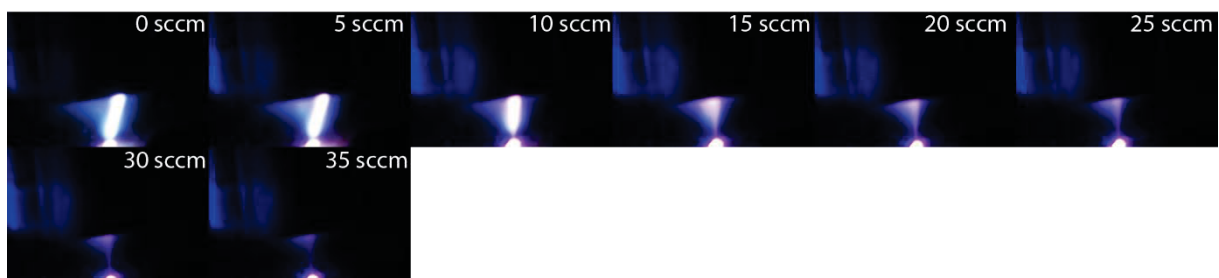


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

No experimento $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$ foi observado uma constrição entre 0 e 5 sccm assim como vistos na figura 68. De 5 para 10 sccm ocorreu uma grande redução da área de descarga observada, com subseqüentes reduções da área observada da descarga com o aumento do fluxo da mistura molecular, e ocorrendo a extinção da descarga em 40 sccm.

FIGURA 68 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1000 V}^{4,1 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE N₂ + H₂



FONTE: O autor (2020)

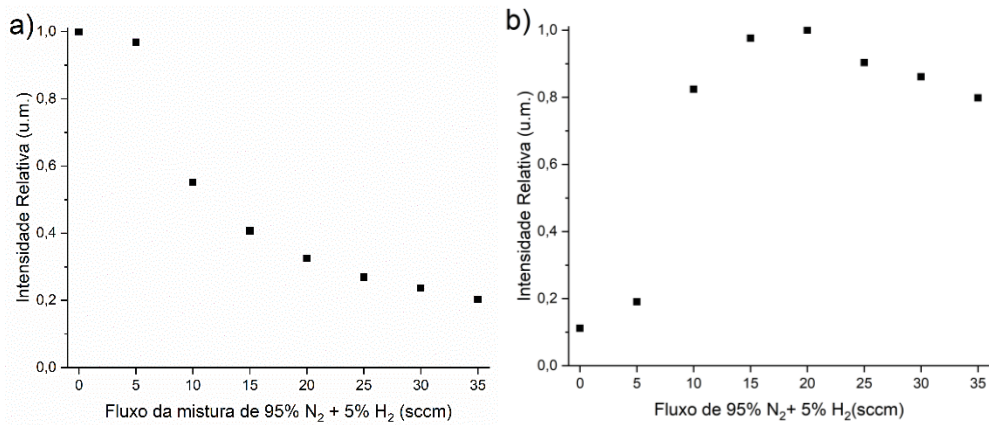
LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

Na figura 69 foi observado o comportamento esperado da descarga, com reduções de emissões de argônio com o aumento do fluxo da mistura molecular.

Assim como, um crescimento das emissões de nitrogênio atômico, até 20 sccm, e posterior redução com aumento do fluxo.

As curvas apresentadas na figura 70 apresentam poucas variações entre 0 e 5 sccm, assim como foi visto previamente nas curvas de intensidade de emissão das espécies, imagens e área de plasma. Entre 10 e 15 sccm, é possível verificar que a redução da constrição resulta na redução de corrente tanto na microdescarga quanto na descarga expandida.

