

CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO EM FOLHA-DE-FLANDRES POR ELIPSOMETRIA*

Marcela Teixeira Dalboni Garcia¹
João Carlos Martins do Couto²
José Augusto Oliveira Huguenin³
Ladário da Silva^{1,3}

Resumo

Neste trabalho é apresentado uma metodologia para caracterização de propriedades ópticas e espessura de óleo depositado em folha-de-flandres por elipsometria. Folhas-de-flandres precisam receber ao final do seu processo de produção um fino filme de óleo para proteger a folha contra abrasão e facilitar o desempilhamento quando é armazenada em fardos. Para medida da espessura desta camada de óleo foi desenvolvido um procedimento eficaz com o uso de um Elipsômetro Espectrométrico (ou Espectral) de Polarizador Rotativo. Foram comparados os resultados com estudos feitos pelo método da balança de hidrófil, técnica utilizada atualmente, mostrando um aumento na sensibilidade da medida.

Palavras-chave: Folhas-de-flandres; Filme de óleo; Elipsometria espectral.

ELLIPSOMETRIC CHARACTERIZATION OF OIL IN TINPLATES

Abstract

In this work present a methodology for characterizing optical properties and deposited oil thickness in tinplates is presented. Tinplates need to receive at the end of the manufacturing process a thin filme of oil in order to protect it from marring. In order to monitor oil thickness it was developed an effective procedure by means of a Rotating Polarizer Spectral Ellipsometer. Our results were compared with the actual procedure results that uses a hydrophil balance method, and our method presents better accuracy.

Keywords: Tinplates; Oil thickness; Spectral ellipsometry.

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

² Engenheiro Metalúrgico, Mestre em Engenharia Metalúrgica, GGFM- Gerência Geral de Folhas metálicas / GEE - Gerência de Estanhamento Eletrolítico, Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), Volta Redonda, RJ, Brasil.

³ Físico, Doutor em Física, Professor, Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas (ICEx), UFF, Volta Redonda, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O controle de qualidade na indústria é uma etapa importante da produção. As folhas-de-flandres são produzidas a partir de material laminado a frio, recozido e processado no laminador de encruamento [1]. Estas são de aço com baixo teor de carbono revestidas nas duas faces com estanho comercialmente puro, e por uma fina camada de óxido de cromo, constituindo um material com resistência à corrosão, boa estampabilidade, boa soldabilidade e de apreciável aparência conferida pela fusão do revestimento de estanho. Ao final do seu processo de produção, é necessária a aplicação de um fino filme de óleo para proteger a folha contra abrasão e facilitar o manuseio. Folhas-de-flandres são produtos de grande emprego em embalagens para alimentos e diversos outros produtos.

O óleo depositado é um éster e é adicionado na folha através do oleamento eletroestático [1], onde é formada uma névoa de óleo que adere à superfície da tira eletrizada positivamente. Cada folha fabricada pode ter especificação de óleo diferente, dependendo da forma de armazenamento e da aplicação do material. As folhas-de-flandres podem ser armazenadas através de bobinamento, onde a tira é enrolada em torno de um eixo. Neste procedimento o óleo exerce importante função de atenuador da abrasão no bobinamento, desbobinamento, transporte e demais processamentos. Uma outra forma de armazená-la é através de fardos, onde a chapa é cortada em pedaços de pequenas metragens e sobrepondo uns sobre os outros forma-se o fardo, neste caso além do óleo atuar contra a abrasão ele também facilita o posterior desempilhamento.

Este oleamento tem fundamental importância para no manuseio da folha, mas também pode acarretar defeitos como arranhados e dificuldade para desempilhar no caso de *óleo a menos* e repelência de verniz no processo de acabamento, no caso de *óleo a mais*. Assim, ser capaz de avaliar as propriedades ópticas e em particular a espessura do óleo depositado é uma tarefa importante para a indústria. Há soluções industriais para este fim como o método da balança hidrófil [1,3] e mesmo o uso de elipsômetro industrial [2,3] para uso na linha de produção. O uso de sistemas automatizados é uma busca comum na indústria. E essa solução pode dar conta de várias situações corriqueiras, como a avaliação temporal in situ de variações de espessura. No entanto, ela não possui a versatilidade de um sistema em laboratório capaz de analisar diferentes corpos de prova (CP) de diferentes linhas. Além disso, comumente há pouca informação de como planejar e realizar esse processo com detalhes suficientes para serem implementados por indústrias de diferentes setores e portes.

