



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – UFPB
CENTRO DE TECNOLOGIA - CT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA

**EFEITOS DO ENVELHECIMENTO SOBRE A ABSORTIVIDADE EM
SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES À BASE DE CROMO (Cr_xO_y)
DEPOSITADAS VIA *MAGNETRON SPUTTERING***

ANTONIO KARLOS ARAÚJO VALENÇA

JOÃO PESSOA, PB
2021

ANTONIO KARLOS ARAÚJO VALENÇA

**EFEITOS DO ENVELHECIMENTO SOBRE A ABSORTIVIDADE DE
SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES À BASE DE CROMO (Cr_xO_y)
DEPOSITADAS VIA *MAGNETRON SPUTTERING***

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica da Universidade Federal da Paraíba,
como parte dos requisitos necessários para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Mecânica.

Área de concentração: Processos de Fabricação e Materiais
Orientador: Prof^a. Dr^a. Kelly Cristiane Gomes

JOÃO PESSOA, PB
2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

V152e Valença, Antonio Karlos Araújo.

Efeitos do envelhecimento sobre a absortividade em superfícies seletivas solares à base de cromo (Cr_xO_y) depositadas via Magnetron Sputtering / Antonio Karlos Araújo Valença. - João Pessoa, 2021.
73 f.

Orientação: Kelly Cristiane Gomes.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia mecânica. 2. Envelhecimento. 3. Filme Finos. 4. Magnetron Sputtering. 5. Estabilidade Térmica. 6. Absortividade. I. Gomes, Kelly Cristiane. II. Título.

UFPB/BC

CDU 621(043)

**Efeitos do envelhecimento sobre a absortividade em
Superfícies Seletivas Solares de Cromo (Cr_xO_y)
depositadas via Magnetron Sputtering**

por

ANTONIO KARLOS ARAÚJO VALENÇA

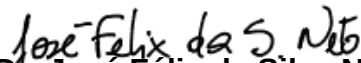
Dissertação aprovada em 30 de julho de 2021



Profa. Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva
Orientadora – UFPB



Prof. Dr. Sandro Marden Torres
Examinadora Interna - UFPB



Prof. Dr. José Félix da Silva Neto
Examinador Externo – UFPB

À minha linda e querida sobrinha, Kendra (*in
memoriam*), que nos ensinou o valor da vida e
a lutar por ela.

“Continue a nadar.”

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus, pelas bênçãos, pela vida e força recebida em toda minha jornada este momento.

A meus pais Parízio e Jandira por me proporcionarem toda educação e ensinamentos. Por todo o esforço realizado para me tornar o ser-humano que sou hoje.

Aos meus irmãos Marcos, Kadja, Kleber e Kelly por estarem ao meu lado.

À minha orientadora, Prof.^a Kelly Cristiane Gomes, pelo acompanhamento dado nessa jornada, pela atenção, paciência e todo o ensinamento compartilhado. Meu muito obrigado.

À minha noiva Nathália, pela paciência e por ter estado ao meu lado, em todos os momentos dessa jornada.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, que contribuíram para minha formação acadêmica.

Aos colegas pesquisadores, em especial aos membros do Laboratório de Filmes Finos (LABFILM) do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR), do Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Laboratório Integrado de Biomateriais (LABIO) e Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LABMAQ).

Ademais, a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente e acreditaram que nessa vitória.

“Alguns de nós escolhem viver graciosamente. Alguns podem ficar presos no labirinto e
perder o caminho de casa.

Essa é a vida que pertencemos. Nosso presente divino.”

(James Labrie/John Petrucci. This is the life - Dream Theater)

VALENÇA, A.K.A. **Efeitos do envelhecimento sobre a absorptividade em Superfícies Seletivas Solares à base de Cromo (Cr_xO_y) depositadas via Magnetron Sputtering.** João Pessoa-PB, Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, julho de 2021, 74f. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Orientadora: Profa. Dra. Kelly Cristiane Gomes.

RESUMO

A região nordeste possui uma das maiores incidências de irradiação solar do país. Dentro desse contexto, a exploração deste tipo de energia torna-se interessante do ponto de vista do desenvolvimento de novas técnicas capazes de aumentar a capacidade de absorção e aproveitamento da radiação solar. Através do Coletor Solar é realizada a conversão solar térmica, no entanto pode apresentar algumas limitações quando se pretende realizar um aquecimento em temperaturas médias (100°C - 400°C) ou altas (acima de 400°C). Isso ocorre porque quando aquecidos nessa faixa, os materiais aumentam a sua emissividade térmica, por consequência há perdas na captação da radiação solar. Para reduzir essas perdas, são utilizadas Superfícies Seletivas Solares (SSS) como uma alternativa para solucionar essa questão. Essas superfícies atuam na absorção da radiação solar com comprimentos de onda relevantes à conversão solar térmica e não absorvendo a faixa do espectro que causa a emissão térmica, permitindo um maior aproveitamento da energia. Neste sentido, este estudo buscou avaliar a absorptividade de SSS à base de Cromo (Cr_xO_y) quando submetidas ao processo de aquecimento em médias temperaturas. 12 filmes foram depositados por *Magnetron Sputtering* em substratos de aço inoxidável 304 e foram submetidas a um tratamento térmico de envelhecimento customizado. As caracterizações foram: Espectrofotometria no UV-Vis e Infravermelho (FTIR), Perfilometria Óptica e Difração de Raios-X. Os resultados mostraram que 75% dos filmes depositados obtiveram valores de absorptância média acima de 93%. A amostra não-envelhecida S3 ($\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$, 60+200W – 30min) apresentou o melhor resultado de absorptância (98,79%). O envelhecimento dos filmes a 250°C proporcionou melhorias nas propriedades morfológicas e ópticas da amostra S2 (Cr_2O_3 , 200W – 30min). As configurações que foram depositadas com variação de potência, 60W+200W e 60W+200W+60W, apresentaram morfologias similares.

Palavras-Chaves: Envelhecimento. Filmes Finos. Magnetron Sputtering. Estabilidade Térmica. Absorptividade.

VALENÇA, A.K.A. Effects of aging mechanisms on absorptivity on Chromium based Selective Solar Surfaces deposited by Magnetron Sputtering. João Pessoa-PB, Technology Center, Federal University of Paraíba, 2021 July. 74f. Thesis. Post-Graduate Program in Mechanical Engineering. Advisor: Prof. Dra. Kelly Cristiane Gomes.

ABSTRACT

The northeast region has one of the highest incidences of solar irradiation in the country. Within this context, the exploration of this type of energy becomes interesting from the point of view of the development of new techniques capable of increasing the absorption capacity and utilization of solar radiation. Solar Collector is performed solar thermal conversion however it may present some limitations when it is intended to perform a heating at between average temperatures (100°C-400°C) or high (above 400°C). This is because when heated in this range, the materials increase their thermal emissivity, consequently there are losses in the capture of solar radiation. To reduce these losses, Solar Selective Surfaces (SSS) are used as an alternative to solve this issue. These surfaces act in the absorption of solar radiation with wavelengths relevant to solar thermal conversion and not absorbing the spectrum range that causes thermal emission, allowing greater use of energy. In this sense, this study aimed to evaluate the absorptivity of Chromium-based SSS (Cr_xO_y) when subjected to the heating process at medium temperatures. 12 films were deposited by Magnetron Sputtering on 304 stainless steel substrates and underwent a custom aging heat treatment. The characterizations were: UV-Vis and Infrared Spectrophotometry (FTIR), Optical Profilometry and X-Ray Diffraction. The results showed that most of the deposited films had average absorptance values above 93%. The non-aged sample S3 ($\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$, 60+200W – 30min) showed the best absorptance result (98.79%). The aging of the films at 250°C provided improvements in the morphological and optical properties of the S2 sample (Cr_2O_3 , 200W – 30min). The samples that were deposited with power variation, 60W+200W and 60W+200W+60W, showed similar morphologies.

