

## ESTUDOS PARA MODELAGEM DE FILMES FINOS DE ÓLEO EM FOLHA-DE-FLANDRES PARA MEDIDAS DE ESPESSURA POR ELIPSOMETRIA\*

Marcela Dalboni Teixeira Garcia<sup>1</sup>  
João Carlos Martins do Couto<sup>2</sup>  
José Augusto Oliveira Huguenin<sup>3</sup>  
Ladário da Silva<sup>1,3</sup>

### Resumo

Neste trabalho foram apresentados com detalhes os estudos necessários para o estabelecimento de uma metodologia capaz de avaliar a espessura de óleo depositado em folhas-de-flandres. A elipsometria é uma técnica poderosa capaz não somente de medir espessura de variados filmes finos, mas também caracterizar propriedades ópticas e elétricas dos mesmos. Foram testados vários procedimentos para acessar o substrato da folha-de-flandres e vários modelos que reproduzissem as características elipsométricas medidas. Escolheu-se então melhor procedimento adequado para acessar as características do substrato e o melhor modelo para caracterização elipsométrica do filme fino de óleo.

**Palavras-chave:** Folhas-de-flandres; Espessura de óleo; Elipsometria espectral; Modelagem.

### STUDIES FOR MODELING THIN FILMS OF OIL IN TINPLATES FOR ELLIPSOMETRIC MEASURES OF THICKNESS

#### Abstract

In this work a detailed study for establishing a methodology able to evaluate the deposited oil thickness in tinsplates was realized. Ellipsometry is a powerful technique that can access thickness as well as optical and electrical properties of thin films. In order to best access the tinsplate substrate, various procedures were tested as well as different models to reproduce the ellipsometric measures of the oil thin film.

**Keywords:** Tinplates; Oil thickness; Spectral ellipsometry; Modeling.

<sup>1</sup> 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.

<sup>2</sup> 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.

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

## 1 INTRODUÇÃO

A correta avaliação das propriedades do óleo usado em folhas-de-flandres [1] é uma etapa crucial para o controle de qualidade das mesmas. Esse óleo depositado após sua produção deve ter camada muito fina, de no máximo 10 nm. Camadas muito maiores podem interferir em alguns usos posteriores da folha-de-flandres e a correta medida desta espessura é objeto de interesse de várias indústrias. A medida de espessura é obtida normalmente pelo teste hidrofílic [2]. Algumas empresas usam um elipsômetro automatizado colocado na linha [2-4], mas pouco se divulga sobre a modelagem utilizada para se obter a espessura de óleo. A elipsometria [5] é uma técnica que avalia a mudança do estado de polarização da luz incidente no filme fino, quando esta emerge do mesmo, e permite obter propriedades ópticas e elétricas e o valor da espessura, com o uso de modelagem computacional.

A fim de se medir a espessura, é necessário realizar adequadamente a modelagem dos resultados elipsométricos. Para isso é preciso conhecer bem o filme estudado e o substrato. Dependendo da situação, a construção do modelo é muito complexa, sendo necessário construir um banco de dados próprio para cada amostra individualmente. Este trabalho objetiva descrever o processo de obtenção de características do substrato e a modelagem do filme fino para dar conta das medidas elipsométricas e assim medir a espessura do filme fino de óleo.

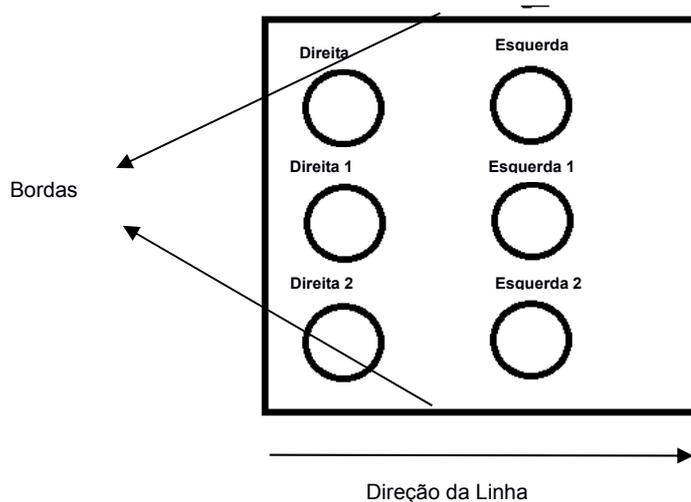
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

Para este estudo, corpos de prova (CP) de forma circular de diâmetro 59,5 mm foram obtidos de folhas-de-flandres retiradas diretamente da linha de produção. Utilizou-se um elipsômetro espectrométrico Semilab GES 5S [6] para a caracterização elipsométrica e os testes hidrofílic e cromático [1] para a caracterização do óleo e da camada de óxido de cromo, respectivamente.

