

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Gabriela Moreira Lana

Filmes finos de cromo negro obtidos por eletrodeposição

Análise microestrutural em microscopia eletrônica de varredura e de estrutura cristalina em difração de raios X a baixo ângulo.

Belo Horizonte

2015

Gabriela Moreira Lana

Filmes finos de cromo negro obtidos por eletrodeposição

Análise microestrutural em microscopia eletrônica de varredura e de estrutura cristalina em difração de raios X a baixo ângulo.

Trabalho de conclusão de curso apresentado no curso de graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes

Belo Horizonte

2015

Filmes finos de cromo negro obtidos por eletrodeposição: análise microestrutural em microscopia eletrônica de varredura e de estrutura cristalina em difração de raios X a baixo ângulo.

Trabalho de conclusão de curso apresentado no curso de graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais

Aprovado em \_\_\_\_\_

Banca examinadora

---

Prof. Dr. Rogério Antônio Xavier Nunes

---

Prof. Dr. Paulo Renato Perdigão de Paiva

---

Prof. Dr. Guilherme Marconi Silva

A todos que me apoiaram nesse trabalho

e nessa etapa tão importante.

## **Agradecimentos**

Ao Professor Rogério pelas oportunidades e pela orientação na construção do conhecimento.

Ao Professor Paulo e ao Bruno pelos conselhos e pelo aprendizado durante o semestre. São vocês grande influência no meu crescimento acadêmico.

À querida Professora Elaine pela boa vontade em ajudar sempre.

Ao LATSU do Departamento de Engenharia Mecânica, ao LCM e ao Departamento de Engenharia de Materiais, onde foi possível realizar esse trabalho, e onde obtive grande apoio.

Ao meu pai Flávio, que é minha inspiração para que eu possa realizar meus sonhos. À minha mãe Cristina e minhas irmãs Flávia e Sofia, que me apoiam sempre e me dão forças.

Ao André pelo carinho e paciência, e por sempre acreditar no meu melhor.

Aos amigos pela compreensão nessa fase atarefada.

## Resumo

A radiação solar apresenta uma enorme variedade de aplicações de engenharia, dentre elas, a conversão em energia térmica em concentradores solares. Os tubos absorvedores dos concentradores são os responsáveis pela conversão da radiação do sol, sendo sua durabilidade e eficiência essenciais no bom funcionamento da usina. O trabalho apresentado é parte de um estudo para o desenvolvimento de superfícies seletivas aplicadas nos tubos absorvedores: o cromo negro. Foram desenvolvidos filmes de cromo negro obtidos por eletrodeposição sobre aço inoxidável AISI 304 e tratados termicamente a 600° C por 2 horas. Os filmes foram caracterizados antes e depois do tratamento térmico por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X a baixo ângulo (GAXRD). Além do cromo, observou-se a deposição de cobalto e elementos residuais do banho eletrolítico. Foram obtidos filmes com estrutura lamelar ou nodular, coerente com estudos anteriores da área. O estudo da estrutura cristalina mostrou formação de óxidos de cromo e cobalto. São feitas sugestões de trabalhos futuros envolvendo modificações do banho químico, substrato e outros métodos de caracterização.

**Palavras-chave:** cromo negro, deposição eletrolítica, revestimento de absorvedores solares, difração de raios X com baixo ângulo de incidência

## **Abstract**

Solar radiation may be used in a wide range of engineering applications, including the conversion into thermal energy in solar power plants. The absorber tubes of the solar concentrators are the responsible for the conversion of the solar radiation, thus its durability and efficiency are essential for the optimal operation of the plant. The presented work is part of a complex study of an important coating used in the absorber tubes: the black chrome. There were developed thin films of black chrome in 304 stainless steel samples, and annealed at 600°C for 2 hours. The samples were characterized before and after the heat treatment with scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and glancing angle x-ray diffraction (GAXRD). In addition to chromium, it was observed the deposition of cobalt and residual elements from the electrolytic bath. The microstructure obtained was lamellar or nodular, consistent with previous studies of this area. The diffraction analysis showed the formation of cobalt and chromium oxides. Suggestions were made for future works, related to the bath composition, the substrate and different characterization methods.

**Keywords:** black chrome, electroplating, solar absorber coating, glancing angle x-ray diffraction

## Lista de figuras

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1</b> - Distribuição de radiação solar em Wh/m <sup>2</sup> dia no Brasil . . . . .   | 16 |
| <b>Figura 2</b> - Célula solar com coletor concentrador . . . . .   | 19 |
| <b>Figura 3</b> - Tubo absorvedor . . . . .   | 19 |
| <b>Figura 4</b> - Representação esquemática dos seis tipos de tratamento para superfície seletiva. (a) Absorvedor intrínseco (b) Conjunto de semicondutor e metal (c) Absorvedor multi-camadas (d) Compósito metal-dielétrico (e) Texturização superficial (f) Camada de transmissão solar/ Absorvedor tipo corpo negro . . . . . | 20 |
| <b>Figura 5</b> - Espectro de radiação eletromagnética . . . . .  | 22 |
| <b>Figura 6</b> - Performance de um absorvedor seletivo ideal . . . . .   | 24 |
| <b>Figura 7</b> - Representação esquemática de célula eletrolítica . . . . .  | 26 |
| <b>Figura 8</b> - Difração de raios X de depósito de cromo e amostras tratadas a diferentes temperaturas . . . . .  | 28 |
| <b>Figura 9</b> - Morfologia da superfície de deposição de cromo negro de Hamid 2009 . . . . .  | 30 |
| <b>Figura 10</b> - Espectro de EDX do revestimento de cromo negro de Hamid 2009 . . . . .   | 31 |
| <b>Figura 11</b> - Morfologia de uma superfície de cromo negro depositado sobre aço inoxidável com corrente de 0,2 A.cm <sup>-2</sup> . Aumento de 5000 vezes . . . . .   | 31 |
| <b>Figura 12</b> - Morfologia nodular de revestimento de cromo negro. (a) Trabalho de Mohan <i>et al.</i> 2009 (b) Trabalho de Yeng <i>et al.</i> 2006 . . . . .  | 32 |
| <b>Figura 13</b> - Imagens de FESEM da microestrutura de filmes obtidos por sputtering.(a) absorvedor de cromo sobre substrato de alumínio (b) absorvedor de cromo sobre substrato de cobre . . . . .   | 32 |
| <b>Figura 14</b> - Imagem de MEV de filme de cromo submetido a tratamento de 600°C com fluxo de oxigênio . . . . .  | 33 |
| <b>Figura 15</b> - Dedução da lei de Bragg . . . . .  | 33 |
| <b>Figura 16</b> -Representação esquemática do ângulo de orientações cristalográficas no DRX .  | 34 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 17</b> - Representação de difração de raios X (a) simétrica $\theta$ - $2\theta$ (b) assimétrica a baixo ângulo .....                  | 34 |
| <b>Figura18</b> - Representação de comprimento de penetração para diferentes ângulos de incidência de raios X .....                              | 35 |
| <b>Figura 19</b> - Padrão de DRX convencional e DRX com baixo ângulo de incidência .....   | 35 |
| <b>Figura 20</b> - Gabinete de jateamento usado na preparação de amostras .....  | 36 |
| <b>Figura 21</b> - Equipamento de limpeza ultrassônica .....   | 37 |
| <b>Figura 22</b> - Montagem experimental para eletrodeposição .....  | 37 |
| <b>Figura 23</b> - Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 do Laboratório de Caracterização e microscopia do DEMAT – CEFET-MG ..... | 39 |
| <b>Figura 24</b> - Equipamento de difração de raios X Shimadzu XRD 7000 .....  | 40 |
| <b>Figura 25</b> - Difração de raios X com acessório de baixo ângulo .....   | 40 |
| <b>Figura 26</b> - Análise química do substrato obtida por EDS .....   | 41 |
| <b>Figura 27</b> - Difração de raios X do substrato antes e depois do tratamento térmico .....   | 42 |
| <b>Figura 28</b> - Difratoograma padrão das fases (a) $\gamma$ e (b) $\alpha$ do aço inoxidável 304 .....  | 42 |
| <b>Figura 29</b> - Imagens de MEV do substrato com aumento de 1500 vezes. (a) Sem preparação de superfície (b) Jateado com areia .....           | 43 |
| <b>Figura 30</b> - Imagem de MEV do substrato polido. Aumento de 2400 vezes .....  | 43 |
| <b>Figura 31</b> - Filme depositado. (a) Amostra 1 (b) Amostra 5 (c) Amostra 6 (d) Amostra 21 (e) Amostra 22 (f) Amostra 23 .....                | 44 |
| <b>Figura 32</b> -Amostra 1 (a)Aumento de 300 x (b)Aumento de 2400 x (c)Aumento de 7000 x.45   |    |
| <b>Figura 33</b> - Análise química Amostra 1. ....   | 45 |
| <b>Figura 34</b> - Amostra 5 (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes .....  | 46 |
| <b>Figura 35:</b> Análise química Amostra 5 .....  | 46 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 36</b> - Amostra 6 (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes . . . . .   | 46 |
| <b>Figura 37</b> - Análise química Amostra 6 . . . . .  | 47 |
| <b>Figura 38</b> - Amostra 21 (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes . . . . .  | 47 |
| <b>Figura 39</b> - Análise química Amostra 21. . . . .  | 47 |
| <b>Figura 40</b> - Amostra 22 (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes . . . . .  | 48 |
| <b>Figura 41</b> - Análise química Amostra 22 . . . . .   | 48 |
| <b>Figura 42</b> - Amostra 23 (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes (c) Aumento de 7000 vezes . . . . .  | 49 |
| <b>Figura 43</b> - Análise química Amostra 23 . . . . .   | 49 |
| <b>Figura 44</b> - Difração de raios X a baixo ângulo da amostra 1 . . . . .  | 50 |
| <b>Figura 45</b> - Difração de raios X a baixo ângulo para as amostras 5, 6, 21, 22 e 23. . . . .   | 50 |
| <b>Figura 46</b> - Amostra 1 Imagem de microscopia após o tratamento térmico de 200°C por 2h (a) Aumento de 300 x (b) Aumento de 2400 x (c) Aumento de 7000 x . . . . .   | 51 |
| <b>Figura 47</b> - Amostra 5 Imagem de microscopia após o tratamento térmico de 200°C por 2h (a) Aumento de 300 x no centro da amostra (b)Aumento de 300x na borda da amostra (c)Aumento de 2400 x no centro (d) Aumento de 7000 x no centro . . . . .  | 52 |
| <b>Figura 48</b> - Amostras submetidas a duas etapas de tratamento térmico. (a) Amostra 1 pós tratamento térmico (b) Microscopia eletrônica de varredura da amostra 1. Aumento de 300 vezes. (c)Amostra 5 pós tratamento térmico (d) Microscopia eletrônica de varredura da amostra 5. Aumento de 300 vezes . . . . . | 52 |
| <b>Figura 49</b> - Amostras após tratamento térmico (a) Amostra 6 (b) Amostra 21 (c)Amostra 22 (d) Amostra 23 . . . . .   | 53 |
| <b>Figura 50</b> -Amostra 6 pós tratamento (a)Aumento de 300 vezes (b)Aumento de 2400 vezes.  | 54 |
| <b>Figura 51</b> - Análise química da amostra 6 pós tratamento . . . . .  | 54 |
| <b>Figura 52</b> - Amostra 21 pós tratamento (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes . . . . .   | 55 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 53</b> - Análise química Amostra 21 pós tratamento .....  | 55 |
| <b>Figura 54</b> - Amostra 22 pós tratamento. (a) 300 vezes (b) 2400 vezes (c) 7000 vezes .....                                 | 56 |
| <b>Figura 55</b> - Análise química Amostra 22 pós tratamento .....  | 56 |
| <b>Figura 56</b> - Amostra 23 pós tratamento (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes (c) Aumento de 7000 vezes ..... | 56 |
| <b>Figura 57</b> - Análise química Amostra 23 pós tratamento .....  | 57 |
| <b>Figura 58</b> - Difratoograma de baixo ângulo das amostras 6, 21, 22 e 23 após tratamento térmico .....                      | 57 |
| <b>Figura 59</b> - Difratoograma de baixo ângulo variando-se ângulo de incidência. Amostra 22 pós tratamento .....              | 58 |
| <b>Figura 60</b> - Difratoograma de baixo ângulo variando-se ângulo de incidência. Amostra 23 pós tratamento .....              | 58 |

## Lista de tabelas

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1</b> - Composição de banho e condições de operação de deposição de cromo . . . . .  | 27 |
| <b>Tabela 2</b> - Reagentes para 100 mL de solução . . . . .                                   | 38 |
| <b>Tabela 3</b> : Amostras selecionadas para caracterização e parâmetros de processo . . . . . | 38 |

## Lista de símbolos

$\text{kW.h/m}^2$ : Kilowatt hora por metro quadrado

a: absorptância

$\epsilon$ : emitância

t : transmitância

r : refletância

$\lambda$ : comprimento de onda

$I_0$  : intensidade do feixe incidente

$I_t$  : intensidade do feixe transmitido

$I_a$  : intensidade do feixe absorvido

$I_r$  : intensidade do feixe refletido

$\eta$  : performance do material

$\theta$  : ângulo de incidência e reflexão da lei de Bragg

d : distância interplanar da estrutura cristalina

$D_{\text{ef}}$  : espessura efetiva de penetração dos raios X

$\alpha$  : ângulo de incidência

## **Lista de abreviaturas**

AGC: Aqueous Chemical Growth (Crescimento químico em meio aquoso)

AISI : American Iron and Steel Institute (Instituto americano de ferro e aço)

ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica

CEFET-MG : Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

DEMAT: Departamento de Engenharia de Materiais

DRX : Difração de raios X

EDS : Energy dispersive spectroscopy (Espectroscopia de energia dispersiva)

EDX : Espectroscopia de energia dispersiva por raios X

FESEM : Field emission scanning electron microscope (Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo)

GAXRD: Glancing angle x-ray diffraction (Difração de raios X a baixo ângulo)

ICDD : International Center for diffraction Data (Centro internacional de dados de difração)

ISO : International Organization for Standardization (Organização internacional de padronização)

LATSU: Laboratório de tribologia e superfícies

LCM: Laboratório de Microscopia e Caracterização

MEV : Microscópio eletrônico de varredura

MIT : Massachusetts Institute of Technology (Instituto de tecnologia de Massachusetts)

PVD: Physical Vapor deposition (Deposição física de vapor)

SEM : Scanning electronic microscope (Microscópio eletrônico de varredura)

## Sumário

|              |   |           |
|--------------|---|-----------|
| <b>1</b>     | <b>Introdução</b>   | <b>16</b> |
| <b>2</b>     | <b>Objetivos</b>  | <b>18</b> |
| <b>3</b>     | <b>Revisão Bibliográfica</b>  | <b>19</b> |
| <b>3.1</b>   | <b>Usinas solares</b>   | <b>19</b> |
| <b>3.2</b>   | <b>Superfícies seletivas</b>  | <b>20</b> |
| <b>3.3</b>   | <b>Propriedades ópticas</b>   | <b>22</b> |
| <b>3.4</b>   | <b>Cromo negro</b>  | <b>24</b> |
| <b>3.5</b>   | <b>Deposição eletrolítica</b>   | <b>25</b> |
| <b>3.6</b>   | <b>Tratamento térmico</b>   | <b>28</b> |
| <b>3.7</b>   | <b>Aço inoxidável AISI 304</b>  | <b>29</b> |
| <b>3.8</b>   | <b>Métodos de caracterização</b>  | <b>29</b> |
| <b>3.8.1</b> | <b>Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva</b> | <b>29</b> |
| <b>3.8.2</b> | <b>Difração de raios X a baixo ângulo</b>   | <b>33</b> |
| <b>4</b>     | <b>Metodologia</b>  | <b>36</b> |
| <b>4.1</b>   | <b>Preparação de amostras</b>   | <b>36</b> |
| <b>4.2</b>   | <b>Eletrodeposição</b>  | <b>37</b> |
| <b>4.3</b>   | <b>Tratamento térmico</b>   | <b>39</b> |
| <b>4.4</b>   | <b>Caracterização</b>   | <b>39</b> |
| <b>5</b>     | <b>Resultados experimentais e discussão</b>                                       | <b>41</b> |
| <b>5.1</b>   | <b>Substrato</b>  | <b>41</b> |
| <b>5.2</b>   | <b>Deposição</b>  | <b>44</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>5.3 Tratamento térmico .....</b>             | <b>.51</b> |
| <b>6 Conclusões .....</b>                       | <b>.60</b> |
| <b>7 Sugestões para trabalhos futuros .....</b> | <b>.61</b> |
| <b>8 Referências bibliográficas .....</b>       | <b>.62</b> |

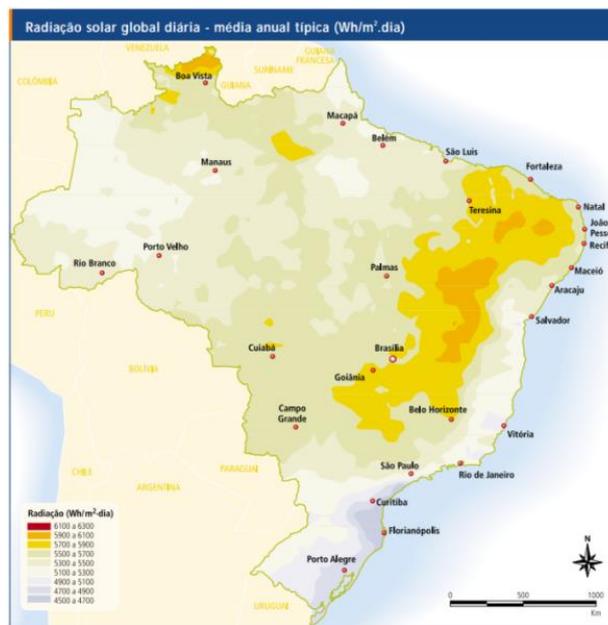
## 1 Introdução

A partir de negociações internacionais de cunho ambiental e do aumento do preço dos combustíveis fósseis presenciados desde os anos 90, a utilização de fontes alternativas de energia, principalmente de origem eólica e solar tem sido intensamente desenvolvidas.