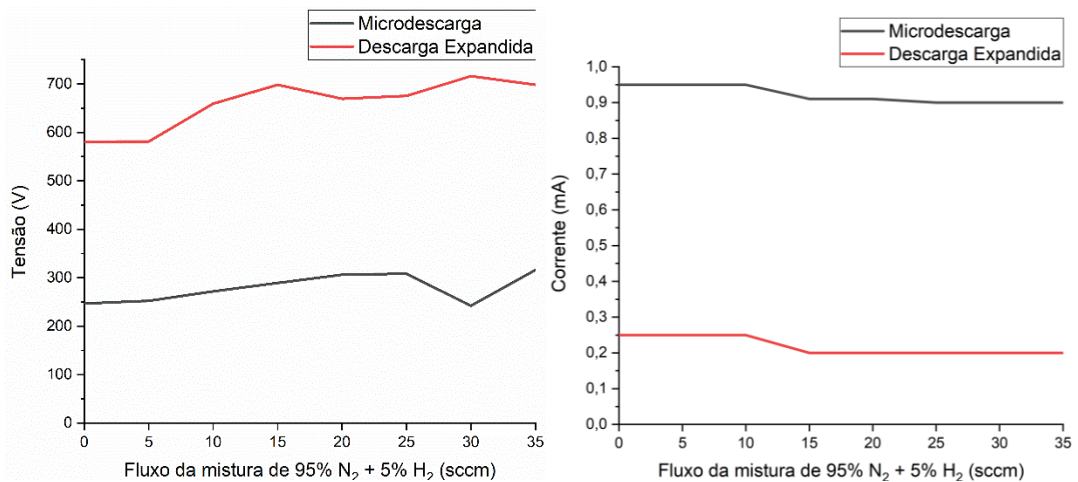
FIGURA 69 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150 V}^{230 \mu M} E_{1000 V}^{4,1 mm}$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

FIGURA 70 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu M} E_{1000 V}^{4,1 mm}$

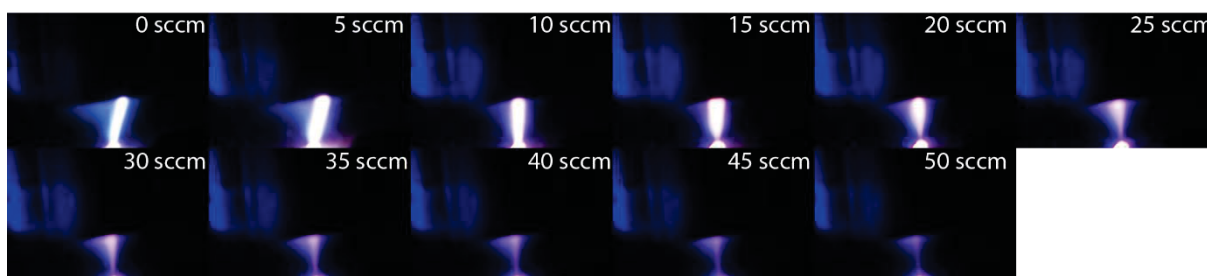


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

O experimento $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$ apresenta as maiores tensões e distâncias avaliadas neste trabalho, e estes valores maiores de tensões, permitiram um plasma mais estável para as dadas distâncias, assim sendo o experimento mais estável desta seção, e que apresentou os maiores volumes do plasma. Entretanto, estas grandes distâncias também geram um plasma onde uma coluna mais luminescente é observada em até fluxos de 20 sccm, assim como visto na figura 71. É interessante notar também que a maior área do plasma observada neste teste foi em 5 sccm.

FIGURA 71 - IMAGENS DA DESCARGA EXPANDIDA PARA A SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu m} E_{1250 V}^{4,1 mm}$ VARIANDO FLUXO DA MISTURA GASOSA DE N₂ + H₂

