**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA**

SBI-IFUSP

305M310T1700

**ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO
DE OXIDAÇÃO UTILIZANDO A TÉCNICA
DE CORRELAÇÃO ÓPTICA DE "SPECKLE"**

Guelton Hirano Guedes

Orientador: Prof. Dr. Mikiya Muramatsu

**Dissertação de Mestrado
apresentada no Instituto
de Física da Universidade
de São Paulo.**

SÃO PAULO

1990

Deixa: 21/09/90

535

G924e

M

e. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Guedes, Guelton Hirano

Estudo experimental do processo de oxidação utilizando correlação óptica de "speckle". São Paulo, 1990.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido (Modalidade Física).

Orientador: Profº Dr. Mikiya Muramatsu

Unitermos: 1. Correlação óptica; 2. Medições com laser; 3. Estudos de superfícies; 4. "Speckle".

USP/IF/SBI - 31/90

AGRADECIMENTOS

Um grande número de pessoas contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho. Registro aqui minha especial gratidão:

-Ao Prof.Dr.Mikiya Muramatsu pela amizade, incentivo e paciência ao me orientar neste trabalho;

-Ao Prof.Nestor G.Gaggioli que com seu conhecimento e amizade proporcionou um maior amadurecimento meu e do grupo de Óptica;

-Ao Prof.Roberto I.M.G.Forneris por ceder um espaço de seu laboratório, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado;

-Ao pessoal do laboratório de Cristalografia por ceder a câmara escura;

-Ao pessoal do CCE, em especial ao Franscico pelas ajudas e dicas;

-Ao Hamilton pelas idéis, seminários e noites de estudo;

-Ao André que com sua paciência e determinação conseguiu automatizar o sistema de aquisição de dados;

-À Iza pelos livros, paciência, boa vontade, e pela caronas;

-Ao Whilk pela excelente idéia de acoplar os micros Apple e PC/XT, e pelas dicas e programas para o sistema de aquisição;

-Ao Marcão que, com seu comportamento profissional (até demais), soube incentivar nas horas certas;

-Ao Gregorio pela amizade, pela revisão e pelas caronas tão providenciais;

-Ao Justo pela capa e pelo incentivo;

-À Magali por suportar minhas faltas e meus dias de mau humor com muito amor, carinho e compreensão; e

-À FINEP e à CAPES pelo apoio financeiro, ainda que precário.

Muito Obrigado!

Guelton Hirano Guedes

São Paulo, 28 de agosto de 1990

R E S U M O

Quando um objeto, capaz de difundir luz, é iluminado por uma frente de onda coerente, por exemplo um feixe laser, dá origem a uma estrutura granular que recebe o nome de "granulado óptico" ou "padrão de 'speckle'". Este padrão está diretamente ligado à estrutura microscópica do objeto espalhador.

Neste trabalho é descrito o estudo experimental do fenômeno de oxidação metálica utilizando a técnica de correlação óptica de "speckle" em tempo real.

Este trabalho apresenta as seguintes partes:

-Descrição do fenômeno de "speckle".

Um objeto difusor, ao ser iluminado por uma luz coerente, gera ondas secundárias de fases aleatórias em sua superfície. Estas ondas interferem entre si, produzindo um aspecto granular no espaço livre, com propriedades estatísticas bem definidas. Faz-se uma descrição do fenômeno de granulado óptico e de suas propriedades estatísticas.

-Técnica de correlação óptica de "speckle".

Variações físicas de uma amostra resultam em alterações no seu padrão de "speckle". Ao comparar os padrões em instantes distintos, pode-se detectar tais variações e quantificá-las.

Descreve-se o método de correlação óptica

utilizando o registro de um padrão em uma placa fotográfica de alta resolução, e discute-se a técnica de digitalização de imagens como um sistema eletrônico, alternativo, para registro e comparação de imagens em tempo real.

-O fenômeno de oxidação à temperatura ambiente.

A corrosão metálica é, à temperatura ambiente, um processo espontâneo, que varia de acordo com o material e com as condições ambientais. É discutido teoricamente o fenômeno de formação de camadas de óxidos sobre superfícies metálicas e são citadas algumas técnicas, com as quais são medidas determinadas variáveis envolvidas neste processo.

-Verificação do fenômeno de oxidação utilizando a técnica de correlação óptica.

Como o padrão de "speckle" está diretamente ligado às características superficiais da amostra, e sendo a oxidação um fenômeno superficial, torna-se possível detectar a formação de camadas de óxidos, em tempo real, utilizando a técnica de correlação óptica de "speckle".

Descreve-se o método experimental utilizado, mostrando os dados obtidos com diversos tipos de metais, tratados ou não com substâncias inibidoras e corrosivas. Os resultados são comparados com aqueles obtidos através de outras técnicas cujos resultados são apresentados na literatura.

ABSTRACT

When a diffusing object is illuminated by a coherent wavefront like a cw laser, it is created a granular phenomenon called "speckle pattern", which carries information about the microscopic structure of the scattering object.

In this work the experimental study of the metallic oxidation phenomenon is described using the real time measurements by speckle optical correlation technique.

This work is divided in:

- The description of the speckle phenomenon.

When a diffusing object is illuminated by coherent light it generates secondary random phase wavefronts in its surface. These wavefronts interfere creating a granular appearance in the space with well known statistical properties. The speckle phenomenon and its statistical properties are presented.

- The speckle optical correlation technique.

Physical variations of a sample result in changes in its speckle pattern. These variations can be detect by comparing the speckle patterns in distinct instants.

The optical correlation method is described using register of a pattern in a high resolution photographic plate. Besides the image digitalization technique is presented as an alternative electronic real time registering and comparing system.

- The oxidation phenomenon at low temperatures.

Metallic corrosion is a spontaneous process at low temperatures, and varies according to the material and surrounding conditions. The formation of oxid layers on metallic surfaces is theoretically described, and some techniques for measuring its parameters are presented.

-The study of the oxidation phenomenon by optical correlation technique.

As speckle pattern is related to the surface characteristics of the sample and since oxidation is a surface phenomenon, it is therefore possible to detect the real time formation of oxid layers using the speckle optical correlation technique.

The experimental method is described and obtained data are presented for several kinds of metals and alloys, using or not inhibitory or corrosive substances. The results are compared with those obtained from other techniques presented in the references.

ÍNDICE

Introdução	1
------------	---

Capítulo 1

Descrição do fenômeno de "speckle" e suas propriedades estatísticas

1.1 - Introdução	3
1.2 - Propriedades físicas do padrão de "speckle"	5
1.3 - Propriedades estatísticas de primeira ordem	7
1.3.1 - Estatística da amplitude complexa	8
1.3.2 - Estatística da intensidade e da fase	9
1.4 - Propriedades estatísticas de segunda ordem	12
1.4.1 - Função de autocorrelação no espaço livre	12
1.4.2 - Densidade de potência espectral	16
1.5 - Técnicas de estudos utilizando o efeito "speckle"	16

Capítulo 2

A técnica de correlação óptica de "speckle"

2.1 - Introdução	18
2.2 - Arranjo experimental	18
2.3 - Análise teórica	20
2.4 - Processo de digitalização de imagens	24

Capítulo 3

O fenômeno de oxidação metálica à temperatura ambiente

3.1 - Introdução	26
3.2 - Descrição física do processo de oxidação	26
3.3 - Análise teórica	28
3.4 - Técnicas de detecção da formação de óxidos	30
3.5 - O controle do processo de corrosão	31
3.5.1 - Ação do inibidor BTAH sobre a corrosão do cobre	32

Capítulo 4

O método experimental

4.1 - Introdução	33
4.2 - Método experimental	34
4.2.1 - A placa fotográfica	35
4.2.2 - Sistema de reposicionamento	36
4.2.3 - Sistema de aquisição de dados	37

Capítulo 5

Resultados obtidos

5.1 - Introdução	39
5.2 - Dados obtidos	39
5.3 - Análise dos resultados	44
5.4 - Conclusões	45
5.5 - Perspectivas de futuros trabalhos	46
Bibliografia	47

Apêndice A

Óptica Clássica

A.1 - Introdução	51
A.2 - Princípio da superposição de ondas	51
A.3 - Interferência	53
A.4 - Difração	54

INTRODUÇÃO

Neste trabalho é proposta uma nova técnica para estudar, experimentalmente, o processo de formação de camadas de óxidos sobre superfícies metálicas, utilizando o método de correlação óptica de "speckle" em tempo real.

O efeito óptico denominado "speckle" ocorre sempre que um feixe de luz coerente é espalhado por um objeto, cujas irregularidades são da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz incidente.

São descritas as principais propriedades físicas e estatísticas do padrão de "speckle" que, basicamente, pode ser explicado como sendo a interferência de infinitas frentes de onda defasadas pelo objeto espalhador, obedecendo ao princípio da superposição.

A técnica de correlação óptica de "speckle" por processo fotográfico é descrita como sendo um dos métodos utilizados para detectar, em tempo real, alterações entre padrões. Faz-se a descrição teórica e experimental da técnica utilizada, citando o processo de digitalização de imagens como um possível substituto da técnica fotográfica.