Com relação ao aproveitamento da energia solar, Moon *et al.* (2014) mostram que existem basicamente dois mecanismos: conversão em eletricidade por células fotovoltaicas e concentração de energia por aquecimento térmico. Apesar do domínio atual das células fotovoltaicas e do seu desenvolvimento acelerado, os concentradores solares apresentam grandes atrativos, como a possibilidade de armazenamento da energia e a possibilidade de compensação de emissão de gases das usinas de carvão. O desafio dos concentradores térmicos é a busca de uma superfície seletiva eficiente associada a baixos custos de aplicação.

O Brasil apresenta grande potencial para a construção de usinas solares. Por sua posição geográfica relativamente próxima ao equador, não se observa grandes variações na duração solar no território brasileiro. A média de radiação recebida diariamente é de 5,5 kW.h/m<sup>2</sup> segundo dados de 1998 da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), valor comparável à radiação recebida no deserto do Saara. A Figura 1 mostra a distribuição dessa radiação.

**Figura 1** - Distribuição de radiação solar em Wh/m<sup>2</sup>dia no Brasil.



**Fonte** - Atlas de radiação solar no Brasil. 1998

A energia proveniente dessas usinas é livre de emissões, utilizando apenas a energia solar incidente para produção de calor, em vez de combustíveis fósseis ou nucleares, o que sustenta os interesses ambientais nessa tecnologia.

Industrialmente, são utilizados hoje sistemas híbridos de captação de energia, visto que os concentradores solares aproveitam somente de 14 a 22% da radiação incidente. Os estudos nessa área buscam redução de custos e aumento da eficiência, atendendo assim aos interesses das indústrias associados aos interesses ambientais.

Filmes negros de cromo e níquel são amplamente usados nos tubos absorvedores de concentradores solares, devido às boas propriedades ópticas, condutividade, propriedades mecânicas e elevada resistência ao desgaste (TAKADOUM *et al.* 2010). Revestimentos de cromo negro obtidos por eletrodeposição de cromo trivalente têm mostrado boas propriedades aplicáveis em usinas solares, o que justifica o estudo desse tipo de revestimento (HAMID *et al.* 2009).

Dessa forma, tem-se como foco do presente trabalho a caracterização de superfícies de cromo negro obtidas por eletrodeposição para aplicação em concentradores solares, contribuindo de alguma forma nessa busca de eficiência associada a custo necessária para esse setor.

## 2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral a caracterização de superfícies seletivas de cromo negro obtidas pelo processo de deposição eletrolítica.

Como objetivos específicos do projeto, pode-se listar:

- Realização de recobrimento por eletrodeposição de cromo negro em amostras de aço inoxidável AISI 304.
- Caracterização da superfície seletiva através da análise da sua microestrutura, composição química e estrutura cristalina.
- Validação do banho químico utilizado para eletrodeposição
- Validação da técnica de DRX
- Proposição de estudos posteriores com base nos resultados encontrados.

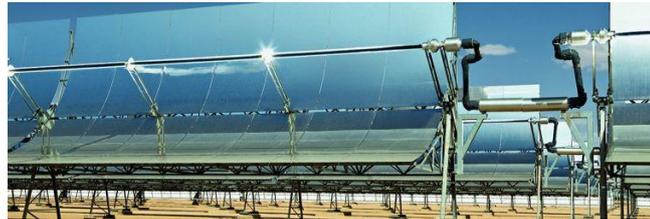
### 3 Revisão bibliográfica

#### 3.1 Usinas solares

A energia solar é convertida em energia térmica nas usinas solares em um trocador de calor chamado coletor. Esse coletor pode ser do tipo concentrador ou não concentrador, e a geração de calor da usina depende principalmente da radiação incidente sobre ele.

Coletores não concentradores consistem em placas planas, muito usadas em aquecimento industrial de água. São mecanicamente mais simples e demandam menos manutenção. Já os coletores concentradores consistem em matrizes parabólicas ou esféricas espelhadas divididas em segmentos, como mostrado na Figura 2. Segundo Selvakumar et al. (2011), o formato parabólico é o que tem apresentado melhores resultados e menores custos em instalações de escala comercial. A primeira usina desse tipo foi implantada nos Estados Unidos nos anos 80, e desde então, vem sendo aperfeiçoada em termos de eficiência e custos.

**Figura 2** - Usina Termoelétrica solar com coletor concentrador



Fonte - schott.com

No centro das matrizes dos concentradores, estão os tubos absorvedores, como o tubo apresentado na Figura 3. A parte interna é geralmente de aço inoxidável revestido por uma superfície opticamente seletiva. Ao redor dele, tem-se um tubo de vidro com revestimento antirreflexo. Entre o tubo absorvedor interno e o tubo de vidro faz-se um ambiente de baixa pressão, que é responsável pela minimização de perdas térmicas e pela proteção contra oxidação. (Schott.com)

**Figura 3** - Tubo absorvedor.



Fonte - Schott.com

Esses tubos são os responsáveis pela conversão de radiação solar em energia térmica, sendo então sua durabilidade e eficiência essenciais no funcionamento da usina de energia solar. Dentro deles, circula um fluido de transferência de calor, que é aquecido e usado para gerar vapor. A eficiência da usina é determinada pela temperatura de operação desse fluido.

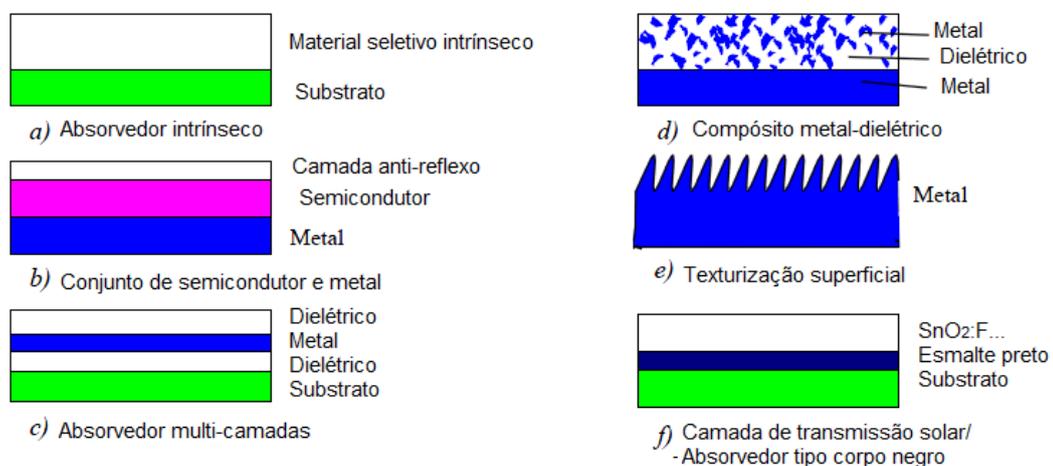
Alguns autores categorizam o desempenho de revestimentos de acordo com a temperatura de operação da usina. Kennedy *et al.* (2002) distinguem em baixa temperatura as usinas cujo fluido de transferência atua abaixo de 100°C, de média temperatura entre 100°C e 400°C e alta temperatura acima de 400°C. As superfícies seletivas estudadas tem como objetivo aplicação de média temperatura de operação.

### 3.2 Superfícies seletivas

O revestimento dos tubos absorvedores é a peça-chave dos concentradores solares. Os tubos devem apresentar baixas perdas térmicas e boa absortividade da energia solar. As superfícies que apresentam tais propriedades são chamadas “ópticamente seletivas” (KENNEDY *et al* 2002).

Vários metais e semicondutores apresentam características seletivas, mas só atingem valores ideais se tiverem sua superfície modificada. Para isso, são utilizados revestimentos seletivos. Existem seis tipos de superfícies seletivas, como apresentado na Figura 4 de Kennedy *et al.* (2002).

**Figura 4** - Representação esquemática dos seis tipos de tratamento para superfície seletiva. (a) Absorvedor intrínseco (b) Conjunto de semicondutor e metal (c) Absorvedor multi-camadas (d) Compósito metal-dielétrico (e) Texturização superficial (f) Camada de transmissão solar/ Absorvedor tipo corpo negro



Fonte – Kennedy *et al.* 2002 (Adaptação)

Em superfícies seletivas do tipo “absorvedor intrínseco” (a), a seletividade é intrínseca ao material, porém pouco efetiva se comparado aos demais tipos apresentados. Tais propriedades são encontradas em metais de transição e semicondutores, que devem ser modificados para atuar como absorvedores intrínsecos (KENNEDY *et al* 2002).

O conjunto de semicondutor e metal representado por “b” é caracterizado por um semicondutor de absorção de radiação de curto comprimento de onda e uma subcamada de baixa emitância. A camada anti-reflexo é necessária devido ao elevado índice de refração do material que gera perdas por refletância (KENNEDY *et al* 2002).

As superfícies seletivas multicamadas representada em “c” são absorvedores eficientes, onde cada camada tem uma função bem definida, garantindo elevada absorptância solar, baixa refletância térmica e boa estabilidade térmica. O tipo “d”, compósito metal-dielétrico apresenta elevada absorptividade na região solar se depositada em uma superfície metálica refletiva. O material é chamado “cermet”, ou seja, consiste em pequenas partículas cerâmicas dispersas em uma matriz metálica (KENNEDY *et al* 2002).

O próximo tipo de superfície seletiva apresentado é do tipo “texturização superficial”, representado por “e”, e refere-se a uma técnica de obtenção de seletividade por aprisionamento óptico da energia solar. A superfície rugosa promove elevada absorção e funciona como um espelho para a energia térmica. O último conceito representado, de absorvedor do tipo corpo negro (f) consiste em um revestimento altamente semicondutor sobre um substrato de alta durabilidade, útil em absorvedores negros de altas temperaturas (KENNEDY *et al* 2002).

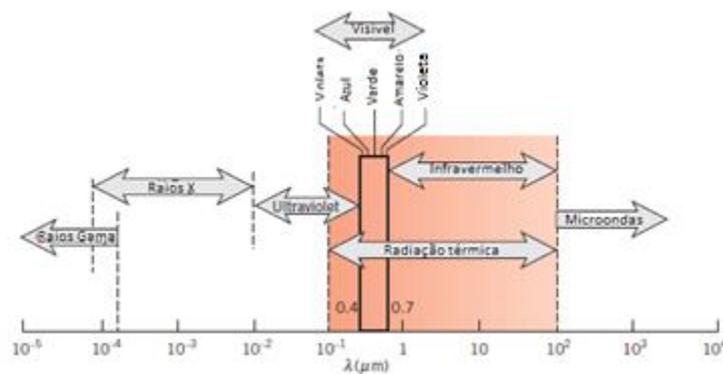
Dos tipos de superfícies seletivas apresentadas, o estudo do trabalho é sobre revestimento do tipo (d), o compósito metal-dielétrico. O estudo trata de óxido de cromo disperso em uma matriz de cromo, que é melhor detalhada nos próximos tópicos. Essa configuração é chamada de cromo negro (KENNEDY *et al* 2002).

Kennedy *et al.* (2002) explicam que a absorptividade desse filme se justifica pela transições entre bandas do metal e pela ressonância entre as partículas. A seletividade da superfície pode ser otimizada dependendo de seus constituintes, mas também da espessura, cristalinidade, concentração, tamanho, morfologia e orientação das partículas.

### 3.3 Propriedades ópticas

Propriedade óptica é definida por Callister (2008) como a resposta do material à exposição à radiação eletromagnética, e em particular à luz visível. Segundo Incropera *et al.* (2011), essa radiação é caracterizada por faixas de comprimento de onda, e divide-se entre espectro visível, radiação infravermelha, radiação ultravioleta, raios X, entre outras, como é mostrado na Figura 5.

**Figura 5** - Espectro de radiação eletromagnética



**Fonte** - Adaptação Incropera *et al*

Em relação à interação da luz com materiais sólidos, tem-se que a intensidade da energia do feixe incidente ( $I_0$ ) sobre um material é igual à soma das intensidades dos feixes transmitido ( $I_t$ ), absorvido ( $I_a$ ) e refletido ( $I_r$ ) (CALLISTER 2008). A relação é representada pela equação 3.1.

$$I_0 = I_t + I_a + I_r \quad (3.1)$$

A equação 3.1 pode ser escrita como

$$1 = t + a + r \quad (3.2)$$

Onde  $t$ ,  $a$  e  $r$  representam respectivamente a transmitância ( $I_t/I_0$ ), absorptância ( $I_a/I_0$ ) e refletância ( $I_r/I_0$ ), ou seja, as frações transmitidas, absorvidas e refletidas pelo material.

Para um material opaco, pode-se dizer que não existe transmissão ( $t=0$ ). Logo:

$$a + r = 1 \quad (3.3)$$

Essa análise é uma representação simplificada do fluxo de radiação incidente sobre uma superfície opaca.

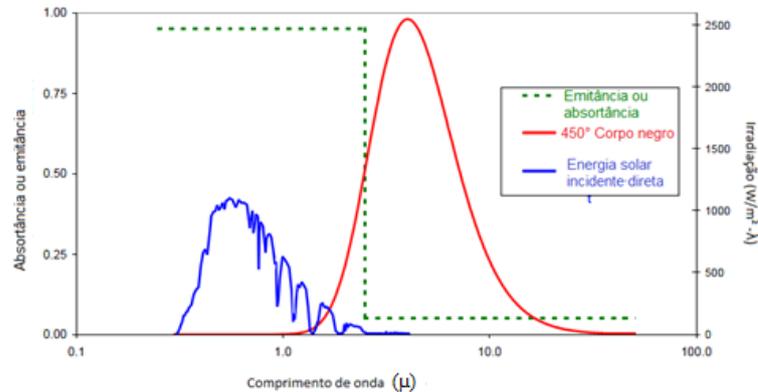
Os termos utilizados no trabalho “absortividade” e “emissividade” descrevem as propriedades da superfície, incluindo efeitos de estrutura, composição e contaminação. Já os termos “absortância” e “emitância” indicam a fração correspondente a essas propriedades, ou seja, valores numéricos. Intrinsecamente, os nomes apresentados são a representação das referidas propriedades, sendo que a nomenclatura utilizada não interfere no contexto abordado. Essa questão chega a ser abordada por algumas entidades internacionais de padronização como pelo *National Institute of Standards and Technology* dos Estados Unidos, e na norma internacional ISO 9211-2:2010, porém aqui os termos serão adotados da forma apresentada acima.

Sendo assim, tem-se que emissividade é a propriedade de um material de emitir radiação em qualquer comprimento de onda a uma dada temperatura, e absortividade, a capacidade de um corpo de absorver radiação em tais condições. A relação entre a absortância ( $\alpha$ ) e emitância ( $\epsilon$ ) é a performance do material ( $\eta$ ), ou seja, a relação entre a energia incidente e a energia emitida pelo corpo. (MOON et al. 2014).

Segundo Selvakumar *et al.*(2011), uma superfície seletiva ideal apresentaria zero refletância no infravermelho e elevada absortância na região visível do espectro. Para aplicação em energia solar, alguns estudos mostram as propriedades ópticas das superfícies seletivas obtidas. Hamid *et al.*(2009) obtiveram superfícies por eletrodeposição de cromo negro com  $\alpha=0,97$  com medidas de refletância espectral. Khamlich *et al.* (2011) citam valores de absortância encontrados por eletrodeposição de 0,97 e Takadoum *et al.* (2010) obtiveram pelo mesmo processo absortância entre 0,88 e 0,90. Na literatura são observados valores maiores quando são utilizados outros processos como, por exemplo, o PVD (deposição física de vapor), o AGC (Crescimento químico em meio aquoso) e o Sol-Gel. O ideal é combinar altos valores de absortância e altos valores para a relação entre absortância e emitância.

Na Figura 6, adaptada de Kennedy *et al.* (2002) é mostrado um gráfico onde baixa emitância ( $\sim 0$ ) e alta absortância ( $\sim 1$ ) para o comprimento de onda de aproximadamente  $3\mu\text{m}$  caracterizam uma superfície espectralmente seletiva. As outras curvas representam a irradiação de um corpo negro a  $450^\circ\text{C}$  e a energia solar incidente diretamente sobre o material.

**Figura 6** - Performance de um absorvedor seletivo ideal.



Fonte - Adaptação Kennedy *et al.* (2002)

### 3.4 Cromo negro

Segundo Takadoun *et al.* (2010), o cromo negro e o níquel negro são os revestimentos metálicos mais utilizados por eletrodeposição para coletores solares. Isso é justificado devido à boa absorptividade, boa resistência térmica e estabilidade em ambientes oxidantes ou redutores. Mesmo que o revestimento do tubo seja elaborado para ambientes evacuados, deve-se desenvolver uma superfície estável ao ar, pensando-se na possibilidade de quebra do tubo e exposição da superfície ao ambiente. Os autores afirmam que a vantagem do cromo em relação ao níquel é a maior resistência à corrosão.