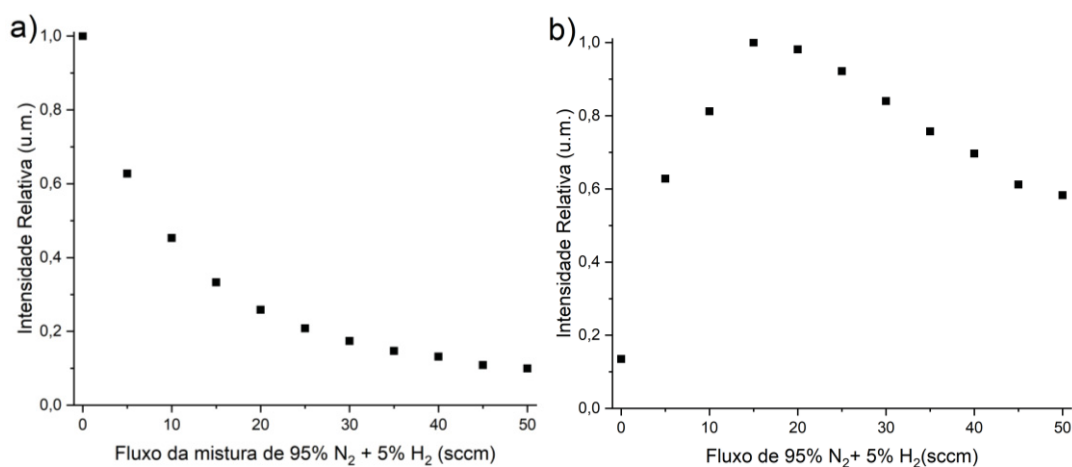


FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Imagens da descarga expandida para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

As curvas de intensidade de emissão vistas na figura 72 apresentam o mesmo comportamento apresentado na maioria dos experimentos, com redução gradativa da emissão de argônio com o aumento do fluxo da mistura molecular, aliado de um aumento gradativo da emissão do nitrogênio até 15 sccm, e posterior redução desta emissão. A redução da constrição vista em 20 sccm é acompanhada de uma redução da tensão de descarga expandida na figura 73.

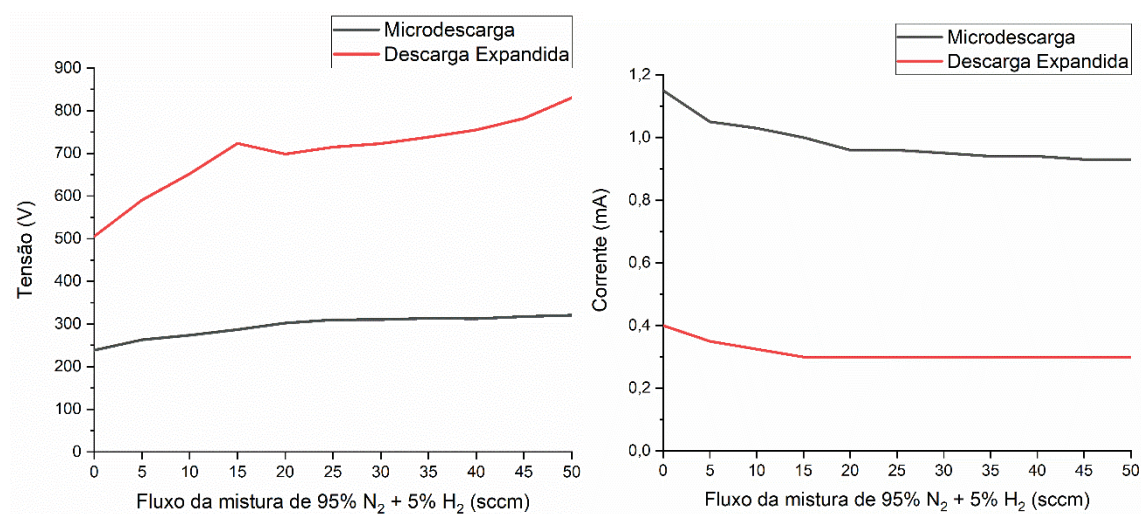
FIGURA 72 - INTENSIDADE DE EMISSÃO DE ESPÉCIES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO PARA A SÉRIE $M_{1150 V}^{230 \mu M} E_{1250 V}^{4,1 mm}$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Intensidades relativas das espécies de a) Argônio (763,51 nm) e b) N₂(SPS) (337,1 nm) para diferentes fluxos da mistura de N₂ e H₂.