O método comum e bastante difundido do uso da balança hidrófil para avaliar a espessura do óleo não é capaz de perceber variações de espessura ao longo do perfil de uma folha-de-flandres além, obviamente, de não acessar propriedades ópticas e elétricas do óleo.

A elipsometria é uma técnica não-destrutiva apropriada para caracterizar propriedades ópticas, como o comportamento do índice de refração e do coeficiente de extinção em função do comprimento de onda e propriedades elétricas como constante dielétrica e o coeficiente de absorção, além da resistividade e condutividade de variados materiais, além de acessar espessura de filmes finos mono e multicamadas de óxidos, óleos, etc. Basicamente seu funcionamento padrão envolve a incidência de luz polarizada em um material cujas propriedades queremos conhecer. Neste trabalho exibe-se a metodologia desenvolvida para medidas de óleo em folhas-de-flandres com um elipsômetro espectral. O objetivo central é o

desenvolvimento de uma metodologia para avaliar as propriedades ópticas e espessura deste óleo. Com essa metodologia pode-se caracterizar diferentes óleos de interesse.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizados seis corpos de prova (CP's) de folhas-de-flandres, retirados de uma mesma amostra da linha de estanhamento eletrolítico da Companhia Siderúrgica Nacional - CSN, conforme mostrado na Figura 1.

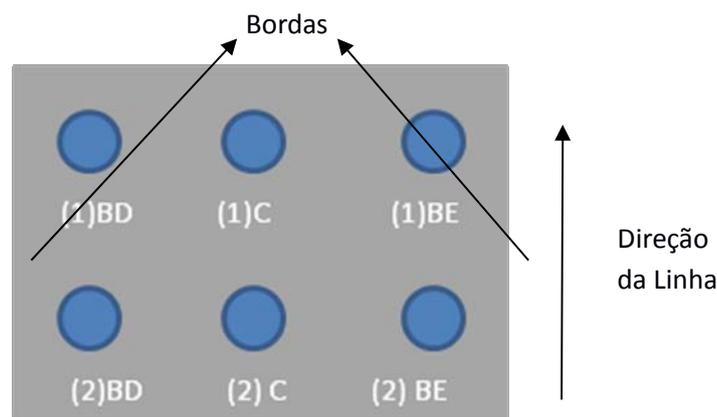


Figura 1. Disposição dos CPs na amostra de folha-de-flandres.

Os CP's são codificados para identificação ao longo das medidas. Um número entre parênteses indica a posição ao longo da folha-de-flandres em relação à direção da linha. As letras BD, C e BE indicam que o CP foi retirado da borda direita, da região central e da borda esquerda, respectivamente. Os CP's têm formato circular com diâmetro aproximado de 59,5 mm. Em cada amostra foram medidas cinco regiões por elipsometria, através da iluminação por *microspots*, ou seja, com o feixe de luz focalizado no CP. Por isto, indicam-se estas regiões como pontos que estão distribuídos no CP conforme indicado na Figura 2. Cada número indica a posição do ponto medido, em um total de cinco para cada CP.

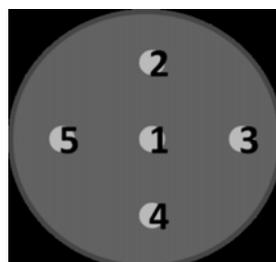


Figura 2. Posicionamento dos pontos medidos por elipsometria em cada amostra.

Para remoção de óleo dos CP's, utilizou-se a benzina, pois o óleo é completamente solúvel nesta. Assim, esfregando o CP com um algodão umedecido com benzina, através da ação mecânica, é possível remover todo o óleo.

2.2 MÉTODOS

Para o caso das folhas-de-flandres os tipos de ensaios para medir a quantidade de óleo são bem restritos devido a estas possuírem a camada de óleo muito fina, entre 1 e 10 nm (idealmente), exigindo uma maior sensibilidade do teste, já que o óleo utilizado também possui baixa densidade, da ordem de 1,048 mg/m².