Khamlich *et al.* (2011) afirmam que o cromo negro consiste em um cermet de óxido de cromo ( $\text{Cr-CrO}_3$ ), e pode ser obtido por diferentes processos como sputtering, radiação por feixe de elétrons, técnicas de evaporação e eletrodeposição. Surviliene *et al.* (2014) definem cromo negro como um depósito de cromo metálico e hidróxido de cromo, que são convertidos em óxidos ao passarem por tratamento térmico superior a  $400^\circ\text{C}$ . Segundo Mandich *et al.*, há ainda muita controvérsia entre os autores da área sobre a estrutura e composição do cromo negro, mas há uma concordância de que se trata de um depósito homogêneo de cromo metálico e derivados de cromo.

Pouco se conhece sobre o mecanismo e a cinética de deposição de cromo negro pelo processo de eletrodeposição (HAMID *et al.* 2009). O revestimento cromo negro tem apresentado enorme potencial devido às suas propriedades adequadas à aplicação em usinas solares, mas é de grande importância o estudo aprofundado do mecanismo de deposição para compreensão e otimização das propriedades.

De acordo com Mandich *et al.*(2010), o que tem chamado a atenção para cromo negro nos últimos anos, além das propriedades já mencionadas, é a possibilidade de ser depositado em qualquer tipo de superfície metálica. Muitos estudos foram realizados em aço inoxidável, mas podem ser feitos também em superfícies de níquel e cobre (SURVILIENE *et al.* 2014).

Hamid *et al.* (2009) e Mandich *et al.* (2010) descrevem o recobrimento de cromo negro como uma superfície homogênea e porosa. Além disso, alguns autores discorrem sobre a aparência negra do filme. Surviliene *et al.* (2014) afirmam que filmes espessos de material dielétrico contendo metal em forma de partículas dispersas apresentam aspecto negro, independente do teor do metal, e isso é importante para as propriedades ópticas desse filme.

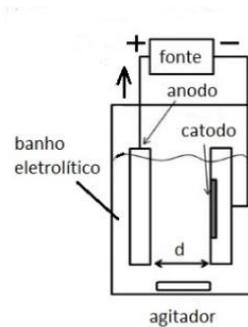
O cromo negro é comercialmente produzido pela Massachusetts Institute of Technology (MIT) nos Estados Unidos em substrato de níquel; produzido em substrato de cobre pela Chrome-Coat na Dinamarca e pela Energie Solaire na Suíça em aço inoxidável, segundo dados de 2011 (KHAMLICH *et al.*, 2011).

### **3.5 Deposição eletrolítica**

A deposição eletrolítica, ou chamada eletrodeposição, é um dos métodos mais utilizados para a obtenção de revestimentos metálicos, por permitir o controle de parâmetros importantes como composição química, composição de fases, microestrutura e espessura. (MELO 2009).

O cromo eletrodepositado é dividido em dois tipos: decorativo e funcional (MANDICH *et al.* 2010). O cromo funcional, também chamado “cromo duro” é normalmente depositado diretamente sobre um substrato para aproveitar suas boas propriedades de resistência a corrosão, resistência a abrasão, dureza, baixo coeficiente de atrito, entre outras. Mandich *et al.* (2010) afirmam que, para o cromo funcional, a espessura do revestimento é normalmente superior a 8 $\mu$ m.

O processo de deposição eletrolítica é basicamente a troca de elétrons entre duas semi-reações de oxirredução, através de dois eletrodos e o eletrólito. O catodo é a amostra a ser revestida, submetida a uma corrente elétrica que provocará a migração de partículas carregadas eletricamente presentes no banho químico, como mostrado esquematicamente na Figura 7. No sistema deve haver outro eletrodo para gerar corrente elétrica, o anodo, e o eletrólito que é o banho químico, deve conter sais iônicos do metal a ser depositado, no caso, o cromo.

**Figura 7** - Representação esquemática de célula eletrolítica

**Fonte** - Elaboração própria (2015)

Diferentemente de outros metais usados para deposição, a solução aquosa para depositar cromo negro não pode conter apenas os íons do metal. Para possibilitar a deposição, a solução deve conter radicais ácidos, que agem como catalizadores (cromo hexavalente) ou complexantes (cromo trivalente).

Giovanardi *et al.* (2010) mostram que os agentes complexantes são importantes devido à formação de um complexo iônico com o cromo em solução aquosa, o  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Esse íon limita o processo de deposição do ponto de vista cinético, apesar de ser instável termodinamicamente. Os agentes complexantes formam com o cromo compostos mais estáveis que o complexo iônico apresentado, deixando-o livre para a reação de redução no catodo. Hamid *et al.* (2010) mostram que o agente complexante liga os íons do cromo trivalente de forma fraca, não comprometendo a sua deposição. O composto mais usado com essa função é o ácido fórmico.

Takadoum *et al.* (2010) mostram que o cromo negro pode ser depositado em diferentes substratos, e propõe uma composição de banho de cromo trivalente em substrato de zinco e condições de operação, mostrados na Tabela 1. A mesma solução foi utilizada anteriormente por Hamid *et al.* (2009).

**Tabela 1-** Composição de banho e condições de operação de deposição de cromo

| <i>Constituintes do banho</i>          | <i>Quantidade (g/l)</i>            |
|--|------------------------------------|
| CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O   | 266                                |
| CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O   | 15                                 |
| H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>        | 8-12                               |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>       | 4                                  |
| NaF                                    | 21                                 |
| <i>Condições de operação</i>           |                                    |
| <i>Temperatura (°C)</i>                | <i>Temperatura ambiente (25°C)</i> |
| <i>Densidade de corrente (mA.cm-2)</i> | 200-500                            |
| <i>Tempo (min)</i>                     | 1                                  |

Fonte - Takadoum *et al.*(2010). Adaptação

Na solução química proposta, o H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> é usado como agente oxidante. Hamid *et al.*(2009) analisam a influência da sua concentração no filme depositado e afirma que, sem esse reagente, não é fácil produzir o revestimento negro no substrato. Seus resultados mostram que o mínimo de ácido (8g/L) deve estar presente na solução para que se forme o revestimento de cromo negro. Os cloretos e sulfatos são comumente usados para aumentar a condutividade da solução, como afirmam Mandich *et al.* (2010), e sua concentração não precisa ser rigorosamente controlada quando se trata de solução de cromo trivalente.

Segundo Hamid *et al.* (2009), o processo eletroquímico para deposição de cromo apresenta baixa eficiência, e a maior parte da energia é dispersa na produção de bolhas, que liberam um fino ácido de cromo no ar. Mandich *et al.* (2010) mostram que a presença de contaminantes é um fator que diminui a eficiência pela redução da condutividade da solução. O aumento da concentração de íons de cromo, ou o uso de uma corrente relativamente alta são uma alternativa para reduzir esses efeitos.

Os artigos usados como referência para o banho químico citam a corrente e o tempo de deposição. Hamid *et al.* (2009) afirmam que, para valores superiores a 350 mA/cm<sup>2</sup> não há melhora significativa no revestimento. Takadoum *et al.* (2010) utilizaram uma corrente de 200 a 500 mA/cm<sup>2</sup> por 1 minuto.

Nos últimos 10 anos tem sido estudado o caráter tóxico e cancerígeno do cromo, e os graves problemas de saúde que ele pode causar no corpo humano. Essa toxicidade foi observada no cromo hexavalente, fator que tem incentivado o uso de deposição utilizando-se cromo trivalente. O cromo trivalente é menos absorvido pelo corpo humano após inalação ou

ingestão, de acordo com Hamid *et al.* (2009). Ainda assim, deve-se tomar medidas de segurança, visto que a reação não é totalmente controlada e o cromo (III) pode sofrer oxidação durante o processo.

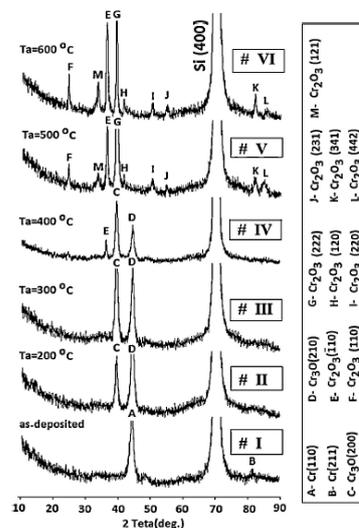
Além da composição do banho químico, exercem influência na superfície obtida os seguintes fatores: tipo de substrato utilizado, formato do substrato, rugosidade, preparação da superfície, Ph do banho eletrolítico, temperatura do procedimento, corrente elétrica, tempo de deposição, posição da amostra no banho e distância dos eletrodos.

### 3.6 Tratamento térmico

Processos de degradação de revestimentos de absorvedores solares estão relacionados às temperaturas elevadas, umidade, condensação de água e poluentes presentes. Existem estudos que submetem os revestimentos de aplicação solar a tratamentos térmicos, simulando condições próximas à aplicação e verificando a influência da temperatura nas propriedades e estabilidade do filme. Para o cromo negro, o tratamento a temperaturas elevadas tem como objetivo adicional a formação de óxidos e a dessorção de água (KOTILAINEN *et al.* 2013).

Khojier *et al.* (2013) analisaram o tratamento de filmes de cromo a diferentes temperaturas, sob fluxo de oxigênio. Esses filmes foram obtidos por deposição física (sputtering). Foi observado por difração de raios X (Figura 8) que para 200° C e 300° C formou-se Cr<sub>3</sub>O, e para 500° C e 600° C formou-se Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O tratamento a 400° C apresentou ambas as fases, numa estrutura intermediária às outras.

**Figura 8** - Difração de raios X de depósito de cromo e amostras tratadas a diferentes temperaturas.



### 3.7 Aço inoxidável AISI 304

Segundo dados da Schott, o aço inoxidável é um dos materiais amplamente usados nos tubos absorvedores. O substrato utilizado para o trabalho foi o aço inoxidável AISI 304.

Aços inoxidáveis são ligas de aço altamente resistentes à corrosão em diversos ambientes. O elemento predominante é o cromo, que deve estar presente em uma concentração de pelo menos 11%. Além disso, pode conter níquel e molibdênio. Os aços inoxidáveis são divididos em austeníticos, martensíticos e ferríticos. (CALLISTER 2008)

O aço inoxidável AISI 304 é um aço austenítico, cuja composição é mostrada em porcentagem em peso por Callister (2008) como aproximadamente 0,08% de carbono, 19% de cromo, 9% de níquel, 2,0% de manganês e o restante da composição de ferro. A característica de resistência à corrosão desses materiais é obtida devido à presença do cromo, que produz uma fina camada de óxido que fica firmemente aderida à superfície do aço, fator que pode influenciar o tratamento superficial (SANTOS 2008).

Santos (2008) mostra que os aços inoxidáveis 304 são austeníticos a temperatura ambiente, mas a austenita pode ser mais ou menos estável em relação à transformação martensítica dependendo da composição e da deformação a qual é submetido.

Quanto à preparação de amostras para a eletrodeposição, Khamlich *et al.* (2010) utilizaram em seu trabalho o jateamento com areia para aumentar a área superficial, e em seguida a amostra foi desgordurada por banho ultrassônico com tricloroetileno, acetona e metanol nas proporções apropriadas segundo os autores. Hamid *et al.* (2009) trabalharam com preparação de amostras apenas desgordurando as amostras e o eletrodo com banho ultrassônico e enxaguando com água destilada antes de fixá-los na célula de deposição.

### 3.8 Métodos de caracterização

#### 3.8.1 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A caracterização das superfícies obtidas quanto à microestrutura foi feita utilizando-se microscópio eletrônico de varredura (MEV). Para análise de composição química, foi utilizado um acessório do MEV, o EDS (espectroscopia de energia dispersiva).

O MEV é uma ferramenta capaz de gerar imagens topográficas de alta ampliação e resolução. Seu princípio de funcionamento é a transcodificação da energia emitida por um

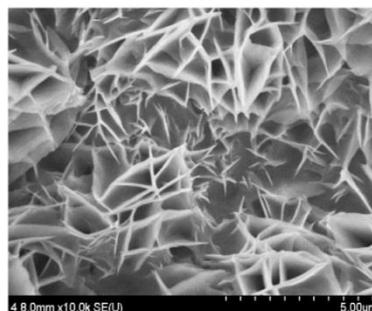
feixe de elétrons de pequeno diâmetro que interage com a superfície da amostra. Esse feixe é gerado por um canhão de elétrons composto por um filamento de tungstênio que é aquecido por uma diferença de potencial provocando a emissão termoiônica de elétrons de energia controlada. O feixe emitido é corrigido e direcionado por lentes eletromagnéticas antes de atingir a amostra, o que permite uma varredura da superfície. A interação com a amostra provoca colisões elásticas e inelásticas que geram informações sobre a superfície do material, identificadas pelos detectores. Os tipos de emissão mais utilizados são elétrons secundários e elétrons retroespalhados (MANNHEIMER *et al.* 2002).

Para as amostras de aço com filme de cromo negro do trabalho, não é necessário nenhum tipo de preparação de amostra (polimento, ataque químico ou recobrimento metálico), visto que a amostra já apresenta boa condutividade elétrica e superfície relativamente homogênea.

O acessório de microanálise química EDS (energy dispersive spectroscopy) utiliza energia dispersiva por varredura de feixe de elétrons e fornece dados semiquantitativos da composição química do material. A análise pode ser feita pontualmente ou em regiões variáveis, concomitantemente com a análise de microscopia. Por ser feita com o feixe de elétrons da microscopia, é uma técnica superficial, adequada à análise de filmes finos.

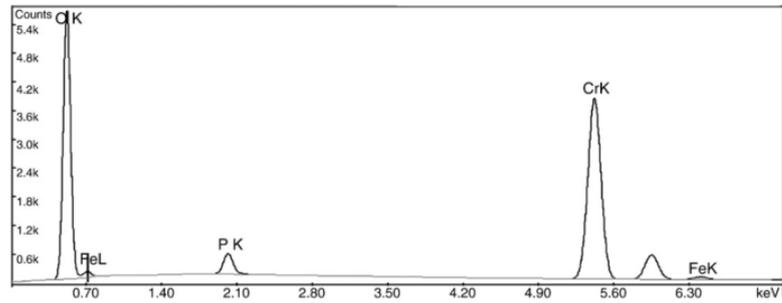
Hamid *et al.* (2009) obtiveram superfícies seletivas de cromo negro por deposição eletrolítica, e a análise de microestrutura mostrou uma morfologia lamelar, como na Figura 9. Para a obtenção dessa morfologia, foi usada uma corrente de  $350\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . O espectro de EDX desse revestimento é mostrado na Figura 10. Pode-se observar que o filme é composto principalmente de cromo e oxigênio, e os demais picos presentes no resultado referem-se a resíduos da deposição (fósforo) ou ao substrato (ferro).

**Figura 9** - Morfologia da superfície de deposição de cromo negro de Hamid 2009.



Fonte - Hamid *et al.* 2009

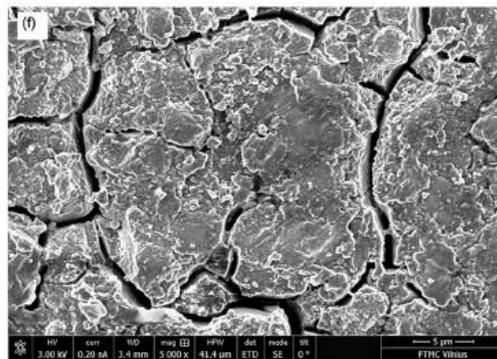
**Figura 10** - Espectro de EDX do revestimento de cromo negro de Hamid 2009



Fonte - Hamid *et al.* 2009

De outros autores que utilizaram banhos químicos diferentes, porém com a proposta de deposição de cromo negro, alguns também encontraram estrutura lamelar como Surviliene *et al.* (2014). O autor apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura de um filme de cromo negro sobre substrato de aço inoxidável. O filme apresenta microfissuras com vários cristais lamelares (Figura 11).

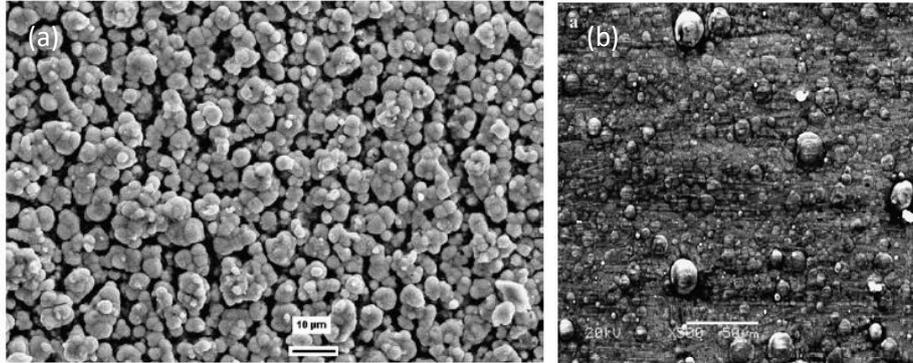
**Figura 11** - Morfologia de uma superfície de cromo negro depositado sobre aço inoxidável com corrente de  $0,2 \text{ A.cm}^{-2}$ . Aumento de 5000 vezes.



Fonte - Surviliene 2014

Alguns autores não encontraram uma estrutura lamelar do filme de cromo negro, mas sim uma estrutura nodular com presença de microtrincas. Essa estrutura é mostrada na Figura 12, de Mohan *et al.* (2009) e Yeng *et al.* (2006).