Keywords: Aging. Thin Films. Magnetron Sputtering. Thermal Stability. Absorptivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Matriz energética do Brasil em 2019.	17
Figura 2. Geração elétrica por região e UF no Brasil (GWh).....	17
Figura 3. Esquema seção transversal de um coletor de placa plana.	18
Figura 4. Espectro da radiação eletromagnética	22
Figura 5. Potência emissiva em função da temperatura	23
Figura 6. Interação da radiação com um material sólido.....	24
Figura 7. Esquema de captação da radiação solar em uma superfície seletiva-coletor.	27
Figura 8. Espectro de uma superfície seletiva ideal.	28
Figura 9. As 5 categorias de superfícies seletivas solares.	30
Figura 10. Esquema ilustrativo do fenômeno da deposição por sputtering.....	34
Figura 11. Variação dos valores de reflectância em função ao tempo de envelhecimento.	41
Figura 12. Fluxograma dos procedimentos experimentais	42
Figura 13. Substrato em aço inoxidável 304	43
Figura 14. Câmara, controle e fontes de tensão DC/RF do sistema por <i>sputtering</i>	44
Figura 15. Filmes depositados no substrato de aço inoxidável 304	45
Figura 16. Equipamento utilizado no envelhecimento das amostras.....	48
Figura 17. Espectros de absorção das melhores amostras do conjunto S1 a S4.....	49
Figura 19. Absortância Solar Média das amostras depositadas.	51
Figura 20. Espectros de ATR modo transmitância das amostras avaliadas.	52
Figura 21. Difração de raios-x das amostras analisadas.	53
Figura 22. Perfil morfológico das amostras não-envelhecidas.....	55
Figura 23. Perfis morfológicos dos filmes em 3D.....	56
Figura 24. Espectros de absorção das amostras S1 a S4 após tratamento térmico acelerado. ..	57
Figura 25. Comparação das absortâncias solares das amostras S1 a S4.....	58
Figura 26. Espectros de ATR modo transmitância das amostras após o tratamento térmico....	59

Figura 27. Perfil morfológico das amostras envelhecidas	61
Figura 28. Perfis morfológicos dos filmes envelhecidos em 3D.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Matriz energética do Brasil, EUA e Alemanha no ano de 2015.....	16
Tabela 2. Materiais utilizados como superfície seletiva.....	29
Tabela 3. Parâmetros de deposição por Sputtering do NiCrOx.....	31
Tabela 4. Parâmetros de Sputtering do filme de ($\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) depositados em um substrato de cobre.....	31
Tabela 5. Variação do percentual do peso da superfície.	32
Tabela 6. Absortividade e emissividade das superfícies seletivas.....	32
Tabela 7. Técnicas de fabricação de superfícies seletivas.....	33
Tabela 8. Parâmetros de deposição e classificação das amostras.....	44
Tabela 9. Absortância Solar Média com desvio-padrão das amostras.	50
Tabela 10. Relação entre os Parâmetros Ra, Sa e Absortância dos filmes depositados.	54
Tabela 11. Comportamento óptico dos filmes antes e depois do envelhecimento.	58
Tabela 12. Comportamento morfológico dos filmes antes e depois do envelhecimento.	60

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<i>AISI</i>	<i>American Iron and Steel Institute</i>
AR	Camada Antireflexiva
<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CBC	Cinza do Bagaço da Cana
Cr	Cromo
Cr ₂ O ₃	Óxido de Cromo
DRX	Difração de Raio-X
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<i>IEA</i>	<i>Internacional Energy Agency</i>
<i>ISO</i>	<i>International Standard Organization</i>
MAA	Material Alcalinamente Ativado
NIR	<i>Near Infrared</i> (Infravermelho próximo)
PC	Critério de Desempenho
Ra	Parâmetro de rugosidade superficial
Sa	Média aritmética da altura das superfícies
SSS	Superfície Seletiva Solar
UV-Vis	Ultravioleta e Visível

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	15
APRESENTAÇÃO	15
1.1 INTRODUÇÃO	15
1.2 OBJETIVO GERAL	19
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....	20
CAPÍTULO II.....	21
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	21
2.2 SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES.....	25
2.3 DEPOSIÇÃO POR MAGNETRON SPUTTERING	33
2.4 FILMES FINOS DE CROMO NEGRO.....	36
2.5 ENVELHECIMENTO EM SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES	38
CAPÍTULO III	42
METODOLOGIA.....	42
3.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATOS.....	43
3.2 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR MAGNETRON SPUTTERING	43
3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.....	45
3.3.1 Difração de Raios – X (DRX)	45
3.3.2 Espectrofotometria UV-Vis-NIR.....	46
3.3.3 Análise de Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	46

3.3.4 Perfilometria Óptica.....	47
3.4 TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO CUSTOMIZADO	47
CAPÍTULO IV	49
RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS	49
4.1.1 Espectrofotometria na região do UV-VIS-NIR	49
4.1.2 Análise por Espectroscopia no Infravermelho.....	51
4.1.3 Análise por Difração de Raio-X	53
4.1.4 Perfilometria Óptica.....	54
4.2 COMPORTAMENTO DOS FILMES APÓS O ENVELHECIMENTO	56
4.2.1 Espectrofotometria na região do UV-VIS-NIR	56
4.2.2 Análise por Espectroscopia no Infravermelho.....	59
4.2.3 Perfilometria Óptica.....	60
CAPÍTULO V	62
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
5.1 SELETIVIDADE ÓPTICA DAS SUPERFÍCIES	62
5.2 MORFOLOGIA E AVALIAÇÃO QUÍMICA DAS SUPEFÍCIES.....	62
5.3 EFEITOS DO ENVELHECIMENTO NAS SUPERFÍCIES	62
5.4 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
ANEXO.....	70

CAPÍTULO I

APRESENTAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a humanidade veio utilizando sem precedentes os recursos naturais, até então infinitos, na busca dos avanços tecnológicos. A chamada Revolução Industrial teve influência significativa no aumento desse consumo, pois era a partir da matriz fóssil que se obtinha o carvão para geração de energia (MEDEIROS et al., 2017). Por conta desse consumo exacerbado, as fontes energéticas foram se tornando cada vez mais escassas, consequentemente os impactos ambientais acabaram se agravando.

A busca por uma fonte renovável tem aumentado devido à pressão existente no desenvolvimento de processos de geração de energia, tendo como destaque o aproveitamento da energia solar (SADE et al., 2008). O Brasil é um país favorecido geograficamente por proporcionar o aproveitamento de geração de energia a partir de fontes renováveis, fator este que o coloca a frente de países como Alemanha e EUA que possuem em sua matriz energética a geração de energia usualmente por fontes não-renováveis (EIA, 2017; ISE-FRAUNHOFER, 2017; SILVA NETO, 2017). A Tabela 1 apresenta a matriz energética dos países citados para o ano de 2015.

As fontes de energias alternativas e renováveis, tais como solar, eólica e biomassa tem adquirido relevância nos estudos e pesquisas acerca de como essas formas de energias podem ser empregadas de forma viável explorando todo o seu potencial (BERIZZI et al., 2015; MEDEIROS et al., 2017; UECKERDT, BRECHA e LUDERER, 2015; VOINOV et al., 2015). O Brasil é considerado uma potência em energia solar possuindo cerca de 95% do seu território na região intertropical, no entanto os desafios são grandes, haja vista que o aproveitamento dos recursos naturais, muitas das vezes torna-se inviável, pois estão espalhados de maneira heterogênea nas mais variadas regiões do país (ANDO JUNIOR et al., 2014).

Tabela 1. Matriz energética do Brasil, EUA e Alemanha no ano de 2015.

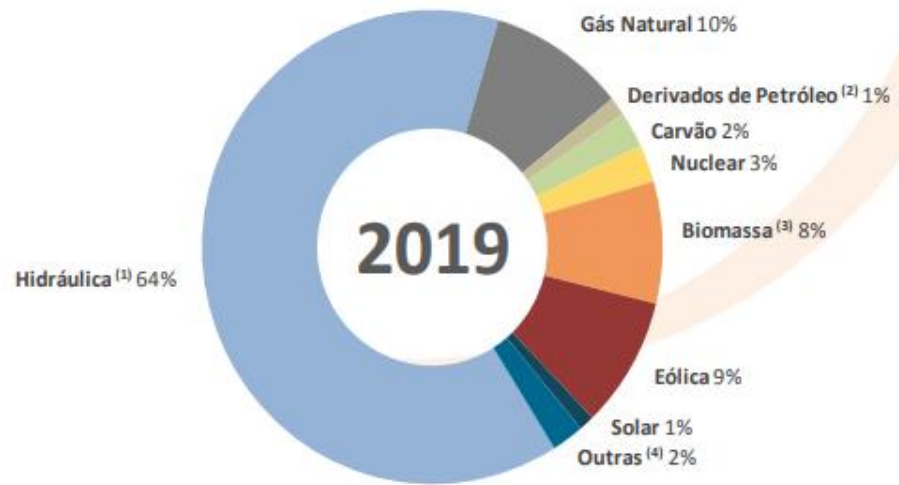
Origem da energia	Energia elétrica gerada (%)		
	Brasil	EUA	Alemanha
Hidráulica	64,0	6,1	3,6
Derivados do petróleo	4,8	0,7	0,0
Carvão e derivados	4,5	33,2	43,6
Nuclear	2,4	19,6	15,6
Gás natural e outros gases	12,9	33,0	5,4
Biomassa	8,0	1,5	10,1
Eólica	3,5	4,7	15,1
Solar	0,01	0,6	6,6
Geotérmica	0,0	0,4	0,0

Fonte: Adaptado de EIA (2017); ISE-FRAUNHOFER (2017); EPE (2016)