Praticamente todos os tipos de folhas metálicas levam um revestimento de óleo no final do processo. Os métodos disponíveis e comumente empregados na maioria das indústrias, no caso das folhas-de-flandres, são a balança hidrófil [1,3] e a balança gravimétrica [4], usadas para diversas outras análises. Estes testes possuem restrições. Por exemplo, o uso da balança gravimétrica para análise da folha-de-flandres precisa de um CP de 1 m, sendo inviável o teste pontual ou em áreas menores, o que se torna uma dificuldade quando os defeitos relacionados surgem em uma pequena área, o que é bastante comum. Já para outras folhas metálicas com outros tipos de óleos, que são depositados em quantidades bem maiores, e possuem mais elevada densidade, tem-se outros meios de medidas disponíveis, como o plate-out [1] e o teste por Raio-X [5] por exemplo. Tem-se, assim, um desafio que é medir o óleo em uma área muito pequena em folha-de-flandres. Outra opção para a análise de óleo neste caso é o teste por elipsometria [6-9] que tem a vantagem de possibilitar a medida de regiões muito pequenas e de oferecer uma maior precisão e acurácia. Neste trabalho foram empregados os métodos da balança hidrófil e elipsometria.

2.2.1 Método balança hidrófil

A balança hidrófil (Figura 3) usa a técnica da cuba de Langmuir. Monocamadas de Langmuir [10,11] consistem de filmes com espessura monomolecular que se formam na interface líquido-gás (usualmente água-ar). De forma resumida, um filme de Langmuir consiste de uma monocamada de um material anfifílico (molécula com uma parte polar, hidrófila e uma parte apolar, hidrófóbica). A cuba de Langmuir é utilizada para depositar camadas monomoleculares sobre um substrato sólido. A explicação detalhada pode ser encontrada em [10,11]. A balança hidrófil utiliza o mesmo princípio, mas o esquema é o inverso. Neste caso a camada anfifílica se encontra no substrato sólido (que seria supostamente o óleo no CP) e a medida em que o CP (substrato sólido) que é mergulhado na água. Desta forma camadas monomoleculares da substância anfifílica são depositadas sobre a água. Para o trabalho em questão, deve-se retirar o óleo, e deve ficar claro que a leitura feita é apenas do óleo que é retirado e em uma situação ideal (do projeto), todo óleo necessita ser removido durante o ensaio para obtenção do resultado correto.

A balança hidrófil é calibrada para fornecer a quantidade de óleo que supostamente estava sobre a superfície da amostra, já convertido em mg/m². O procedimento adotado é que a balança mergulha o CP três vezes na cuba e faz a leitura, após repete o procedimento, realizando mais uma leitura, e o resultado final é a soma dessas duas leituras.



Figura 3: Balança hidrofílica do Laboratório de Folhas Metálicas da CSN, utilizada nessa pesquisa.

2.2.2 Elipsometria

A técnica de elipsometria consiste em avaliar a mudança de polarização da luz, antes de depois de interagir com a amostra, ao monitorar os parâmetros elipsométricos ψ e Δ definidos, para a reflexão por:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (1)$$

onde r_p é e r_s são os coeficientes complexos de Fresnel para as direções de polarização p e s . O termo $\tan(\psi)$ representa a amplitude da razão entre os coeficientes de Fresnel e Δ a diferença de fases entre as fases componentes p (δ_p) e s (δ_s) da direção de polarização. Resultados similares podem ser obtidos para a transmissão, substituindo os coeficientes de Fresnel da reflexão por aqueles da transmissão. Elipsômetros também acessam a transmitância T e a reflectância R em função do comprimento de onda. Entretanto a elipsometria é uma técnica indireta, uma vez que necessita de um modelo óptico para as constantes ópticas e espessura. Quando pouco se sabe da amostra esse processo pode ser muito difícil senão impeditivo. Ou seja, é preciso associar os dados (ψ, Δ, R, T) em função de λ com um modelo que represente o material [12]. A construção do modelo adequado pode não ser imediata e em geral contém detalhes esperados ou conhecidos do material. A partir desse modelo geram-se dados simulados mudando-se parâmetros do modelo, em especial a espessura do filme fino analisado. Para modelagem computacional é imperioso informar ao software o que é o nosso substrato e cada camada presente. Para fazer isso tem-se duas opções, a primeira é utilizar o *nk file* do referido material; este *nk file* vem a ser os valores de n e κ para os diversos comprimentos de onda. Quando não se tem esse banco de dados podemos fazer uso das leis de dispersão, que são equações que levam em conta as propriedades dielétricas do material, e tem por objetivo representar a fase em questão, levando ao ajuste da curva. Esses dados simulados são então comparados com os dados experimentais medidos pelo elipsômetro. Uma boa concordância ou ajuste em função de λ , avaliado por algum indicador estatístico como R^2 ou MSE. Como a elipsometria espectral de ângulo variável [12,13] apresenta várias vantagens sobre as técnicas anteriores, pois acessa várias propriedades ópticas e elétricas do óleo, assim como é capaz de medir sua espessura localmente. O elipsômetro usado é um elipsômetro espectrométrico modelo GES 5S da SEMILAB de polarizador rotativo com microspots, exibido na Figura 4. Ele é capaz de realizar medidas fotométricas de transmitância e reflectância, e elipsometria a fim de acessar propriedades ópticas, elétricas e espessura de filmes finos de interesse. Neste trabalho caracterizou-se o filme de óleo sobre a folha-de-flandres (substrato).