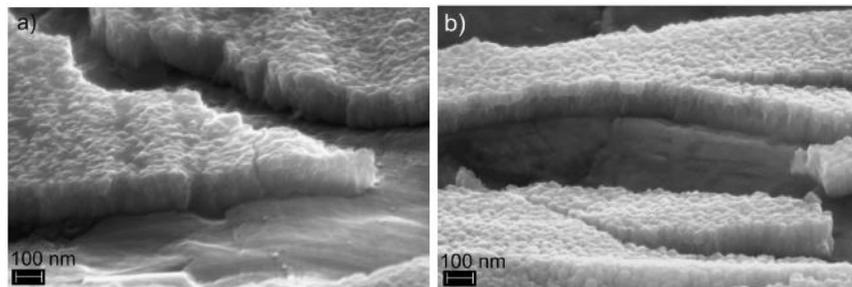
**Figura 12:** Morfologia nodular de revestimento de cromo negro. (a) Trabalho de Mohan *et al.* 2009 (b) Trabalho de Yeng *et al.* 2006.



**Fonte:** Mohan *et al.* (2009) e Yeng *et al.* (2006)

Kotilainen *et al.* (2013) fizeram um estudo de microestrutura e composição química de diferentes filmes de cromo após tratamento térmico. Foi utilizado um tratamento a 278°C por 600 horas. Foram então obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FESEM) de amostras com recobrimento de cromo obtido por técnica de PVD, mostradas na Figura 13. Observa-se que o filme tem uma estrutura colunar na sua espessura, e a ocorrência de fragmentação do filme submetido a temperaturas elevadas. O autor afirma que a estrutura colunar é típica desse método de recobrimento, e assume que quanto maior é a separação dos fragmentos do filme, maior era a porosidade dele antes do tratamento.

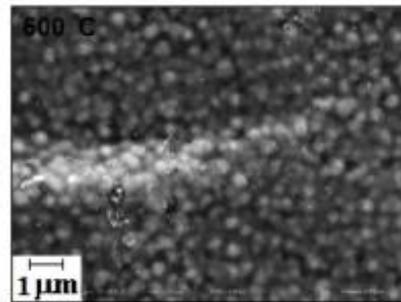
**Figura 13 -** Imagens de FESEM da microestrutura de filmes obtidos por sputtering.(a) absorvedor de cromo sobre substrato de alumínio (b) absorvedor de cromo sobre substrato de cobre



Fonte – Kotilainen *et al.* 2013

Khojier *et al.* (2013) utilizaram tratamentos térmicos a temperaturas diferentes em filmes de cromo depositados por sputtering, e para 600°C obteve imagem de microscopia eletrônica de varredura apresentada na Figura 14.

**Figura 14:** Imagem de MEV de filme de cromo submetido a tratamento de 600°C com fluxo de oxigênio.

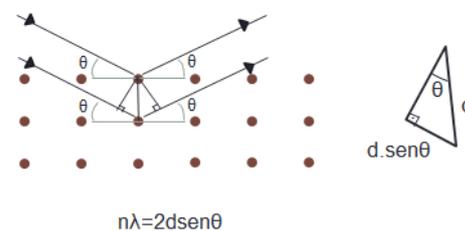


Fonte: Khojier *et al.* 2013

### 3.8.2 Difração de raios X a baixo ângulo

Uma técnica de caracterização importante para se estudar a estrutura do material é a difração de raios X, ou chamado DRX. O ensaio baseia-se na presença de uma rede cristalina no material, e determina espectros característicos a cada fase presente. Consiste na emissão de raios X sobre a amostra variando-se o ângulo de incidência e medindo-se a reflexão de acordo com a lei de Bragg. A Figura 15 mostra a dedução da lei de Bragg, sendo  $d$  a distância interplanar da estrutura cristalina do material,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (Raios X) e  $\theta$  é o ângulo de incidência, variável do ensaio. A partir disso, o equipamento é capaz de detectar ângulos de reflexão onde há interferência construtiva ( $n\lambda$ ), identificando fases cristalinas.

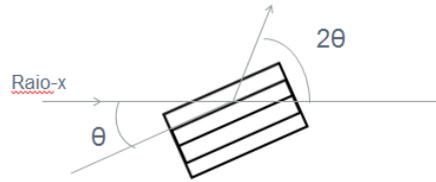
**Figura 15 -** Dedução da lei de Bragg



Fonte - Elaboração própria (2015)

Essa varredura permite que o detector identifique os ângulos das orientações cristalográficas de cada fase ( $2\theta$ ), como representada de forma simplificada na Figura 16. Cada ângulo detectado corresponde a uma família de planos cristalográficos, e o conjunto de picos equivale a uma fase presente no material.

**Figura 16** - Representação esquemática do ângulo de orientações cristalográficas no DRX

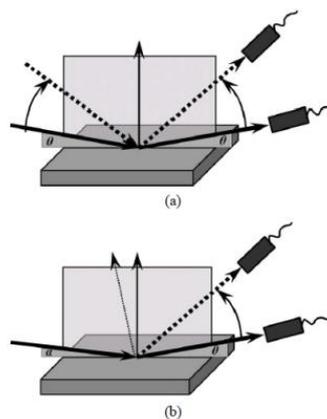


**Fonte** - Elaboração própria (2015)

No caso de medições padrão para amostras com filmes finos, os raios X não detectam apenas o filme, pois poucos cristais contribuem para a difração. Para resolver esse problema, pode ser adaptado um acessório para filmes finos ao equipamento de difração de raios X, que fixa a incidência de raios X a baixos ângulos ( $0^\circ$  a  $5^\circ$ ) e permite a detecção dos cristais do filme reduzindo a influência do substrato.

Essa técnica é chamada de difração de raios X a baixo ângulo, e consiste em uma reflexão assimétrica, diferentemente do DRX convencional. O objetivo é a incidência do feixe a um ângulo rasante, que permite o controle da penetração do feixe incidente e reduz ou elimina a influência do substrato no estudo da estrutura cristalina de filmes finos. A Figura 17 mostra esquematicamente a diferença da técnica de difração de raios X convencional para a difração de raios X assimétrica a baixo ângulo.

**Figura 17** - Representação de difração de raios X (a) simétrica  $\theta$ - $2\theta$  (b) assimétrica a baixo ângulo

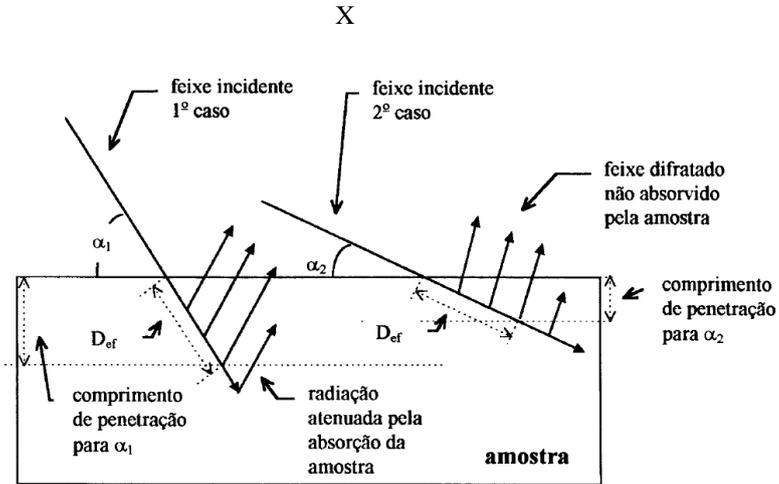


**Fonte** - Bouroushian *et al.* 2012

Cavalcanti (1996) mostra a diferença de penetração de raios X no material esquematicamente na Figura 18, onde  $D_{ef}$  é a espessura efetiva analisada,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são os

ângulos de incidência. Para menores ângulos de incidência (2º caso,  $\alpha_2$ ), a penetração é menor, e análise é mais superficial.

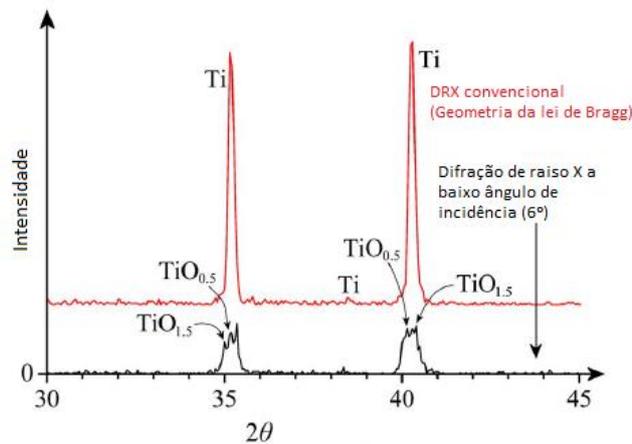
**Figura18** - Representação de profundidade de penetração para diferentes ângulos de incidência de raios



Fonte - Cavalcanti (1996)

Quanto menor a penetração do raio incidente, mais superficial a técnica, porém menor a intensidade detectada. Bouroushian *et al.* (2012) mostram a diferença da intensidade de detecção do DRX convencional e do DRX com baixo ângulo de incidência (Figura 19). O filme que o autor estuda é de titânio e óxido de titânio.

**Figura 19** - Padrão de DRX convencional e DRX com baixo ângulo de incidência.



Fonte - Bouroushian *et al.* 2012 (adaptado)

## 4 Metodologia

Os experimentos foram realizados em amostras planas de aço inoxidável AISI 304 de dimensões padrão de 50x25x1,5mm. As amostras foram submetidas a diferentes preparações e diferentes parâmetros de deposição, e caracterizadas quanto à morfologia do filme, estrutura cristalina e composição química.

### 4.1. Preparação de amostras

Primeiramente, todas as amostras foram limpas com estopa e aguarrás, composto inorgânico insolúvel em água, porém solúvel em solventes orgânicos. O objetivo foi remover sujeiras e contaminações insolúveis em água. Depois disso, foram limpas também com detergente e água.

Algumas amostras foram jateadas com areia utilizando-se um gabinete de jateamento da marca Brumar, composta por luva, bico, saco coletor de pó, pistola, mangueira de abrasivos, motor elétrico e injetor de ar, mostrada na Figura 20.

**Figura 20** - Gabinete de jateamento usado na preparação de amostras



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

Posteriormente, todas as amostras passaram por uma limpeza em banho ultrassônico em água deionizada por 30 minutos a uma frequência de 40Hz. O equipamento usado foi o banho de limpeza de ultrassom da marca Quimis, mostrado na Figura 21.

**Figura 21** - Equipamento de limpeza ultrassônica



Fonte - Elaboração própria (2015)

#### 4.2. Eletrodeposição

Nessa etapa, foram variadas a corrente elétrica e o tempo de deposição. O ph esperado foi entre 0,5 e 1, porém não foi possível realizar sua medição para este trabalho. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente.

Além disso, foi observada formação de bolhas no anodo. Visto que essas bolhas podem dispersar ácido crômico no ar, foram muito observadas questões de segurança, e o experimento foi realizado no interior de uma capela de exaustão.

O anodo utilizado foi uma barra de grafita. A distância entre o anodo e o catodo no processo de deposição exerce influência na taxa de deposição do material. Buscou-se garantir a mesma distância para todos os experimentos, evitando-se movimentações durante o processo. Para isso, foi utilizada uma montagem como mostrada na Figura 22, onde os conectores com pinças estão presos a um suporte metálico. Ligado ao conector preto do lado esquerdo tem-se o eletrodo de grafite e do lado direito, a amostra de aço a ser recoberta. À direita da imagem, tem-se a solução química preparada em um béquer sobre o agitador.

**Figura 22** - Montagem experimental para eletrodeposição



Fonte - Elaboração própria. 2015

Considerando que as amostras tem 50x25 mm, porém a área de deposição corresponde a metade dessa área, o objetivo foi depositar uma área de 6,25cm<sup>2</sup> de filme. Seguindo-se os parâmetros de Takadoun *et al.* (2010), os valores de corrente seriam de 1,25A a 3,125A. Foram feitas amostras utilizando-se corrente de 3A, 4A e 5A. Com relação ao tempo, foram feitas amostras utilizando-se 30, 60 e 90s.

Para uma solução de 100mL, a quantidade de reagentes usada foi definida como apresentado na Tabela 2, com base no banho eletrolítico de Hamid *et al.* (2009) e Takadoun *et al.* (2010). Foram preparadas duas soluções iguais, sendo que uma foi feita uma semana antes da deposição e uma foi feita no dia da deposição.

**Tabela 2** - Reagentes para 100 mL de solução

| Reagente                             | Quantidade para 100 mL de solução (g) |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| CrCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O | 26,6                                  |
| CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 1,5                                   |
| H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>      | 0,8-1,2                               |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>     | 0,4                                   |
| NaF                                  | 2,1                                   |

Fonte - Elaboração própria (2015)

Além disso, atentou-se para o uso dos eletrodos, se era a primeira deposição a que era submetida ou não. Pretendia-se com isso avaliar se o eletrodo já desgastado prejudica a eletrodeposição. Das amostras obtidas variando-se os parâmetros, foram selecionadas seis que apresentavam visualmente uma boa adesão e uma cor mais intensa e escura. Elas são listadas na Tabela 3, e os parâmetros utilizados.

**Tabela 3** - Amostras selecionadas para caracterização e parâmetros de processo

| Amostra | Substrato | Preparação de amostra | Corrente | Tensão | Tempo de deposição | Eletrodo | Tempo de reação |
|---------|-----------|-----------------------|----------|--------|--------------------|----------|-----------------|
| 1       | Aço 304   | Nenhuma               | 5 A      | 19,5 V | 90 s               | Novo     | 1 semana        |
| 5       | Aço 304   | Polido                | 5 A      | 18,4 V | 90 s               | Novo     | 5 horas         |
| 6       | Aço 304   | Jateado               | 5 A      | 14,7 V | 90 s               | Usado    | 5 horas         |
| 21      | Aço 304   | Nenhuma               | 4 A      | 12,9 V | 90 s               | Novo     | 5 horas         |
| 22      | Aço 304   | Nenhuma               | 5 A      | 10,7 V | 90 s               | Usado    | 5 horas         |
| 23      | Aço 304   | Jateado               | 5 A      | 12,4 V | 90 s               | Usado    | 5 horas         |

Fonte - Elaboração própria (2015)

### 4.3 Tratamento térmico

Foi realizado tratamento térmico nos filmes eletrodepositados, de modo a submetê-lo a condições próximas às do coletor solar e analisar seu comportamento e estabilidade térmica. Duas amostras (1 e 5) passaram por duas fases de tratamento térmico, e foram feitas análises da evolução do comportamento do filme. Primeiramente, foram submetidas a um tratamento de 200° C por 2 horas e resfriamento lento (dentro do forno). Posteriormente às análises, foram submetidas a um tratamento de 600° C por 2 horas e resfriamento lento.

As demais amostras selecionadas (6, 21, 22 e 23) passaram apenas por uma única etapa de tratamento, de 600° C por 2 horas e resfriamento lento.

### 4.4 Caracterização

Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da Shimadzu, SSX-550, do Laboratório de Caracterização e Microscopia (LCM) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) do CEFET-MG (Figura 23) para se obter imagens de elétrons secundários. O feixe primário no equipamento é gerado por um filamento de tungstênio, e a tensão de aceleração do feixe é de 15 kV.

**Figura 23** - Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 do Laboratório de Caracterização e microscopia do DEMAT – CEFET-MG



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

O equipamento para caracterização por difração de raios X foi o Shimadzu XRD-7000 do LCM do CEFET-MG, apresentado na Figura 24.

**Figura 24** - Equipamento de difração de raios X Shimadzu XRD 7000



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

A caracterização por difração de raios X foi feita utilizando-se o acessório de baixo ângulo (GAXRD), mostrado na Figura 25, foi feita com varredura contínua de  $25^\circ$  a  $100^\circ$  com passo de  $2^\circ/\text{min}$  e ângulo de incidência de  $5^\circ$ . O equipamento utiliza um tubo de raios X de Cobre de tensão 40 kV e corrente 30 mA. Para as amostras 22 e 23 foi feita também a difração variando-se o ângulo de incidência em  $0,5^\circ$ ;  $1^\circ$ ,  $2^\circ$ ,  $3^\circ$ ,  $4^\circ$  e  $5^\circ$ .

**Figura 25** - Difração de raios X com acessório de baixo ângulo



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

Os resultados obtidos por DRX foram tratados e analisados no software X-POWDER Ver.2004.04.70., com as identificações de picos segundo o banco de dados PDF2.DAT 2003 disponibilizado pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD). De modo a confirmar as identificações do banco de dados usado, os resultados foram comparados com exemplos encontrados na literatura.

## 5 Resultados experimentais e discussão

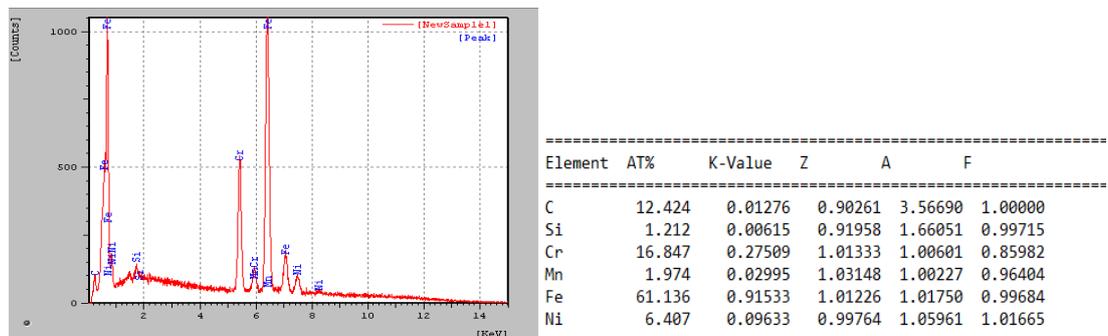
Primeiramente, foi feita uma análise do substrato utilizado, o que permite um estudo mais específico do filme sem influência do substrato.