#### 2.1.1 Primeiro teste

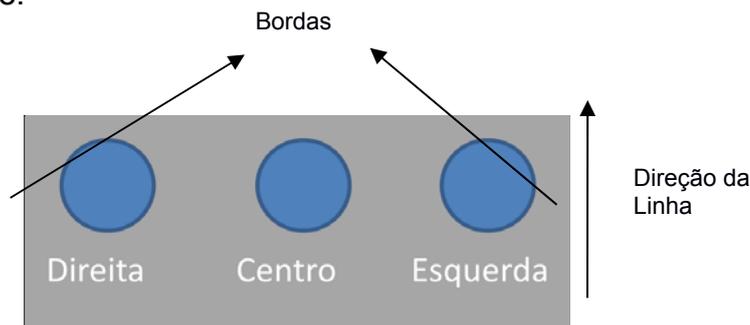
No primeiro teste foram utilizados 6 CP's, como ilustra a Figura 1. Três foram nomeados como Esquerda, Esquerda 1 e Esquerda 2, e três nomeados como Direita, Direita 1 e Direita 2. Em cada CP foram medidos cinco pontos com *microspots*.



**Figura 1.** Posicionamento e nomenclatura usada para os CPs na folha-de-flandres no primeiro teste.

### 2.1.2 Segundo teste

Neste segundo teste foram recebidos e utilizados três CP's, retirados em fileira da amostra e nomeados como Esquerda, Centro e Direita como mostra a figura abaixo. Em cada CP deste teste, também foram medidos cinco pontos com *microspots*, como no primeiro teste.

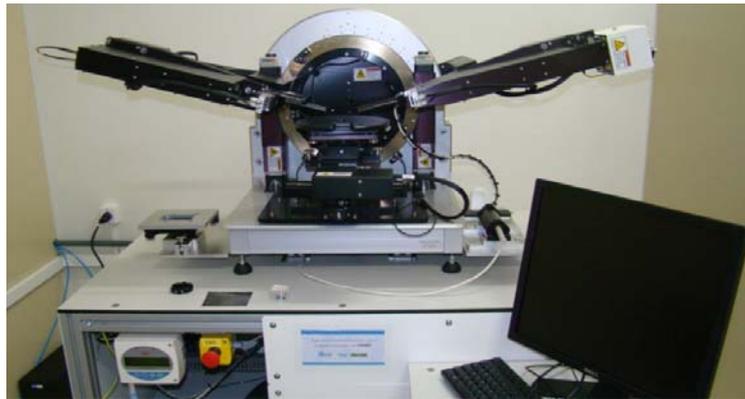


**Figura 2.** Disposição dos CPs na folha-de-flandres e nomenclatura usada no segundo teste.

## 2.2 Métodos

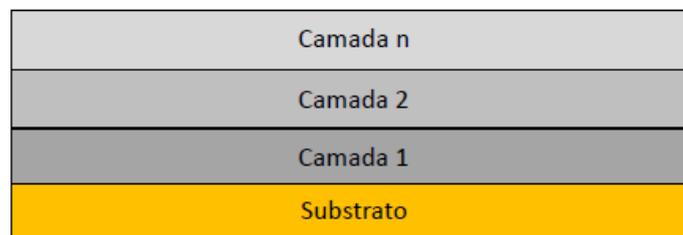
### 2.2.1 Elipsômetro Espectrométrico Semilab GES 5E

O Elipsômetro Espectrométrico GES 5E Semilab [6] se encontra no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) no Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da Universidade Federal Fluminense em Volta Redonda. Ele utiliza luz de xenônio que possui espectro policromático entre aproximadamente 195 nm e 1000nm. Quando a medida é feita no elipsômetro, este nos dá, por exemplo, os valores de tangente de psi -  $\tan(\psi)$ , ângulo do eixo principal da elipse de polarização com o eixo y, e cosseno de delta -  $\cos(\Delta)$ , defasagem entre as componentes perpendicular e paralela da luz polarizada, para cada comprimento de onda. Estes valores podem ser convertidos em no índice de refração ( $n$ ), e coeficiente de extinção ( $\kappa$ ), da superfície medida.