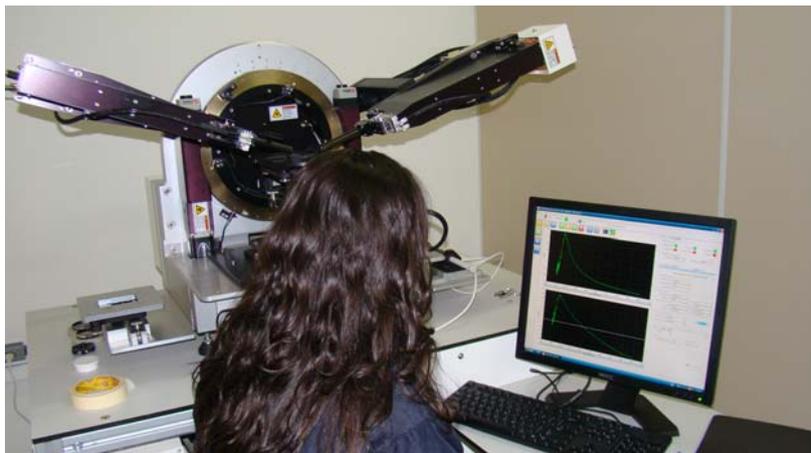


Figura 4: Elipsômetro Espectral SEMILAB GES 5S sendo operado pela primeira autora.

Neste trabalho cada corpo de prova passou pelos seguintes procedimentos:

- Medidas elipsométricas em cinco pontos, conforme Figura 4 mostrada a cima;
- Teste hidrófilo;
- Remoção do óleo com benzina;
- Medidas elipsométricas do CP sem o óleo a fim de obtermos a caracterização do substrato.

Cada uma das medidas foram feitas com um ângulo de 70° .

No modelo computacional as medidas sem o óleo foram usadas como base de dados (*nk file*) para o substrato. Para a camada de óleo utilizou-se *leis de dispersão*, sendo as principais utilizadas *Drude* e *Lorentz* [13].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após os procedimentos descritos anteriormente medidas de espessura dos Cps foram obtidas. A Figura 5 exibe os resultados de espessura encontrados.