Seis amostras de deposição foram selecionadas a partir dessa primeira análise, e foram caracterizadas antes e após tratamento térmico.

### 5.1 Substrato

Utilizando-se a espectroscopia de energia dispersiva, foi obtida a composição química do substrato, apresentada na Figura 26.

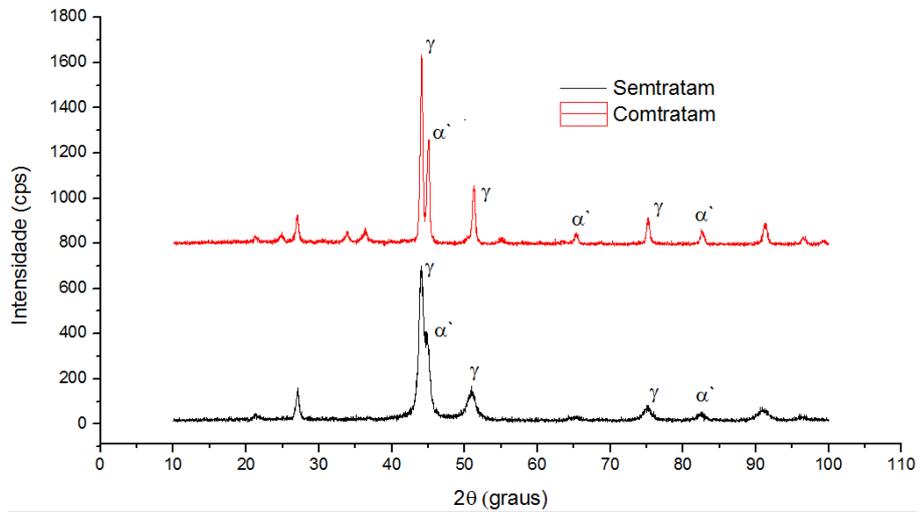
**Figura 26** - Análise química do substrato obtida por EDS



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

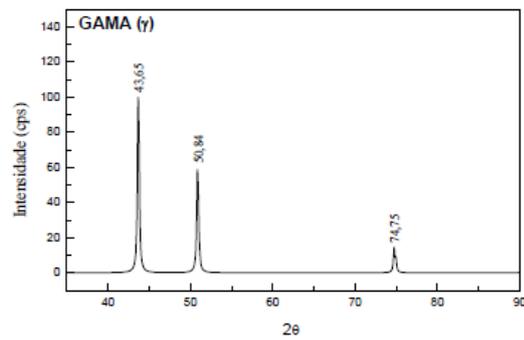
Para fins comparativos, foi feita a difração de raios X a baixo ângulo do substrato antes e depois tratamento térmico, apresentados na Figura 27. Os picos principais foram identificados como martensita ( $\alpha'$ ) e austenita ( $\gamma$ ), com base nos cards 330397 do aço austenítico, e no card 351375, corroborados por resultados mostrados por Santos (2008), apresentados na Figura 28.

**Figura 27** - Difração de raios X do substrato antes e depois do tratamento térmico

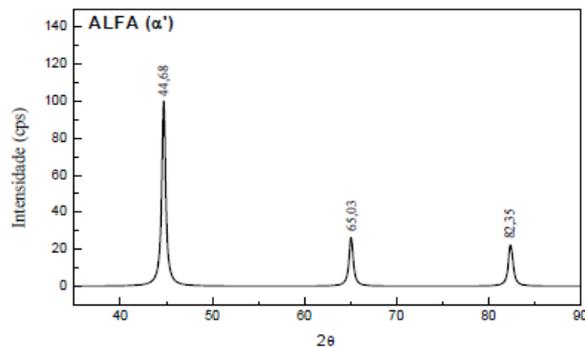


Fonte - Elaboração própria (2015)

**Figura 28** - Difratograma padrão das fases (a)  $\gamma$  e (b)  $\alpha$  do aço inoxidável 304



(a)



(b)

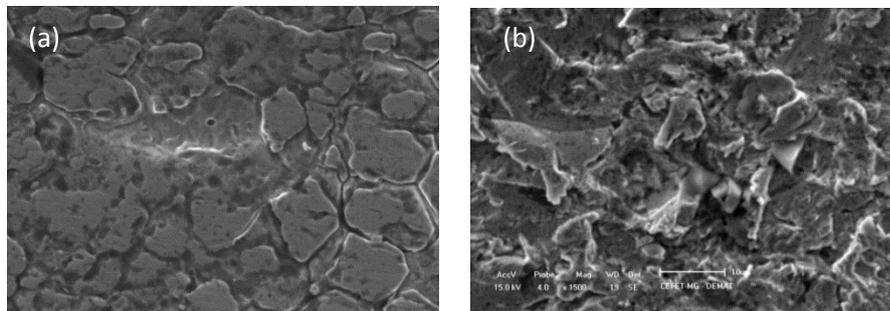
Fonte - Santos 2008 (adaptado)

A difração de raios X do substrato sem filme mostra um aço inoxidável 304 com uma fase significativa de martensita. Isso pode ser explicado pelo fato de ser utilizado o material

em sua forma laminada. O processo de laminação a frio de aços austeníticos pode levar à formação de martensita durante sua deformação plástica.

Além disso, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura das diferentes condições de preparação da superfície do aço, com o objetivo de se observar as diferenças de rugosidade e as diferenças que podem provocar no revestimento depositado. A Figura 29 mostra imagens de 1500 vezes de aumento de um substrato sem preparação (a) e um substrato jateado com areia (b).

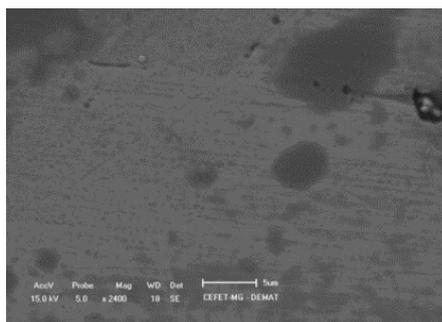
**Figura 29** - Imagens de MEV do substrato com aumento de 1500 vezes. (a) Sem preparação de superfície (b) Jateado com areia



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

Para o substrato polido, é apresentada a Figura 30 com um aumento de 2400 vezes.

**Figura 30** - Imagem de MEV do substrato polido. Aumento de 2400 vezes.



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

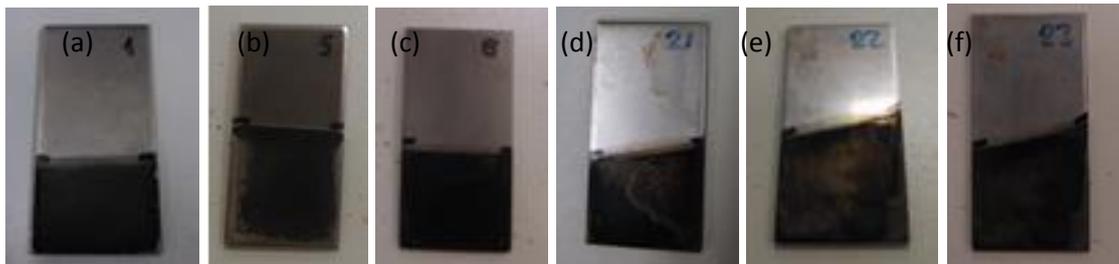
É observada a diferença de rugosidade das superfícies comparadas, que pode ser um fator à adesão do filme.

## 5.2 Deposição

As amostras escolhidas foram aquelas onde se utilizou correntes elevadas (4 ou 5 A), e foi observado que para correntes mais baixas (3A), o filme apresenta coloração pouco consistente. A literatura aborda correntes inferiores a 3 A, mas para um estudo detalhado desse parâmetro, é importante que se obtenha dados ótimos dos demais parâmetros.

São apresentadas imagens das amostras com o depósito de cromo negro na Figura 31 e a microscopia eletrônica de varredura de cada uma delas nas figuras subsequentes. As amostras foram selecionadas por parâmetros visuais, por apresentarem filmes de cor escura ou negros, apesar de que nem todos apresentaram homogeneidade de cor.

**Figura 31** - Filme depositado. (a) Amostra 1 (b) Amostra 5 (c) Amostra 6 (d) Amostra 21 (e) Amostra 22 (f) Amostra 23

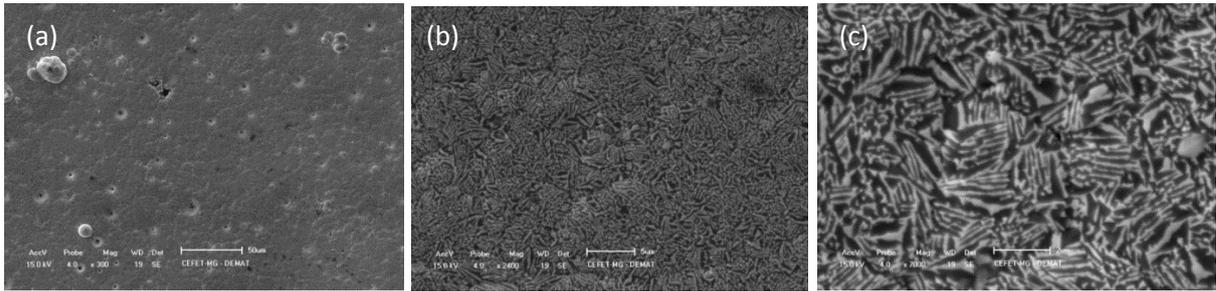


**Fonte** - Elaboração própria (2015)

A questão do eletrodo não indicou variação nos resultados. As amostras 6, 22 e 23 foram feitas com um eletrodo já usado, e os filmes não mostraram grandes diferenças em relação aos demais. Como o eletrodo sofre oxidação e perde massa, acredita-se que isso não prejudique a deposição. O tempo de deposição foi mantido constante, e similar aos valores obtidos na literatura.

A amostra 1 apresentou estrutura porosa com aumento de 300 vezes. Para aumentos maiores é possível perceber que a estrutura do filme é composta por lamelas em diferentes orientações, apresentado na Figura 32.

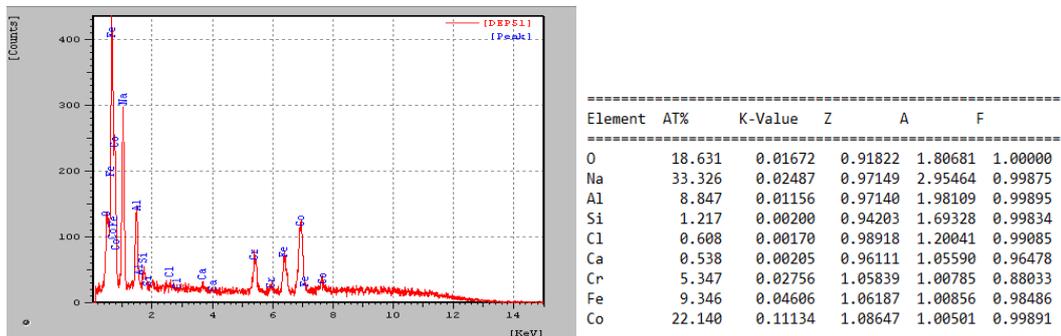
**Figura 32** - Amostra 1 (a) Aumento de 300 x (b) Aumento de 2400 x (c) Aumento de 7000 x



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

A Figura 33 mostra a análise química da deposição da amostra 1 obtida pela técnica de espectroscopia dispersiva acoplada ao MEV. Foi observada grande quantidade de sódio (33,326%), cobalto (22,140%) e oxigênio (18,631%). Em menor quantidade foram encontrados o ferro (9,346%), alumínio (8,847%) e o cromo (5,347%). Os demais elementos foram encontrados em concentração inferior a 5%, silício, cloro e cálcio.

**Figura 33** - Análise química Amostra 1.

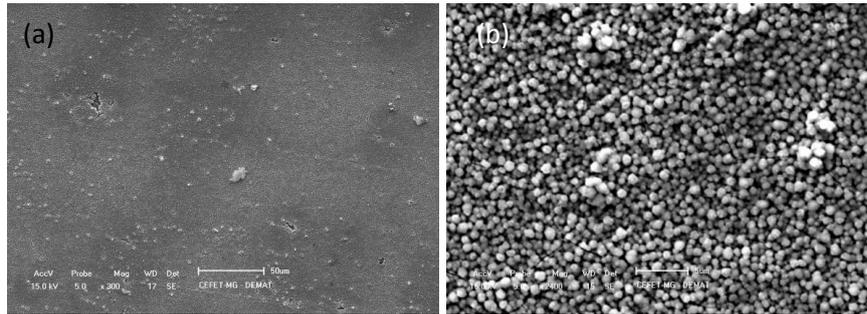


**Fonte** - Elaboração própria (2015)

O ferro encontrado pode ser explicado pela técnica usada: o EDS foi realizado em quadros, ou seja análise não-pontual. Dessa forma, a presença de trincas evidencia o substrato, e é detectado pela análise.

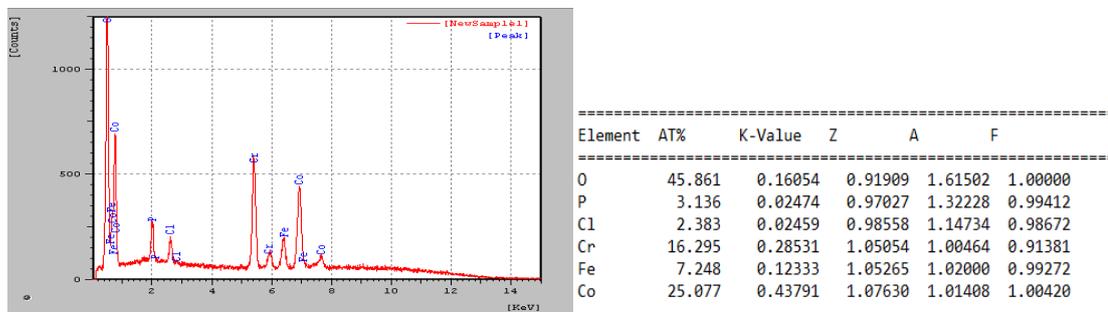
A amostra 5 apresentou morfologia nodular e porosa, apresentada na Figura 34 com aumentos de 300 e 2400 vezes. Da análise química do filme foi observada presença de oxigênio (45,86%), cobalto (25,07%) e cromo (16,29%). Em menores concentrações foram encontrados fósforo (3,13%) e cloro (2,38%). Como a análise é feita do quadro, foi observado 7,24% de ferro, devido à influência do substrato. A análise de EDS é apresentada na Figura 35.

**Figura 34** - Amostra 5 (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes



Fonte - Elaboração própria (2015)

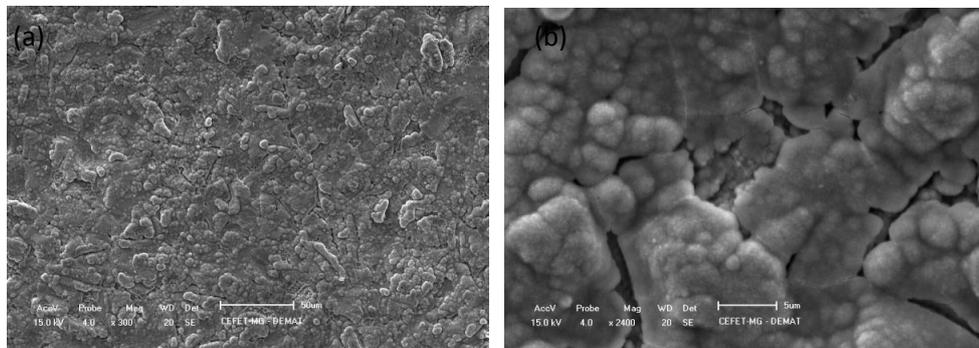
**Figura 35** - Análise química Amostra 5



Fonte - Elaboração própria (2015)

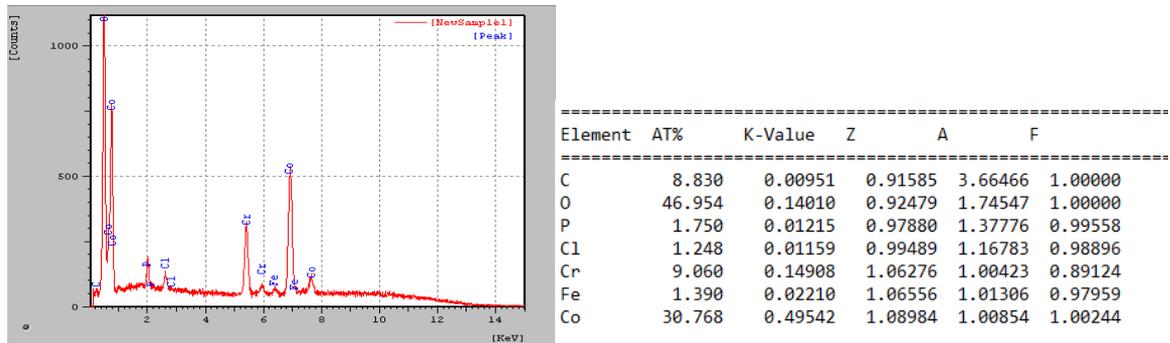
A microscopia eletrônica da amostra 6 é apresentada na Figura 36 com aumento de 300 e 2400 vezes, onde observa-se uma estrutura porosa e nodular dividida em placas e presença de microtrincas. A análise química do filme (Figura 37) revela presença de oxigênio (46,95%), cobalto (30,76%), carbono (8,83%) e cromo (9,06%). Em menores quantidades foram encontrados fósforo (1,75%), cloro (1,248%) e ferro (1,39%).