FIGURA 73 - CURVAS DA TENSÃO E CORRENTE DA SÉRIE DE EXPERIMENTOS $M_{1150 V}^{230 \mu M} E_{1250 V}^{4,1 mm}$



FONTE: O autor (2020)

LEGENDA: Curvas de tensão e corrente para a microdescarga e descarga expandida, aplicada para diferentes fluxos da mistura com de N₂ e H₂ e fluxo fixo de 500 sccm para o Argônio.

5 CONCLUSÕES

1. Observou-se que o valor máximo de volume do plasma foi observado em $M_{1000V}^{155\ \mu m} E_{1250V}^{4,1\ mm}$ em 0 sccm. As tensões e distâncias presentes na microdescarga geram espécies metaestáveis de argônio com concentrações na qual, quando expandidas com distâncias de 4,1 mm e 1250 V, não propiciam uma grande uma constrição da descarga, assim provendo um volume do plasma o qual envolve a amostra.

2. Foi observado que, na maioria das condições onde não há constrição do plasma, a área de expansão do plasma é reduzida conforme o fluxo da mistura gasosa molecular (95% N₂ + 5% H₂) é aumentada, assim como visto no experimento $M_{1000V}^{155\ \mu m} E_{1000V}^{4,1\ mm}$. Assim, pode-se concluir que espécies de argônio presentes no plasma tem forte contribuição na formação e sustentação da descarga expandida. Devido a colisões elásticas das espécies de Argônio com espécies moleculares. Entretanto, se existirem demais espécies moleculares, podem ocorrer colisões sem excitação das espécies moleculares (“*collisional quenching*”). Este efeito pode ser observado na redução da emissão de espécies de argônio, com um aumento não proporcional da emissão de nitrogênio. Entretanto, é necessário que exista um fluxo suficiente de nitrogênio, caso deseje-se uma atmosfera nitretante. Assim, uma mistura gasosa a qual concilie um volume do plasma e atmosfera nitretante é necessária para um tratamento efetivo.

3. Para a realização de tratamentos de nitretação é sugerido utilizar os experimentos $M_{1000V}^{155\ \mu m} E_{1000V}^{4,1\ mm}$ e $M_{1000V}^{230\ \mu m} E_{1000V}^{4,1\ mm}$, com aproximadamente 9 mm² de área de descarga expandida, e $M_{1150V}^{230\ \mu m} E_{1000V}^3$ apresentando 8 mm² de área de descarga expandida. Visto que estes apresentam os maiores valores de área para o fluxo de 15 sccm, a qual corresponde a uma maior emissão de espécies de nitrogênio. Um maior valor de emissão de espécies de nitrogênio está correlacionado com um tratamento mais efetivo.

4. O funcionamento da microdescarga e da descarga expandida são interdependentes. Alterações na descarga expandida afetam diretamente o funcionamento da microdescarga, assim como a cinética de formação de espécies da microdescarga afeta a descarga expandida.

REFERÊNCIAS

AL-BATAINEH, S. A.; SHORT, R. D. Protein patterning on microplasma-activated PEO-like coatings. **Plasma Processes and Polymers**, v. 11, n. 3, p. 263–268, 2014.

ARJUNAN, K. P.; SHARMA, V. K.; PTASINSKA, S. Effects of atmospheric pressure plasmas on isolated and cellular DNA—a review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 2, p. 2971–3016, 2015.

BARÁNKOVÁ, Hana; BARDOS, Ladislav. Special issue on atmospheric pressure plasma. **Surface And Coatings Technology**, Uppsala, Sweden, v. 234, p. 1-1, nov. 2013. Elsevier BV.

BRUGGEMAN, P.; BRANDENBURG, R. Atmospheric pressure discharge filaments and microplasmas: physics, chemistry and diagnostics. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 46, p. 464001, 2013.