**Figura 3.** Elipsômetro Espectrométrico Semilab GES 5E usado neste trabalho.

Para modelagem computacional é preciso saber e informar ao software o que é o nosso substrato e cada camada presente. Nem sempre essa tarefa é fácil. Para fazer isso tem-se duas opções. A primeira é utilizar a base de dados (*nk file*) do referido material. Este arquivo (*nk file*) contém os valores de  $n$  e  $\kappa$  para os diversos comprimentos de onda para um determinado material, como, por exemplo, para óxido de estanho [6]. A segunda é importante quando não se tem esse banco de dados, por exemplo para uma emulsão com óleo, água, impurezas, etc. Neste caso deve-se usar a ferramenta *leis de dispersão* [5], que são equações que levam em conta as propriedades dielétricas do material, e cujo objetivo é representar a fase do material em questão. A escolha do modelo adequado requer tempo, estudo e conhecimento de propriedades dos materiais de interesse. Por exemplo, para ser possível medir a espessura de cada uma das  $n$  camadas depositadas em um substrato de um material, é preciso estabelecer o “*nk file*” de cada camada.



**Figura 4.** Modelo de Camadas para modelagem no Elipsômetro.

Para o caso particular da folha-de-flandres, a disposição esperada das camadas presentes é o mostrado na Figura 5. A última camada é a de óleo e é importante frisar que só estamos interessados na espessura desta.



**Figura 5.** Modelo de Camadas usado para modelagem no Elipsômetro do filme fino de óleo em folha-de-flandres.

### 2.2.2. Método da balança hidrófil

A balança hidrófil [1,2] utilizada se encontra no laboratório de folhas metálicas da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN). A balança mergulha, automaticamente, o CP três vezes na água destilada. Ela realiza então uma primeira medida. Após essa etapa o CP é novamente mergulhado três vezes, realizando uma nova leitura após o procedimento. O resultado final é a soma dessas duas leituras. A balança é calibrada para fornecer a espessura do óleo, após as medidas de massa do mesmo.

### 2.2.3. Método cromático

Este método utiliza um aparelho potenciostático [1,7,8] que mede a massa de óxido de cromo presente nos CP's. A descrição detalhada se encontra nas referências acima e está fora do escopo deste trabalho, entretanto esse método supostamente remove todo o óxido de cromo depositado em um substrato.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Primeiro Teste

No primeiro teste as amostras passaram pelos seguintes procedimentos:

- Medida elipsométrica;
- Balança hidrófil (mede a quantidade de óleo removido);
- Medida elipsométrica após teste balança hidrófil (medida supostamente sem óleo).
- Cromático (mede a massa de óxido de cromo removido). Procedimento aplicado a três amostras;
- Medida elipsométrica após o cromático, o que implica que o resultado é a medida do substrato supostamente sem óxido de cromo, para as amostras que passaram pelo cromático.

Destacando que idealmente a balança hidrófil remove todo o óleo dos CP's [1,2]. A medida no elipsômetro após a remoção do óleo, e em alguns casos após a remoção do óxido de cromo, é realizada para obtenção do *nk file* do substrato. No primeiro teste foram utilizados os seguintes modelos:

- 1- Amostras que não passaram pelo teste cromático:

Substrato = Aço + Camada de liga + estanho + Óxido de cromo

Camada 1 (única) = Óleo

Modelo:

Substrato  $\Rightarrow$  *nk file* da medida sem o óleo

Camada 1 de óleo  $\Rightarrow$  leis de dispersão

- 2- Amostras que passaram pelo teste cromático:

Substrato = Aço + Camada de liga + estanho

Camada 1 (única) = Óxido de Cromo + Óleo

Modelo:

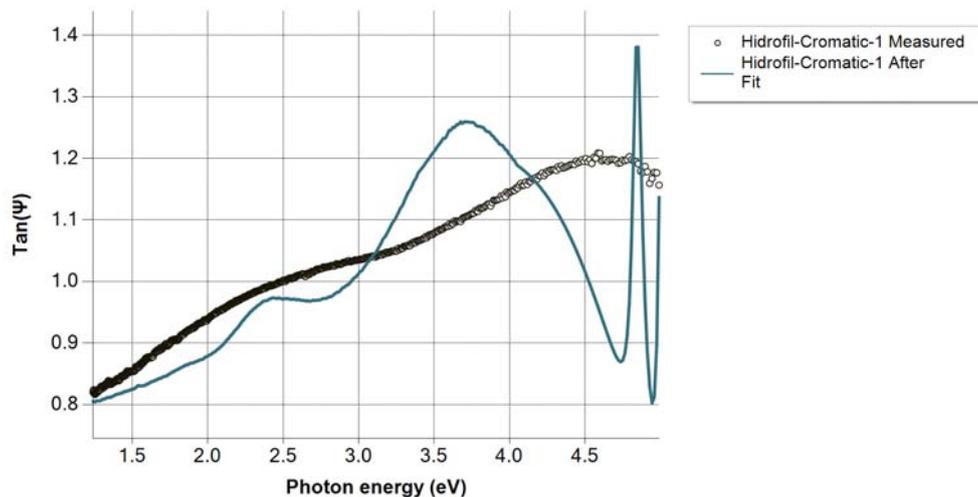
Substrato  $\Rightarrow$  *nk file* da medida sem o óleo

Camada 1 (óxido de cromo)  $\Rightarrow$  *nk file* da medida com o óxido de cromo removido (após a amostra passar pelo cromático)

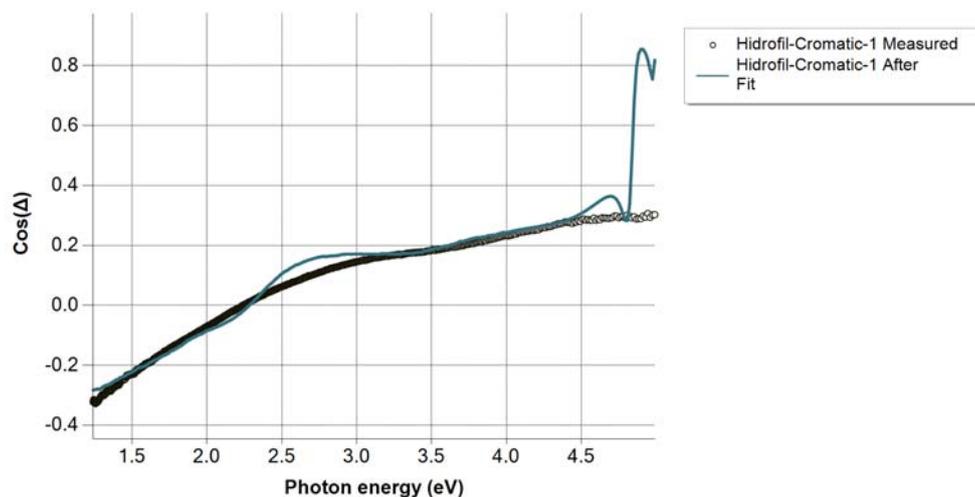
Camada 2 (óleo)  $\Rightarrow$  leis de dispersão

As modelagens para o primeiro teste, em ambos os casos, não foram bem-sucedidas. Nos CP's usados para o modelo 1 não foi possível obter o ajuste aceitável de curva alguma. Os melhores resultados foram para as amostras que

foram usadas para o modelo 2 (passaram pelo cromatic). As Figuras 6 e 7 exibem um resultado para uma amostra usada no modelo 2. Ainda assim é clara uma péssima concordância entre medida e simulação.



**Figura 6.** Ajuste da curva  $\tan(\psi)$ , para uma amostra que passou pelo cromatic, apresentando péssimo ajuste, algo comum a ambos os modelos usados no teste 1.



**Figura 7.** Ajuste da curva  $\cos(\Delta)$  para uma amostra que passou pelo cromatic, apresentando péssimo ajuste, algo comum a ambos os modelos usados no teste 1.