**Figura 36** - Amostra 6 (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes



Fonte - Elaboração própria (2015)

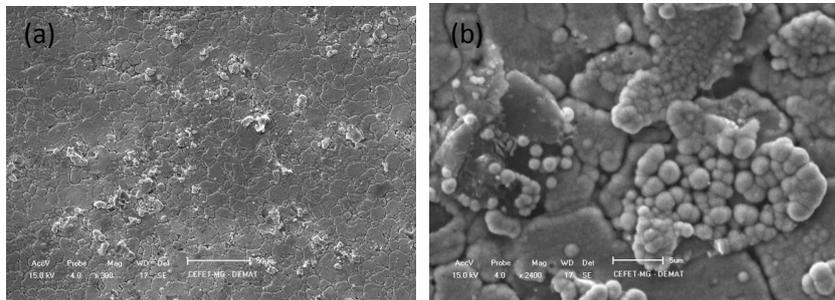
**Figura 37 - Análise química Amostra 6**



Fonte - Elaboração própria (2015)

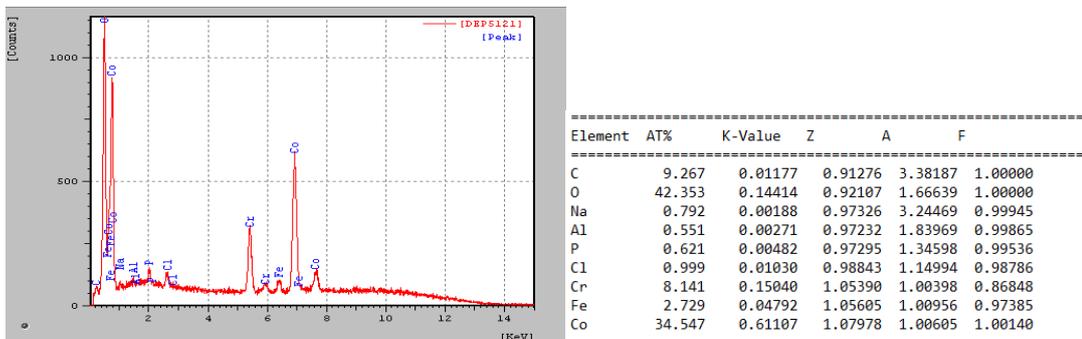
A amostra 21 apresentou morfologia semelhante à amostra 6, com filme de estrutura nodular segmentado em placas, apresentada na Figura 38 com aumento de 300 e 2400 vezes. Da análise química da amostra 21 na Figura 39, tem-se oxigênio(42,35%), cobalto (34,54%), carbono (9,26%) e cromo (8,14%) em maiores quantidades. O ferro foi encontrado em 2,72% e os demais elementos (sódio, alumínio, fósforo e cloro) abaixo de 1%.

**Figura 38 - Amostra 21 (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes**



Fonte: Elaboração própria (2015)

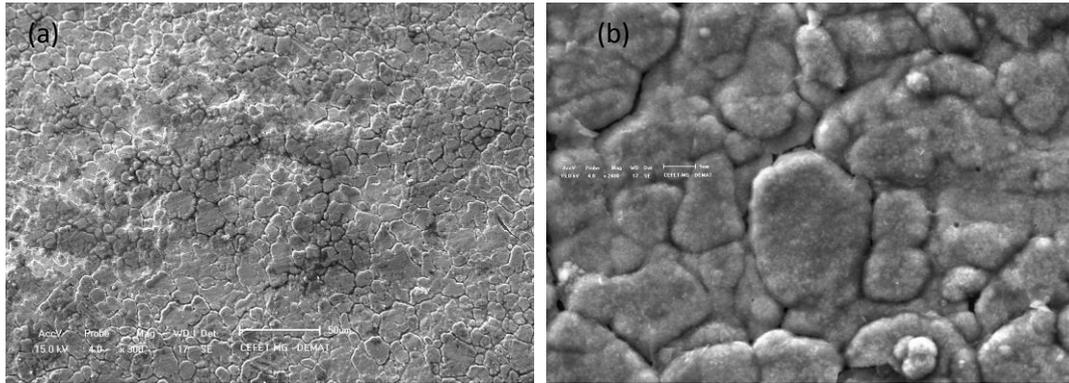
**Figura 39 - Análise química Amostra 21**



Fonte - Elaboração própria (2015)

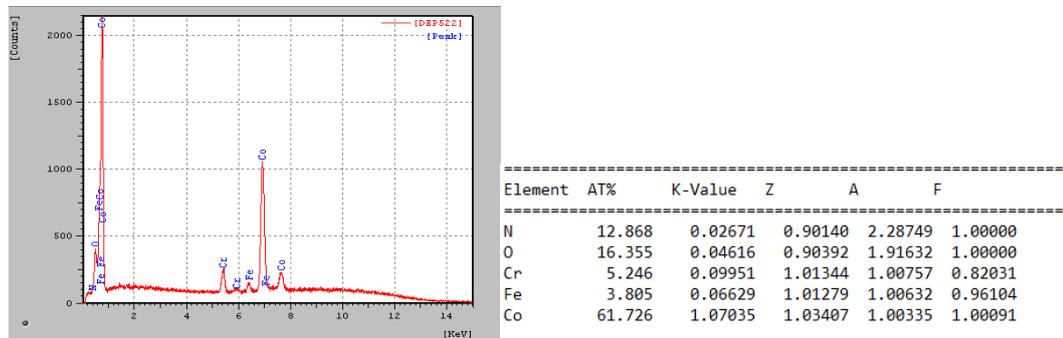
As imagens de microscopia da amostra 22 são apresentadas na Figura 40, onde observa-se o aspecto nodular dividido em placas do filme. Foram encontrados na análise química (Figura 41) 61,72% de cobalto, 16,35% de oxigênio, 12,86% de nitrogênio, 5,24% de cromo e o ferro do substrato em 3,8%.

**Figura 40** - Amostra 22 (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes



**Fonte:** Elaboração própria (2015)

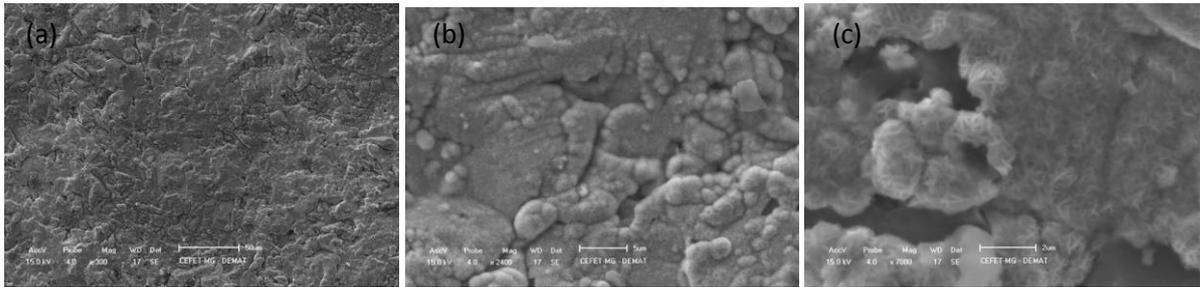
**Figura 41** - Análise química Amostra 22



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

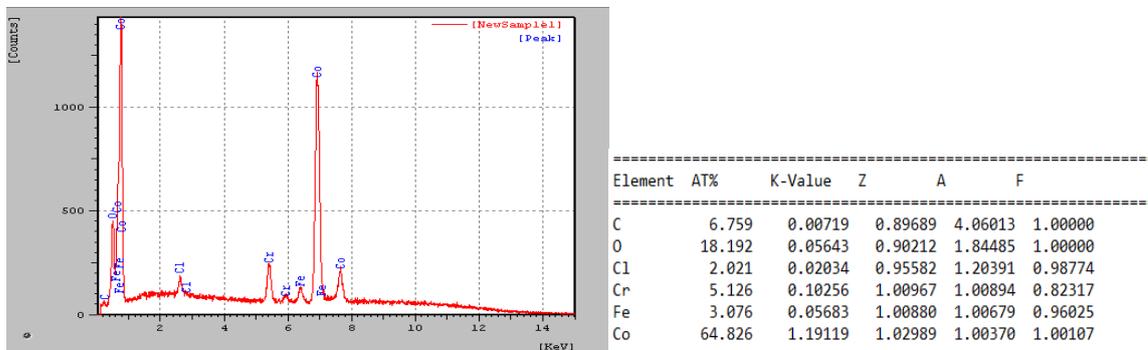
O filme da amostra 23 é apresentado na Figura 42, onde se observa comportamento nodular em pequenas regiões, e estrutura porosa, com aumento de 300 e 2400 vezes. Como aumento de 7000 vezes é possível observar que esses nódulos são compostos por estruturas semelhantes a agulhas. A análise química apresentada na Figura 43 revelou cobalto em grande quantidade (64,82%), oxigênio (18,19%) e carbono (6,75%). Em menores quantidades tem-se o cromo (5,12%), ferro (3,07%) e cloro (2,02%).

**Figura 42** - Amostra 23 (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes (c) Aumento de 7000 vezes



Fonte - Elaboração própria (2015)

**Figura 43** - Análise química Amostra 23

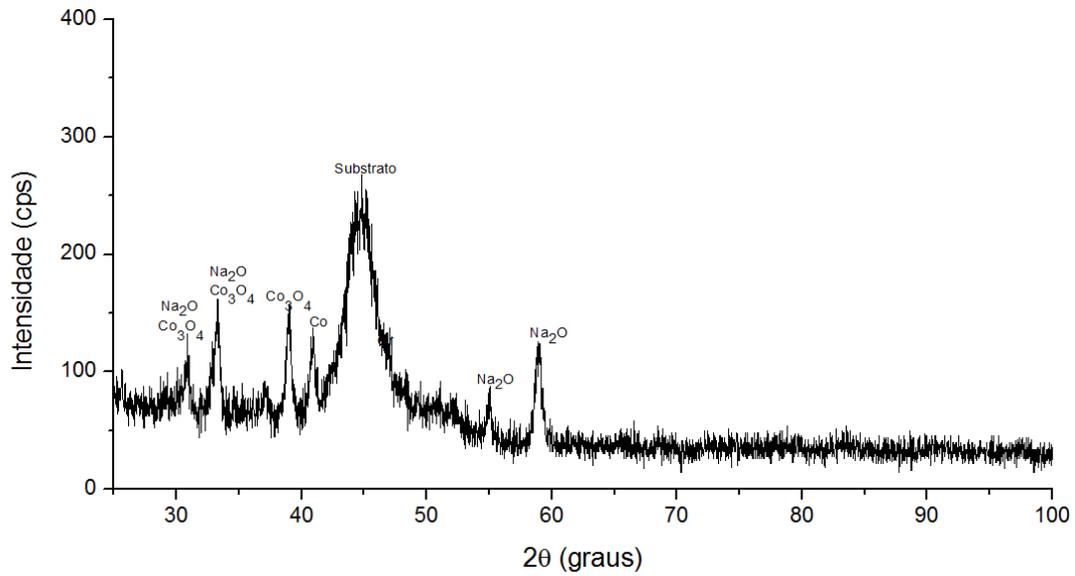


Fonte: Elaboração própria (2015)

Em todas as amostras observou-se a influência do substrato na análise química pela presença de ferro.

A difração de raios X a baixo ângulo de incidência foi feita para as 6 amostras. A amostra 1 apresentou comportamento diferente das demais amostras, como apresentado na Figura 44. Observou-se grande concentração de sódio na análise química, e a difração de raios X mostrou picos que indicam presença de óxido de sódio, o que não ocorre para as demais amostras.

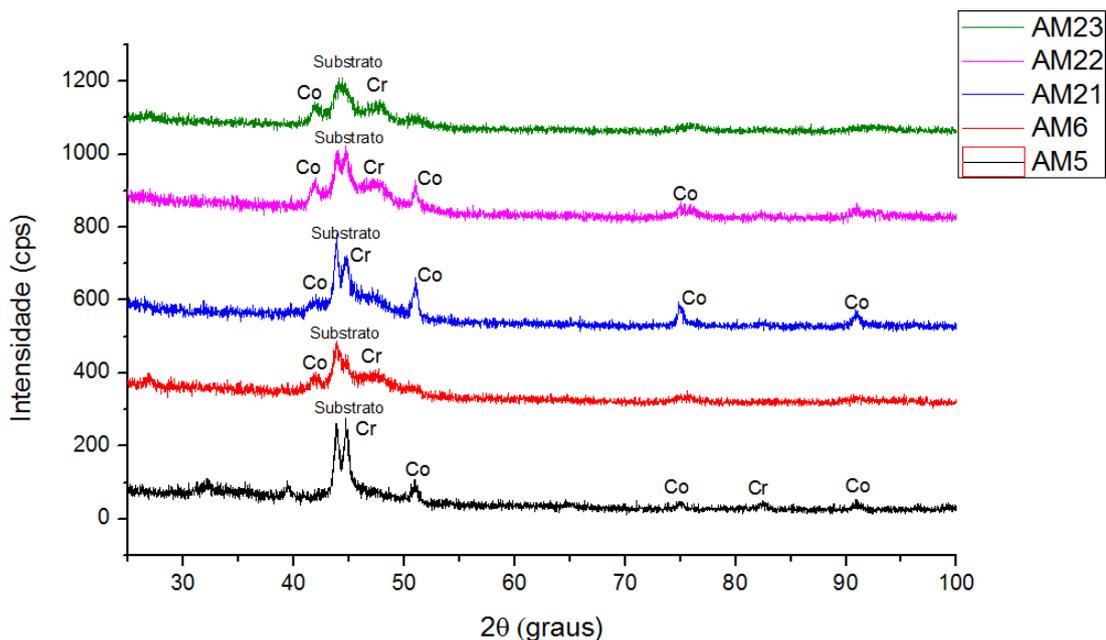
**Figura 44** - Difração de raios X a baixo ângulo da amostra 1



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

Nas amostras 5, 6, 21, 22 e 23, foi possível identificar as fases de cromo e cobalto, mostradas no difratograma da Figura 45. Além disso, observou-se que o substrato ainda é detectado pela técnica. O cromo metálico é identificado por seus picos principais a  $44,41^\circ$  e  $81,73^\circ$ , de acordo com o card 060694 do PDF2-2002, corroborado pela análise de Khojier *et al.* (2013).

**Figura 45** - Difração de raios X a baixo ângulo para as amostras 5, 6, 21, 22 e 23.



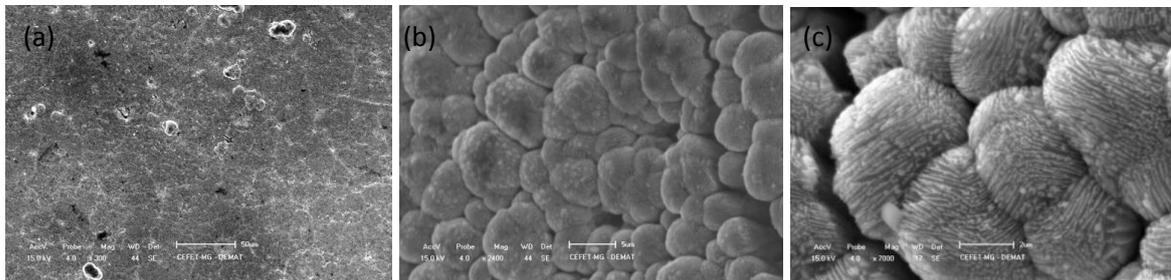
**Fonte:** Elaboração própria (2015)

Os picos de martensita do substrato no difratograma coincidem com os picos do cromo metálico (aproximadamente  $44^\circ$ ), mesmo utilizando-se a técnica de difração de raios X com baixo ângulo de incidência ( $5^\circ$ ), o que mostra a dificuldade da utilização desse substrato para deposição de filmes de cromo negro. Dessa forma, os resultados da difração de raios X devem ser analisados de forma semi-quantitativa.

### 5.3 Tratamento térmico

As amostras submetidas a duas etapas de tratamento térmico (amostras 1 e 5) apresentaram perda de adesão do filme ao final do processo. São apresentadas imagens de microscopia entre o primeiro e o segundo tratamento térmico, onde já é percebida mudança da morfologia na amostra 1 e trincas na amostra 5. A amostra 1 assumiu uma morfologia nodular, e esses nódulos mantiveram as lamelas presentes anteriormente (Figura 46).

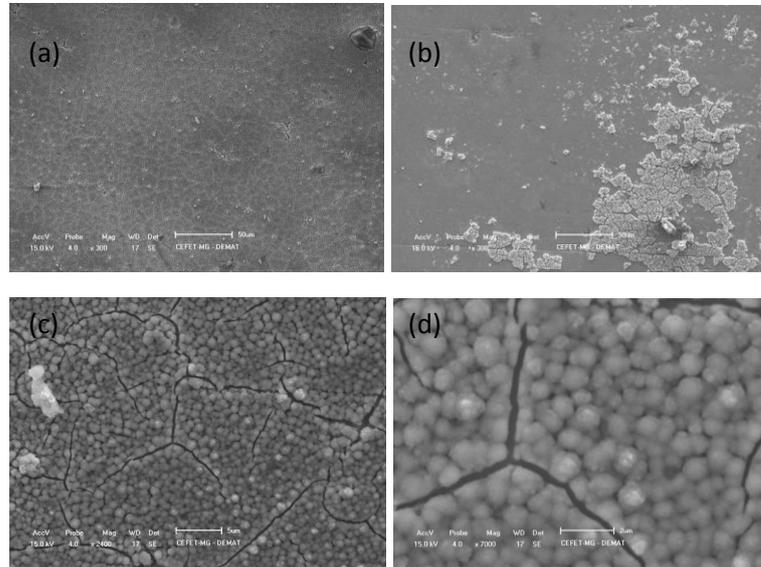
**Figura 46** - Amostra 1 Imagem de microscopia após o tratamento térmico de  $200^\circ\text{C}$  por 2h (a) Aumento de 300 x (b) Aumento de 2400 x (c) Aumento de 7000 x



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

A Figura 47 mostra a morfologia da amostra 5, onde percebe-se o início da fragmentação do filme nas bordas e formação de trincas na região central da amostra.