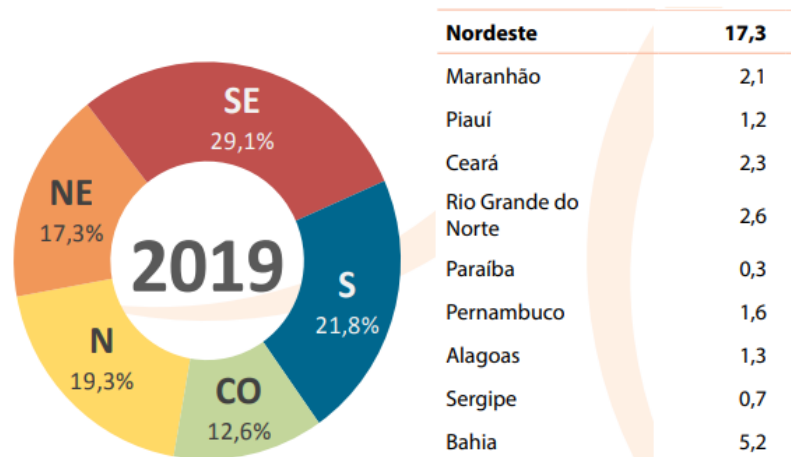
Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2014), mostram que o Brasil possui uma média anual de irradiação global que varia entre 3500 a 6250 Wh/m², tendo ainda, variação mensal entre 2000 e 7500 Wh/m².dia. Mesmo com altos índices de radiação solar, o sistema de geração de energia elétrica brasileiro apresenta-se, em sua grande maioria, composto por geração de energia por fonte hidráulica (64%), segundo dados da Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2020). Ainda de acordo com os dados do anuário, a geração de energia elétrica por meio das fontes solar, eólica e biomassa foram responsáveis por 1%, 9% e 8% da geração total brasileira em 2019, respectivamente (Figura 1).

Diante de toda essa potencialidade energética solar, optar por não investir neste recurso colocará o país em uma posição desvantajosa nos diversos setores da economia, pois estará deixando de produzir energia livre de emissões de poluentes, sendo de grande interesse ambiental (LANA e NUNES, 2016). Neste contexto, é necessário realizar estudos e pesquisas que possuam uma ótima aplicabilidade e viabilidade para o desenvolvimento de tecnologias e metodologias para este tipo de fonte energética.

Do ponto de vista da produção energética por região e UF, observa-se que a região nordeste (NE) foi responsável por 17,3% da produção energética no ano de 2019, ficando na 4ª posição e o estado da Paraíba obteve o resultado mais baixo dentre os estados do NE, conforme Figura 2. Deste modo, motivar a utilização de fontes de energias renováveis e realizar investimentos no processo de geração é uma alternativa para o desenvolvimento de energia limpa e segura, além de assegurar e proporcionar benefícios econômicos e ambientais.

Figura 1. Matriz energética do Brasil em 2019.

Fonte: Adaptado da EPE (2020)

Figura 2. Geração elétrica por região e UF no Brasil (GWh)

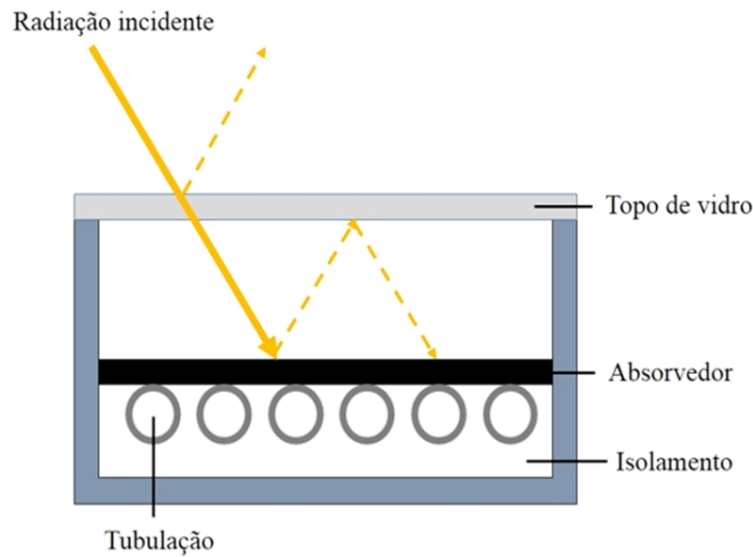
Fonte: Adaptado da EPE (2020)

A maneira mais simples e mais direta para aproveitamento da energia solar é através dos coletores solares, que realizam a conversão térmica utilizando trocadores de calor para fornecer energia térmica a um determinado fluido, de modo que o calor emitido pela radiação é utilizado no aquecimento de água residencial e na geração de vapor nas indústrias (WEISS e ROMMEL, 2008).

Composto por um envoltório transparente, geralmente de vidro, cujo objetivo é permitir a passagem da radiação solar criando um efeito estufa e reduzir as perdas por convecção, garantido

assim o funcionamento adequado do sistema. A placa absorvedora possui a função de transferir a energia térmica para o fluido que passa pela tubulação e o isolamento evita a troca de calor para o ambiente. O esquema do coletor do tipo placa plana é ilustrado na Figura 3.

Figura 3. Esquema seção transversal de um coletor de placa plana.



Fonte: Adaptado de Martins (2010).

O componente de maior custo de um coletor é a sua superfície seletiva, revestimento que possui propriedades ópticas e está inteiramente ligado à absorção e reflexão da radiação solar (SADE et al., 2008). Um outro fator que ainda deve ser observado é de como os revestimentos são depositados, buscando obter uma homogeneidade e uma espessura ideal à absorção solar. A mudança desses parâmetros pode influenciar diretamente nas propriedades das superfícies (SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012).

Apesar da viabilidade e ótima relação custo-benefício, a conversão solar térmica ainda apresenta alguns desafios tecnológicos que precisam ser superados para que esta técnica de conversão se fortaleça como uma maneira executável na geração de energia, pois possuem mais criticidade na conversão solar para aplicações de média – de 100°C a 400°C – e alta temperaturas – acima de 400°C – (MEDEIROS et al., 2017; SANI et al., 2012). O fator crítico se dá pelo fato de que quanto maior for a temperatura do coletor solar, maior será a quantidade de calor emitido por radiação (INCROPERA; WITT; BERGMAN, 20080).

Segundo os dados do Atlas Brasileiro de Energia Solar (PEREIRA *et al.*, 2017), o uso da energia solar para aquecimento de água a temperaturas abaixo de 100°C é, atualmente, a aplicação mais consolidada no Brasil, em substituição aos sistemas de aquecimento elétrico ou a gás, tendo em vista que o processo de conversão da energia solar em energia térmica, além de simples, é amplamente disponível no mercado brasileiro.

É importante salientar que, nas aplicações à altas temperaturas (acima de 400°C) o indicador de grande valia que determina a vida-útil dos revestimentos absorvedores, é a estabilidade térmica. Por conta disso é necessário o desenvolvimento de novas técnicas que possam melhorar a estabilização térmica e as propriedades reflexivas e absorvitivas, de modo a tornar os coletores economicamente mais atrativos (BRUNOLD *et al.*, 2000; MANEA, ROSA e KRENZINGER, 2011). As avaliações das propriedades ópticas, geralmente, são realizadas e avaliadas imediatamente após o processo de produção dos filmes. Toda via, se faz necessário uma avaliação mais detalhada, em especial ao longo do tempo, devido ao intenso uso e exposição desses filmes à várias condições climáticas e ao processo de envelhecimento.

Os mecanismos de envelhecimento são processos de alteração das propriedades e funcionalidades resultantes de processos termodinâmicos fora do estado de equilíbrio. Boubault *et al.* (2017) afirma que essas funcionalidades são degradadas quando o envelhecimento é negativo, no entanto quando não há alterações, o envelhecimento é considerado neutro e, quando essas funcionalidades são melhoradas, diz-se que o envelhecimento é positivo.

Os estudos sobre envelhecimento em Superfícies Seletivas Solares são de suma importância para determinar a durabilidade e vida útil desses revestimentos. Neste sentido, esta pesquisa visa avaliar os efeitos do envelhecimento de filmes a base de cromo depositados através do processo de *Magnetron Sputtering*, observando sua estabilidade térmica, absorvidade e emissividade, e os parâmetros que poderão tornar as superfícies mais estáveis e com maior vida-útil.

1.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar os efeitos do envelhecimento sobre a absorvidade de superfícies seletivas solares a base de Cromo (Cr_xO_y) depositadas por *Magnetron Sputtering* para aplicação em coletores solares.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter superfícies seletivas solares a base de Cromo através da técnica de *Magnetron Sputtering*;
- Avaliar a influência de diferentes configurações nas propriedades ópticas em relação a absorvidade das superfícies obtidas;
- Avaliar a influência da morfologia dos filmes nas propriedades ópticas das superfícies obtidas;
- Avaliar a influência dos efeitos de envelhecimento acelerado nas propriedades ópticas das superfícies obtidas.