O processo de alteração de materiais, em especial metálicos, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente é denominado "corrosão". Em condições normais de temperatura,

pressão, umidade e composição do ar, o efeito predominante é o de formação de camadas superficiais de óxidos, por isto a corrosão recebe o nome específico de "oxidação". Descreve-se o fenômeno de oxidação e discute-se a importância de conhecer e controlar estas reações.

É discutida a utilização da correlação óptica de "speckle" como uma técnica para o estudo do processo de oxidação. Também são descritas a montagem experimental utilizada, e as dificuldades surgidas durante a execução deste trabalho.

São apresentados os resultados obtidos utilizando o efeito "speckle", para diferentes tipos de amostras metálicas, e são realizadas comparações das as curvas conseguidas neste trabalho com dados da literatura.

CAPÍTULO 1

Descrição do fenômeno de "speckle" e suas propriedades estatísticas

1.1 - INTRODUÇÃO

O fenômeno denominado "speckle" pode ser explicado pela teoria da óptica clássica como sendo a figura de interferência entre as infinitas frentes de onda espalhadas por um objeto, quando iluminado por uma luz coerente, obedecendo ao princípio da superposição. (vide Apêndice A)

Historicamente, as primeiras descrições de um efeito de cintilação foram feitas por Newton⁽¹⁾, ao observar a luz proveniente de estrelas e planetas.

Com a utilização das primeiras fontes de luz do tipo laser, muito coerentes e monocromáticas, com comprimentos de onda na faixa do visível, pode-se observar que, ao iluminar um objeto com este tipo de luz, o mesmo apresentava um efeito de cintilação muito parecido com o descrito por Newton.

Ao projetar esta luz espalhada sobre um anteparo, o efeito de cintilação toma a forma de um padrão granular característico, formado por pontos claros e escuros distribuídos aleatoriamente no espaço. A esta figura deu-se o nome de padrão de

granulado óptico ou padrão de "speckle".

Foram realizados, no início, estudos para eliminar ou reduzir o efeito "speckle", pois ele era considerado um ruído indesejável, especialmente em holografia e processamento de imagens⁽¹⁻³⁾.

No entanto, descobriu-se que estes padrões granulares estavam intimamente ligados às estruturas microscópicas dos objetos espalhadores, tornando-se, a partir de então, uma nova técnica na área de metrologia óptica, sensível a alterações superficiais e deslocamentos⁽¹⁻⁷⁾.

A descrição do comportamento de ondas eletromagnéticas ao serem espalhadas por superfícies rugosas foi feita inicialmente por Beckmann⁽⁸⁾, ao estudar o espalhamento de ondas de rádio.

Goodman⁽⁹⁻¹¹⁾ descreve estatisticamente o padrão de "speckle", utilizando o formalismo matemático descrito por Beckmann⁽⁸⁾, através do estudo das distribuições da amplitude, da fase e da intensidade geradas quando uma luz do tipo laser incide sobre um objeto opticamente rugoso, isto é, cujas irregularidades sejam da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz incidente.

São descritas, neste capítulo, as principais propriedades físicas e estatísticas do padrão de granulado óptico. Também é feita uma breve discussão sobre as técnicas de estudos baseados em comparações ou interferência entre padrões de "speckle", que, em geral, são realizadas por técnicas fotográficas.

1.2 - Propriedades físicas do padrão de "speckle"

Um padrão de "speckle" tem a aparência característica mostrada da figura (1), gerada a partir do espalhamento de um feixe de HeNe ao incidir sobre uma superfície metálica rugosa.

A figura (A) corresponde a uma amostra de rugosidade de aproximadamente 1,5 microns, e a figura (B) a uma amostra de 0,5 microns de rugosidade. Nota-se uma sensível diferença de contraste.

figura (1)

Pode-se citar três casos distintos de objetos que geram padrões granulares:

- O objeto espalhador é constituído de um material transparente, com índice de refração constante e com pelo menos uma superfície irregular, como por exemplo, um pedaço de vidro fosco, que pode ser observado tanto por reflexão quanto por transmissão;

- No caso em que o meio espalhador é transparente, com índice de refração variável, como uma solução cuja concentração possa ser alterada, o padrão granular pode ser obtido por transmissão; e

- Pode-se considerar o caso em que o objeto

espalhador é opaco, com uma superfície opticamente rugosa, gerando um padrão de granulado óptico por reflexão.

Em qualquer um dos três casos citados acima, os padrões de "speckle" observados sobre um anteparo são idênticos, ou seja, é impossível saber que objeto gerou ou de que maneira foi obtido determinado padrão granular.

Cada padrão de "speckle" contém informações sobre: a frente de onda de luz incidente; a posição relativa entre a superfície espalhadora e o local de observação; e as propriedades dispersoras do objeto iluminado. Portanto, podem-se estudar variações utilizando o efeito "speckle" quando pelo menos um destes parâmetros for alterado.

A aparência espacial do granulado óptico foi descrita por Eliasson e Mottier^(12,13), onde os grãos claros e escuros do padrão podem ser considerados como tendo a forma de charutos, como pode ser vista na figura (2).

A área σ corresponde à área iluminada do objeto difusor.
Representação esquemática da aparência espacial dos grãos de "speckle"

figura (2)

O conceito de visibilidade de franjas de interferência proposto por Michelson⁽⁷⁾ pode ser utilizado para definir⁽¹⁴⁾ o contraste do granulado óptico, dado por:

$$(1) \quad C = V = \frac{\langle I_{\max} - I_{\min} \rangle}{\langle I_{\max} + I_{\min} \rangle} = \frac{\langle I_{\max} - I_{\min} \rangle}{2 \langle I \rangle}$$

onde $\langle \rangle$ indica o valor médio ; I é o valor da intensidade do padrão; e $I_{\max}$ e $I_{\min}$ representam respectivamente as intensidades máxima e mínima do "speckle" observado.

Então, segundo esta definição, no caso em que $C = 0$, não há "speckle", ou seja, o objeto espalhador não é opticamente rugoso. E, no caso em que $C = 1$, a superfície espalhadora pode ser considerada como sendo Gaussiana, isto é, suas irregularidades são da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz incidente.

1.3 - Propriedades estatísticas de primeira ordem

Vamos considerar agora as principais propriedades estatísticas de primeira ordem , isto é, como são as funções densidade de probabilidade da amplitude, da fase e da intensidade em um ponto (x,y,z) de um padrão de "speckle"^(8 - 11).

Seja, então $\psi(x,y,z;t)$ a representação analítica do sinal do campo elétrico no ponto de observação (x,y,z) , no instante de tempo t , dada por:

$$(2) \quad \psi(x,y,z;t) = A(x,y,z) \exp [i2\pi\nu t]$$

onde ν é a frequência óptica da luz incidente, e $A(x,y,z)$ representa a função complexa de um fasor de amplitude dada por:

$$(3) \quad A(x,y,z) = |A(x,y,z)| \exp [i\theta(x,y,z)]$$

A irradiância ou intensidade deste campo é definida pela expressão:

$$(4) \quad I(x,y,z) = \lim_{T \rightarrow \infty} T^{-1} \int_{-T/2}^{+T/2} |\psi(x,y,z;t)|^2 dt = |A(x,y,z)|^2$$

1.3.1 - Estatística da amplitude complexa

Seja o fasor $A(x,y,z)$ da amplitude complexa que representa a soma algébrica de N fasores elementares, $a_k(x,y,z)$ $[N]^{-1/2}$, então temos:

$$(5) \quad A(x,y,z) = \sum_{k=1}^N |a_k(x,y,z)| [N]^{-1/2} \exp [i\varphi_k]$$

Onde as partes real e imaginária são:

$$(6a) \quad A_r = \sum_{k=1}^N |a_k| [N]^{-1/2} \cos \varphi_k$$

$$(6b) \quad A_i = \sum_{k=1}^N |a_k| [N]^{-1/2} \sin \varphi_k$$

Pelo teorema central do limite^(9,15), quando o número N de fasores elementares for muito grande ($N \rightarrow \infty$), as variáveis A_r e A_i tendem a ser gaussianas, e a função densidade de probabilidade conjunta das partes real e imaginária da amplitude tende a ser circular e gaussiana, com o fasor $A(x,y,z)$ sendo uma variável aleatória circular gaussiana complexa. Então pode-se escrever:

$$(7) \quad p_{r,i}(A_r, A_i) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp \left[-\frac{(A_r)^2 + (A_i)^2}{2\pi\sigma^2} \right]$$

como sendo a função densidade de probabilidade conjunta das partes real e imaginária da amplitude complexa, onde a variância σ é dada por:

$$(8) \quad \sigma^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{k=1}^N \langle |a_k|^2 \rangle}{2N}$$

1.3.2 - Estatística da intensidade e da fase

A intensidade e a fase do campo resultante no ponto (x,y,z) do padrão de "speckle" estão relacionadas à amplitude complexa por:

$$(9a) \quad I = (A_r)^2 + (A_i)^2$$

$$(9b) \quad \tan \theta = A_i / A_r$$

A função densidade de probabilidade conjunta de I e θ pode ser escrita como sendo:

$$(10) \quad p_{I,\theta}(I,\theta) = p_{r,i}(A_r,A_i) ||J||$$

onde $||J||$ é o módulo do Jacobiano da transformação, no caso igual a 1/2, então temos:

$$(11) \quad p_{I,\theta}(I,\theta) = \begin{cases} \frac{1}{4\pi\sigma^2} \exp\left[-\frac{I}{2\sigma^2}\right], & \text{para } \begin{cases} I \geq 0 \\ -\pi \leq \theta < \pi \end{cases} \\ 0 & , \text{ fora destes intervalos} \end{cases}$$