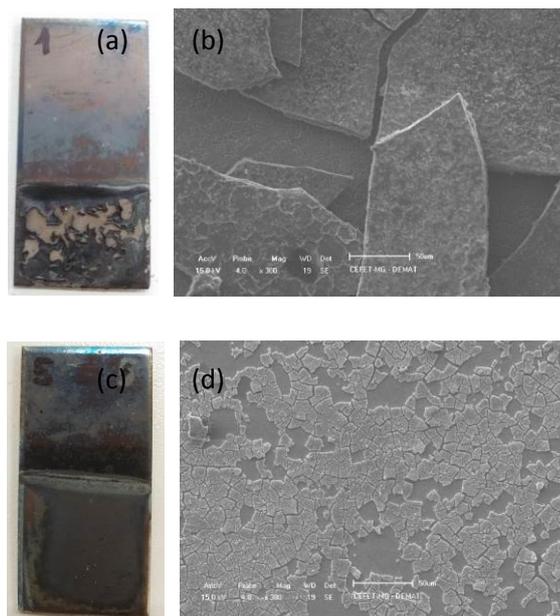
**Figura 47** - Amostra 5 Imagem de microscopia após o tratamento térmico de 200°C por 2h (a) Aumento de 300 x no centro da amostra (b) Aumento de 300x na borda da amostra (c) Aumento de 2400 x no centro (d) Aumento de 7000 x no centro



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

A Figura 48 mostra as amostras 1 e 5 após o segundo tratamento térmico, e sua caracterização por microscopia eletrônica de varredura com aumento de 300 vezes.

**Figura 48** - Amostras submetidas a duas etapas de tratamento térmico. (a) Amostra 1 pós tratamento térmico (b) Microscopia eletrônica de varredura da amostra 1. Aumento de 300 vezes. (c) Amostra 5 pós tratamento térmico (d) Microscopia eletrônica de varredura da amostra 5. Aumento de 300 vezes.



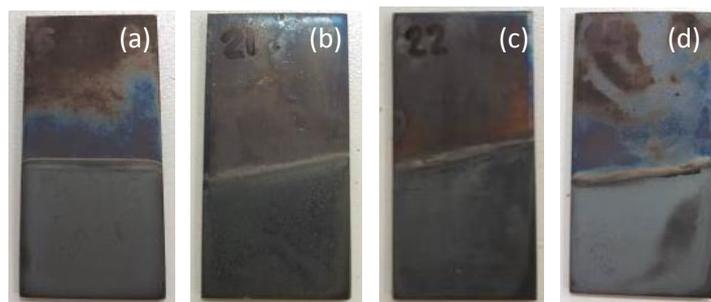
**Fonte** - Elaboração própria (2015)

A fragmentação do filme das amostras 1 e 5 ocorreu de forma diferente. Visualmente, a amostra 1 se despreendeu em fragmentos relativamente grandes, enquanto que na amostra 5 a aparência foi de maior perda do filme nas bordas da amostra. Pela microscopia, observou-se que ambas se fragmentaram, porém a amostra 1 apresentou frações maiores de fragmentação do que da amostra 5.

Os resultados das amostras 1 e 5, submetidas a duas etapas de tratamento térmico mostram que o filme foi estabilizado com a primeira etapa. Além do tratamento térmico em etapas, pode-se avaliar outros fatores que levaram à instabilidade dos filmes 1 e 5. A amostra 1 foi feita com banho químico deixado em reação por mais tempo, o que indica que essa não é uma forma adequada de se realizar a eletrodeposição. Além disso, tem-se que o filme da amostra 5 foi feito sobre o substrato polido, fator que pode ter influenciado na adesão do filme. A adesão é um termo usado no trabalho de forma qualitativa. É importante que sejam feitos testes que mostrem quantitativamente, ou semi-quantitativamente essa propriedade.

As amostras (6, 21, 22 e 23) submetidas a uma única etapa de tratamento térmico (600° C por 2 horas) apresentaram boa integridade do filme e mudança de coloração de negro para acinzentado, como observado na Figura 49. Foram feitas análises de microscopia, análise química e de difração de raios X a baixo ângulo.

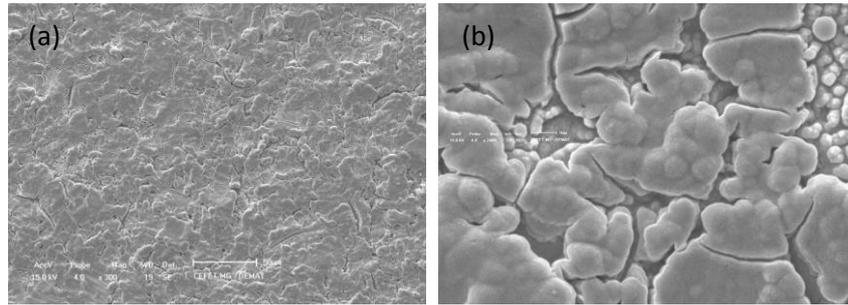
**Figura 49** - Amostras após tratamento térmico (a) Amostra 6 (b) Amostra 21 (c) Amostra 22 (d) Amostra 23



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

A microscopia da amostra 6 é apresentada na Figura 50, onde se observa aumento das microfissuras, em relação ao aspecto anterior ao tratamento térmico.

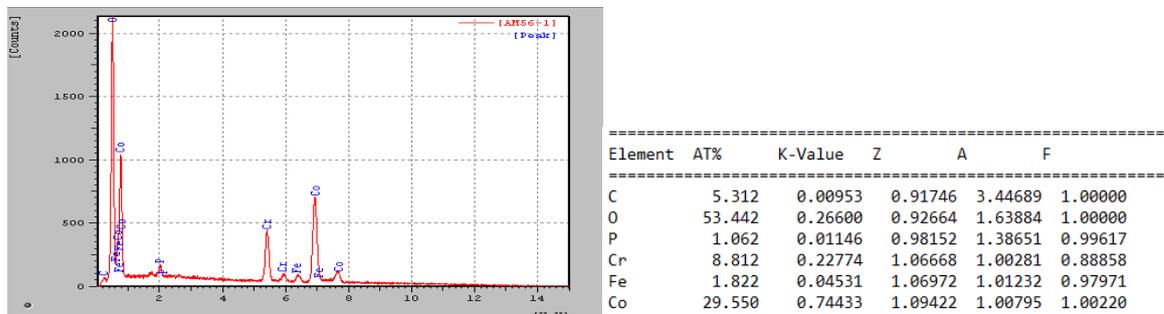
**Figura 50** - Amostra 6 pós tratamento (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

Com relação à composição química, apresentada na Figura 51, obteve-se 53,44% de oxigênio, 29,55% de cobalto, 8,81% de cromo, 5,31% de carbono. Em menor quantidade foram encontrados fósforo (1,06%) e ferro (1,82%). Comparando-se com a análise química da amostra antes do tratamento térmico, observou-se que a concentração de oxigênio aumentou e a concentração de carbono caiu. O cloro não foi identificado na segunda análise e os demais compostos mantiveram proporção semelhante à primeira.

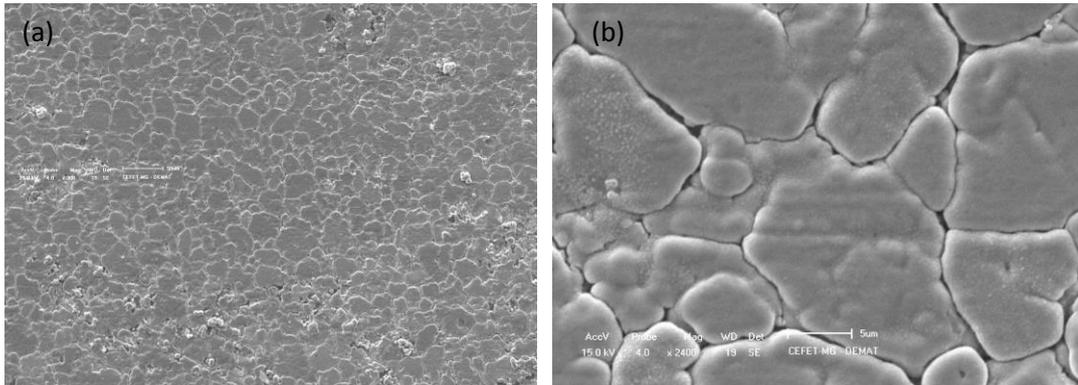
**Figura 51** - Análise química da amostra 6 pós tratamento



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

A amostra 21 antes do tratamento apresentava morfologia nodular em placas de filme depositado. Após tratamento térmico (Figura 52) observa-se um filme com microfissuras e ausência de aspecto nodular ou lamelar. As placas de filme separadas por fissuras apresentam aspecto liso.

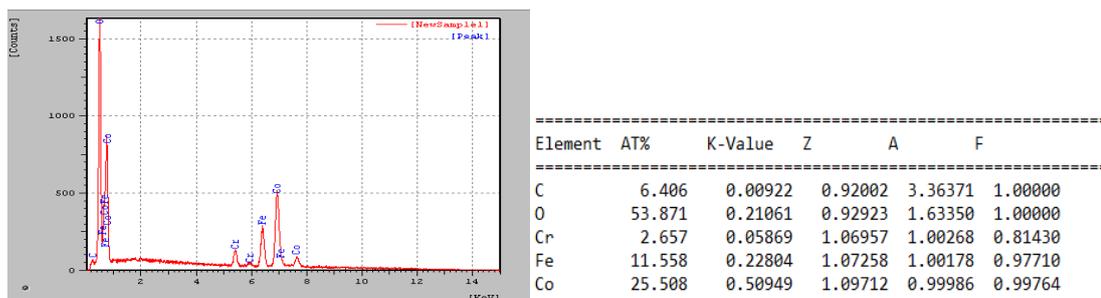
**Figura 52** - Amostra 21 pós tratamento (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

Com relação à análise química apresentada na Figura 53, foi encontrado oxigênio (53,87%), cobalto (25,5%), ferro (11,55%), carbono (6,4%) e cromo (2,65%). Comparativamente, tem-se um aumento da concentração de oxigênio (de 42,35% para 53,87%) e aumento da concentração de ferro na janela analisada (de 2,72% para 11,55%). Além disso, houve redução significativa da concentração de cromo, cobalto e carbono, e os elementos que estavam presentes em concentrações inferiores a 1% na amostra pré-tratamento (sódio, alumínio, fósforo e cloro) não são detectados após o tratamento.

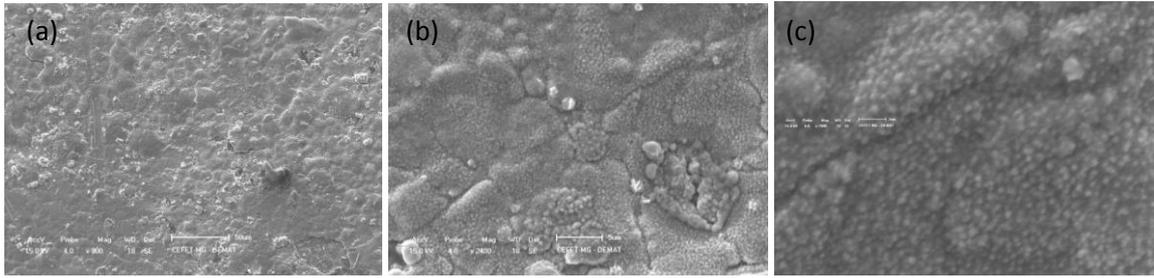
**Figura 53** - Análise química Amostra 21 pós tratamento



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

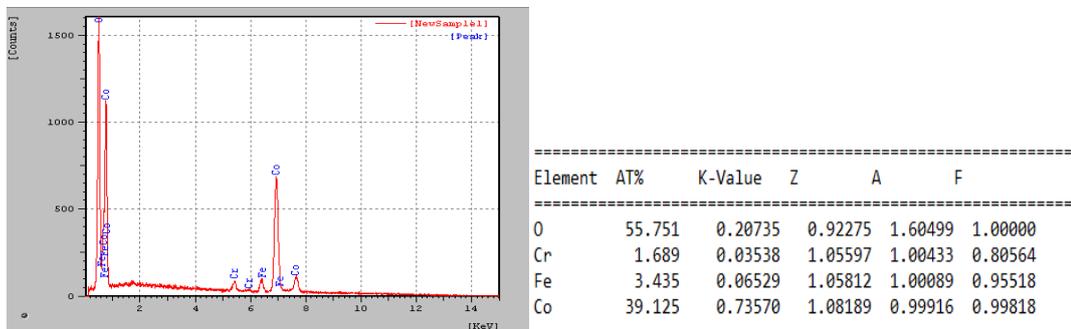
A microscopia eletrônica de varredura da amostra 22 (Figura 54) mostra que o filme mantém sua configuração em placas, porém passa a apresentar estrutura nodular, claramente na imagem de 7000 vezes de aumento. Na análise de EDS da Figura 55 obteve-se 55,75% de oxigênio, 39,12% de cobalto, 3,43% de ferro e 1,68% de cromo. Comparativamente, houve uma redução de concentração de cobalto (de 61,72% para 39,12%) e de cromo (5,24% para 1,68%). Além disso, houve um aumento considerável de oxigênio, de 16,35% para 55,75%. O nitrogênio identificado antes do tratamento térmico não foi identificado na segunda análise.

**Figura 54** - Amostra 22 pós tratamento. (a) 300 vezes (b) 2400 vezes (c) 7000 vezes



Fonte: Elaboração própria (2015)

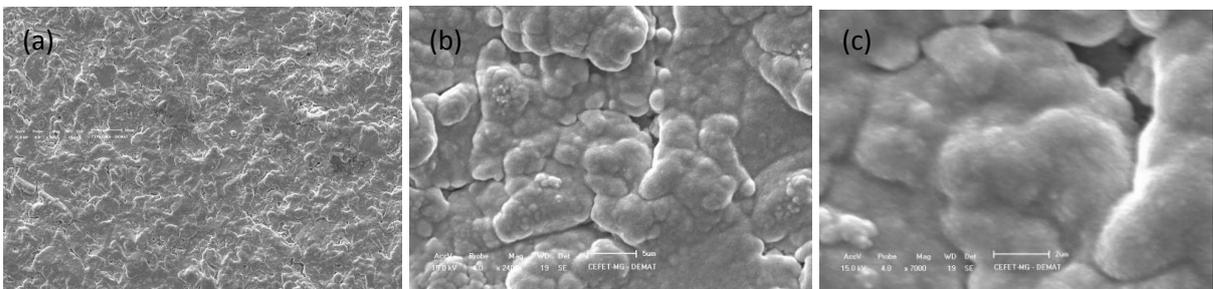
**Figura 55** - Análise química Amostra 22 pós tratamento



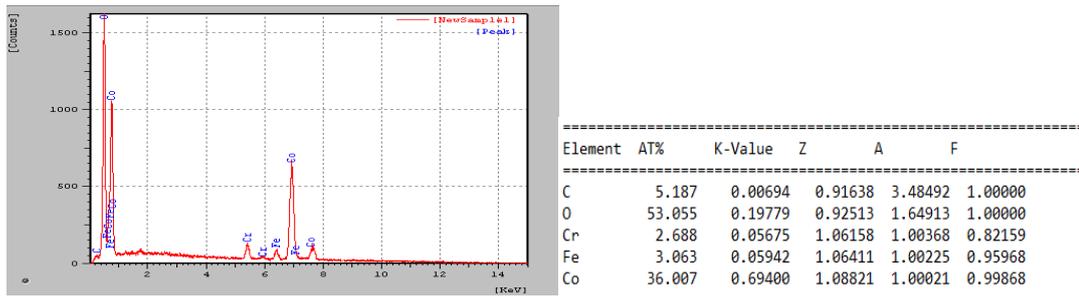
Fonte - Elaboração própria (2015)

A microscopia da amostra 23 após tratamento térmico (Figura 56) revela manutenção da estrutura nodular, porém não se observa mais os nódulos formados por agulhas. Foi detectado na análise da Figura 57 presença de oxigênio (53,05%) muito superior à análise química antes do tratamento (18,19%), e presença de cobalto (36%), carbono (5,18%), cromo (2,68%) e ferro (3.06). O cloro identificado anteriormente não aparece na análise.