1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho será estruturado da seguinte forma:

- O Capítulo I trata da introdução e contextualização sobre a temática abordada nessa dissertação.
- O Capítulo II contém a revisão bibliográfica acerca das superfícies seletivas solares, utilização de filmes finos de cromo, deposição por Magnetron Sputtering e envelhecimento acelerado de superfícies seletivas.
- O Capítulo III descreve a metodologia utilizada na pesquisa, bem como os materiais e as técnicas de caracterização empregadas.
- O Capítulo IV apresenta os resultados obtidos da pesquisa, destacando as principais observações e comportamentos das superfícies.
- No Capítulo V é apresentada as considerações finais acerca do trabalho.
- Por fim, na seção Anexo é apresentado estudo preliminar sobre um modelo de medição da espessura de filmes finos, aprovado no XIX SBPMat-2021.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

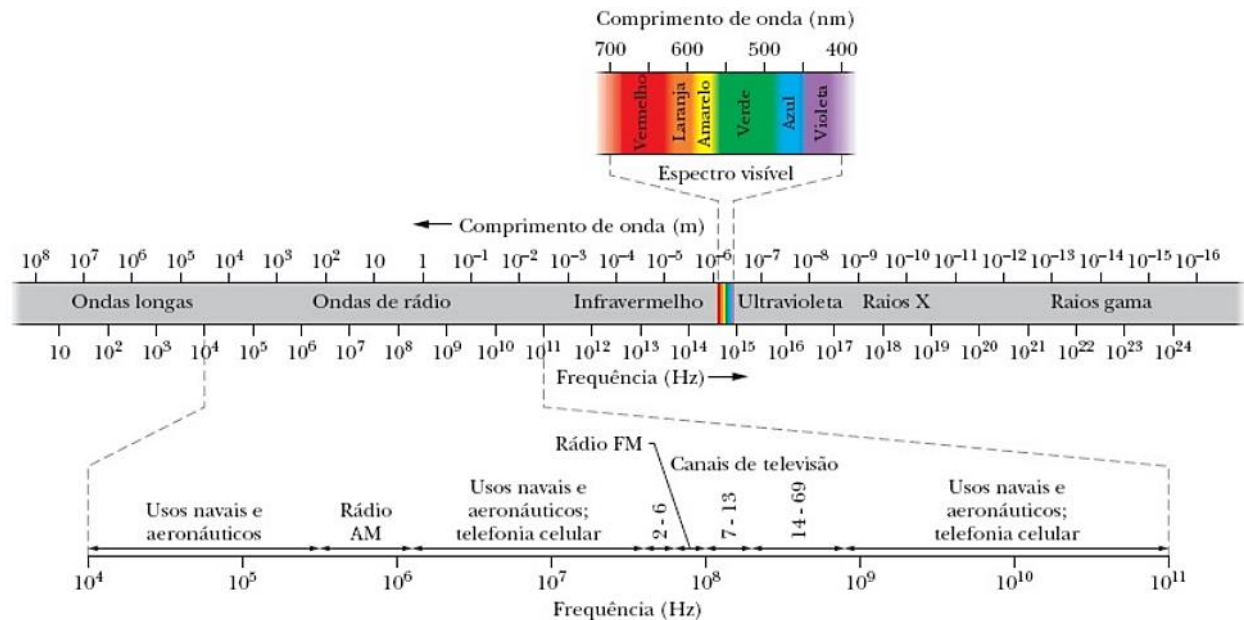
De maneira breve, pode-se dizer que a radiação eletromagnética é definida como a composição entre dois campos: o elétrico e o magnético. Esses dois campos oscilam perpendicularmente entre si e também à direção em que se propagam, além disso, se propagam no vácuo a uma velocidade constante de aproximadamente 3×10^8 m/s (HALLIDAY; RESNICK, 2004; SILVA NETO, 2017; GONÇALVES, 2020). Esse comportamento tem relação entre duas propriedades: frequência (ν) e comprimento de onda (λ). A descrição matemática para essa relação é dada na Equação 1.

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde c é a velocidade de propagação da onda no meio.

As ondas eletromagnéticas apresentam características iguais, embora diferem em relação ao seu comportamento dependendo do comprimento de onda. As várias faixas de comprimento de onda representam os tipos do espectro eletromagnético com diferentes propriedades e aplicações, como mostra a Figura 4.

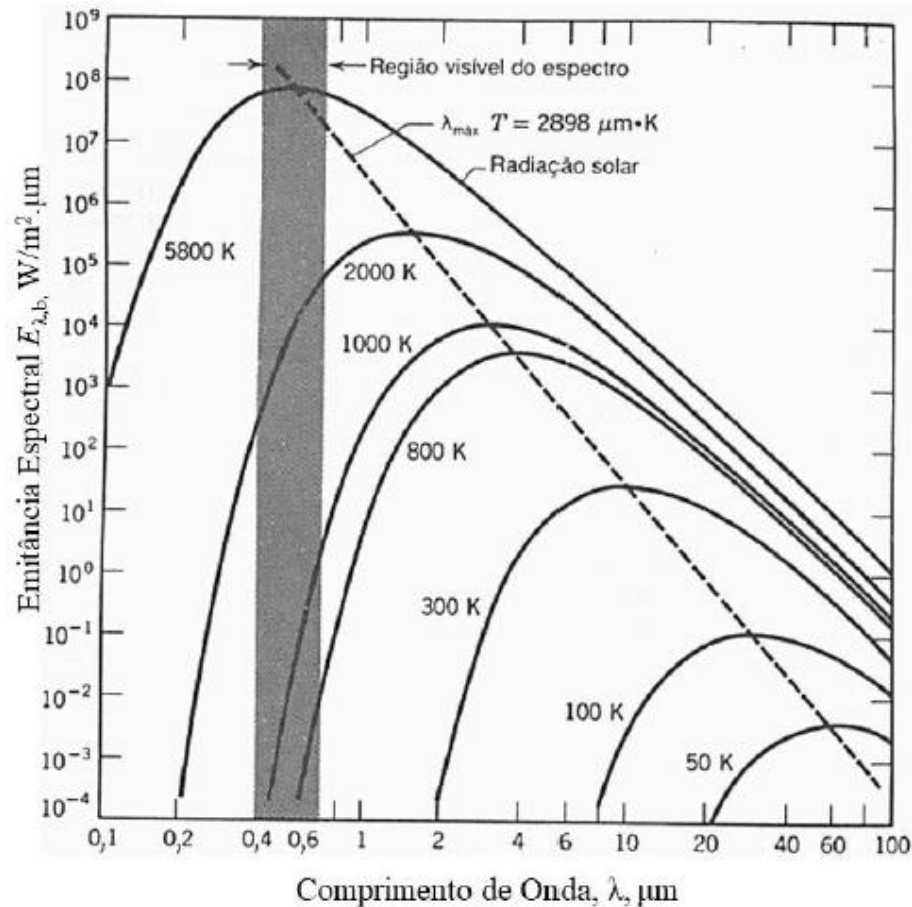
Para as aplicações de sistemas energéticos que utilizam transferência de calor como principal mecanismo, as faixas do espectro solar que são interessantes para estudo compreendem comprimentos de onda entre $0,1\mu\text{m}$ (100nm) a $100\mu\text{m}$ (10000nm) e representam as faixas ultravioleta (UV), visível (Vis) e infravermelho (IR). Incropera, Witt e Bergman (2008) comentam que essa faixa corresponde a radiação térmica, devido a sua influência no estado térmico e na temperatura da matéria.

Figura 4. Espectro da radiação eletromagnética

Fonte: Adaptado de Halliday e Resnick (2004)

De acordo com Gonçalves (2020), a radiação térmica deriva de uma junção de vibrações e transições, eletrônicas e moleculares, que formam uma rede que liberam energia em forma de onda eletromagnética. Quando um corpo está em uma temperatura acima do zero absoluto, ou seja acima do zero kelvin, estão constantemente emitindo energia em forma de radiação térmica, sendo assim, entende-se que esses corpos também recebam radiação térmica dos corpos adjacentes. Um exemplo disso, é a radiação emitida pelo sol ($T = 5777$ K), que cobre uma vasta faixa de comprimentos de onda, onde estão incluídas as ondas de rádio, infravermelho, visível, ultravioleta, raios-x e raios gama.