A função densidade de probabilidade para a intensidade é dada por:

$$\{12\} \quad p_I(I) = \int_{-\pi}^{\pi} p_{I,\theta}(I,\theta) d\theta = \begin{cases} \frac{1}{2\sigma^2} \exp \left[-\frac{I}{2\sigma^2} \right], & \text{para } I \geq 0 \\ 0 & , \text{fora deste intervalo} \end{cases}$$

Analogamente, podemos calcular a função densidade de probabilidade para a fase, da forma:

$$\{13\} \quad p_{\theta}(\theta) = \int_0^{+\infty} p_{I,\theta}(I,\theta) dI = \begin{cases} \frac{1}{2\pi} & , \text{para } -\pi \leq \theta \leq \pi \\ 0 & , \text{fora deste intervalo} \end{cases}$$

Então pode-se dizer que, num ponto (x,y,z) de um padrão de "speckle", a intensidade obedece à estatística exponencial negativa, e a fase à estatística uniforme, além disto, como:

$$p_{I,\theta}(I,\theta) = p_I(I) \cdot p_{\theta}(\theta)$$

a intensidade e a fase são estatisticamente independentes em qualquer ponto do padrão granular.

O enésimo momento da intensidade é dado por:

$$\{14\} \quad \langle I^n \rangle = n! \langle 2\sigma^2 \rangle^n = n! \langle I \rangle^n$$

onde o primeiro momento, que indica⁽¹⁶⁾ o valor médio da intensidade, é igual a:

$$\{15\} \quad \langle I \rangle = 2\sigma^2$$

e o segundo momento, que está relacionado ao valor médio do quadrado dos valores medidos da intensidade, é dado por:

$$(16) \quad \langle I^2 \rangle = 2 \langle I \rangle^2$$

Então, pode-se definir a variância⁽¹⁶⁾ por:

$$(17) \quad \sigma_I^2 = \langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2 = 4\sigma^4$$

A figura (3) mostra a função densidade de probabilidade normalizada da intensidade onde pode-se notar que é grande a probabilidade de que a intensidade tenha valor menor que o valor médio da intensidade do padrão.

Curva de densidade de probabilidade normalizada da intensidade
figura (3)

1.4 - Propriedades estatísticas de segunda ordem

No item anterior foram vistas algumas das propriedades estatísticas em um ponto do espaço, com as quais pode-se descrever apenas a flutuação do brilho (intensidade) do

padrão de "speckle".

Para determinar a estrutura espacial do granulado óptico é necessário conhecer as propriedades de segunda ordem do padrão, ou seja, deseja-se saber qual a relação entre dois pontos do "speckle".

1.4.1 - Função de autocorrelação no espaço livre

Seja Σ uma superfície difusora que contenha infinitos pontos espalhadores com refletividade (ou transmitância) uniforme, mas com fases aleatórias.

Ao iluminar Σ com um feixe de luz monocromática e coerente, como, por exemplo, um laser, pode-se considerar o campo espalhado num plano (u,v) muito próximo, e num plano (x,y) a uma distância h da superfície espalhadora (zona de difração de Fraunhofer), esquematizado na figura (4):

Superfície espalhadora e plano de observação (Fraunhofer)
figura (4)

O campo refletido (ou transmitido) pela superfície Σ pode ser descrito, no plano (u,v) , pela função complexa $a(u,v)$, que representa uma das componentes de polarização linear do campo elétrico.

No plano (x,y) de observação à uma distância h da superfície Σ , o campo complexo $A(x,y)$ representa o padrão de "speckle", que, pelo princípio de Huygens-Fresnel, pode ser expresso por^(10,17):

$$\{18\} \quad A(x,y) = \frac{i}{\lambda h} \exp \left[-i \frac{\pi}{\lambda h} (x^2 + y^2) \right] \iint_{-\infty}^{+\infty} a(u,v) \exp \left[-i \frac{\pi}{\lambda h} (u^2 + v^2) \right] \exp \left[i \frac{2\pi}{\lambda h} (xu + yv) \right] du dv$$

A função de autocorrelação dos campos pode ser escrita como sendo:

$$\{19\} \quad C_A(x_1, y_1, x_2, y_2) = \langle A(x_1, y_1) A^*(x_2, y_2) \rangle$$

ou seja:

$$\{20\} \quad C_A(\Delta x, \Delta y) = \frac{1}{\lambda^2 h^2} \exp \left[-i \frac{\pi}{\lambda h} (x_1^2 - x_2^2 + y_1^2 - y_2^2) \right] \iiint_{-\infty}^{+\infty} C_a(\Delta u, \Delta v) \exp \left[-i \frac{\pi}{\lambda h} (u_1^2 - u_2^2 + v_1^2 - v_2^2) \right] \exp \left[i \frac{2\pi}{\lambda h} (x_1 u_1 - x_2 u_2 + y_1 v_1 - y_2 v_2) \right] du_1 dv_1 du_2 dv_2$$

Assumindo que a estrutura rugosa da superfície espalhadora é lisa, quando vista do plano de observação (x,y) , pode-se escrever⁽¹⁰⁾:

$$\{21\} \quad C_a(\Delta u, \Delta v) \cong K P(u_1, v_1) P^*(u_2, v_2) \delta(u_1 - u_2, v_1 - v_2)$$

onde K é uma constante, e $P(u,v)$, denominada "função pupila", representa a frente de onda incidente que é espalhada por Σ .

Substituindo {21} em {20}, vem:

$$\{22\} \quad C_A(\Delta x, \Delta y) = \frac{K}{\lambda^2 h^2} \exp \left[-i \frac{\pi}{\lambda h} (x_1^2, x_2^2, y_1^2, y_2^2) \right] \\ \iint_{-\infty}^{+\infty} |P(u, v)|^2 \exp \left[-i \frac{2\pi}{\lambda h} (u\Delta x + v\Delta y) \right] du dv$$

Em casos práticos, mede-se a intensidade, então é interessante conhecer a versão normalizada da intensidade mútua, denominada fator de coerência complexa, definida por:

$$\{23\} \quad \mu_A(\Delta x, \Delta y) = \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} |P(u, v)|^2 \exp \left[i \frac{2\pi}{\lambda h} (u\Delta x + v\Delta y) \right] du dv}{\iint_{-\infty}^{+\infty} |P(u, v)|^2 du dv}$$

que representa a transformada de Fourier, normalizada, da intensidade espalhada.

A função de autocorrelação da intensidade de um padrão de "speckle" definida da forma:

$$\{24\} \quad C_I(\Delta x, \Delta y) = \langle I \rangle^2 \left[1 + |\mu_A(\Delta x, \Delta y)|^2 \right]$$

Utilizando a função de autocorrelação da intensidade, é possível calcular o tamanho médio dos grãos de "speckle", considerando a forma geométrica da área iluminada.

Consideremos, então, que a área iluminada da superfície espalhadora seja quadrada, de lados medindo L unidades arbitrárias de comprimento. Desta maneira, a função pupila pode ser escrita como sendo:

$$(25) \quad |P(u, v)|^2 = \text{rect}(u/L) \cdot \text{rect}(v/L)$$

Substituindo em {24}, e calculando, vem:

$$(26) \quad C_I(\Delta x, \Delta y) = \langle I \rangle^2 \left[1 + \text{sinc}^2 \frac{L \Delta x}{\lambda h} \cdot \text{sinc}^2 \frac{L \Delta y}{\lambda h} \right]$$

Neste caso, o tamanho médio dos grãos pode ser aproximado ao valor de Δx quando $C_I(\Delta x, \Delta y)$ for igual a zero⁽¹⁰⁾, ou seja:

$$(27) \quad \frac{L \Delta x}{\lambda h} \cong 1 \Rightarrow \Delta x \cong \frac{\lambda h}{L}$$

Se a área iluminada tiver uma forma circular, de diâmetro D , como geralmente é o caso, em {24} vem:

$$(28) \quad C_I(\Delta x, \Delta y) = \langle I \rangle^2 \left\{ 1 + \left| \frac{J_1 \left[\frac{\pi D \Delta x}{\lambda h} \right]}{\frac{\pi D \Delta x}{\lambda h}} + \frac{J_1 \left[\frac{\pi D \Delta y}{\lambda h} \right]}{\frac{\pi D \Delta y}{\lambda h}} \right|^2 \right\}$$

onde $J_1(x)$ é a função de Bessel de primeira ordem, na qual o primeiro mínimo ocorre em $x = 3.3832$, então, o diâmetro médio dos grãos pode ser aproximado para:

$$(29) \quad \frac{\pi D \Delta x}{\lambda h} \cong 3.3832 \Rightarrow \Delta x \cong 1.22 \frac{\lambda h}{D}$$

1.4.2 - Densidade de potência espectral

Outra propriedade estatística de segunda ordem de um padrão de "speckle" é a densidade de potência espectral, que descreve a distribuição da intensidade no plano de Fourier.

