

## MELHORIA DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE VIDRO SINTETIZADO COM ESCÓRIA DE DISTRIBUIDOR\*

Camila Ferreira da Silva<sup>1</sup>

Denimara Dias dos Santos<sup>2</sup>

Munike Eva Paiva de Araújo<sup>3</sup>

Raphael Midea Cuccovia Vasconcelos Reis<sup>4</sup>

Elivelton Alves Ferreira<sup>5</sup>

Ladário da Silva<sup>6</sup>

### Resumo

Vidros podem obtidos por uma grande variedade de associação de elementos. Diante desta possibilidade, efetuou-se o projeto, síntese pelo método fusão-resfriamento e caracterização de vidros que dispõe de escória do distribuidor do lingotamento em sua composição, visando incorporar este coproduto siderúrgico na cadeia produtiva de um material alternativo. Para este estudo, realizaram-se mudanças na composição química de um vidro anteriormente obtido como piloto desta linha de pesquisa, visando aprimorar suas propriedades ópticas, ou seja, seu índice de refração e coeficiente de extinção. O efeito da mudança da composição foi investigado através de caracterização elipsométrica, associando as propriedades a diversos comprimentos de onda. Observou-se um aumento na intensidade do índice de refração e no coeficiente de extinção. Ademais, a análise de mapeamento topográfico através da microscopia confocal possibilitou avaliar os efeitos positivos da mudança da viscosidade neste novo material.

**Palavras-chave:** Vidros; Escória; Índice de refração; Elipsometria; Microscopia confocal.

### IMPROVEMENT OF OPTICAL PROPERTIES OF GLASS SYNTHETIZED WITH TUNDISH SLAG

#### Abstract

Glasses can be obtained by a wide variety association of elements. Given this possibility, we propose a project, synthesis by fusion-cooling method and the characterization of glasses which have tundish slag in composition, in order to incorporate this siderurgical coproduct at an alternative material. For this study, the chemical composition of a previously obtained glass - a pilot of this line of research - was changed, aiming to enhance its optical properties, i. e., its refractive index and extinction coefficient. The effect of this change in composition was investigated through ellipsometric characterization, associating the properties at several wavelengths. It was observed an increase in the intensity of refractive index and extinction coefficient. Furthermore, the analysis of topographic mapping by confocal microscopy allowed to evaluate the positive effects of this change in viscosity for this new material.

**Keywords:** Glass; Slag; Refractive index; Ellipsometry; Confocal microscopy.

<sup>1</sup> Engenheira Metalúrgica, Mestranda em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM), Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEMVR), Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ - Brasil.

<sup>2</sup> Graduanda em Física Computacional, Instituto de Ciências Exatas (ICEx), Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ - Brasil.

- <sup>3</sup> *Graduanda em Física Computacional, Instituto de Ciências Exatas (ICEx), Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ – Brasil.*
- <sup>4</sup> *Engenheiro de Materiais, Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica, Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR), Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ - Brasil.*
- <sup>5</sup> *Doutor em Química, Professor, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas (ICEx), UFF, Volta Redonda, RJ – Brasil.*
- <sup>6</sup> *Físico, Doutor em Física, Professor, Instituto de Ciências Exatas (ICEx), Universidade Federal Fluminense (UFF), Volta Redonda, RJ – Brasil.*
- <sup>7</sup>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 – Uma breve revisão da literatura

De acordo com Doremus [1], a palavra vidro deriva da mesma raiz indo-europeia referente à palavra brilhante.

Existem muitas definições para materiais vítreos. Do ponto de vista de Shelby [2], material pode ser considerado um sólido amorfo, que não exibe estrutura periódica de longo alcance e apresenta uma faixa de transição vítrea. Esta definição se encaixa com a grande maioria proposta. Recentemente, Zanotto [3] propôs uma nova definição de vidro, a qual analisa mais profundamente particularidades do estado termodinâmico do material. Desta forma, classifica vidro como um material não cristalino, que se encontra fora do equilíbrio e que numa curta escala de tempo exibe aparência de sólido, porém tende ao estado líquido por um contínuo relaxamento. Popov [4] frisa que o vidro deve ser considerado como um material metaestável.