**Figura 56** - Amostra 23 pós tratamento (a) Aumento de 300 vezes (b) Aumento de 2400 vezes (c) Aumento de 7000 vezes

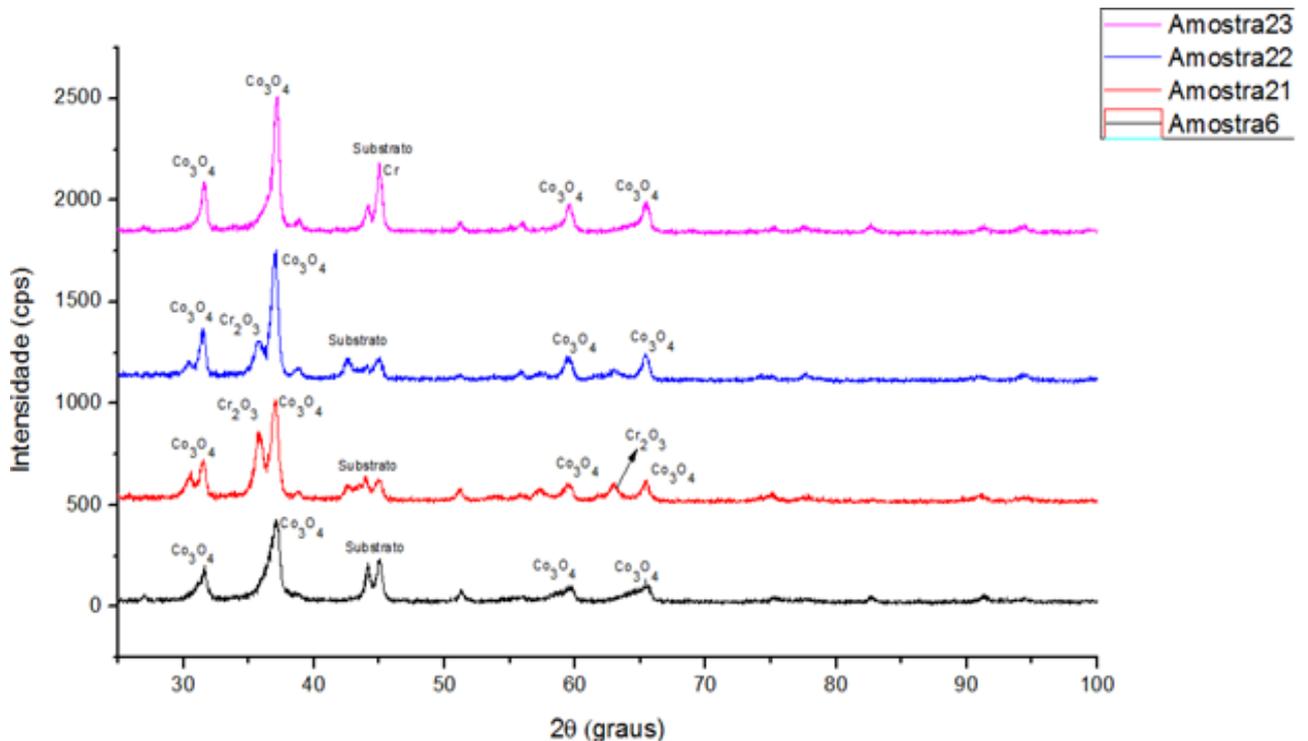


Fonte - Elaboração própria (2015)

**Figura 57** - Análise química Amostra 23 pós tratamento

Fonte - Elaboração própria (2015)

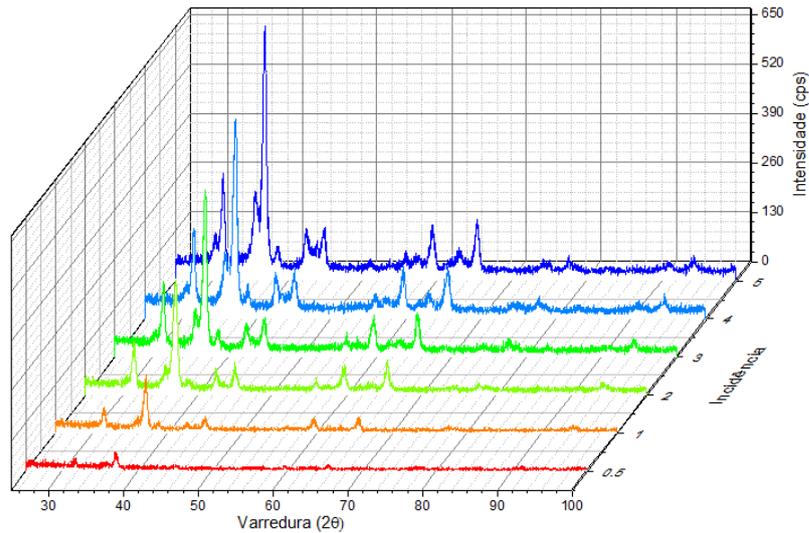
O tratamento térmico dos filmes mostrou mudança de morfologia, ou seja, o filme tornou-se menos rugoso ou perdeu sua estrutura em lamelas. Essa mudança pode influenciar as propriedades ópticas do filme, visto que a estrutura irregular é de grande importância na refletância da superfície. Pela análise química observou-se aumento significativo da concentração de oxigênio em todas as amostras, indicando formação de óxidos. Isso foi comprovado pelos resultados da difração de raios X, onde foram encontradas as estruturas cristalinas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A difração de raios X a baixo ângulo das amostras tratadas termicamente (amostras 6, 21, 22 e 23) é apresentada na Figura 58.

**Figura 58** - Difratoograma de baixo ângulo das amostras 6, 21, 22 e 23 após tratamento térmico

Fonte - Elaboração própria (2015)

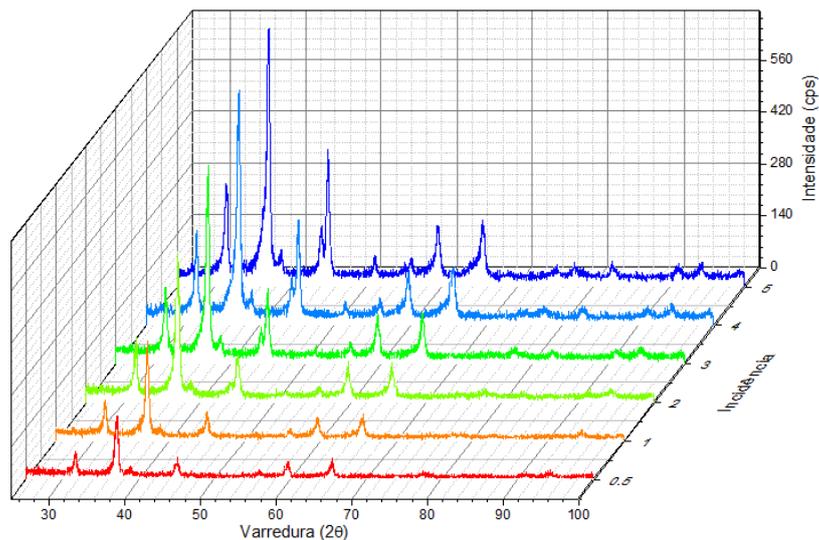
Para as amostras 22 e 23 tratadas termicamente, foram feitos testes de difração de raios X a baixo ângulo variando-se o ângulo de incidência. O objetivo foi avaliar se a técnica é capaz de eliminar a influência do substrato na medida feita do filme eletrodepositado de cromo negro. Os resultados são apresentados nas Figuras 59 e 60.

**Figura 59** - Difratoograma de baixo ângulo variando-se ângulo de incidência. Amostra 22 pós tratamento



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

**Figura 60** - Difratoograma de baixo ângulo variando-se ângulo de incidência. Amostra 23 pós tratamento



**Fonte** - Elaboração própria (2015)

Os resultados obtidos pela técnica de difração de raios X a baixo ângulo de incidência ( $5^\circ$ ) mostraram-se satisfatórios, e foi possível reduzir a influência do substrato na análise do

filme. Entretanto, a eliminação da influência do substrato foi observada apenas para valores de incidência abaixo de  $1^\circ$ . A desvantagem de ângulos de incidência menores é a detecção do sinal que decai, mostrando picos de pequena intensidade.

## 6 Conclusões

A morfologia dos filmes eletrodepositados foi semelhante aos resultados encontrados na literatura. Todos os filmes apresentaram porosidade, como era esperado. Alguns deles apresentaram estrutura lamelar, e outras apresentaram estrutura nodular. Entretanto, não foi possível identificar o padrão das amostras para a ocorrência de uma ou outra morfologia. A presença de microtrincas também foi frequente, e também é verificada na literatura. A análise dessas fissuras deve ser melhor detalhada pela análise de outras propriedades do filme, como resistência a abrasão e as propriedades ópticas.

Com relação ao banho químico, concluiu-se que deve-se controlar melhor os parâmetros de processo. O filme depositado apresentou elevadas concentrações de cobalto em todas as amostras, valores sempre superiores à concentração de cromo. Visto que o mecanismo de deposição do cromo negro ainda seja pouco estudado, é possível sugerir alterações no banho químico, buscando assim melhorar sua eficiência. Além disso, a análise química revelou presença de outros elementos residuais do banho, como sódio e fósforo, mostrando a sensibilidade do processo a contaminações.

O tratamento térmico e o conhecimento do seu mecanismo mostram grande importância no desenvolvimento de filmes para absorvedores solares de médias temperaturas. A análise da estrutura cristalina comprovou a transformação da fase metálica em óxidos, resultado esperado para a formação do cermet de cromo negro. A técnica de difração de raios X a baixo ângulo mostrou-se satisfatória na análise dos filmes de cromo negro, e foi observado que para o ângulo de incidência de  $1^\circ$  são obtidos resultados com o mínimo da influência do substrato.

## 7 Sugestões para trabalhos futuros

Em relação ao processo de eletrodeposição de cromo negro, são sugeridos trabalhos com variações na composição química do banho eletrolítico. Considerando-se os resultados encontrados, sugere-se uma redução da concentração de cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2$ ), e um aumento da concentração do ácido hexafluorossilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ).

Com relação à caracterização dos filmes de cromo negro, sugere-se um estudo das propriedades ópticas e sua variação com o tratamento a temperaturas elevadas, visto que é um ponto muito importante pra sua aplicação.

O substrato utilizado foi um aço inoxidável AISI 304, e seu estudo mais aprofundado pode trazer informações importantes para o trabalho de deposição de filme de cromo negro. A presença de trincas e irregularidades do filme pode estar relacionada com a microestrutura do substrato ou a formação de óxido característica do material.

As amostras escolhidas para este trabalho foram planas, pois o objetivo inicial foi o estudo dos parâmetros de deposição e sua influência nas propriedades obtidas. A partir dos resultados do presente trabalho, com configurações otimizadas é possível que sejam realizados testes em superfícies de formato cilíndrico, que se aproxima mais à aplicação das superfícies estudadas.

## 8 Referências bibliográficas

- [1] ACEVEDO-PEÑA, P., CARRERA-CRESPO, E., GONZÁLES, I. Effect of heat treatment on the Crystal phase composition, semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays. **Electrochimica Acta**. Universidad Autónoma Metropolitana, Cidade do México, México. Junho 2014.
- [2] AGUILAR, M., BARRERA, E., PALOMAR-PARDAVÉ, M., HUERTA, L., MUHL, S. Characterization of black and White chromium electrodeposition films: surface and optical properties. **Journal of non-crystalline solids**. UAM-Azcapotzalco, México. 2003, México.
- [3] BOUROUSHIAN, M., KOSANOVIC, T. Characterization of thin films by low incidence x-ray diffraction. **Scientific Research**. National technical University of Athens, Atenas, Grécia. Dezembro 2012.
- [4] CALLISTER, J. W. D. Ciência e engenharia de materiais – Uma introdução. LTC Editora. Rio de Janeiro. 2008.
- [5] CAVALCANTI, L.P. Caracterização de filmes finos por difração de raios X com baixo ângulo de incidência. Unicamp, Campinas. Tese. 1995
- [6] CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley publishing company inc. EUA 1956
- [7] ENERGIA SOLAR. Acesso: 13 de agosto de 2014. Disponível em <  
[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia\\_Solar\(3\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia_Solar(3).pdf)>
- [8] GIOVANARDI, R., ORLANDO, G. Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions. **Surface and Coatings Technology**. Fevereiro 2011.
- [9] GOODHEW, P. J., HUMPHREYS, J., BEANLAND, R. Electron microscopy and analysis. Taylor and Francis, Nova York, EUA.
- [10] HAMID, Z. A. Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalente chromium salt. **Surface and coatings technology**. Central metallurgical research and development institute. Cairo, Egito. Maio 2009

- [11] HE, S. L. D.; LIU, X.; ZHANG, C.; WANG, S.; JIANG, L. Preparation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film by MOCVD as hydrogen permeation barrier. Department of energy materials and technology, General research institute of Nonferrous Metals. Beijing, China. December, 2013.
- [12] HO, C. K.; PACHECO, J. E. Levelized cost of coating (LCOC) for selective absorber materials. **Elsevier**. 7p. May 2014.
- [13] INCROPERA, F. P., DEWITT, D. P., BERGMAN, T. L., LAVINE, A. S. **Fundamentals of heat and mass transfer**. Seventh Edition. John Wiley & Sons. USA 2011.
- [14] KENNEDY, C. E. Review of mid- to high- temperature solar selective absorber materials. National Renewable Energy Laboratory, Bechtel, USA. Jun. 2002.
- [15] KHAMLICH, S.; NEMRAOUI, O.; MONGWAKETSI, N.; MCCRINDLE, R.; CINGO, N.; MAAZA, M. Black Cr/ $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles based solar absorbers. **Elsevier**. 4p. 2010
- [16] KHOJIER, K., SAVALONI, H., ASHKABUSI, Z., DEHNAVI, N. Z. Structural, mechanical and tribological characterization of chromium oxide thin films prepared by post-annealing of Cr thin films. **Applied Surface Science**. Islamic Azad University, Chalous, Irã. 2013
- [17] KOTILAINEN, M., MIZOHATA, K., HONKANEN, M., VUORISTO, P. Influence of microstructure on temperature-induced ageing mechanisms of different solar absorber coatings. **Solar energy materials and solar cells**. Tampere University of Technology, Tampere, Finlândia. 2013
- [18] KOTSEDI, L., NURU, Z. Y., MTHUNZI, P., MULLER, T. F. G., EATON, S. M., JULIES, B., MANIKADAN, E., RAMPONI, R., MAAZA, M. Femtosecond laser surface structuring and oxidation of chromium thin coatings: Black chromium. **Applied surface science**. University of South Africa, Pretoria, South Africa. 2014.
- [19] LIU, H.D.; WAN, Q.; LIN, B.Z.; WANG, L. L.; YANG, X. F.; WANG, R. Y.; GONG, D. Q.; WANG, Y. B.; REN, F.; CHEN, Y. M.; CHENG, X. D.; YANG, B. 2013. The spectral and thermal stability of CrAlO-based solar selective absorbing nanocomposite coating. **Solar energy materials & solar cells**. Wuhan, China. 7p. Jan. 2014
- [20] MANDICH, N, V., SNYDER, D. L. Electrodeposition of chromium. In. SCHLESINGER, M. **Modern Electroplating**, 5<sup>th</sup> edition. Ontario, Canada. Wiley, 2010.p 205 - 248

- [21] MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos materiais – Uma introdução. Sociedade Brasileira de microscopia e microanálise. Rio de Janeiro, 2002
- [22] MCENANEY, K. Modeling of Solar Thermal Selective Surfaces and Thermoelectric Generators. Setembro 2010. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia mecânica). Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, EUA. 2010.
- [23] MELO, R. L. Eletrodeposição, Caracterização e estudos de corrosão de camadas de Ni-Mo-P. Universidade Federal do Ceara. 2009
- [24] **Ministério do meio ambiente.** <http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/energia-solar>
- [25] MOON, J.; LU, D.; VANSADERS. B.; KIM, T. K.; KONG, S. D.; JIN, S.; CHEN, R.; LIU, Z. High performance multi-scaled nanostructured spectrally selective coating for concentrating solar power. **Elsevier**. 9p. June 2014.
- [26] North American Stainless. Long products Stainless Steel Grade Sheet.
- [27] SANTOS, M.R. Efeito do nitrogênio e do cobre na formação da martensita em aços inoxidáveis austeníticos e sua influência sobre o fenômeno de Delayed Cracking. Tese. Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
- [28] **SCHOTT PRT@70 RECIEVER. THE 4<sup>TH</sup> GENERATION BROCHURE.**
- [29] SELVAKUMAR, N.; BARSHILIA, H. C. Solar energy materials and solar cells. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. Surface engineering division, CSIR National Aerospace Laboratories, Bangalore, India. 2011
- [30] SURVILIENE, S., CESUNIENE, A., JUSKENAS, R., SELSKIENE, A., BUCINSKIENE, D., KALINAUSKAS, p., JUSKEVICIUS, K., JUREVICIUTE, I. The use of trialet chromium bath to obtain a solar selective black chromium coating. **Applied Surface Science**. Center for physical Science and technology. Vilnius, Lituânia. Março 2014.
- [31] SURVILIENE, S., CESUNIENE, A., JASULAITIENE, V., JUREVICIUTE, I. Investigation of the surfasse composition of electrodeposited black chromium by X-ray photoelectron spectroscopy. **Applied Surface Science**. Center for Physical Science and Technology. Vilnius, Lituânia. Novembro 2014

- [32] TAKADOUM, J.; Black coatings: a review. **The European Physical Journal Applied Physics**. v1. 15p. November 2011
- [33] TEIXEIRA, R. L. P. Recobrimento seletivo nanoestruturado para coletores solares de base níquel obtido sobre substrato de cobre por técnicas eletroquímicas. Tese. UFRJ 2011
- [34] VILLACORTA, F. J. Basic principles of x-ray reflectivity in thin films. Northeastern Univesity. Fevereiro 2011.
- [35] WASEDA, Y., MATSUBARA, E., SHINODA, K. X-ray diffraction crystallography. Springer. Sendai, Japan, 2011