Pelo teorema de Wiener-Khinchin^(9,15), esta função pode ser escrita como sendo a transformada de Fourier da função de autocorrelação da intensidade, então temos:

$$\{30\} \quad G_I(v_x, v_y) = \left\langle I \right\rangle^2 \left\{ \delta(v_x, v_y) + \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} |P(u, v)|^2 |P(u - \lambda h v_x, v - \lambda h v_y)|^2 du dv}{\iint_{-\infty}^{+\infty} |P(u, v)|^2 du dv} \right\}$$

Ou seja, a densidade de potência espectral de um padrão de "speckle" consiste em um pico de intensidade no ponto $(v_x=0, v_y=0)$, representado pela função delta $\{\delta(v_x, v_y)\}$, somada à distribuição de intensidades referente ao conjunto aleatório de grãos do padrão, indicada pela função de autocorrelação normalizada.

1.5 - Técnicas de estudos utilizando o efeito "speckle"

Há um grande número de técnicas de estudo de alterações em padrões de "speckle", que podem ser agrupadas em duas categorias distintas^(3,4):

-A primeira consiste em registrar um padrão, e comparar com outros padrões gerados em instantes distintos. Nesta categoria pode-se citar o trabalho de Assakura⁽¹⁸⁾, que mede rugosidade com base na diferença de contraste (expressão {1}).

-A outra categoria utiliza o efeito de interferência entre dois ou mais padrões de "speckle". O trabalho de Burch - Tokarski⁽⁷⁾ tem como base o registro de dois padrões em instantes distintos, tornando possível determinar deslocamentos através das franjas de Young que se formam no plano de Fourier, segundo a propriedade de distribuição de potência espectral (expressão {30}).

Existe, entretanto, um ponto comum em relação a todas as técnicas de aplicação do efeito "speckle", ou seja, sempre há a necessidade de se registrar pelo menos um dos padrões. Em geral utiliza-se a técnica fotográfica, na qual o registro é feito em placas fotográficas de alta resolução (vide item 4.1).

Atualmente, o processo de registros estão sendo substituídos pela técnica eletrônica (vide item 2.3), tornando mais rápidas as análises dos resultados experimentais.

CAPÍTULO 2

A técnica de correlação óptica de "speckle"

2.1 - Introdução

Descreve-se, neste capítulo, a técnica de correlação óptica de "speckle", em tempo real, utilizando o registro fotográfico.

Esta técnica consiste em registrar um padrão em uma placa fotográfica de alta resolução que, após sua revelação, deve ser colocada exatamente na mesma posição onde foi realizada a exposição, permitindo detectar deslocamentos, deformações, vibrações, e alterações nas propriedades físicas de objetos espalhadores^(5,19), através de comparações entre os padrões reais e o registrado (negativo fotográfico).

Discute-se, ainda, a possibilidade de substituir o registro fotográfico pelo processo de digitalização de imagens⁽¹⁹⁻²¹⁾, sistema acoplado ao um microcomputador para analisar as variações nos padrões granulares.

2.2 - Arranjo experimental

O arranjo experimental utilizado na técnica de

esquematizado na figura (5). Nesta figura o padrão granular é observado e comparado por reflexão, mas a técnica aqui descrita também pode ser utilizada quando a luz incidente for espalhada por transmissão.

Montagem experimental proposta por Groh para medir correlação óptica de "speckle"

figura (5)

Nesta montagem o sistema de lentes pode ser suprimido caso não seja necessário alterar a forma da frente de onda incidente.

A técnica de correlação óptica consiste em registrar um padrão de "speckle" gerado pela amostra, e compará-lo, posteriormente, com outros padrões durante o processo que se quer detectar.

O padrão granular é registrado em uma placa fotográfica de alta resolução que, após o processo de revelação, pode ser reposicionada exatamente na mesma posição onde foi realizada a exposição.

Ao ser reposicionado, o negativo fotográfico contém uma imagem que equivale ao padrão real, ou seja, se forem mantidas

todas as condições iniciais, cada ponto claro no negativo estará relacionado a um grão escuro do padrão, e vice-versa.

Medindo a intensidade de luz que atravessa o negativo da placa fotográfica, obtém-se a relação entre os padrões real e registrado, denominada correlação óptica.

Então, se o padrão real não sofrer nenhuma alteração em relação ao registrado, o valor medido da intensidade deverá ser mínimo. Qualquer variação na frente de onda incidente ou nas propriedades físicas do objeto espalhador causa um aumento na intensidade, que atinge um valor máximo quando os padrões comparados estiverem completamente decorrelacionados.

2.3 - Análise teórica

A análise teórica do processo de correlação óptica é descrita por Groh⁽⁵⁾, considerando o arranjo experimental da figura (5).

Seja h a distância entre a superfície espalhadora e a placa fotográfica, então, pelo princípio de Huygens-Fresnel (vide equação {18}), a amplitude do campo complexo no plano (x,y) pode ser escrito como:

$$A(x,y) = -i \exp \left[i \frac{2 \pi h}{\lambda} \right] \exp \left[i \frac{\pi}{\lambda h} (x^2 + y^2) \right] \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(u,v) \exp \left[-i \frac{2 \pi}{\lambda h} (xu + yv) \right] du dv$$

{31}

onde $\psi(u,v)$ representa a frente de onda no plano (u,v) muito próximo à superfície espalhadora dada por:

$$(32) \quad \psi(u,v) = \frac{1}{\lambda h} \psi_1(u,v) \tau(u,v) \exp \left[i \frac{\pi}{\lambda h} (u^2 + v^2) \right]$$

com $\psi_1(u,v)$ representando a frente de onda incidente, e $\tau(u,v)$ a razão de reflexão (ou transmissão) da luz espalhada.

Como na equação (4), a irradiância ou intensidade do padrão é definida por:

$$(33) \quad I(x,y) = |A|^2 = \mathfrak{F} \left[\psi(u,v) \right] \cdot \mathfrak{F}^* \left[\psi(u,v) \right]$$

onde $\mathfrak{F} \left[f(x,y) \right]$ indica a transformada de Fourier bidimensional da função dada.

A emulsão fotográfica pode ser descrita por sua curva característica de H&D (Hurter-Driffild)⁽¹⁹⁾, mostrada na figura (6), que indica a relação entre a transmitância da placa em função da energia (ou tempo) de exposição.

Curva de Transmitância da placa fotográfica

figura (6)

Na técnica de correlação óptica utiliza-se a parte

linear da curva de H&D, ou seja, a energia (ou tempo) de exposição devem estar no intervalo entre os pontos T_1 e T_2 da figura (6). Neste intervalo a função de transmitância $T(x,y)$ da placa revelada por ser aproximada a:

$$\{34\} \quad T(x,y) = A - B I_0(x,y)$$

onde I_0 é o valor da intensidade do padrão de "speckle" ao ser registrado, com A e B sendo constantes arbitrárias.

Incidindo-se um padrão real de intensidade $I_t(x,y)$, sobre a placa fotográfica revelada, pode-se comparar os padrões no instante t. Então, através do negativo, observa-se a distribuição de intensidade (padrão de Moiré), dada por:

$$\{35\} \quad I_t(x,y) T(x,y) = A I_t(x,y) - B I_0(x,y) I_t(x,y)$$

onde o produto entre as intensidades dos padrões pode ser escrita da forma:

$$\{36\} \quad I_0(x,y) I_t(x,y) = \left| \mathcal{F} \left[\psi_0(u,v) \right] \cdot \mathcal{F}^* \left[\psi_t(u,v) \right] \right|^2$$

que, pelo teorema de Wiener-Khinchin^(9,15), fica igual a:

$$\{37\} \quad I_0(x,y) I_t(x,y) = \left| \mathcal{F} \left[\phi_{0,t}(u,v) \right] \right|^2$$

onde $\phi_{0,t}(u,v)$ representa a função de correlação cruzada⁽¹⁵⁾ entre as frentes de onda $\psi_0(x,y)$ gravada, e real $\psi_t(x,y)$, no instante de tempo t, definida por:

$$\{38\} \quad \phi_{0,t}(u,v) = \iint_{-\infty}^{+\infty} \psi_0(\alpha,\beta) \psi_t^*(u+\alpha, v+\beta) d\alpha d\beta$$

Então, atrás da placa fotográfica, teremos uma distribuição de intensidades descrita por:

$$\{39\} \quad I_t(x,y) T(x,y) = A I_t(x,y) - B \left| \mathcal{F} \left[\phi_{0,t}(u,v) \right] \right|^2$$

Esta distribuição de intensidades é detectada, normalmente, através de um fotodetector. Então, se o tamanho médio dos grãos do padrão estudado (vide equação {29}) for muito menor que a área sensível do detector, o sinal medido será proporcional a:

$$\{40\} \quad S \cong A \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} I_t(x,y) dx dy}{\iint_{-\infty}^{+\infty} dx dy} - B \frac{\iint_{-\infty}^{+\infty} \left| \mathcal{F} \left[\phi_{0,t}(u,v) \right] \right|^2 dx dy}{\iint_{-\infty}^{+\infty} dx dy}$$

onde o primeiro termo depende apenas da intensidade do padrão no instante t , e o segundo está relacionado à correlação entre os padrões real e registrado.