BRUNATTO, Silvio Francisco. **Estudo e desenvolvimento do processo de sinterização de compactados de ferro com enriquecimento superficial simultâneo de elementos de liga em descarga elétrica de cátodo oco.** 208 f. Tese (Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

CARDOSO, R.P. Influence of impurities on the temperature of an atmospheric helium plasma in microwave resonant cavity. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v.40, p. 1394-1400, 2007.

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

CHEN, S., WANG, S., WANG, Y., GUO, B., LI, G., CHANG, Z. Surface modification of epoxy resin using He/CF₄ atmospheric pressure plasma jet for flashover withstanding characteristics improvement in vacuum. **Applied Surface Science**, v. 414, p. 107-113, 2017.

DAESCHLEIN, G.; NAPP, M.; MAJUMDAR, A.; et al. In vitro killing of mycobacteria by low temperature atmospheric pressure plasma and dielectric barrier discharge plasma for treatment of tuberculosis. **Clinical Plasma Medicine**, v. 5–6, n. July 2016, p. 1–7, 2017.

DEMIDOV, E.; ELISEEV, S.; BOGDANOV, E. A.; KUDRYAVTSEV, A. Gas heating and transition to obstructed mode in DC glow microdischarge in air. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 42, n. 10, p. 2558–2559, 2014.

Physics, [s.l.], v. 52, n. 47, p.475201-475201, 6 set. 2019. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/ab373a>.

FANG, Haoming; BAI, Shu-lin; WONG, Ching Ping. Microstructure engineering of graphene towards highly thermal conductive composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s.l.], v. 112, p.216-238, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.06.010>.

GAZELI, K., SVARNAS, P., HELD, B., MARLIN, L., CLÉMENT, F., Possibility of controlling the chemical pattern of He and Ar “guided streamers” by means of N₂ or O₂ additives, **Journal of Applied Physics**, v. 117, n.093302, 2015.

HERZBERG, Gerhard. **Molecular Spectra and Molecular Structure I:: Spectra of Diatomic Molecules**. 2. ed. Londres: D. van Nostrand, 1950

HERZBERG, Gerhard. **Molecular Spectra and Molecular Structure II:: Infrared and Raman of Polyatomic Molecules**. Londres: D. van Nostrand, 1956.

ICHIKI, R.; NAGAMATSU, H.; YASUMATSU, Y.; et al. Nitriding of steel surface by spraying pulsed-arc plasma jet under atmospheric pressure. **Materials Letters**, v. 71, p. 134–136, 2012.

KAWASE, T.; TANAKA, T.; MINBU, H.; et al. An atmospheric-pressure plasma-treated titanium surface potentially supports initial cell adhesion, growth, and differentiation of cultured human prenatal-derived osteoblastic cells. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 102, n. 6, p. 1289–1296, 2014.

KASRI, S., WILLIAM, L., AUBERT, X., LOMBARDI, G., TALLAIRE, A., ACHARD, J., LAZZARONI, C., BAUVILLE, G., FLEURY, M., GAZELI, K., PASQUIERS, S., SANTOS SOUSA, J., Experimental characterization of a ns-pulsed micro-hollow cathode discharge (MHCD) array in a N₂/Ar mixture, **Plasma Sources Science and Technology**, v.28, n.35003, 2019.

KIM, S. K.; YOO, J. S.; PRIEST, J. M.; FEWELL, M. P. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. **Surface and Coatings Technology**, v. 163, n. 164, p. 380–385, 2003.

KOGELSCHATZ, U. Atmospheric-pressure plasma technology. **Plasma Physics and Controlled Fusion**, v. 46, n. 12B, p. B63–B75, 2004.

LI, C. X.; BELL, T. Sliding wear properties of active screen plasma nitrided. **Wear**, v. 256, p. 1444-1152, 2004.

LAUX, C O et al. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. **Plasma Sources Science And Technology**, [s.l.], v. 12, n. 2, p.125-138, 13 fev. 2003. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/12/2/301>.

LI, X., REN, Z.A., SUN, D.Q., An investigation of nitrided layer prepared by direct arc discharge, **Materials Science and Engineering A**, v. 443, p. 219-223, 2007.

