



**Sully Milena Mejía Quintero**

**Aplicações de Sensores a Rede de Bragg em Fibras  
Ópticas na Medição de pH e Deformação de Filmes Finos  
de Alta Dureza**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para obtenção do título de Mestre pelo Programa  
de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da  
PUC-Rio.

Orientadores: Arthur Martins Barbosa Braga  
Adriana Lúcia Cerri Triques



**Sully Milena Mejía Quintero**

**Aplicações de Sensores a Rede de Bragg em Fibras  
Ópticas na Medição de pH e Deformação de Filmes Finos  
de Alta Dureza**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-  
Graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio.  
Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Arthur Martins Barbosa Braga**

Orientador

Pontifícia Universidade Católica de Rio

**Adriana Lúcia Cerri Triques**

Co-orientadora

Pontifícia Universidade Católica de Rio

**Marco Cremona**

Pontifícia Universidade Católica de Rio

**Luiz Carlos Guedes Valente**

Gávea Sensors

**José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 26 de abril de 2006

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Sully Milena Mejía Quintero**

Graduou-se Bacharel em Física na PUC-Rio (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro) em 2004 e tem como área de interesse a óptica aplicada e sensores a fibra óptica.

#### Ficha Catalográfica

Mejía Quintero Sully Milena

Aplicação de sensores a rede de Bragg em fibras ópticas na medição de pH e deformação de filmes finos de alta dureza / Sully Milena Mejía Quintero ; orientador: Arthur Martins Barbosa Braga, Adriana Lúcia Cerri Triques. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Engenharia Mecânica, 2006.

124 f. : il.(col.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia mecânica – Teses. 2. Sensores a fibra óptica. 3. Sensores a rede de Bragg. 4. Sensores de pH. 5. Filmes finos. 6. Tensão residual. I. Braga, Arthur Martins Barbosa. II. Triques, Adriana Lúcia Cerri. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD: 621

## **Agradecimentos**

Aos professores Arthur Braga e Adriana Triques pela orientação, pelas ideias e pelo apoio.

A minha família e Gladys por ter me incentivado e acreditado em mim sempre.

Ao pessoal do Laboratório de Sensores a Fibra Óptica.

Aos meus colegas de laboratório Carla, Alexandre, e Robert pela amizade e atender a todos os meus pedidos de socorro.

Ao professor Marco Cremona, pelos ensinamentos e compressão.

À professora Paula Gouvea, pela ajuda e compressão.

Ao pessoal do laboratório de filmes finos Welber e Cristiano.

Aos estudantes de iniciação científica Vivian, Jane, Helena e David.

Ao Guedes pelas idéias e a Gavea Sensors pelo incentivo

Aos demais professores e funcionários do Engenharia Mecânica pelos ensinamentos e apoio.

A CAPES pelo apoio financeiro.

## Resumo

Mejía Quintero, Sully Milena. **Aplicações de Sensores a Rede de Bragg em Fibras Ópticas na Medição de pH e Deformação de Filmes Finos de Alta Dureza**. Rio de Janeiro, 2006. 124p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho versa sobre duas diferentes aplicações de sensores a redes de Bragg em fibra óptica. A primeira consiste no desenvolvimento de uma técnica de sensoriamento do pH empregando fibra óptica, que visa a monitoração contínua e permanente deste parâmetro em poços de petróleo depletados e de injeção. Nesta aplicação, as redes de Bragg são acopladas, através de um mecanismo transdutor, a sistemas poliméricos que respondem a alterações do pH apresentando uma variação expressiva de seu volume. O tempo de resposta e o fator de inchamento do sistema polimérico foram caracterizados para valores de pH 3, 4, 5, e 6, em soluções aquosas contendo sais dissolvidos em concentrações típicas das encontradas em águas de formação. As medições foram realizadas a temperaturas e pressões ambientes, assim como na presença de óleo, e após a pressurização do sistema polimérico até 5000 psi. Diferentes mecanismos transdutores foram projetados e construídos, e suas respostas, avaliadas em soluções aquosas com composição similar à das águas de formação. Foram estimadas a sensibilidade da técnica e as principais fontes de incerteza na medição do pH. Procurou-se também avaliar a funcionalidade dos mecanismos transdutores visando uma futura instalação em poço. Na segunda aplicação, é proposta uma técnica para a medição “*in situ*” da tensão residual induzida em filmes finos de alta dureza durante sua deposição em câmaras de “*sputtering*” assistido por rádio-frequência e campo magnético. A técnica é constituída por uma viga em aço engastada, tendo uma de suas faces instrumentada com um conjunto de redes de Bragg a fibra óptica, enquanto a face oposta é exposta ao fluxo de íons do material a ser depositado. O sistema sensor é instalado em uma câmara que opera sob alto vácuo, enquanto os aparelhos de leitura permanecem no exterior. A resposta do protótipo em função de variações do campo magnético e da temperatura no interior da câmara foi levantada. Em seguida, foram realizadas medições da deformação da viga durante a deposição de filmes de sílica, de óxido de titânio-índio, e de carbeto de silício. A tensão residual dos