Segundo Padilha [5], a maneira mais utilizada para se obter um sólido amorfo é através de uma solidificação ultrarrápida a partir do líquido. Este método é conhecido com fusão-resfriamento. Padilha [5] argumenta ainda que estes materiais podem ser formulados para absorver ou transmitir determinados comprimentos de onda ( $\lambda$ ).

Estudos sobre o uso de escória na fabricação de vidros têm sido desenvolvidos ao longo dos últimos anos [6,7], estudando principalmente o fenômeno da cristalização na produção de vitro-cerâmicas. Por outro lado, o presente estudo segue a linha de averiguar as propriedades do material sem a posterior precipitação de cristais, ou seja, avaliar as propriedades apenas no estado vítreo.

Escórias são coprodutos da produção do aço, fazendo parte das etapas de obtenção de ferro gusa no alto forno, do ajuste composicional na aciaria e da repartição do aço fundido para os moldes no lingotamento. Este trabalho visa obter um vidro com adição da escória do distribuidor do lingotamento em sua composição. Ainda, investiga os efeitos desta adição, com foco nas propriedades ópticas.

Como descrito por Louhenkilpi [8], o distribuidor atua principalmente como um reservatório de aço entre a panela e o molde, além de distribuir o fundido adequadamente nos moldes. A superfície do banho fundido no distribuidor é coberta com escória para evitar reoxidação e perda de calor do banho. Conforme Takács [9], o aço derretido não entra no molde diretamente, mas ao invés disso, flui para o distribuidor que funciona como um reservatório intermediário.

No que tange a investigação das propriedades ópticas, índice de refração  $n$  e coeficiente de extinção  $k$  podem ser obtidos através da elipsometria. Na visão de Hecht [10] a técnica elipsométrica é não destrutiva, o que se revela uma grande vantagem. Para Tompkins [11], a luz pode ser descrita como uma onda eletromagnética com várias frequências, da qual a polarização é uma propriedade fundamental. Fujiwara [12] argumenta que a medida elipsométrica se baseia na análise da mudança da polarização da luz incidente quando esta interage com a amostra, sob determinado ângulo pré-definido. Esta polarização modificada é perceptível pela mudança nos parâmetros tangente de  $\psi$  e cosseno de  $\Delta$ , medidas indiretas que possibilitam a posterior obtenção de  $n$  e  $k$ .

Referente à microscopia confocal é importante salientar que a técnica revela uma série de vantagens sobre a microscopia convencional. Além de melhor definição da área analisada, ao permitir que a luz incida sobre um foco restrito, ela impede que

interferências da luz associada aos planos que não sejam o plano focal interajam na construção da imagem. Isto permite um seccionamento da imagem eficiente, apurando um plano específico, assim como a construção de imagens em 3D [13]. Deste modo, o levantamento topográfico efetuado através da microscopia confocal se mostra um método preciso para investigar características associadas a superfície. Neste estudo, opta-se pela síntese de vidros fosfatos por estes apresentarem alta capacidade de solubilização de modificadores vítreos [14].

## 1.2 – Objetivo

Este estudo propõe uma comparação entre as propriedades, principalmente ópticas, de dois vidros obtidos através dos mesmos componentes, sendo um componente a escória de distribuidor como agente experimental. Visa-se melhorar características gerais (transparência, superfície bruta, índice de refração e coeficiente de extinção) através de ajustes nos teores destes componentes, aprimorando os aspectos do primeiro vidro obtido a partir deles, o qual assume-se como precursor da pesquisa.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 – Materiais e Métodos

O projeto se deu com base em um vidro piloto, fusão inicial desta linha de pesquisa [15], cuja composição química foi modificada nas proporções dos teores de seus elementos. A Tabela 1 exhibe mais detalhes:

**Tabela 1.** Composição química do vidro.

Elemento	NaPO <sub>3</sub>	Bórax	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Escória
Modificação no teor*	Redução de 20%	Redução de 5%	Aumento de 30%	Redução de 10%

*\*em relação ao vidro piloto*

A nova estequiometria considerou as propriedades inerentes a cada reagente na dinâmica de formação vítrea. Ciente do papel característico de agente formador, modificador ou intermediário de cada componente, as proporções foram alteradas de modo a harmonizar a interação destes elementos na rede vítrea.