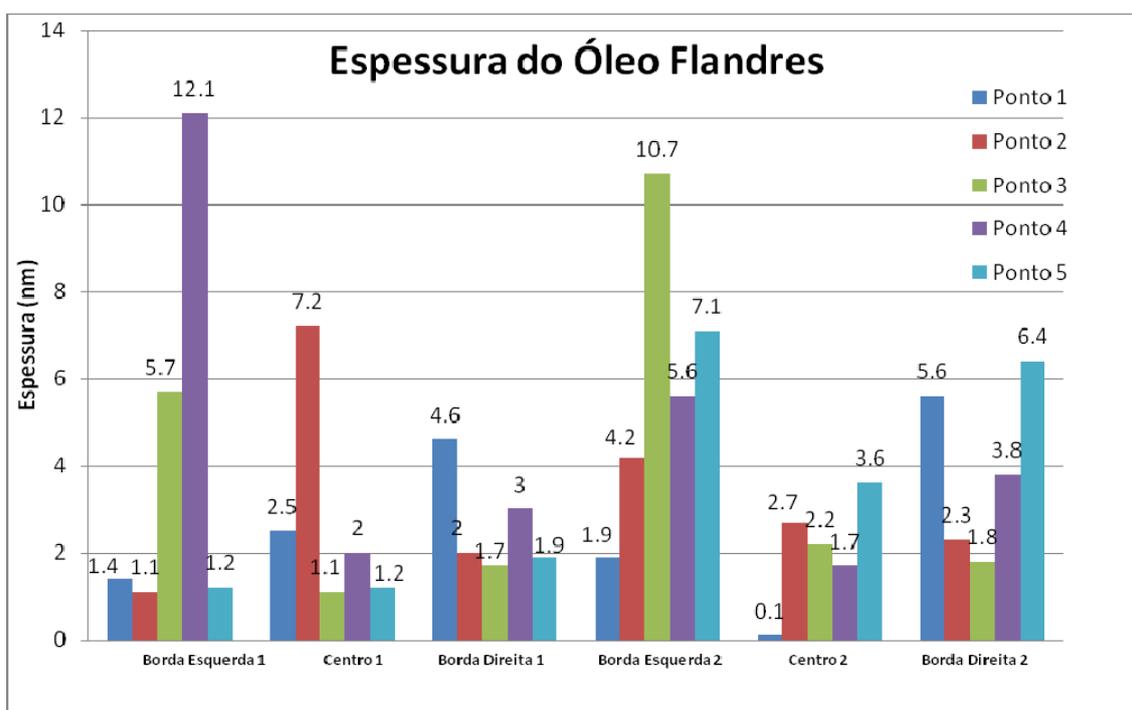


Figura 5. Medidas de espessura do óleo em cada ponto da amostra.

Os pontos 1, 2, 3, 4 e 5 representam as regiões medidas em cada amostra conforme descrito na Figura 2. Pode-se notar que há a presença de desuniformidade para a espessura do óleo em cada CP, o que é esperado, pois a deposição eletrostática tende a ser desuniforme ao longo da tira, principalmente nas bordas. Também a rugosidade do material laminado contribui para esta desuniformidade presente no oleamento. Em seguida, de acordo com o procedimento, foi executado o teste da balança hidrófil e foram encontrados os resultados de espessura que são exibidos no Figura 6, juntamente com a média das medidas de espessura obtidas pelo elipsômetro para cada ponto.

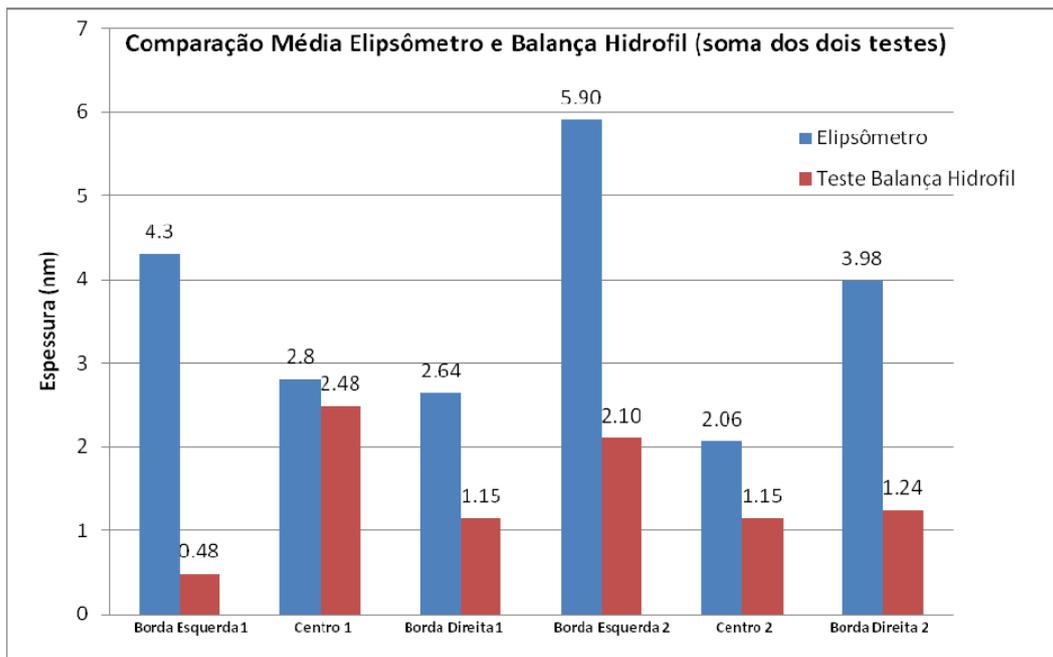


Figura 6. Média dos cinco pontos medidos por elipsometria em cada amostra, em comparação com o teste balança hidrófil.