LI, Zhijun et al. Surface-engineering strategies for g-C 3 N 4 as efficient visible-light photocatalyst. **Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry**, [s.l.], v. 6, p.57-62, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.05.006>.

LIU, Kezhao et al. Nitride layers on uranium surfaces. **Progress In Surface Science**, [s.l.], v. 93, n. 3, p.47-84, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2018.08.002>.

MASSINES, Françoise et al. Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition. **Plasma Processes And Polymers**, [s.l.], v. 9, n. 11-12, p.1041-1073, 7 ago. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ppap.201200029>.

MITTEMEIJER, E. J. Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing. **ASM Handbook, Volume: Steel Heat Treating Fundamentals and Processes**, v. 4A, p. 619–646, 2013.

MONGE-DAUGE, Catherine; CLEMENT, Franck; SVARNAS, Panagiotis; LOISEAU, Jean-François; RICARD, André; HELD, Bernard. Experimental Study Coupled With Electrical Modeling for the Consideration of DBD-Based Plasma Jet. **IEEE Transactions On Plasma Science**, [S.L.], v. 40, n. 9, p. 2254-2260, set. 2012. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/tps.2012.2207407>.

NAGAMATSU, H.; ICHIKI, R.; YASUMATSU, Y.; et al. Steel nitriding by atmospheric-pressure plasma jet using N₂/H₂ mixture gas. **Surface and Coatings Technology**, v. 225, p. 26–33, 2013.

NGUYEN, T.d.; SADEGHI, N.. Rotational and vibrational distributions of N₂(C 3Π_u) excited by state-selected Ar(3P₂) and Ar(3P₀) metastable atoms. **Chemical Physics**, [s.l.], v. 79, n. 1, p.41-55, ago. 1983. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104\(83\)85137-4](http://dx.doi.org/10.1016/0301-0104(83)85137-4).

PEARSE, R. W. B.; GAYDON, A. G. **The identification of molecular spectra**. 4a edição. John Wiley & Sons, Inc. Nova York, 1976.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. A.. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3. ed. Boca Raton: Crc Press, 2009.

ROTH, J Reece. **Industrial Plasma Engineering: Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing**. London: Institute Of Physics Publishing, 2001.

SANNOMIYA, R., ICHIKI, R., OTANI, R., HANADA, K., SONODA, M., AKAMINE, S., KANAZAWA, S., Investigation on Hard-Tissue Compability of TiN Surface Formed by Atmospheric-Pressure-Plasma Nitriding, **Plasma and Fusion Research: Letters**, v.13, n. 1306120, 2018.

SATO, S.; ARAI, Y.; YAMASHITA, N.; et al. Surface-nitriding treatment of steels using microwave-induced nitrogen plasma at atmospheric pressure. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 19, p. 7574–7580, 2012.

SCHEUER, C. J.; CARDOSO, R. P.; MAFRA, M.; BRUNATTO, S. F. AISI 420 martensitic stainless steel low-temperature plasma assisted carburizing kinetics. **Surface and Coatings Technology**, v. 214, p. 30–37, 2013.
TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT, P.; DESMAISON, J.; LEPRINCE, P.; Atmospheric pressure plasmas: A review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.61, p. 2-30, 2006.

ŠIMOR, Marcel; RÁHEL', Jozef; VOJTEK, Pavel; ČERNÁK, Mirko; BRABLEC, Antonín. Atmospheric-pressure diffuse coplanar surface discharge for surface treatments. **Applied Physics Letters**, [S.L.], v. 81, n. 15, p. 2716-2718, 7 out. 2002. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1513185>.

TESCHKE, M., KEDZIERSKI, J., FINANTU-DINU, E.G., KORZEC, D., ENGEMANN, J. High-speed photographs of a dielectric barrier atmospheric pressure plasma jet. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v.33 (2), p. 310-311, 2005.