filmes foi calculada e comparada com resultados de medições de curvatura do substrato realizadas empregando um perfilômetro. Tensões residuais de 6 MPa até 0,2 Gpa foram obtidas durante as diferentes deposições.

### **Palavras-chave**

Sensores a Fibra Óptica; Sensores a Redes de Bragg; Sensores de pH; Filmes Finos; Tensão Residual.

## Abstract

Mejía Quintero, Sully Milena. **Aplicações de Sensores a Rede de Bragg em Fibras Ópticas na Medição de pH e Deformação de Filmes Finos de Alta Dureza.** Rio de Janeiro, 2006. 124p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work treats of two different applications of optical fiber Bragg grating sensors. The first application consists of a pH sensing technique that employs optical fiber to permanent and continuously monitor the pH in depleted and injection oil wells. In this application, the Bragg gratings are coupled by a transduction mechanism to a polymeric system which responds to pH variations with a large volume change. The response time as well as the swelling factor of the polymeric system at pH 3, 4, 5, and 6 have been characterized in aqueous solutions with dissolved salts in concentrations typical of those found in formation waters. Experiments have been carried out at room temperature and pressures, in the presence of oil, and after pressurization up to 5000 psi. Several mechanisms of transduction have been designed, constructed, and tested in solutions similar to the formation waters. The sensitivity of the technique and the main sources of uncertainties related to the pH measurement have been investigated. Also, the functionality of the mechanisms has been evaluated aiming at a future installation in the petroleum wells. The second application investigated is a technique for *in situ* measurement of the residual stress induced in hard thin films during deposition by RF magnetron sputtering. The sensing technique consists of a cantilever steel beam. One of the surfaces of the beam is instrumented using optical fiber Bragg gratings; the opposite face is exposed to the ion flux that originates the thin film. The sensing system is installed in a vacuum chamber while the interrogating apparatus remains outside. The prototype has been characterized with respect to variations of the magnetic field and the temperature inside the chamber. Measurements of the beam strain have been carried out during deposition of silica, indium-titanium oxide, and silicon carbide thin films. The residual stresses have been calculated and the results compared with data obtained using profilometry. Residual stress values varying from 6 MPa up to 200 MPa have been obtained during the different deposition processes.

## **Keywords**

Optical fiber sensors; fiber Bragg Grating sensors; pH Sensor; thin films; residual strain.

# Sumário

1	Introdução	17
2	Conceitos Básicos de Redes de Bragg	21
2.1.	Redes de Bragg em fibras ópticas	21
2.1.1.	Rede de Bragg Atuando como Sensor	22
3	Sensoriamento de pH de Soluções Aquosas	26
3.1.	Introdução	26
3.2.	Hidrogéis sensíveis ao pH	28
3.2.1.	Princípio Básico de Funcionamento	28
3.3.	Obtenção do Hidrogel PVA/PAA	29
3.4.	Caracterização dos filmes PAA/PVA	31
3.4.1.	Métodos de caracterização	32
3.4.1.1.	Caracterização por variação de área	32
3.4.1.2.	Caracterização por variação de massa	33
3.4.2.	Resposta em solução tampão	34
3.4.3.	Resposta em água de formação	37
3.4.3.1.	Resposta em soluções com diferentes íons	40
3.4.4.	Resposta na Presença de Óleo	42
3.4.5.	Resposta Após Pressurização	44
3.4.6.	Tempo de resposta	45
3.5.	Mecanismos Transdutores	46
3.5.1.	Configuração Básica	47
3.5.2.	Resultados Típicos	51
3.5.3.	Projeto e princípio de funcionamento	56
3.5.3.1.	Mecanismo tipo Viga	56
3.5.3.2.	Mecanismo tipo Fibra-Identador	59
3.5.3.3.	Mecanismo tipo “ <i>Clip Gage</i> ”	62
3.6.	Resultados Experimentais	65
3.6.1.	Mecanismo tipo Viga	65