Então, mesmo se não houver diferenças entre os padrões, mede-se um valor mínimo (não nulo) de intensidade, de acordo com o primeiro termo de {40}, ou seja, se a refletividade (ou transmitância) do objeto espalhador for constante durante a realização da experiência, a placa fotográfica transmitirá uma

intensidade mínima constante mais o valor referente à decorrelação entre os padrões de "speckle".

2.4 - Processo de digitalização de imagens

A utilização de sistemas eletrônicos de processamento de imagens foi proposto por Butters⁽²⁰⁾, para registrar e estudar o efeito "speckle". Esta técnica é utilizada no estudo denominado "ESPI"⁽²⁰⁻²²⁾ (interferometria eletrônica de padrões de "speckle").

O princípio básico desta técnica consiste em substituir o processo fotográfico pelo registro eletrônico de imagens de padrões utilizando uma câmera de TV.

Atualmente as câmeras utilizadas neste estudo são do tipo CCD (charge-coupled device), que possibilita o registro de imagens em forma digital. Estas imagens podem ser analisadas por um computador através do estudo das formas e/ou intensidades dos grãos de "speckle".

A grande vantagem deste processo em relação ao fotográfico é permitir comparações rápidas entre imagens utilizando um sistema computadorizado.

Portanto, quando o efeito a ser medido ocorrer muito rapidamente, o sistema digitalizado se torna muito mais eficiente do que o fotográfico, pois não se perde tempo entre o instante do registro e a primeira medida.

Por sua vez, o processo fotográfico torna-se útil quando se deseja uma melhor resolução da imagem registrada, pois o tamanho médio dos grãos da emulsão podem ser muito menores que os do padrão, fato que nem sempre ocorre numa câmera de TV.

Há, portanto, dois processos muito úteis de registro de imagens, um de alta resolução e outro de alta velocidade de processamento. Então, dispondo das duas técnicas, pode-se otimizar o registro de imagens, possibilitando a análise de um maior número de fenômenos através do efeito "speckle".

CAPÍTULO 3

O Fenômeno de oxidação metálica à temperatura ambiente

3.1 - Introdução

O fenômeno de deterioração de materiais, em geral metálicos, pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente é denominado corrosão ou, em casos especiais, oxidação⁽²³⁻²⁵⁾.

Neste capítulo faz-se uma breve discussão sobre o processo de oxidação metálica, à temperatura e pressão ambiente. Também é descrito o formalismo teórico desenvolvido por Cabrera e Mott⁽²⁶⁾ para este tipo de reação.

3.2 - Descrição física do processo de oxidação

Muito estudada desde o início do século⁽²³⁻³¹⁾, a corrosão é conhecida como sendo um processo espontâneo que altera constantemente as propriedades de materiais metálicos pela ação do meio ambiente.

Em geral, este processo é superficial⁽²³⁾ em condições normais de temperatura e pressão, portanto, pode-se

supor que os produtos da reação tenham a propriedade de controlar a velocidade de oxidação, pois, se não existisse um mecanismo protetor, haveria a total destruição de materiais metálicos^(23,28). Portanto, é importante conhecer as propriedades químicas e físicas destas camadas para entender e controlar o processo de oxidação.

A oxidação pode ocorrer de maneira uniforme, por placas, alveolar, puntiforme, intragranular, filiforme, ou por esfoliação, dependendo do material e do ambiente a que estiver exposto. Normalmente à temperatura e pressão ambiente, o processo ocorre de forma lenta e uniforme em materiais como cobre, latão, alumínio, e outros.

Depois de formada a película de óxido, a velocidade da reação depende da maneira como os reagentes podem se difundir dentro desta camada. Após um certo tempo, a reação se estabiliza, fato que levou Mott⁽²⁶⁾ a concluir que, neste instante, o processo de oxidação terminava. Mas, atualmente, sabe-se que o fenômeno não para, o que ocorre é apenas uma drástica diminuição na velocidade da reação, à partir de uma determinada espessura crítica⁽²⁵⁾.

O processo de transporte de reagentes através da camada de óxido ocorre⁽²³⁾ na forma de íons e elétrons. A condução iônica pode ser de ânions, normalmente O^{2-} , através do óxido, no sentido do metal; ou de cátions metálicos no sentido do meio exterior; ou, simultaneamente, pela difusão de cátions e ânions.

Utilizando a teoria desenvolvida por Wagner^(25,29), Cabrera e Mott^(26,30) descrevem o processo de oxidação metálica em baixas temperaturas (aproximadamente entre 0° e $200^{\circ}C$), obedecendo a uma lei de crescimento exponencial recíproca. Nestas condições, as camadas de óxidos podem ter espessuras da ordem de 20 a 100 Å^(30,31).

3.3 - Análise Teórica

No formalismo de Cabrera e Mott^(25,26,30), considera-se que a energia potencial na interface metal-óxido seja da forma esquematizada na figura (7):

Esquema da energia potencial na interface metal/óxido

figura (7)

A razão J com a qual um íon pode se mover através da camada de óxido pode ser escrita⁽²⁵⁾ da forma:

$$(41) \quad J = \frac{k T}{h} a \exp \left[- \frac{U_{th}}{k T} \right] \left\{ \exp \left[\frac{U}{k T} \right] - \exp \left[- \frac{U}{k T} \right] \right\}$$

onde k indica a constante de Boltzman, T a temperatura absoluta, h a constante de Planck, U_{th} a energia térmica, e U a energia necessária para que um íon atravessasse o óxido em uma distância a .

Em baixas temperaturas^(25,26), tem-se $U > kT$, ou seja, a razão de transporte de íons é exponencialmente dependente da energia potencial que, por sua vez, é inversamente proporcional à espessura ξ da camada de óxido.

Considerando isto, pode-se obter⁽²⁵⁾ a seguinte expressão diferencial para descrever o crescimento da camada:

$$(42) \quad \frac{d\xi}{dt} = B \exp \left[-\frac{1}{\xi} - \frac{Z e a V}{2 k T} \right]$$

onde Ze indica a carga elétrica do íon, e V representa a diferença de potencial devida à redistribuição eletrônica entre o metal, o óxido e o meio exterior.

Define-se⁽³⁰⁾ uma espessura crítica ξ_0 , como sendo:

$$(43) \quad \xi_0 = \frac{Z e a V}{2 k T}$$

que representa o ponto a partir do qual diminui o número de partículas que conseguem atravessar a camada de óxido, diminuindo, então, a velocidade da reação.

Então, quando a espessura ξ é muito menor que ξ_0 , pode-se integrar a expressão (42), obtendo:

$$(44) \quad \frac{1}{\xi} = \frac{2}{\xi_0} \ln \left[(B \xi_0)^{-1/2} \xi \right] - \frac{1}{\xi_0} \ln \left[t + t_0 \right], \text{ para } \xi \ll \xi_0$$

onde t_0 é uma constante de integração.

Em geral, esta equação é escrita na forma:

$$(45) \quad \frac{1}{\xi} = A - B \ln(t)$$

denominada lei de oxidação logarítmica recíproca, que rege a velocidade de formação da camada de óxido.

A figura (8) mostra os resultados obtidos, por Cabrera e Mott^(26,30), que ajustaram a equação (45) às curvas experimentais para o processo de oxidação do cobre à pressão ambiente.

Medida da espessura da camada de óxido sobre o cobre
figura (8)

3.4 - Técnicas de detecção da formação de óxidos

Existe um grande número de processos de detecção do fenômeno de corrosão. Ramanathan^(24,33) descreve todas estas técnicas, especificando as características físicas ou químicas determinadas por cada uma delas.

As técnicas utilizadas nos estudos da corrosão determinam desde a composição química dos produtos da reação, até suas propriedades físicas (resistência mecânica, condutividade elétrica, etc.).

Ao medir as espessuras dos produtos da corrosão, determina-se a velocidade da reação. Estas medições podem ser realizadas através de técnicas ópticas e não ópticas.

O método óptico mais utilizado é o de microscopia

óptica, que permite estudar a topografia, a morfologia e a espessura das camadas superficiais. Outras técnicas ópticas utilizam efeitos como alterações na refletividade, deslocamentos de franjas de interferência, mudança de coloração e polarização (elipsometria).

As técnicas não ópticas envolvem estudos de propriedades elétricas (redução coulométrica, capacitância, e resistividade), difração de raios-X, medidas de potencial de formação de camadas, termogravimetria, e outros.

3.5 - O controle do processo de corrosão

O controle do processo de corrosão é muito importante para aumentar o tempo de vida útil de materiais metálicos. Este controle só funciona se forem tomados certos cuidados desde a fase de projeto até a etapa de instalação e uso de equipamentos e peças.

Durante o projeto devem ser considerados fatores como materiais utilizados, compatibilidade entre materiais, condições ambientais, geometria dos componentes, etc.

Os revestimentos aplicados sobre superfícies metálicas também funcionam como protetores para os processos corrosivos, com os materiais apresentando boas propriedades mecânicas. Estes revestimentos podem ser metálicos, orgânicos, cerâmicos, ou de conversão (produtos da reação de metais).

Alterações nas condições ambientais também podem ser úteis no controle do processo corrosivo. Os parâmetros mais importantes são a composição (concentração, pH, etc.), temperatura, pressão, ação de inibidores, etc.

3.6 - Ação do inibidor BTAH sobre a corrosão do cobre

Há mais de trinta anos, o Benzotriazol (BTAH) tem sido estudado⁽³²⁾ como sendo uma das melhores substâncias inibidoras do processo corrosivo em peças de cobre.