Pode ser percebida uma tendência nos resultados elipsométricos de serem maiores que os do teste hidrófil. Esse fato pode ser atribuído à maior precisão nas medidas elipsométricas. É compreensível que o teste hidrófil meça apenas o óleo que é por ele retirado da superfície da amostra, e não necessariamente todo o óleo. A calibração deste equipamento é feita por um processo padrão que deposita quantidade conhecida de óleo na cuba, e não contempla o processo mecânico de remoção de óleo de substratos como o usado.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho relatou-se uma metodologia para medida de óleo presente em folhas-de-flandres e foi comparado a espessura medida pelo teste hidrófil comumente usado, com o resultado do elipsômetro espectrométrico. Os resultados demonstram claramente que o teste hidrófil não fornece a espessura de óleo do folha-de-flandres. Ele tem a tendência de mostrar valores espessura de óleo menor, haja vista o teste ser capaz de avaliar o óleo que o procedimento é capaz de remover. O elipsômetro é capaz de medir a quantidade real de óleo e além disso avaliar a distribuição da espessura ao longo do CP, e confirmar ou não a presença de óleo. Além dessa informação propriedades ópticas e elétricas podem ser acessadas. Com o desenvolvimento deste procedimento foi possível de avaliar corretamente

propriedade ópticas e elétricas, e a quantidade de óleo em folhas-de-flandres e outros substratos.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências brasileiras: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) – Projeto 314685/2009-0, Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) — Projetos E26/110.321/2012 e E26/110.655/2013, à Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPI) da Universidade Federal Fluminense (UFF) – Projeto 23069.004676/2014-97 pelo apoio financeiro, à FINEP pela compra do Elipsômetro Espectrométrico SEMILAB GES 5S, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de Mestrado da primeira autora.

Os autores também agradecem à Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), em especial à Gerência de Estanhamento Eletrolítico (GEE), pela iniciativa do trabalho e pela disponibilização das amostras e demais equipamentos.

REFERÊNCIAS

- 1 Garcia MTD. Estudo da Aplicabilidade de Medidas Elipsométricas para a Determinação Quantitativa e Qualitativa da Camada de Sujidade de Aços Full-Hard Destinados à Fabricação de Folhas-de-Flandres. 2014. Monografia de Conclusão de Curso. Universidade Federal Fluminense (UFF).
- 2 Murray TP. Automatic Optical Thickness Gauge for Thin Film Measurements. Rev. of Scient. Instr. 1962; 33(2). 172-176.
- 3 Miyazaki T, Yamada Y, Komine I. High-Speed 3-Channel Ellipsometer for industrial Uses. Trans. of the Society of Instrument and Control Engineers. 2001; E-1(1).1-10.
- 4 Dantas ST, Gatti JB, Soares BMC, Dantas FBH Saron ES, Kiyataka PHM. Estabilidade de extrato de tomate em embalagens metálicas com baixo revestimento de estanho. Braz. J. of Food Technol. 2012; 15(3). 228-236.
- 5 Motta EM. Estanhamento Eletrolítico, CSN-DUPV/ GGFM, Gerência de Estanhamento Eletrolítico- GEE. 2001. 196p.
- 6 Murray TP. Oil film thickness gage. in Proceedings Ninth Annual Conference on Instrumentation for the Iron and Steel Industry, Pittsburgh, Pennsylvania, 1959 (Instrument Society of America, Pittsburgh, Pennsylvania).
- 7 Vedam K. Spectroscopic ellipsometry: a historical overview. Thin Solid Films. 1998; 313-314.1-9.
- 8 Gonçalves D, Irene EA. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. Quim. Nova. 2002; 25(5). 794-800.
- 9 Aspnes DE. Spectroscopic ellipsometry --- Past, present, and future. Thin Solid Films. 2014; 571. 334-344.
- 10 Uehara TM. Estudos de Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Aminas Anfífilicas Utilizando a Espectroscopia SFG. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade de São Paulo (USP).
- 11 Nunes, BM. Fabricação e Caracterização de Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de Derivados do Polifeno. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física Aplicada). Universidade Estadual Paulista (UNESP).
- 12 Hilfiker JN, Singh N, Tiwald T, Convey D, Smith SM, Baker JH, Tompkins, HG. Survey of methods to characterize thin absorbing films with spectroscopic ellipsometry. Thin Solid Films. 2008; 516. 7979-7989
- 13 Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, Wiley, West Sussex, 2007.