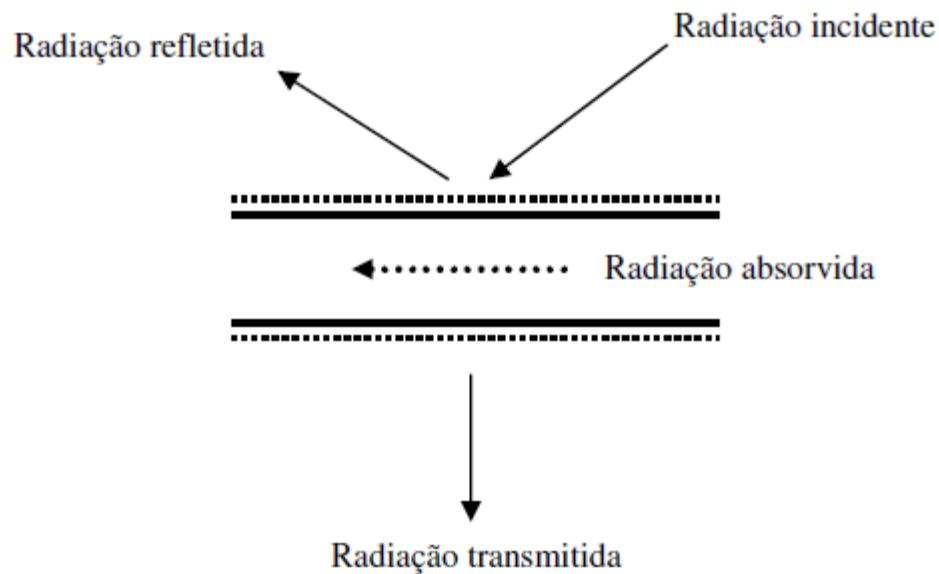
Entretanto, grande parte dessa energia emitida está concentrada em bandas eletromagnéticas que correspondem a $0,15\mu\text{m}$ e $4\mu\text{m}$, faixas do ultravioleta, visível e infravermelho próximo do espectro solar (BHATIA, 2014). O estudo feito por Planck permitiu identificar o poder emissivo de um corpo em certo comprimento de onda, dessa forma, a Lei de Planck permite determinar o máximo de energia capaz de ser emitida por um emissor perfeito, denominado de corpo negro, em decorrência de sua temperatura e comprimento de onda (KLÜPPEL, 2017). Essa potência emissiva em função da temperatura pode ser vista na Figura 5.

Figura 5. Potência emissiva em função da temperatura

Fonte: Adaptado de Klüppel (2017)

Vale ressaltar que o modo como a interação da radiação térmica incidente com o material sólido determina quais características a nível atômico podem ser obtidas. A radiação que incide provoca três comportamentos que podem vir a acontecer, fazendo com que a incidência da radiação seja absorvida, refletida e transmitida (Figura 6). Os fenômenos oriundos da interação da radiação com os materiais constituem partes fundamentais para os sistemas e mecanismos interessados nos processos de absorção da radiação solar, cujo objetivo é prover altas absorptâncias e baixas refletâncias e transmitâncias.

Figura 6. Interação da radiação com um material sólido.



Fonte: Adaptado de Incropera e Witt (1992)

Çengel e Ghajar (2012) comenta que a incidência total da radiação é o somatório desses três comportamentos. Esquematizando os processos da Figura 3, chega-se à Equação 2, sendo assim possível determinar as propriedades ópticas: absortividade, refletividade e transmissividade.

$$G_T = G_a + G_r + G_t \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde G_T é a irradiação incidente total, G_a é a parcela da radiação absorvida, G_r é a parcela da radiação refletida e G_t é a parcela da radiação transmitida. Realizando a divisão de todos os termos da Eq. 2 pela irradiação incidente total, chega-se à Equação 3.

$$1 = \alpha + \rho + \tau \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde α é a absortividade, ρ é a refletividade e τ é a transmissividade.

Quando objetos transparentes ou translúcidos recebem radiação, aplica-se a Eq. 3, posto que parte da radiação transmitida é diferente de zero. No entanto, para objetos opacos, ou seja, aqueles não permitem a transmissão de radiação ($\tau = 0$), simplifica-se em Eq. 4.

$$\alpha = 1 - \rho \quad \text{Eq. (4)}$$

O principal aspecto a ser considerado na interação da radiação com o material sólido está diretamente associado ao tipo de ligação química apresentada pelo sólido. Neste caso, materiais que apresentam ligações do tipo metálica, possuem elétrons que passam para um estado mais excitado e de maior energia, que representa a nível microscópico a absorção da radiação incidente. Segundo Fox (2010), todos os comprimentos de onda na faixa da radiação do espectro solar associados a fótons com energias suficientes para provocar mudanças no estado fundamental dos metais serão absorvidos.

Toda essa potencialidade de energia proveniente da radiação solar, pode ser aproveitada de diversas maneiras, incluindo conversão térmica para aquecimento de fluidos para geração de potência eletromecânica e conversão elétrica através de sistemas que utilizam mecanismos de conversão termoelétrica e fotovoltaico.

2.2 SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES

O uso de novas superfícies absorvedoras que venham a potencializar a eficiência dos coletores solares é a peça fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias energéticas e de novas aplicações no setor produtivo. Durante os últimos anos, a busca por melhores revestimentos protetores pela indústria metal-mecânica tem aumentado de maneira considerável, tendo em vista o sucesso e uma grande variedade de sua aplicação (TENTARDINI, 2004).

As superfícies com seletividade óptica ou simplesmente superfícies seletivas são revestimentos utilizados em painéis solares para aproveitamento da radiação solar incidente. Para isso, precisam apresentar alta absorção da radiação emitida pelo sol nas regiões ultravioleta e visível e boa reflexão na faixa do infravermelho (TABOR, 1961). A radiação solar equivale a faixa de comprimento de onda da radiação emitida pelo sol que atinge a Terra e, está associada a comprimentos de onda que vão de $0,3\mu\text{m}$ (300 nm) a $2,5\mu\text{m}$ (2500 nm) (ÇENGEL; GHAJAR, 2012; SILVA NETO, 2017). Além disso, a seletividade avalia a eficiência de uma superfície seletiva solar realizando a razão entre a absorptância (α) e a sua emitância térmica (ϵ) (KENNEDY, 2002). Essa razão é calculada através da Equação 5.

$$Sel = \frac{\alpha}{\varepsilon} \quad Eq. (5)$$

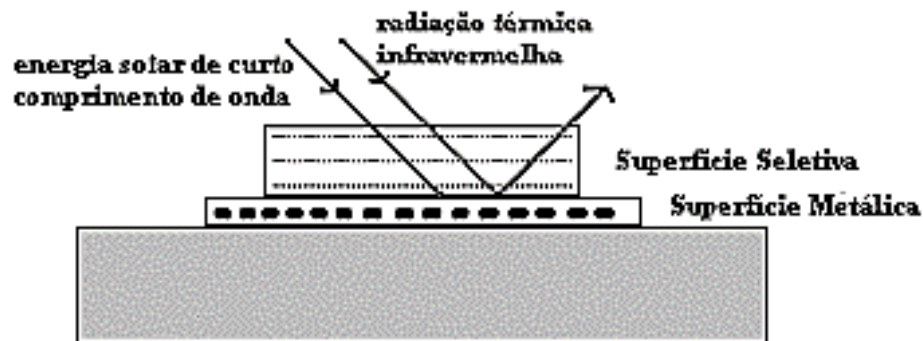
Segundo Xiao et al. (2011), nos sistemas de aproveitamento da radiação solar, o valor da seletividade deve ser superior a 5,67 para valores de absorptância mínima de 85% e emitância máxima de 15%, e, as superfícies seletivas que apresentam valores de seletividade acima de 10 são consideradas como altamente seletivas.

Um dos primeiros trabalhos a tratar da possibilidade de aplicação prática dessas superfícies absorvedoras seletivas foi mostrado pelo Tabor (1961). Seus trabalhos foram baseados em deposição eletroquímica de óxidos e sulfetos em um substrato metálico, sendo a primeira superfície a ser obtida que continha óxido e hidróxido de Ni, com 90% de absorvidade. Uma outra superfície foi estudada com óxido de cobre (CuO), obtendo-se 90% de absorptividade e 10-20% de emissividade, porém até então superfícies com alta capacidade de absorptividade eram difíceis de produzir.

A concepção desses tipos de revestimentos foi para o uso em coletores solares, cuja temperatura de trabalho varia entre 100°C e 1000°C, dependendo da aplicação (SILVA NETO, 2017; SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012; ATKINSON et al., 2015). No entanto, esses coletores quando aquecidos emitirão radiação na faixa do infravermelho do espectro (comprimentos de onda acima de 2500 nm), sendo que não é interessante esse comportamento para a conversão termossolar, fato este que reduz a seletividade óptica do revestimento.

A Figura 7 mostra a superfície de um coletor solar com superfície seletiva, haja vista que no processo de captação da energia o sistema superfície seletiva-coletor absorve a radiação solar de curto comprimento de onda, emitindo radiação térmica de maior comprimento de onda (GOMES, 2001).

Figura 7. Esquema de captação da radiação solar em uma superfície seletiva-coletor.