A Figura 1 exhibe a escória utilizada neste estudo, obtida de um distribuidor (*tundish*) do lingotamento contínuo.



**Figura 1.** Escória como recebida.

Após a análise da composição química do vidro piloto, efetuou-se a estequiometria da nova composição química.

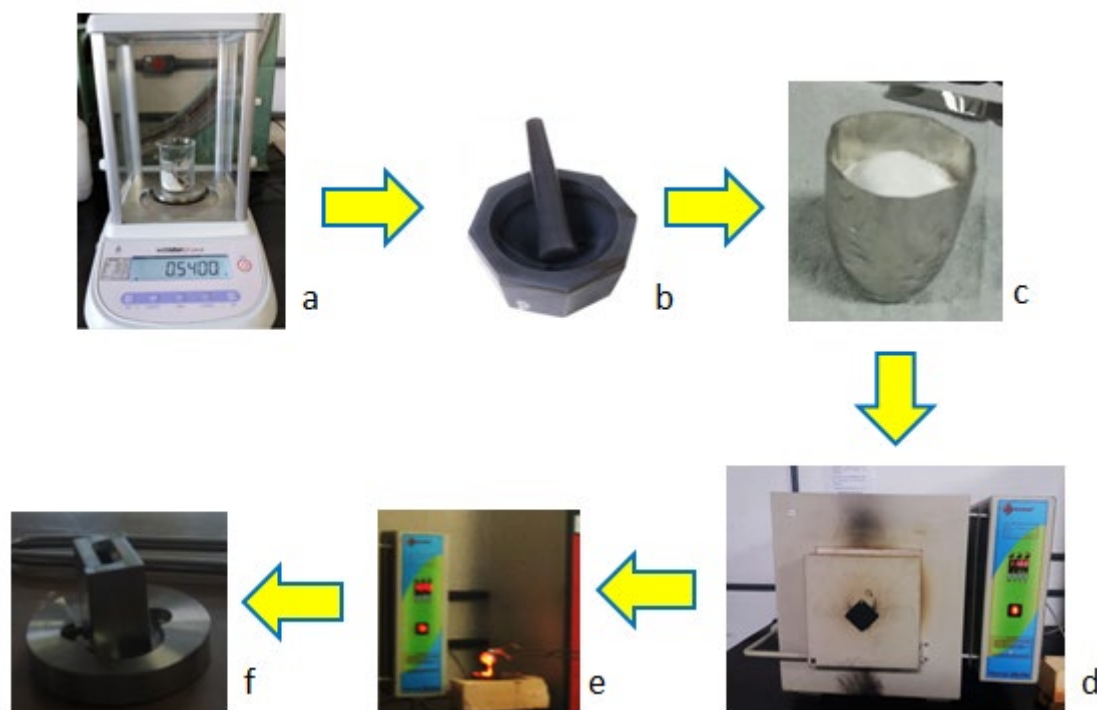
Os reagentes utilizados foram  $(\text{NaPO}_3)_n$  da SIGMA ALDRICH 99% PA,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  da VETEC QUÍMICA PA,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  da CBMM e escória de distribuidor do lingotamento de uma aciaria elétrica. A pesagem de cada reagente foi realizada em balança analítica WEBLABOR M214Ai com precisão 0,0001g (Figura 2.a).