Nas Figuras 6 e 7, pode ser percebido de forma inequívoca uma grande discrepância entre os valores medidos e simulados para a  $\tan(\Psi)$  e  $\cos(\Delta)$ . No caso do modelo 1, que faz uso da balança hidrófil, isso se deve à não completa remoção do óleo pelo teste da balança hidrófil, o que acarreta uma medida de *nk file* do substrato que não reflete as características do mesmo. Nas medidas do modelo 2, que passaram pelo teste cromatic, podem ser levantadas várias hipóteses, mas o fato é que a modelagem não conseguiu um ajuste aceitável com os dados experimentais, ainda que um pouco melhores que no modelo 1. Ou seja, neste caso, o cromatic também não foi eficiente para expor o substrato para a sua adequada caracterização.

### 3.2 Segundo Teste

No segundo teste as amostras passaram pelos seguintes procedimentos:

- Medidas elipsométricas;
- Remoção do óleo com benzina, esfregando com o algodão (ação mecânica);
- Medida elipsométrica após a remoção do óleo com benzina.

A benzina é excelente para remoção do óleo. O mesmo é solúvel nela e realizamos testes para comprovar a eficiência desse procedimento na retirada do óleo.

1- Todas as amostras:

Substrato = Aço + Camada de liga + estanho + Óxido de cromo

Camada 1 (única) = Óleo

Neste teste foram avaliados vários modelos, sendo que o que apresentou melhores resultados foi o descrito a seguir.

Modelo:

Substrato  $\Rightarrow$  *nk file* da medida sem o óleo

Camada 1 (óleo)  $\Rightarrow$  leis de dispersão

Neste segundo teste obteve-se sucesso na modelagem para obtenção da espessura, com  $R^2$  médio de 0,98. As Figuras 8 e 9 exibem a boa concordância entre os resultados.

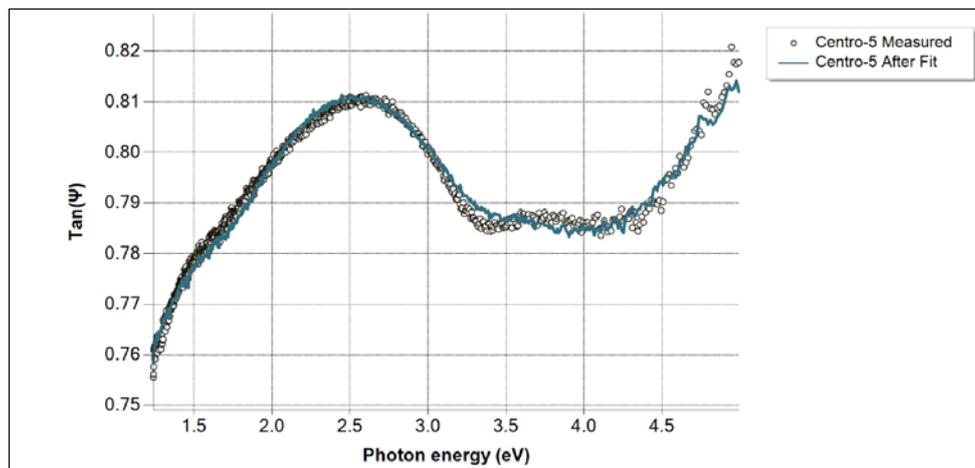


Figura 8. Ajuste da curva tangente de psi para a medida do ponto 5 do CP "Centro".