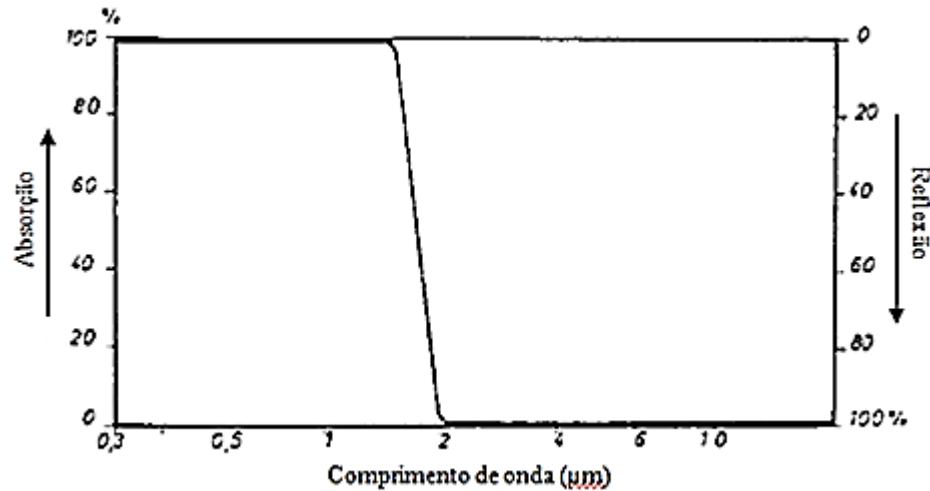


Fonte: Adaptado de Gomes (2001).

De modo geral, os coletores de placa plana com algum tipo de superfície seletiva (pintura) operam em temperaturas menores de 100°C, sendo usado em simples atividades de aquecimento de água e de secagem. Por outro lado, existem aplicações práticas como fogões solares, sistemas de refrigeração, dessalinizadores solares onde operam a temperaturas elevadas, tornando imprescindível o uso das superfícies solares com melhores performance, pois permitem uma melhor capacidade de absorção da radiação solar (GOMES, 2001).

No entanto, já existem superfícies seletivas de alto desempenho, porém alguns critérios dificultam o seu desenvolvimento, como por exemplo a durabilidade, resistência à umidade, adesão, riscamento e o custo dedicado às técnicas de produção (SADE et al., 2008). A Figura 8 ilustra o espectro de uma superfície seletiva considerada como ideal. É possível notar que a variação do comprimento de onda modifica significativamente a absorção e reflexão da superfície.

Figura 8. Espectro de uma superfície seletiva ideal.



Fonte: Adaptado de Petitjean e Poorten (1980).

Diversos estudos sobre os diferentes tipos de revestimentos têm sido feitos, porém todos eles se baseiam em buscar a melhor relação entre absortividade/emissividade segundo alguns critérios, conforme Kennedy (2002) e Silva Neto (2017) apontam:

- (i) Uso de materiais que apresentam intrinsecamente propriedades absorvedoras de radiação na faixa do espectral emitida pelo sol;
- (ii) Superposição de diversos revestimentos de maneira a obter um ganho na absorção da radiação solar a partir de efeito de interferência óptica destrutiva da radiação no interior do filme;
- (iii) Texturização de superfícies, criando armadilhas ópticas para a radiação incidente;
- (iv) Construção de filmes de materiais compósitos, buscando associar a estabilidade térmica dos cerâmicos com a alta condutividade térmica e elétrica dos metais;
- (v) Combinar de todas as maneiras os critérios supracitados.

De maneira geral, as propriedades ópticas das superfícies seletivas podem ser avaliadas a partir da medida de sua absortância (α) e de sua emitância térmica (ϵ). A partir da Lei de Kirchhoff para espectroscopia, a emissividade hemisférica total de uma superfície em qualquer temperatura

T é igual ao valor de sua absortividade hemisférica total para a radiação advinda de um corpo negro na mesma temperatura. Calcula-se os valores conforme a Equação 6.

$$\varepsilon_{\lambda}(T) = \alpha_{\lambda}(T) \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde ε_{λ} é a emissividade espectral e α_{λ} é a absortividade espectral.

Conhecer a natureza da radiação, assim como a maneira como ela interage com os materiais sólidos é extremamente importante para a concepção de revestimentos absorvedores solar. Dentre os absorvedores mais conhecidos e utilizados estão às superfícies em cromo negro, níquel negro, ferro negro, entre outros, evidenciando que existe possibilidades de aplicações de vários tipos de materiais para serem utilizados como material absorvedor aplicados em superfícies seletivas (SELVAKUMAR; BARSHILIA, 2012). A Tabela 2 expõe os principais tipos de material utilizado como superfície seletiva, bem como seu processo de deposição.

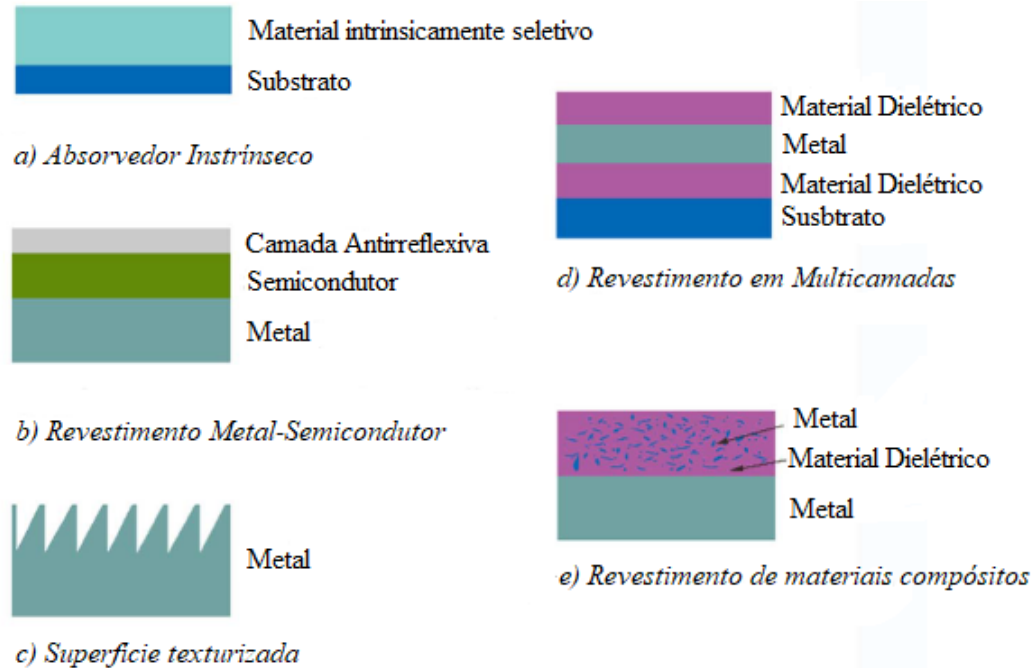
Tabela 2. Materiais utilizados como superfície seletiva.

Revestimento	Fabricação	Absortância	Emissividade (100°C)	Estabilidade Térmica	Fabricante
Aço Inoxidável Modificado	Conversão Química	0,62-0,93	0,10	<200°C no ar	SEL, INCO
Níquel Negro (NiS-ZnS)	Eletrodeposição	0,88-0,96	0,03-0,10	<200°C no ar	Maxorb
Cromo Negro (Cr-Cr ₂ O ₃)	Eletrodeposição	0,97	0,09	400°C no vácuo e 350°C no ar	MTI, ChromeCoat, Energie Solaire
Ni-NiOx	<i>Sputtering</i>	0,96	0,10	300°C no ar	Sunstrip
Mo-Al ₂ O ₃	<i>Sputtering</i>	0,96	0,16 (350°C)	350-500°C no vácuo	Solel
Mo-Al ₂ O ₃	<i>Sputtering</i>	0,96	0,06 (350°C)	350-500°C no vácuo	TurboSun
Mo-SiO ₂	<i>Sputtering</i>	0,94	0,13 (580°C)	580° no vácuo	Angelantoni
W-Al ₂ O ₃	<i>Sputtering</i>	0,96	0,16 (350°C)	350-500°C no vácuo	Solel

Adaptado de Kennedy (2002).

Zhang et al. (2017) apresentaram 5 tipos distintos de superfícies seletivas solares, são elas: a) absorvedores intrínsecos, b) revestimentos metal-semicondutor, c) superfícies texturizadas, d) revestimentos em multicamadas e, e) revestimentos de materiais compósitos. Essa classificação é ilustrada na Figura 9.

Figura 9. As 5 categorias de superfícies seletivas solares.



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2017).