Em seguida, procedeu-se a homogeneização da mistura em almofariz de ágata por 15 minutos, para aproximar granulometrias esporadicamente divergentes entre si, o que pode comprometer no resultado final (Figura 2.b).

Após devidamente nivelada quanto ao tamanho de suas partículas, colocou-se a mistura num cadinho de platina (Figura 2.c). Este material é preferível como uma forma de preservar a mistura contra quaisquer contaminações, devido ao alto ponto de fusão da platina.

Leva-se então este cadinho ao forno mufla QUIMIS Q318M24 (Figura 2.d), onde fica por 30 min em torno de  $1200^\circ\text{C}$ . Retira-se para homogeneizar e retorna para o forno, onde permanece mais 30 minutos sob a mesma temperatura.

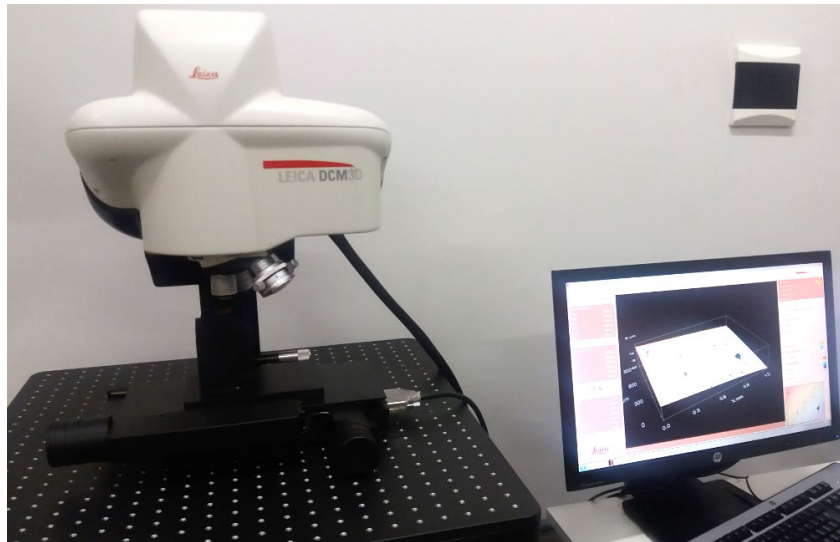
Após 60 minutos completos, verte-se o cadinho em um molde de aço inoxidável (Figura 2.e; 2.f), onde o banho fundido resfria-se rapidamente, originando a amostra vítrea.



**Figura 2.** Esquema de obtenção da amostra.

Após a síntese do material, efetuaram-se as análises para investigar propriedades ópticas e de topografia do mesmo.

Para efetuar o mapeamento topográfico da amostra sobre sua superfície original de fusão, utilizou-se o microscópio confocal interferométrico LEICA DCM 3D (Figura 3), que com uma resolução de até 0,1 nm efetua uma varredura superficial que detecta de forma eficiente até as mais sutis irregularidades.

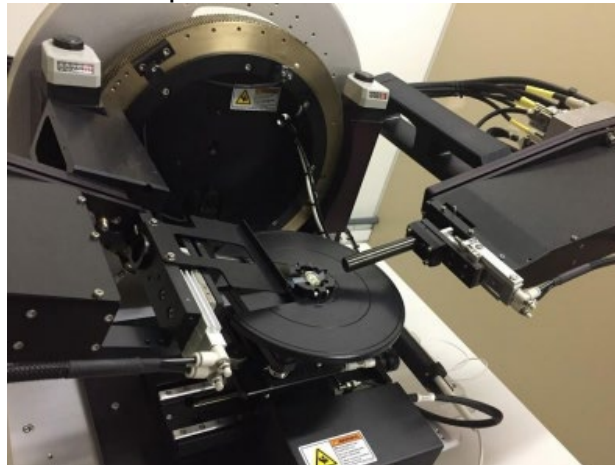


**Figura 3.** Microscópio confocal utilizado na pesquisa.

Após esta caracterização, efetuou-se o nivelamento da superfície bruta procedendo-se lixamento e polimento com pasta de diamante.