Ativo a temperaturas de até 350°C, o BTAH reduz significativamente a velocidade de corrosão, diminuindo, assim, o escurecimento de materiais à base de cobre.

Esta substância age sobre o metal apenas em soluções corrosivas⁽³²⁾ como, por exemplo, soluções aquosas de H_2SO_4 ou HCl.

CAPÍTULO 4

O método experimental

4.1 - Introdução

Neste trabalho é proposta uma nova técnica para o estudo de formação de camadas de óxidos sobre superfícies metálicas, utilizando o processo de correlação óptica de "speckle" em tempo real.

As experiências iniciais tinham por objetivo determinar uma relação entre a rugosidade das amostras e a velocidade do processo de formação de camadas sobre superfícies metálicas (de cobre) ⁽³⁴⁾.

Ao realizar experiências com tipos diferentes de materiais metálicos (latão, alumínio, ferro, etc.), verificou-se que os resultados obtidos através da técnica aqui descrita não se reproduziam ^(35,36).

Então, para tentar reproduzir os resultados, foi utilizada, em todas as experiências, uma mesma sequência de despolimento das amostras, fazendo com que, visualmente, as superfícies fossem idênticas. Além disto, foram mantidas as mesmas condições ambientais como temperatura e umidade relativa do ar.

Neste capítulo é descrita a montagem experimental,

e são discutidos os fatores considerados durante a execução deste trabalho.

4.2 - Método experimental

O esquema da figura (9) mostra a montagem experimental utilizada neste trabalho, que foi originalmente proposta por Groh⁽⁵⁾.

Montagem experimental utilizada neste trabalho
figura (9)

O sistema de iluminação é uma fonte cw laser de HeNe, com 5mW de potência, com $\lambda = 6329\text{\AA}$, incidindo sobre uma área circular de diâmetro $\phi \approx 1,5\text{mm}$. A distância entre a superfície espalhadora e o plano de observação (placa fotográfica) é de $h = 35\text{cm}$. Então, pela equação (30) (capítulo 1), o tamanho médio dos grãos de "speckle" é da ordem de $180\mu\text{m}$.

A experiência consiste em despolir a superfície metálica e estudar alterações do seu padrão de "speckle", em tempo real.

Para conseguir superfícies idênticas, ópticamente rugosas, e livres de camadas de óxidos, foi desenvolvido um método através do qual as amostras foram despolidas com uma sequência pré-determinada de lixas (100, 320, 360, 400, 500 e 600), até se obter uma estrutura superficial sem linhas visualmente direcionadas.

O registro do padrão foi feito em placas fotográficas de alta resolução (vide item 4.2.1), de modo que a quantidade de energia incidente sobre a placa fotográfica fosse sempre a mesma.

A placa fotográfica é colocada em um suporte (vide item 4.2.2), que permite seu perfeito reposicionamento depois do processo químico de revelação.

Ao reposicionar a placa fotográfica, mede-se, com o primeiro fotodetector, a intensidade de luz que atravessa o padrão negativo nela registrado, obtendo uma relação (ou decorrelação) entre os padrões real e registrado, em função do tempo.

Com o segundo fotodetector mede-se a variação da intensidade do padrão gerado pela amostra. Estes dados têm a função de eliminar, na análise dos resultados, as flutuações da fonte de luz e da refletância da superfície espalhadora.

4.2.1 A placa fotográfica

O sistema de registro de imagens utilizado neste trabalho foi o fotográfico, em placas do tipo 120-02 da Kodak, de alta resolução (≈ 2000 linhas/mm).

A curva característica de H&D (Hurter-Driffild) deste tipo de emulsão foi traçada por Muramatsu⁽¹⁹⁾, utilizando um cw

laser de HeNe.

Na parte linear da curva de H&D, foi utilizado um tempo de exposição $\Delta t \approx 30\text{seg}$, para uma intensidade média do padrão de $\langle I \rangle \approx 200$ unidades arbitrárias, mantendo sempre constante o valor da energia absorvida pela placa ($E \approx \langle I \rangle \Delta t$).

A gelatina fotosensível está depositada, neste tipo de filme, sobre uma fina (0,04mm) placa de vidro, o que facilita o processo de reposicionamento após sua revelação.

4.2.2 - Sistema de reposicionamento

O exato reposicionamento da placa fotográfica depende de seu suporte. Neste trabalho foi construída uma estrutura baseada na descrição feita por Abramson⁽¹⁹⁾.

O esquema da figura (10) mostra o tipo de porta-placas construído.

Suporte para reposicionamento da placa fotográfica
figura (10)

onde Σ indica a área ocupada pela placa fotográfica; σ é uma área vazada, através da qual são registrados e comparados os padrões; os pontos indicados pela letra E indicam esferas rígidas de aço; e os indicados por P representam pinos cilíndricos.

A função das esferas de aço é a de formar um único plano de apoio para a placa fotográfica. Os pinos cilíndricos formam um triângulo que utiliza convenientemente dois lados retos da placa fotográfica, forçando seu perfeito reposicionamento pela ação da gravidade.

Este porta-placas pode ser fixado na bancada de trabalho, para evitar vibrações indesejáveis, ou , se necessário, pode adaptar-se a um sistema micrométrico de deslocamento (x,y,z,θ) , permitindo ajustes finos no reposicionamento e estudos de movimentos relativos^(7,13,19).

4.2.3 - Sistema de aquisição de dados

Cada experiência, neste trabalho, foi realizada em intervalos de 2 em 2 minutos, durante aproximadamente 30 horas. Isto fez com que fosse necessário desenvolver um sistema eletrônico de aquisição de dados.

A montagem deste sistema foi proposta por Gonçalves⁽³⁸⁾, onde utiliza-se um microcomputador do tipo IBM PC/XT, através de sua saída paralela (para impressora), que comanda um obturador e um microcomputador do tipo Apple.

O obturador utilizado é um modelo "845 digital shutter controller" da Newport Research, que controla o tempo de iluminação durante a exposição e as leituras de intensidades. Este obturador abre ao receber um sinal do micro PC/XT, fechando de acordo com seu contador de tempo.

O fotodiodo utilizado para medir a decorrelação é do tipo "820 laser power meter" da Newport Corporation, com área útil de diâmetro aproximado de 1cm. A intensidade de referência é

medida com um fotodiodo do tipo "401C power meter" da Spectra-Physics, com área útil de diâmetro aproximado de 0,5cm.

Os sinais de tensão enviados pelos fotodiodos são enviados a um conversor analógico digital, modelo AM13 da Anamed, com tempo de conversão de $\approx 14\mu s$, ligado a um microcomputador da linha Apple, onde há um programa de aquisição de dados⁽³⁵⁾, que depende de comandos emitidos pelo micro PC/XT, e recebidos através da saída de jogos do Apple.

Os dados obtidos experimentalmente são registrados em discos flexíveis no micro Apple, e posteriormente enviados, através da conexão Apple-PC/XT, para gravação e análise no micro PC/XT, utilizando o programa gráfico "Statgraphics".

A figura (11) mostra, de forma esquemática, a montagem do sistema de aquisição de dados.

Esquema do sistema automatizado de aquisição de dados

figura (11)

CAPÍTULO 5

Resultados Obtidos

5.1 - Introdução

Durante a execução deste trabalho foram realizadas experiências com cobre, aço inox, alumínio, latão, ferro, e cobre tratado com BTAH (benzotriazol) em solução aquosa 0,1M de H_2SO_4 .

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com os diferentes tipos de materiais, utilizando o método de correlação óptica de "speckle" em tempo real.

5.2 - Dados obtidos

Os primeiros resultados obtidos através da técnica proposta neste trabalho foram em relação ao fenômeno de alterações superficiais em relação ao tempo, de amostras despolidas de cobre em condições normais de temperatura e pressão.

A montagem experimental utilizada foi a mesma proposta por Groh⁽⁵⁾, esquematizada na figura (5) (capítulo 2).

O despolimento das amostras foi realizado de acordo com o método utilizado em outros estudos⁽³²⁾. Neste as peças de

cobre são lixadas com uma sequência (320,400,600) de lixas, refrigeradas com água.

Na figura (12) mostra-se a curva característica traçada a partir dos resultados experimentais com amostras de cobre.

Estes resultados se reproduziram mesmo quando as rugosidades aparentes das amostras eram muito diferentes, ou quando o ângulo de iluminação era alterado.

Então, para confirmar a utilização do método, foi utilizado o inibidor BTAH em solução aquosa de H_2SO_4 , conhecido como um dos melhores protetores para a corrosão do cobre.

As amostras ficaram submersas em solução 0,1M de H_2SO_4 com uma concentração de 0,01M de BTAH durante 15 minutos. Depois de secas, estas amostras foram estudadas através da técnica de correlação óptica de "speckle".

A figura (13) mostra as curvas traçadas com os dados referentes ao cobre despolido, e ao cobre tratado com a solução de BTAH.

figura (13)

Estes resultados, ao se reproduzirem, exigiram que fosse utilizado um sistema de referência que permitisse saber se a fonte de luz (cw laser de HeNe) permanecia constante, ou se estava ocorrendo alteração na refletividade das amostras durante a realização das experiências.