3.6.1.1. Resultados em Solução Tampão	66
3.6.1.2. Resultados em Água de Formação	68
3.6.2. Mecanismo tipo Fibra-Identador	70
3.6.2.1. Resultados em Solução Tampão	70
3.6.2.2. Resultados em Água de Formação	75
3.6.3. Mecanismo tipo “Clip Gage”	76
3.7. Conclusões	80
4 Sensor de deformação	83
4.1. Introdução	83
4.2. Formação de filmes finos	83
4.3. A tensão residual em filmes finos	84
4.3.1. Modelagem matemático da tensão residual	85
4.3.2. Técnicas de medida da tensão residual	90
4.4. Metodologia	91
4.4.1. Montagem experimental	92
4.4.2. Técnica empregada para a deposição dos filmes	93
4.4.3. Preparação dos substratos	94
4.4.4. Montagem do sensor de deformação com redes de Bragg.	95
4.4.5. Sensibilidade à temperatura	96
4.4.6. Sensibilidade ao deslocamento	97
4.5. Resultados e discussão	99
4.5.1. Determinação de tensão residual usando redes de Bragg a fibra óptica	99
4.5.1.1. Investigação da variação abrupta da tensão no substrato	104
4.5.1.2. Modelo para a variação abrupta da tensão no substrato	110
4.5.2. Determinação da tensão residual através da equação de Stoney	113
4.6. Conclusão	115
5 Conclusões	116
Referencias Bibliográficas	119

## Lista de figuras

Figura 2.1 - Distribuição dos trabalhos apresentados OFS 2005 de acordo com: a) grandeza medida; b) com a tecnologia aplicada [9].	18
Figura 2.2 - Esquema da modulação local do índice de refração do núcleo da fibra óptica que constitui a rede de Bragg.	21
Figura 2.3 - Esquema do princípio de operação de uma rede de Bragg em fibra óptica. Uma faixa estreita do espectro de luz, centrada no comprimento de onda de Bragg ( $\lambda_B$ ) é refletida, e o restante do espectro é transmitido.	22
Figura 2.4 - Esquema do deslocamento espectral de uma rede de Bragg submetida a tração e compressão.	24
Figura 3.1 - Esquema ilustrativo da variação de volume de um hidrogel sensível ao pH	29
Figura 3.2 - Filmes de PAA/PVA sob 3 condições: seco, em pH 3, e em pH 6.	30
Figura 3.3 - Fatores de inchamento da área para os filmes 002, 009, 013, e 014 hidratados em solução tampão de diferentes valores de pH.	35
Figura 3.4 – Fator de inchamento da área para amostras de polímero 013 imersas em solução tampão.	36
Figura 3.5 - Fatores de inchamento da massa para o filme 013 hidratado em solução tampão de diferentes valores de pH.	37
Figura 3.6 - Fatores de aumento de área do filme 013 em solução tampão (símbolos fechados) e em água de formação (símbolos abertos).	39
Figura 3.7 – Fotografia do filme 002 após imersão em óleo.	44
Figura 3.8 - Ajuste exponencial para o tempo de resposta do hidrogel 013 quando levado de uma solução tampão cm pH 3 a outra com pH 6.	46
Figura 3.9 - Representação esquemática do sistema empregado na separação dos discos de hidrogel utilizando telas de aço e espaçadores em Teflon.	48
Figura 3.10 - Representação esquemática do sistema empregado no confinamento lateral da pilha de discos de hidrogel empregando cilindro	