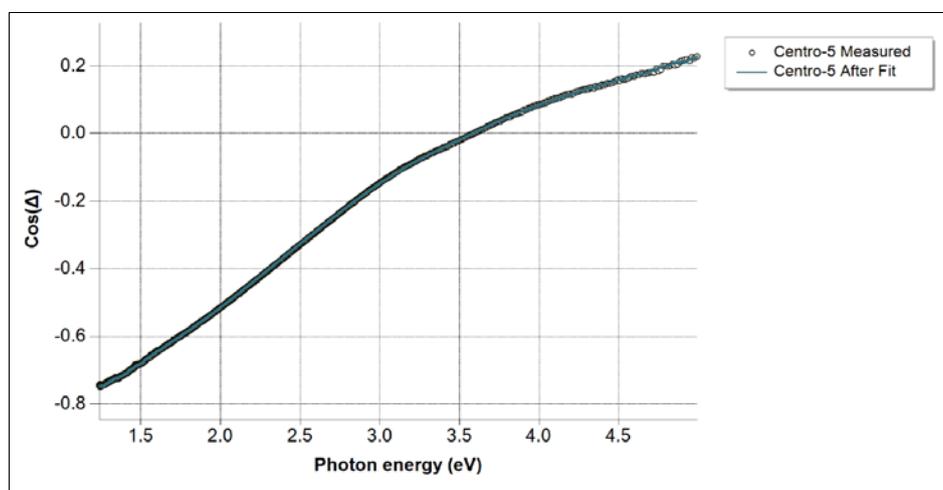
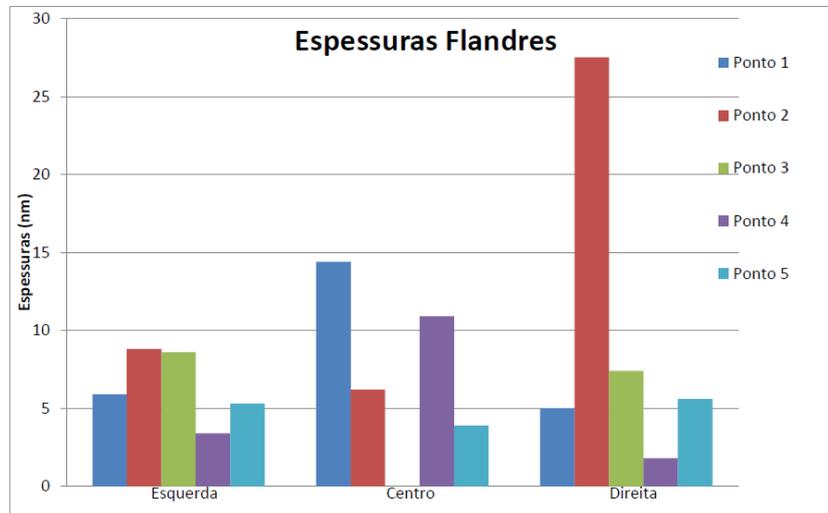


Figura 9. Ajusta da curva cosseno de delta para a medida do ponto 5 do CP "Centro".

Estes altos valores de  $R^2$  nos asseguram um bom ajuste. E desta forma foi adotado em todas as medidas realizadas a partir desse momento, o procedimento e o modelo usado no segundo teste. De posse deste modelo foi possível medir a espessura de óleo de diferentes CP's. Exibimos na Figura 10, como exemplo, os resultados para os CP's usados no segundo teste.



**Figura 10.** Valores de espessura de óleo encontrados para os cinco pontos dos três CP's de folha-de-flandres tratados como no segundo teste.

O resultado exposto na figura 10 ilustra a variabilidade de resultados que só é possível com um elipsômetro espectrométrico com *microspots*: pode-se avaliar localmente a espessura de óleo. Em um processo industrial como o das folhas-de-flandres várias podem ser as causas da variação de espessura de um ponto a outro, como irregularidades na superfície que podem causar acúmulo de óleo e efeitos do próprio movimento da folha durante a produção.

#### 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram apresentados detalhadamente os testes e modelos usados a fim de obtermos os procedimentos necessários para uso de um elipsômetro espectrométrico para caracterização óptica do substrato e do filme fino dele depositado, especificamente o óleo usado na lubrificação das folhas-de-flandres. Após vários testes, obteve-se sucesso em definir o melhor procedimento para acessar as características do substrato e o melhor modelo para caracterização elipsométrica do filme fino de óleo depositado em folhas-de-flandres.

#### 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 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.
- 3 Murray TP. Automatic Optical Thickness Gauge for Thin Film Measurements. Rev. of Scient. Instr. 1962; 33(2). 172-176.
- 4 Gatto FR. Projeto e Construção de Um Elipsômetro Automatizado. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. 2007. Rio Claro. SP.
- 5 Fujiwara, Hiroyuki. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. John Wiley & Sons, Ltd. 2007.
- 6 Csermely Z, Horvath Z, Hanyecz I, Lugosi L. Spectroscopic Ellipsometry Analyzer - SEA User's Reference Manual. 2012. Semilab Co, Budapest, Hungary.
- 7 Motta EM. Estanhamento Eletrolítico, CSN-DUPV/ GGFM, Gerência de Estanhamento Eletrolítico- GEE. 2001. 196p.
- 8 Silva P. Fabricação de Folhas Metálicas. 1997. CSN.110p.