A caracterização elipsométrica se deu através do elipsômetro SEMILAB GES 5S (Figura 4), tendo o SOPRA e WINELLI como softwares de apoio. Foi utilizado um ângulo de incidência de  $75^\circ$  com a normal, de onde uma lâmpada de xenônio dispara um feixe de luz - linearmente polarizado após passar por um polarizador - em direção à amostra. Foram obtidas medidas dos parâmetros elipsométricos tangente de  $\psi$  e cosseno de  $\Delta$  considerando um modelo *bulk*.

Em seguida, determinou-se as constantes ópticas  $n$  e  $k$ . A sala de realização da análise possui controle de umidade e de temperatura, a fim de minimizar quaisquer interferências causadas por estes fatores nas medidas, visando evidenciar as propriedades da forma mais fiel possível.



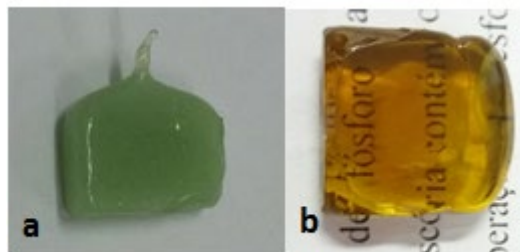
**Figura 4.** Elipsômetro utilizado na pesquisa.

Ambos os equipamentos estão disponíveis no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense.

As fusões ocorreram no Laboratório de Areias de Fundição e Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, em Volta Redonda - RJ.

## 2.2 – Resultados e Discussão

A Figura 5 exibe o resultado da fusão com a nova composição química (Figura 5.b) comparado ao resultado da fusão piloto (Figura 5.a).



**Figura 5.** Vidros obtidos com a composição estudada: 5.a: piloto e 5.b: com ajustes.

Observa-se uma mudança significativa no aspecto dos materiais obtidos. Enquanto para uma dada espessura (4 mm, ajustados previamente no molde) o vidro piloto mostrava-se quase opaco, com sinais de transparência apenas em extremidades menos espessas, o vidro com a nova composição exibe perceptível transparência até mesmo em sua seção mais espessa. Além disto, o vidro com ajustes apresentou melhor estabilidade química.

Pode-se associar a maior resistência química à redução do teor de elementos higroscópicos, como o fosfato de sódio. A presença de alcalinos favorece para que a resistência química do vidro diminua [16].

Cabe ainda discussão quanto ao aumento do teor de nióbio, que reforça a estabilidade química de vidros fosfatos [17].

Quanto à viscosidade, a mudança nos teores dos elementos químicos acarretou numa perceptível melhora, tornando o material mais fluido ao verter. Neste contexto, ressalta-se que foi respeitada a mesma metodologia de fusão para ambos os vidros.

A redução no teor de escória favorece esta fluidez do fundido, visto que a presença de sílica aumenta o número de oxigênios pontantes [16].

Este banho menos viscoso originou um material com uma superfície bruta de fusão mais uniforme quando comparado aos resultados obtidos com o vidro piloto [15], conforme análise topográfica da Figura 6.