de tela.	49
Figura 3.11 - Representação esquemática do sistema empregado no confinamento lateral da pilha de discos de hidrogel empregando um guia em aço.	50
Figura 3.12 - Esquema da montagem para medições do comprimento de onda da rede de Bragg.	51
Figura 3.13 - Resultado típico obtido durante os experimentos: variação $\Delta\lambda$ do comprimento de onda da rede de Bragg em função do tempo para diferentes valores do pH da solução. No presente caso, foram empregadas soluções tampão de pH 3 e de pH 6, e o mecanismo transdutor, denominado Fibra-Identador.	52
Figura 3.14 Curvas típicas de ajuste de dados experimentais de $\Delta\lambda$ em função do tempo quando o sistema passa de uma solução tampão: (a) com pH 3 para outra com pH 6 e (b) de pH6 para pH3. Neste caso, empregou-se o mecanismo transdutor denominado Fibra-Identador.	54
Figura 3.15 - Curva típica de calibração da resposta do sistema. Neste caso, empregou-se o mecanismo transdutor denominado Fibra-Identador e soluções tampão com diferentes valores de pH.	55
Figura 3.16 Representação esquemática do modelo Viga.	57
Figura 3.17 - Representação esquemática do modelo Fibra-Identador.	59
Figura 3.18 – Representação esquemática das forcas do modelo Fibra-Identador.	62
Figura 3.19 - Representação esquemática do modelo “Clip Gage”	63
Figura 3.20 - Fotografia do “Clip Gage” construído, tendo uma fibra óptica com uma rede de Bragg colada sobre a face externa da haste lateral.	65
Figura 3.21 - Variação do comprimento de onda de Bragg da rede acoplada à viga em função do tempo, empregando-se 10 discos do filme 013 de PAA/PVA em soluções tampão com pH 3, 4, 5, e 6.	67
Figura 3.22 - Curva de calibração do transdutor tipo viga contendo 10 discos do filme 013 de PAA/PVA em solução tampão. Os símbolos são pontos experimentais e a curva sólida, um ajuste polinomial.	68
Figura 3.23 - Curvas de calibração do transdutor viga contendo 10 discos do filme 013 de PAA/PVA em solução tampão (símbolos fechados) e água	

- de formação (símbolos abertos). A curva sólida, um ajuste polinomial. 69
- Figura 3.24 - Variação do comprimento de onda de Bragg da rede no transdutor denominado fibra-identador em função do tempo, empregando-se 10 discos do filme 014 de PAA/PVA em soluções tampão com pH 3, 4, 5, e 6. 71
- Figura 3.25 - Ajuste dos dados experimentais obtidos com o mecanismo fibra-identador e filmes 014 de PAA/PVA: (a) passando de uma solução tampão de pH 4 para outra de pH 5; (a) passando de uma solução tampão de pH 4 para outra de pH 3. 72
- Figura 3.26 - Curva de calibração do transdutor fibra-identador contendo 10 discos do filme 014 de PAA/PVA em diversos ciclos de pH em solução tampão. 74
- Figura 3.27 – Desvio padrão da medição do pH usando o transdutor fibra-identador em função do pH das soluções tampão. 75
- Figura 3.28 - Curvas de calibração do transdutor fibra-identador contendo 10 discos do filme 014 de PAA/PVA em solução tampão (símbolos fechados) e água de formação (símbolos abertos). 76
- Figura 3.29 Variação do comprimento de onda da rede de Bragg colada à haste lateral do “Clip Gage” em função da força aplicada. Para este experimento foram empregados corpos com valores calibrados de massa.77
- Figura 3.30- Gráfico de força aplicada ao “Clip Gage” em função do deslocamento sofrido. Para este experimento foram empregados corpos com valores calibrados de massa. 78
- Figura 3.31 - Curvas de calibração do transdutor “Clip Gage” contendo 18 discos do filme 014 de PAA/PVA em diversos ciclos de pH em solução tampão (símbolos fechados) e água de formação (símbolos abertos). 79
- Figura 4.1 - Representação esquemática dos estágios do crescimento do filme. 84
- Figura 4.2 - Representação esquemática da geração de curvatura no sistema filme-subtrato. 85
- Figura 4.3 – (a) As forças resultantes aplicadas a um filme e seu substrato, para uma tensão mecânica de tração. (b) deslocamento  $\delta$  do plano neutro, em relação a um sistema de coordenadas com origem em  $t_s$