Alguns autores (BARSHILIA et al., 2008; GOMES, 2001; KENNEDY, 2002; MEDEIROS, 2016; PETITJEAN; POORTEN, 1980; SILVA NETO, 2017) têm estudado diferentes materiais que podem ser utilizados nas superfícies seletivas de modo a aumentar a capacidade de absorção com uma baixa emissão. A exemplo disso, os autores Cao e Hu (2000) observaram que os filmes produzidos com os materiais Níquel e Cromo apresentaram absorvância de 0,80 e emissividade de 0,14 a 60°C, e uma reflectância próxima a zero no comprimento de onda de 0,8 μm . Segundo os autores, a análise de XPS foi fundamental pois confirmou que o filme consistia em uma mistura de Cr_2O_3 , NiO e Ni de fase metálica. Esse resultado foi obtido através dos parâmetros de deposição por Sputtering, que podem ser visualizados através da Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de deposição por *Sputtering* do NiCrOx.

Pressão (Ar+O ₂) (Pa)	Corrente (A)	Voltagem (V)	Vazão de Ar (sccm)	Vazão de O ₂ (sccm)	Distância alvo (cm)
0,2	12	520	130	290	15

Fonte: Adaptado de Cao e Hu (2000).

Para Silva Neto (2017), o comportamento físico de uma superfície seletiva pode ser determinado através dos materiais utilizados, técnicas de deposição e parâmetros de referência. O estudo de Barshilia et al. (2008) avaliou as propriedades ópticas e estruturais de revestimentos depositados via *Sputtering* em multicamada sob substrato de cobre. As camadas foram compostas da seguinte forma: uma camada de Cr_xO_y de 28 nm, uma camada intermediária contendo Cr de 13 nm de espessura e no topo uma camada mais espessa de Cr₂O₃ contendo 64 nm. O revestimento foi submetido a variações de temperatura entre 200°C e 400°C por 2h. Os autores constataram que o melhor resultado de seletividade (α/ϵ) – 0,895/0,06 – foi obtido à temperatura de 350°C, e que, os filmes em substrato de cobre se mostraram em temperaturas acima de 250°C. Os parâmetros para esse processo estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de *Sputtering* do filme de (Cr_xO_y/Cr/Cr₂O₃) depositados em um substrato de cobre.

Camada	Vazão de O ₂ (sccm)	Potência (W)	Temperatura do substrato (°C)	Polarização do substrato (V)	Pressão (Pa)	Espessura (nm)
Cr _x O _y	5	100	150	-90	0,1	28
Cr	...	100	150	-90	0,1	13
Cr ₂ O ₃	16	500	150	-90	0,1	64

Fonte: Adaptado de Barshilia et al. (2008).

Diversos materiais podem ser utilizados como superfícies seletivas como mencionado anteriormente, no entanto, novos estudos buscam por materiais alternativos para substituir superfícies seletivas tradicionais, uma vez que, o desenvolvimento de melhores processos gera busca por materiais mais adequados e de baixo custo. O estudo feito por Araújo et al. (2019) consistiu na obtenção e caracterização de uma nova superfície seletiva através aproveitamento de resíduos de granito industrial misturados com óxido de cromo a ser aplicada em coletores solares

de placas planas. Como parâmetro de referência, foi utilizado a MRTiNOX, superfície seletiva comercial. Os autores utilizaram 5 diferentes tipos de superfícies com variação no percentual do peso, conforme Tabela 5.

Tabela 5. Variação do percentual do peso da superfície.

Superfície 1	Superfície 2	Superfície 3	Superfície 4	Superfície 5
100% Gr	75% Gr + 25% Cr	50% Gr + 50% Cr	25% Gr + 75% Cr	100% Cr

Fonte: Adaptado de Araújo et al. (2019).

Embora nenhuma superfície seletiva produzida excedesse o valor de eficiência do produto comercial, as emissividades encontradas dessas foram iguais ou menor do que a emissividade da superfície comercial, e todos eles podem ser considerados altamente seletivos, conforme Tabela 6. Dessa forma, essa nova superfície seletiva pode ser uma tentativa de melhorias a baixo custo.

Tabela 6. Absortividade e emissividade das superfícies seletivas.

SUPERFÍCIE	ABSORTIVIDADE	EMISSIVIDADE	SELETIVIDADE
Superfície 1	0,86	0,038	22,61
Superfície 2	0,84	0,037	22,60
Superfície 3	0,86	0,038	22,61
Superfície 4	0,88	0,039	22,69
Superfície 5	0,91	0,040	22,95
MRTiNOX	0,95	0,040	23,37

Fonte: Adaptado de Araújo et al. (2019).

A pesquisa de Gomes et al. (2017) buscou o desenvolvimento de nova superfície seletiva solar a partir de MAA (Material Alcalinamente Ativado) à base da cinza do bagaço da cana (CBC) como uma alternativa na obtenção de superfícies seletivas. Os filmes foram depositados via pintura em dois tipos de substratos, aço inoxidável e cobre. As autoras constataram que o substrato de cobre proporcionou a obtenção de filmes com melhores médias de absorção ao longo do espectro (faixa entre 250nm e 850nm) quando comparado ao substrato de aço. Outro fato constatado pelas autoras, é que o substrato de cobre, proporcionou ainda, melhores resultados de rugosidade e filmes com menores espessuras, em torno de 49,25nm, em relação ao substrato de aço, em torno de 187,7nm.

2.3 DEPOSIÇÃO POR MAGNETRON SPUTTERING

Um dos aspectos a ser considerados no desenvolvimento de uma superfície seletiva solar é a escolha da técnica apropriada de deposição do material. Dentre as técnicas existentes para a fabricação de Filmes Finos como, Eletrodeposição e Conversão Química, destaca-se a deposição por Pulverização Catódica (do inglês, *Sputtering*) sendo a mais difundida por conter algumas características como controle dos parâmetros de deposição e possibilidade de deposição em diversos tipos de substratos. A Tabela 7 lista os principais métodos de deposição bem como os seus respectivos resultados de absorvância, emitância atingidos e tipos de substratos geralmente utilizados.

Tabela 7. Técnicas de fabricação de superfícies seletivas.

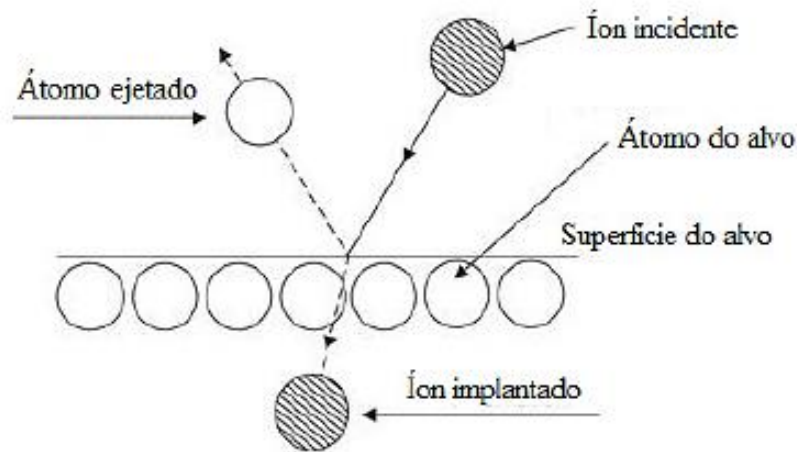
Material	Substrato	Processo de fabricação	Absortância (%)	Emitância a 100°C (%)
Cr:SiO ₂	Cu Al	DC (<i>Direct Current</i>) <i>Sputtering</i>	90-96	3-14
NiCrO _x	Aço	<i>Sputtering</i>	80	14
CuFeMnO ₄ /sílica	Vidro Si	Sol-gel	60	29-39
PbS	Al	Evaporação Pirólise	93-99	10-21
Cromo Negro	Ni-Cu Cu Aço	Eletrodeposição	97	9
Cr, Fe, Mo, SS, Ta, Ti, W	Cu	DC <i>Sputtering</i>	84-90	3,5-6
Ge	Cu	Pintura	91	7
Si	Cu		83	
PbS	SS		96	

Fonte: Adaptado de Kennedy (2002)

O desenvolvimento desta técnica consiste no bombardeamento de um alvo por íons energéticos gerados em um plasma incandescente situado em frente ao alvo, de modo que esse bombardeamento causa uma remoção dos átomos do alvo que podem se condensar em outra superfícies, chamada de substrato, produzindo uma camada fina (KELLY; ARNELL, 2000). No

entanto, caso haja a presença de um campo eletromagnético sobre o alvo, ocorrerá um confinamento das partículas carregadas que colidirão com mais intensidade com o gás na proximidade da superfície do alvo (BUNSHAH, 1994; WASA; KANNO; KOTERA, 2012). Devido à presença desse campo magnético, esta técnica passa a ser chamada de Pulverização Catódica com Campo Magnético (do inglês, *Magnetron Sputtering*). O esquema do mecanismo durante o sputtering é ilustrado na Figura 10.

Figura 10. Esquema ilustrativo do fenômeno da deposição por sputtering.



Fonte: Adaptado de Wasa, Kanno e Kotera (2012).