Foi, então, utilizado um segundo fotodetector, que recebe diretamente a luz espalhada pelas amostras, completando a montagem experimental esquematizada na figura (9) (capítulo 3).

Além desta alteração, verificou-se que a rugosidade das amostras também deveria ser considerada no estudo de formação de camadas óxidas sobre superfícies metálicas^(23,24,33). Foi, então, estabelecida uma sequência de despolimento, que consiste em deixar as amostras com uma mesma rugosidade aparente, quase especular, sem a utilização de água como agente refrigerante.

Desta maneira foram realizadas experiências com diferentes tipos de metais e ligas metálicas. Na figura (14) estão traçadas as curvas referentes aos dados da decorrelação entre os

padrões, medidos com o primeiro fotodetetor.

Os dados relativos às diferenças de intensidade dos padrões espalhados, obtidos com o segundo fotodetetor, são mostrados na figura (15).

A normalização das curvas experimentais foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$(46) \quad I = \left[\frac{I_{1t}}{I_{10}} \cdot \frac{I_{20}}{I_{2t}} \right] - 1$$

onde I_{10} e I_{1t} representam as intensidades medidas através da placa fotográfica no instante inicial e no instante t , respectivamente; e I_{20} e I_{2t} representam as intensidades médias dos padrões no instante inicial e no instante t .

Desta forma é possível separar os efeitos referentes a alterações de refletividade e flutuações na frente de luz da fonte laser, dos resultados obtidos pelo método de correlação ótica de "speckle".

Na figura (16) mostram-se as curvas de correlação ótica da figura (14) normalizadas segundo os dados da figura (15), através da expressão (46).

figura (16)

5.3 - Análise dos resultados

Ao observar as curvas das figuras (12) e (13), nota-se a necessidade de conhecer, pelo menos, mais um parâmetro ligado às intensidades dos padrões de "speckle", pois, ao ocorrer o fenômeno estudado, a intensidade de decorrelação deveria, pela teoria, se manter estabilizada, ou subir, devido a alterações estruturais do padrão real em relação ao registrado. O decréscimo verificado, em especial para o caso do cobre tratado com a substância inibidora, deve estar ligada, então, a uma diminuição na intensidade espalhada.

Este fato pode ser observado nas figuras (14), (15) e (16), e pode ser considerado correto afirmar que altera a quantidade de luz refletida pelas amostras, uma vez que, de acordo com a literatura⁽²⁴⁾, o fenômeno de corrosão transforma uma superfície metálica em não metálica. Portanto os materiais passam de condutores (índice de refração complexo), para dielétricos (índice de refração real), alterando a intensidade de luz espalhada.

As curvas traçadas na figura (16) mostram que existem diferenças entre os diferentes materiais estudados, especialmente em relação aos pontos de estabilização da intensidade de correlação.

Como, para cada material, as curvas de decorrelação apresentam comportamentos idênticos, ou seja, sobem e, depois de determinado instante, se estabilizam, é razoável supor que elas estejam realmente ligadas ao fenômeno de formação de camadas superficiais de óxidos, pois, parecem descrever um comportamento logarítmico recíproco, como é o caso para formação de camadas de

produtos de corrosão à temperatura ambiente.

Cabrera de Mott^(26,30) traçaram, experimentalmente, curvas de espessura de camadas de óxidos em função do tempo, para o caso específico do cobre, em diferentes temperaturas.

Através destas curvas para o cobre, à temperatura ambiente, pode-se propor uma calibração para a técnica de correlação óptica de "speckle" mas, como só foram encontrados estes resultados na literatura consultada, não se pode avaliar a escala relativa entre as curvas traçadas para os diferentes materiais estudados.

5.4 - Conclusões

Os resultados experimentais mostram que é possível detectar a formação de camadas muito finas (da ordem de dezenas de Ângstrons) sobre superfícies metálicas, utilizando a técnica de correlação óptica em tempo real.

No caso específico deste trabalho, verifica-se que o fenômeno de corrosão altera não só a estrutura, como também a intensidade de padrões de "speckle", à medida em que se formam as camadas de produtos das reações entre o material metálico e o meio ambiente.

Os resultados obtidos mostram que existem diferenças de comportamento entre diferentes tipos de materiais, sendo que o cobre apresentou a maior diferença entre as intensidades de decorrelação inicial e de estabilização, levando a concluir que a camada formada sobre este metal deva ser maior do que as formadas sobre materiais como o aço inox, o latão, ou mesmo o cobre tratado com a substância inibidora BTAH.

Como, até o momento, não foram encontrados resultados experimentais sobre outras técnicas de estudos de formação de produtos de corrosão à temperatura ambiente, ainda não foi possível concluir o estudo do fenômeno, pois faltam parâmetros para a correta calibração do método proposto neste trabalho.

O que se pode concluir é que o fenômeno de "speckle" é sensível ao processo de corrosão, sendo a correlação óptica uma técnica simples e rápida para verificar a ação de agentes corrosivos e inibidores, podendo, inclusive ser utilizada para estudos em condições especiais de temperatura e pressão.

5.5 - Perspectivas de futuros trabalhos

Durante a execução deste trabalho, foram levantadas várias idéias para futuros trabalhos envolvendo tanto o fenômeno de "speckle" quanto os processos de corrosão.

Uma das propostas é a de prosseguir os estudos relativos à corrosão, não só com a técnica de correlação óptica de "speckle", mas, também, utilizando outros fenômenos ópticos como variações de polarização (elipsometria), alterações de refletividade e outros.

Em relação à correlação óptica, poderia-se estudar a formação de camadas, não só de óxidos, mas também de determinadas substâncias (ácidos graxos), que formam monocamadas de espessuras conhecidas, para verificar a precisão desta técnica (aparentemente, pelos resultados obtidos neste trabalho, a precisão deve ser menor que $\lambda/50$), utilizando, inclusive, o processo de digitalização de imagens.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - J.C.Dainty (ed.), "Laser speckle and related phenomena", Springer-Verlag, New York (1975)
- (2) - M.Françon, "Laser speckle and applications in optics", Academic Press, New York (1979)
- (3) - K.A.Stetson, "A review of speckle photograph and interferometry", Opt.Eng., 14, 482 (1975)
- (4) - R.K.Erf (ed.), "Speckle metrology", Academic Press, New York (1978)
- (5) - G.Groh, "Engineering uses of laser-produced speckled patterns", Symp.Eng.Uses of Holography, Cambridge Univ.Press, London, pp. 483 (1970)
- (6) - D.Lèger; E.Mathieu; J.C.Perrin, "Optical surface roughness determination using speckle correlation techineque", Appl.Opt., 14, 872 (1975)
- (7) - J.M.Burch; J.M.J.Tokarski, "Production of multiple beam fringes from photographic scatterers", Opt.Acta, 15, 101 (1968)
- (8) - P.Beckmann; A.Spizzichino, "The scattering of eletromagnetic waves from rough sufaces", Pergamon/Macmillan, New York (1963)
- (9) - J.W.Goodman, "Statistical optics", John Wiley & sons, New York (1985)

- (10) - J.W.Goodman, "Some fundamental properties of speckle", J.Opt.Soc.Am., 66, 1145 (1970)
- (11) - J.W.Goodman, "Statistical properties of laser speckle patterns", em "Laser speckle and related phenomena", (J.C.Dainty, ed.), Springer-Verlag, New York (1975)
- (12) - B.Eliasson; F.M.Mottier, "Determination of the granular radiance distribution of a diffuser and its uses for vibration analysis", J.Opt.Soc.Am., 61, 559 (1971)
- (13) - E.N.Hogert, J.J.Lunazzi, N.G.Gaggioli, "Estudio general del desplazamiento del speckle", Rev.Fis.Apl.e Instr., vol. 3, n° 2, pp 134 (1988)
- (14) - N.A.Voishvillo; N.I.Shcherbakova, "Parameters of the speckle pattern formed when coherent radiation passes through opal glasses", Sov.J.Opt.Technology, 49, 413 (1982)
- (15) - R.N.Bracewell, "The Fourier transform and its applications", McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo (1978)
- (16) - O.A.M.Helene; V.R.Vanin, "Tratamento estatístico de dados em física experimental", Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo (1981)
- (17) - L.I.Goldfisher, "Autocorrelation function and power spectral density of laser-produced speckle patterns", J.Opt.Soc.Am., 55, 247 (1965)
- (18) - T.Asakura, "Surface roughness measurement", em "Speckle metrology", (R.K.Erf, ed.), Academic Press, New York (1978)
- (19) - M.Muramatsu, "Correlação de granulado óptico por técnicas fotográficas", Tese de doutoramento, IFUSP (1985)
- (20) - J.N.Butters, "Speckle pattern interferometry using video techniques", SPIE Journal, 10, 5 (1971)