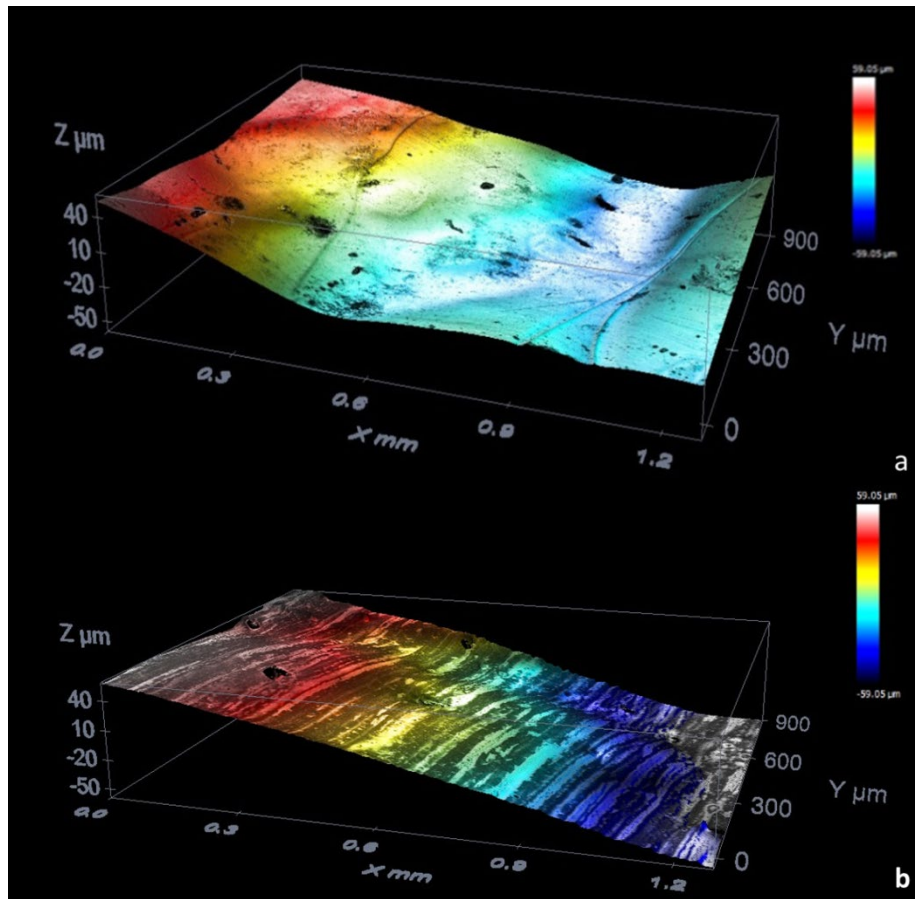


Figura 6. Mapa topográfico da superfície bruta dos vidros obtidos com a composição estudada: 6.a: piloto e 6.b: com ajustes.

A caracterização elipsométrica também evidenciou alterações. A Figura 7 exibe uma comparação entre os índices de refração dos vidros.

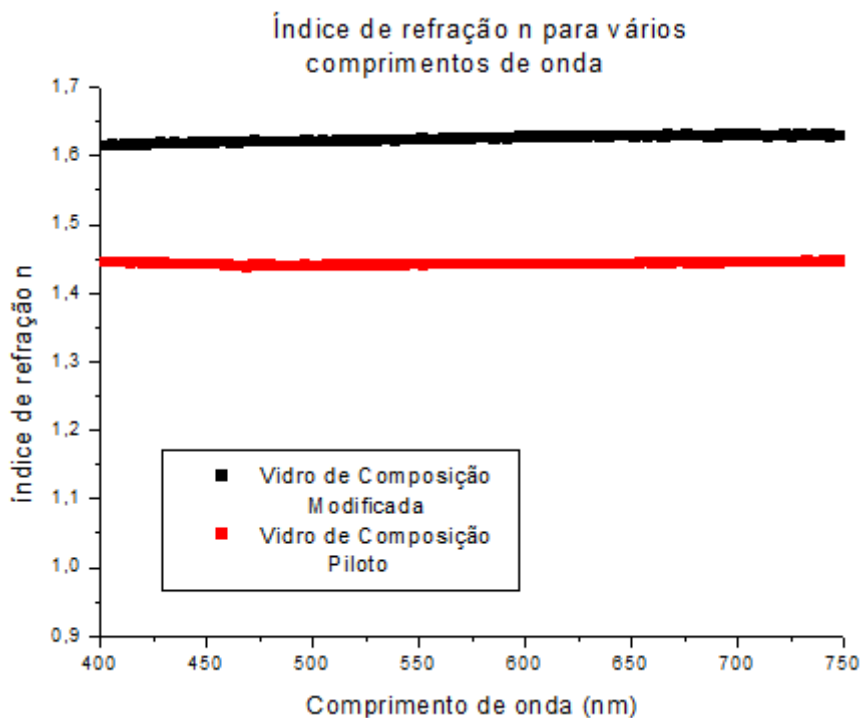


Figura 7. Índice de refração dos vidros obtidos com a composição estudada.