/2.	87
Figura 4.4 – Esquema da experimental para a medição de tensão residual usando redes de Bragg a fibra óptica.	92
Figura 4.5 - Representação esquemática da pulverização catódica com radio freqüência assistida por campo magnético (“rf magnetron sputtering”) e do substrato utilizado (no detalhe).	94
Figura 4.6 - Representação esquemática do porta-substrato e fotografia do sistema empregado no sensoriamento da deformação durante a deposição do filme.	96
Figura 4.7 - Curva de calibração de temperatura das redes de Bragg coladas ao substrato viga (sensor) de aço.	97
Figura 4.8 – Variação de comprimento de onda das redes de Bragg e seu correspondente valor de deformação em função do deslocamento quando o substrato é submetido a deflexão.	98
Figura 4.9 - Variação do comprimento de onda das redes em função do tempo de deposição para uma deposição de SiC com potência de <i>rf</i> igual a 280 W e pressão de trabalho igual a $4,1 \times 10^{-2}$ Torr	100
Figura 4.10 - Compensação de temperatura na variação do comprimento de onda em função do tempo de deposição.	101
Figura 4.11 - Foto do substrato que mostra a curvatura do substrato após a deposição de SiC.	101
Figura 4.12- Variação da tensão em função do intervalo de tempo de deposição.	102
Figura 4.13 - Variação de temperatura em função do intervalo de tempo de deposição	103
Figura 4.14 - Influência do campo magnético sobre o deslocamento do substrato de aço, ao se abrir e fechar o obturador, medida empregando redes de Bragg.	105
Figura 4.15 – Foto do porta-substrato usando para verificar a inércia térmica de cada rede de Bragg.	107
Figura 4.16 - Variações dos comprimentos de onda refletidos das redes usadas para análise da inércia térmica das diferentes redes de Bragg.	108
Figura 4.17-Variações dos comprimentos de onda refletidos das redes	

usadas para análise da inércia térmica das diferentes redes de Bragg. 109

Figura 4.18 - Variação de temperatura em função do tempo de deposição para a rede de Bragg AT (curva pontilhada) e para a rede de Bragg fixa (curva sólida). 110

Figura 4.19-Representação esquemática do porta-subtrato e o substrato para o modelo matemático. 111

Figura 4.20 - Variação do comprimento de onda refletido pela rede de Bragg denominada A2 para os primeiros minutos da deposição. Linha pontilhada: dados experimentais. Linha sólida: curva exponencial que melhor representa pontos experimentais. 113

## Lista de tabelas

Tabela 3.1 - Característica dos diferentes filmes de produzidos.	31
Tabela 3.2 - Concentrações típicas dos íons presentes na água de formação do campo Espadarte.	38
Tabela 3.3 - Comparação dos maiores fatores de inchamento da área para os filmes 002, 009, 013 e 014 imersos em água de formação ( $I_{AF}$ ) e solução tampão ( $I_{ST}$ ).	40
Tabela 3.4 - Formulações das soluções contendo íons que estão presentes na água de formação do poço da Petrobrás Espadarte.	41
Tabela 3.5 – Dados do experimento com diferentes amostras do polímero 010 em soluções contendo diferentes íons	41
Tabela 3.6 - Fator de inchamento do polímero 002 como função do pH de soluções tampão para ciclos pH 3– óleo–pH 3 e pH 6–óleo–pH6.	43
Tabela 3.7 Dados do experimento com polímero 002 em soluções tampão com pH 3 e 6 pressurizada a 5000 psi	45
Tabela 3.8 - Tempos de resposta em solução tampão empregando o mecanismo transdutor denominado Fibras-Identador	73
Tabela 4.1 - Resultados de tensão empregando sensor de deformação usando redes de Bragg.	104
Tabela 4.3 - Resultados de tensão usando a equação de Stoney.	114