TSAI, C., HSU, W., WU, C., CHEN, C. **Wide AREA atmosphere pressure plasma jet apparatus**. Assignee: Industrial Technology Research Institute, US 8381678 B2. Deposito: 13 Jul. 2009. Concessão: 26 Feb. 2013.

VANDENABEELE, Cédric R.; LUCAS, Stéphane. Technological challenges and progress in nanomaterials plasma surface modification – A review. **Materials Science And Engineering: R**, [s.l.], v. 139, 100521, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2019.100521>.

VANDGHANOONI, Somayeh et al. Electrically conductive biomaterials based on natural polysaccharides: Challenges and applications in tissue engineering. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 141, p.636-662, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.020>.

WANG, S.; WANG, W. C.; YANG, D. Z.; LIU, Z. J.; ZHANG, S. Optical and application study of gas-liquid discharge excited by bipolar nanosecond pulse in atmospheric air. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 131, p. 571–576, 2014.

XU, C. H.; SHEN, P. Y.; CHIU, Y. F.; et al. Atmospheric pressure plasma jet processed nanoporous Fe₂O₃/CNT composites for supercapacitor application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 676, p. 469–473, 2016.

XU, Li Qun; NEOH, Koon-gee; KANG, En-tang. Natural polyphenols as versatile platforms for material engineering and surface functionalization. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 87, p.165-196, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.08.005>.

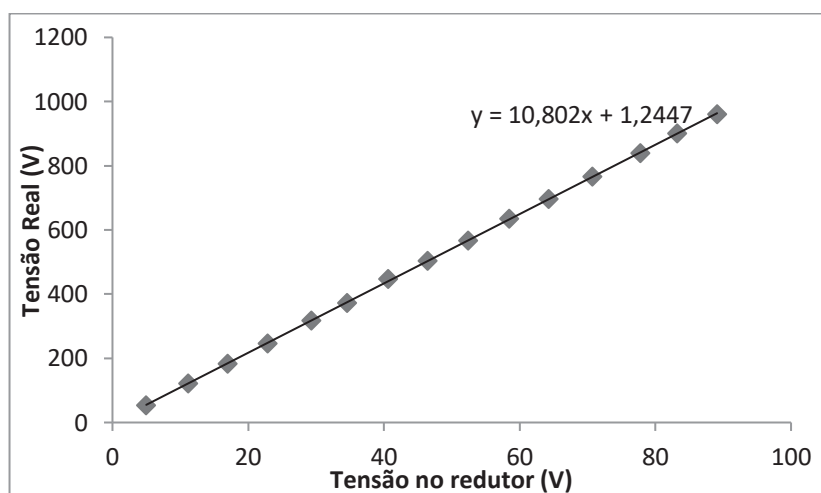
YANG, Haitang et al. Surface-coating engineering for flame retardant flexible polyurethane foams: A critical review. **Composites Part B: Engineering**, [s.l.], v. 176, 107185, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107185>.

ZHANG, Wei et al. Electrically conductive hydrogels for flexible energy storage systems. **Progress In Polymer Science**, [s.l.], v. 88, p.220-240, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.001>.

APÊNDICE A – AJUSTE DO REDUTOR DE TENSÃO

Devido aos multímetros não suportarem tensões de mais de 1000 V, fez-se necessário criar um sistema de monitoramento das tensões do sistema e dos eletrodos, utilizando uma ponteira redutora de tensões ou apenas com a tensão de entrada. A figura A1 mostra os valores reais obtidos utilizando um multímetro conectado diretamente no sistema, em relação aos valores encontrados pelo mesmo multímetro utilizando o redutor de tensão fabricado. Com a reta derivada destes valores, foi possível extrapolar a proporção dos valores observados no multímetro utilizando o redutor de tensão, e assim medir valores de tensões acima de 1000 V sem riscos de danos aos multímetros.

FIGURA A1 - CURVA DE VARIAÇÃO DA TENSÃO DO REDUTOR DE TENSÕES EM FUNÇÃO DA TENSÃO REAL MEDIDA.



FONTE: O AUTOR (2019)