O vidro modificado exibiu desempenho superior que seu piloto na aferição da medida, com o aumento do índice de refração. Isto se nota em todos os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) investigados. As medidas revelam um índice de refração semelhante para cada comprimento de onda do espectro visível analisado, sendo  $n$  maior que 1,6.

Pode-se associar o aumento do índice de refração ao aumento no teor de nióbio [17].

A Figura 8 ilustra o resultado obtido para o coeficiente de extinção  $k$  do vidro desta fusão, bom como sua comparação com o vidro oriundo da fusão piloto.

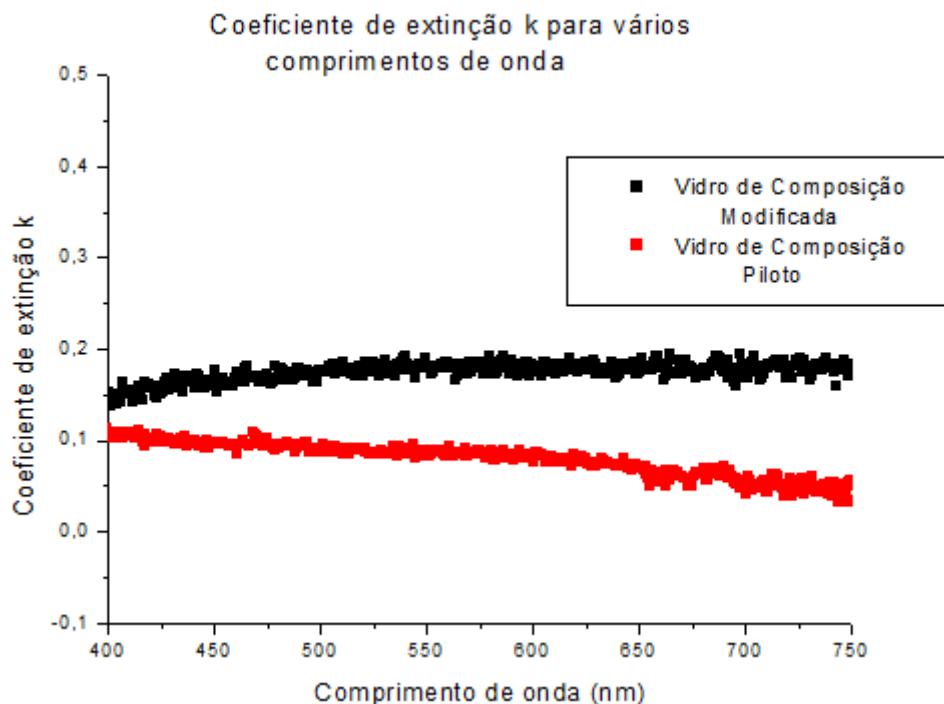


Figura 8. Coeficiente de extinção dos vidros obtidos com a composição estudada.

No que tange ao coeficiente de extinção  $k$ , também houve incremento no valor desta propriedade óptica para o vidro modificado. Os valores  $k$  não apresentaram variações abruptas com o aumento do comprimento de onda do espectro: os menores valores situam-se em torno de 0,15 no início do visível e assumem a tendência de valores pouco abaixo de 0,20 com o aumento de  $\lambda$ . Este é um comportamento contrário ao da composição piloto, que exhibe maiores valores de  $k$  no início do espectro visível e a partir daí diminui sua intensidade até o último dos comprimentos de onda investigados. Entretanto, nenhum dos valores de  $k$  do vidro piloto se mostra maior que 0,15. A maior presença de água no vidro piloto (devido a maiores teores de elementos higroscópicos) pode ter influenciado na redução da capacidade de atenuação da luz quando comparado a um material de maior transparência.