- (21) - C.Wykes, "Use of eletronic speckle pattern interferometry (ESPI) in the measurement of static and dynamic surface displacements", Opt.Eng., 21, 400 (1982)
- (22) - A.E.Ennos, "Speckle Interferometry", Prog. Opt., vol.XVI, cap IV, pp.259 (1978)
- (23) - V.Gentil, "Corrosão", Editora Guanabara Ltda, Rio de Janeiro (1987)
- (24) - L.V.Ramanathan, "Corrosão e seu controle", Hemus Editora Ltda, São Paulo (1989)
- (25) - K.Hauffe, "Oxidation of metals", Plenum Press, New York (1965)
- (26) - N.Cabrera; N.F.Mott, "Theory of the oxidation of metals", Rep.Progress Physics, 12, 163 (1948 - 49)
- (27) - O.Kubaschewski; B.E.Hopkins, "Oxidation of metals and alloys", London (1953)
- (28) - V.I.Arkarovl; K.M.Gobunova (ed.), "Surface interaction between metals and gases", Consultants Bureau, New York (1966)
- (29) - C.Wagner, K.Grünwald, "Contribution to the theory of tarnishing - III", Z.Physical Chem., 40 B, 455 (1938)
- (30) - T.N.Rhodin Jr., "Low temperature oxidation of copper", J.Am.Chem.Soc., 72, 5102 (1950)
- (31) - V.A.Arslambekov, "Mechanism of the formation of primary oxide films on metals", em "Surface interaction between metals and gases" (V.I.Arkharov; K.M.Gorbunova, ed.), New York (1966)
- (32) - S.L.F.A.Costa, "Ação do inibidor benzotriazol (BTAH) na corrosão do cobre por íons de Fe(III) em meios de H₂SO₄ 0,5M e de HCl 1,0M", dissertação de mestrado, IQUSP (1987)
- (33) - L.V.Ramanathan, "Técnicas utilizadas na identificação de produtos de corrosão", Publ.IPEN, 235 (Dez/1988)

(34) - G.H.Guedes; M.Muramatsu; A.R.Allain; I.Melão, "Estudo da oxidação do cobre através da correlação óptica de 'speckle'", XII Enc.Nac.Fís.Mat.Cond., Caxambu (1989)

(35) - G.H.Guedes; M.Muramatsu; A.R.Allain; M.T.D.Orlando; W.M.Gonçalves, "Oxidação metálica estudada através de correlação óptica de 'speckle'", XIII Enc.Nac.Fís.Mat.Cond., Caxambu (1990)

(36) - M.Muramatsu; G.H.Guedes; K.Matsuda; T.H.Barnes, "Study of the oxidization process in real time using speckle correlation", SPIE, California (1990)

(37) - W.M.Gonçalves; A.F.Heinrich; J.C.Sartorelli, "Aquisição de dados com a porta de jogos de microcomputadores Apple", Publ.IFUSP/P-810 (Nov./1989)

Apêndice A

Óptica Clássica

A.1 - Introdução

Neste apêndice é realizada uma breve descrição de algumas propriedades da óptica clássica às quais está ligado o fenômeno de "speckle" discutido neste trabalho.

A.2 - Princípio da superposição de ondas

Na óptica clássica, conhecer a resposta de determinado sistema significa encontrar a solução da equação de onda:

$$\{A-1\} \quad \nabla^2 \psi = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

com

$$\{A-2\} \quad \psi(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N a_i \psi_i(\vec{r}, t)$$

onde a_i é uma constante arbitrária, e ψ_i é uma das possíveis

soluções de (A-1).

Seja, então, $A(\vec{r}, t)$ uma das possíveis soluções da equação de onda, da forma:

$$\{A-3\} \quad A(\vec{r}, t) = a_0 \sin [\omega t - (\vec{k} \cdot \vec{r} + \epsilon)]$$

onde a_0 é a amplitude da onda, ω representa o número de onda, $\vec{k}$ é o vetor de onda, ϵ indica a fase inicial, e $\vec{r}$ é o vetor posição.

Se duas ondas deste tipo, com mesmas frequências e velocidades, se encontram num determinado ponto do espaço, então a amplitude resultante pode ser escrita na forma:

$$\{A-4\} \quad A(r, t) = a \sin (\omega t + \gamma)$$

com:

$$\{A-5\} \quad a^2 = a_1^2 + a_2^2 + 2a_1a_2 \cos [(kr_1 + \epsilon_1) - (kr_2 + \epsilon_2)]$$

e

$$\{A-6\} \quad \tan \gamma = \frac{a_1 \sin (kr_1 + \epsilon_1) + a_2 \sin (kr_2 + \epsilon_2)}{a_1 \cos (kr_1 + \epsilon_1) + a_2 \cos (kr_2 + \epsilon_2)}$$

onde o terceiro termo em (A-5),

$$2a_1a_2 \cos [(kr_1 + \epsilon_1) - (kr_2 + \epsilon_2)],$$

representa a interferência entre as duas ondas.

Em resumo, o princípio da superposição diz que a perturbação resultante, num ponto do espaço, pode ser escrita como sendo a soma algébrica das componentes de cada onda incidente.

A.3 - Interferência

Sejam S_1 e S_2 duas fontes luminosas pontuais coerentes e monocromáticas de mesma frequência, separadas por uma distância β muito maior que o comprimento de onda λ , como mostra a figura (A-1):

Representação esquemática de duas fontes de luz pontuais observadas no ponto P

figura (A-1)

Se um anteparo Σ estiver a uma grande distância das fontes S_1 e S_2 , então as frentes de onda incidentes num ponto de observação P, deste anteparo, são praticamente planas. Se as ondas emitidas forem linearmente polarizadas, como é o caso do laser, então as componentes do campo elétrico serão:

$$(A-7) \quad \vec{E}_1(\vec{r}, t) = \vec{E}_{01} \cos [\vec{k}_1 \cdot \vec{r} + \epsilon_1 - \omega t]$$

para a fonte S_1 , e:

$$(A-8) \quad \vec{E}_2(\vec{r}, t) = \vec{E}_{02} \cos [\vec{k}_2 \cdot \vec{r} + \epsilon_2 - \omega t]$$

para a fonte S_2 .

No ponto P, a irradiância pode ser definida por:

$$(A-9) \quad I = \epsilon v \langle \vec{E}^2 \rangle \approx \langle \vec{E}^2 \rangle$$

ou seja:

$$(A-10) \quad I \approx \langle E_1^2 \rangle + \langle E_2^2 \rangle + 2 \langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \rangle$$

onde $\langle E_1^2 \rangle$ e $\langle E_2^2 \rangle$ representam as intensidades médias referentes às fontes S_1 e S_2 respectivamente, e o terceiro termo indica a interferência. Então pode-se escrever:

$$(A-11) \quad I = I_1 + I_2 + 2 \sqrt{I_1 I_2} \cos \delta$$

onde δ representa a fase de interferência dada por:

$$(A-12) \quad \delta = (k_1 r - k_2 r + \epsilon_1 - \epsilon_2)$$

A.4 - Difração

A teoria de difração é utilizada para descrever o fenômeno de interferência quando o número de fontes pontuais for infinito, ou seja, quando a fonte de luz for extensa.

O princípio de Huygens-Fresnel diz que:

"Todo ponto não obstruído de uma frente de onda, em um dado instante de tempo, funciona como sendo uma fonte de ondas esféricas secundárias, com a mesma frequência gerada pela fonte primária. A amplitude do campo óptico, em qualquer ponto do espaço, corresponde à superposição de todas as frentes de onda, considerando suas respectivas amplitudes e fases relativas".

Seja, então, L uma fonte monocromática de luz coerente e linearmente polarizada, que ilumina um anteparo σ muito

distante, de tal forma que as frentes de onda incidentes possam ser consideradas praticamente paralelas, como mostra a figura (A-2).

Plano σ difusor e plano de observação onde se vê a figura de difração figura (A-2)

Se no anteparo σ existir uma abertura A , de forma aleatória, como pode ser vista na figura (A-2), pode-se determinar a distribuição de densidade de fluxo num ponto P próximo ao anteparo (zona de difração de Fresnel), ou a uma distância muito maior que as dimensões da abertura (zona de difração Fraunhofer).

Seja dL uma área de dimensões muito menores do que o comprimento de onda da luz incidente, então pode-se considerar dL como sendo uma fonte puntual de ondas esféricas.

Se a energia da fonte luminosa por unidade de área for ϵ_a , então a perturbação no ponto P , devido à área dL , será descrita pela parte real (ou imaginária) de:

$$(A-13) \quad dE = \frac{\epsilon_a}{r} \exp i(\omega t - kr) dL$$

onde, pela figura (A-2):

$$(A-14) \quad r = R \left[1 - \frac{yu + zv}{R^2} \right]$$

que, no termo relativo à amplitude, em (A-13), pode ser aproximado para $r \approx R$. Então, no ponto P, a perturbação é descrita por:

$$(A-15) \quad E = \frac{\varepsilon_a}{R} \exp i(\omega t - kR) \iint_A \exp \left[i \frac{k}{R} (yu + zv) \right] dL$$

Pelo princípio de Huygens-Fresnel, a amplitude do campo complexo no plano de observação (u,v), é escrita da forma:

$$(A-16) \quad A(u,v) = i \exp \left[i \frac{2 \pi R}{\lambda} \right] \exp \left[i \frac{\pi}{\lambda R} (u^2 + v^2) \right] \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(y,z) \exp \left[- i \frac{2 \pi}{\lambda R} (yu + zv) \right] dy dz$$

onde $\psi(y,z)$ representa a frente de onda espalhada observada num plano (y,z) muito próximo ao anteparo σ . A integral representa a transformada de Fourier da frente de onda ao passar pela abertura A do anteparo.