### 3 CONCLUSÃO

As modificações nos teores da composição química piloto mostrou-se eficiente, possibilitando atingir o objetivo de otimização das propriedades ópticas do material. Foi possível mais uma vez obter material vítreo utilizando um determinado conjunto

de elementos químicos associados à escória siderúrgica, aproveitando de maneira alternativa este coproduto industrial. Um maior equilíbrio entre os elementos que enfraquecem e fortalecem a estrutura do vidro acarretou em resultados visivelmente positivos.

A alteração na proporção dos elementos conferiu ao vidro o incremento tanto do seu índice de refração quanto do coeficiente de extinção. Ainda, favoreceu a uniformidade da sua superfície ao possibilitar um vertimento mais fluído e menos viscoso, o que foi benéfico para sua caracterização topográfica e óptica.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de Mestrado da primeira autora e à FINEP pela compra dos equipamentos Elipsômetro Espectrométrico SEMILAB GES 5S e Microscópio Confocal Interferométrico LEICA DCM3D. Os autores também agradecem a Lívia Lopes de Oliveira Goulart e a Célio de Jesus Marcelo.

## REFERÊNCIAS

- 1 Doremus RH. Glass Science. 2 Ed. Nova York. Wiley Interscience; 1994.
- 2 Shelby JE. Introduction to Glass Science and Technology. 2º Edition. London: The Royal Society of Chemistry; 2005.
- 3 Zanotto ED, Mauro JC. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. Journal of Non-Crystalline Solids. Volume 471, 2017, Pages 490-495.
- 4 Popov AI. What is glass? Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. [acesso em 14 jun. 2018]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.039>
- 5 Padilha AF. Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades. Curitiba. Hemus; 2000.
- 6 Folgueras MV. Obtenção de vitrocerâmicos sinterizados a partir da combinação de escórias siderúrgicas e cinzas volantes. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Florianópolis, UFSC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2001.
- 7 Ferreira BE, Zanotto ED. Nano Vitrocerâmica de Escória de Aciaria. Quim. Nova, Vol. 25, No. 5, 2002, Pages 731-735.
- 8 Louhenkilpi S., Seetharaman S. Treatise on Process Metallurgy. Vol.3. Oxford. Elsevier; 2014.
- 9 Takács G, Ondrejko K, Hulkó G. A low-cost non-invasive slag detection system for continuous casting. IFAC. Volume 50, Issue 1, 2017, Pages 438-445.
- 10 Hecht E. Optics. 4º Edition. San Francisco. Addison Wesley; 2002.
- 11 Tompkins HG, Irene EA. Handbook of Ellipsometry. Nova York. William Andrew, Inc. Springer; 2005.
- 12 Fujiwara, H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. Japanese Edition, Tokyo. John Wiley & Sons Ltd; 2003.
- 13 Orlando GG et al. Uso del microscopio confocal para la caracterización dimensional en micromecanizados. Ingeniería mecánica, tecnología y desarrollo. Vol.4 nº.2, 2012, México.
- 14 De Lima CLJ. Et al. Thermal, Structural and Crystallization Study of Niobium Potassium Phosphate Glasses. Materials Research. Vol.18 supl.2. 2015. Pages 13-16.
- 15 Da Silva CF. et al. Síntese e Caracterização Elipsométrica de Vidro a Base de Escória De Distribuidor, 72nd ABM Annual Congress, São Paulo, 2017. Pages 1562-1571.
- 16 Akerman M. Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro – Centro Técnico de Elaboração do Vidro; 2002.

- 17 Teixeira Z, Alves OL, Mazali IO. Structure, Thermal Behavior, Chemical Durability, and Optical Properties of the Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass System. Journal of the American Ceramic Society. Volume 90, Issue1, 2007, Pages 256-263.