Os parâmetros utilizados nos processos de deposição têm influência significativamente na formação e desempenho dos filmes. Em virtude disso, o estudo feito por Feil et al. (2006) analisou a influência dos parâmetros de deposição via *Magnetron Sputtering* reativo (taxa de pressão do gás) na proteção de filmes finos de Nitreto de Titânio (TiN) contra corrosão. Foram depositados filmes com três taxas de Ar/N₂ (11, 12, 13) juntamente com tensão de polarização (Bias) para alterar a dinâmica de deposição e estudar o processo de formação e comportamento dos filmes. Foram utilizados substratos de silício e vidro para as caracterizações estruturais e composição dos filmes e substrato de aço ABNT 1020 para avaliar a corrosão dos filmes.

O processo de deposição via *Magnetron Sputtering* reativo ocorre através da adição de um gás reativo (oxigênio, nitrogênio, compostos orgânicos de baixo peso molecular e sulfeto de hidrogênio) na câmara de vácuo, que é misturado ao gás inerte de trabalho (geralmente argônio),

enquanto é produzido o revestimento oriundo de um alvo metálico (MARTINS, 2010; PARK et al., 2005). Os autores (FEIL et al., 2006) utilizaram alvo de titânio (99,995%) e uma atmosfera de argônio (99,9999%) e nitrogênio (99,9999%).

Os filmes que tiveram manipulação da tensão de polarização obtiveram bons desempenho em relação a corrosão. Quando submetido a polarização negativa (-100), os revestimentos apresentaram um comportamento desfavorável frente a corrosão de longa duração. Esse comportamento, segundo os autores, pode ser explicado devido ao elevado stress causado devido à alta energia armazenada. Em contraponto, os submetidos a polarização neutra ou positiva (0 ou 100), obtiveram um comportamento semelhante entre si, tendo pouca influência com a razão Ar/N₂ no plasma, podendo ser uma alternativa para sistemas que não possuam controle dinâmico dos gases durante todo o processo de deposição (FEIL et al., 2006).

A busca por revestimentos com elevados valores de dureza e baixo módulo de elasticidade tendo alto desempenho frente a corrosão e desgaste, tem tido destaques na literatura. No estudo de Fernandes et al. (2008) foi avaliado se o stress residual causado pela deposição de filmes finos de Cromo (Cr) e Háfio (Hf) através da técnica de DC (*Direct Current*) *Magnetron Sputtering* pode ser influenciado pela pressão de trabalho e a diferença de potencial aplicada durante o processo de deposição. Os autores variaram a pressão obtendo diferenças de potencial de 350V a 550V tanto para os filmes de Cr quanto para os filmes de Hf. Os filmes foram depositados em substratos de Al e tratados termicamente a temperatura de 300° por 6h.

Os resultados deste trabalho mostraram que o stress residual dos filmes estudados variou em função da pressão de trabalho. Enquanto os filmes de Cr apresentaram um aumento do stress interno à medida que a pressão de trabalho era diminuída e a energia dos átomos era aumentada. Os filmes de Hf tiveram um decréscimo do stress residual sob as mesmas condições de deposição do Cr, isso porque, o comportamento inverso dos filmes é aparentemente provocado por conta do material depositado.

No trabalho de Usmani et al. (2017), filmes finos de Zircônio (Zr) foram depositados via *DC Magnetron Sputtering* em substratos de Aço Inoxidável 304 e Vidro, com o objetivo de alcançar mínimos valores de emissividade térmica. Os autores observaram que as correlações estrutura-processo sugerem que os valores de emissividade térmica dos filmes dependem fortemente das condições e controle da deposição, sendo os menores valores obtidos nos filmes cuja estrutura apresentou mínimas densidades de luxação e tensão, rugosidade mínima da

superfície e tamanhos máximos de grãos. O tempo de deposição otimizado ~120 min-150 min e temperatura de deposição de substrato 300°C-350°C a 110W de potência de sputtering mostrou a emissão mínima de 0,12 e 0,14 para os substratos de aço inoxidável e substratos de vidro, respectivamente. Por fim, concluíram que pequena variação nos valores de emitância é atribuída às condições da superfície do substrato.

2.4 FILMES FINOS DE CROMO NEGRO

O Cromo (Cr) é um elemento químico de número atômico 24 e massa atômica 52, que é encontrado em estado sólido em temperatura ambiente. Suas principais características são, resistência à corrosão, duro, frágil, possuindo coloração semelhante ao aço. Pode ser encontrado na natureza em forma de cromita (FeCr_2O_4) em coloração amarelo ocre. Além disso, possui ponto de fusão de 1765°C e estados de oxidação Cr^{+2} , Cr^{+3} e Cr^{+6} (MYERS; MAHAN, 1995). Já o Óxido de Cromo III (Cr_2O_3), fase cerâmica do cromo apresenta propriedades ópticas consideráveis que permitem o uso como material absorvedor (SILVA NETO, 2017).

O Cromo Negro tem sido utilizado em diversas pesquisas que tratam de filmes finos devido a sua estrutura mista, composta por uma fase metálica de cromo (Cr) e óxido de cromo (Cr_2O_3), o que se caracteriza como *Cermet* (vide Figura 9e). Assim, todo corpo negro é tido como um perfeito absorvedor de radiação em qualquer comprimento de onda e em qualquer direção, bem como emissor de radiação térmica a qualquer temperatura.

Normalmente, os Cermet são revestimentos compósitos constituídos de nanopartículas metálicas (1-20nm) incorporadas a uma matriz cerâmica (ARANCIBIA-BULNES; ESTRADA; RUIZ-SUÁREZ, 2000; BRAGA et al., 2013). Portanto, são materiais que possuem propriedades desejáveis para aplicação como superfície seletiva em sistemas solares, já que apresentam bons valores de absorptância na faixa do espectro solar e estabilidade térmica (vide Tabela 2).

As vantagens do uso de filmes finos na superfície do material que se quer revestir se dão pelo fato de que a superfície revestida adquire qualidades especiais que podem modificar e otimizar as propriedades da superfície como um todo (TENTARDINI, 2004). Os filmes finos desempenham um papel fundamental nos dispositivos e circuitos integrados, de modo que sua utilização promove conexões entre regiões ativas de um dispositivo e nas comunicações dos mesmos ao acesso externo

aos circuitos, pois isolam camadas condutoras, como elementos estruturais dos dispositivos, para proteger as superfícies do ambiente externo (TATSCH, 2006).

Recentes trabalhos como o de Sarkar et al. (2018), trata do papel das características na seletividade de revestimento de óxido de cromo colorido que fora depositado em substrato de aço inoxidável 304 pela técnica de eletrodeposição com o intuito de fornecer mais opções e flexibilidade no design de absorvedores solares com desempenho energético aceitável. Segundos os autores, a variação da coloração foi obtida variando a espessura do revestimento em relação ao tempo de deposição. Os resultados indicaram que a densidade dos poros, a distribuição do tamanho dos poros e a rugosidade tiveram mudanças significativas com a variações da temperatura e tempo de deposição.

O trabalho do Nunes et al. (2017), por sua vez, aborda a produção de filmes finos de cromo negro ($\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$) com o alta absortância na faixa do UV-Vis-NIR através da técnica de eletrodeposição em substrato de aço inoxidável 304. Os parâmetros de deposição consistiram na utilização de corrente elétrica de 2A a 90s em temperatura de 40°C. Após a deposição, as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 600°C por 2h. Os resultados mostraram destaque para duas amostras com melhores valores de absorbância acima de 90%, com espessuras $18.21 \pm 0.78 \mu\text{m}$ e $19.73 \pm 0.91 \mu\text{m}$, respectivamente, o que corrobora com o estudo de Bayati, Shariat e Janghorban (2005), no qual os autores afirmam que o aumento da espessura do revestimento para um valor crítico de 25 μm , pode ocorrer melhorias na absorção.

Na pesquisa de Ozen e Senay (2019), foi analisada as propriedades óticas, morfológicas e nanomecânicas de dois filmes finos de óxido de cromo (espessuras de 70 nm e 160 nm) depositados simultaneamente em substrato de vidro ajustando a distância do substrato alvo por meio da técnica de *Magnetron Sputtering* de Rádio Frequência (RF). Os filmes finos produzidos foram analisados por meio UV-Vis, interferômetro, tração e força atômica. A transmissão e absorção dos filmes foram medidos na faixa de comprimento de onda de fótons incidente de 300-1000 nm. O valor da diferença de banda de energia óptica dos filmes finos produzidos foi estimado em aproximadamente 4 eV a partir dos dados de absorção obtidos através do método gráfico de Tauc.

Outro ponto observado pelos autores Ozen e Senay (2019), foi em relação a espessura dos filmes. De acordo com os resultados do trabalho, o filme de maior espessura (160 nm) exibiu oscilações em espectros de reflectância sobre a faixa de comprimento de onda observado. Além disso, ambos os filmes finos produzidos são altamente transparentes, no entanto, a absorção

aumenta e a transmissão diminui com o aumento da espessura do filme. Em comparação ao trabalho feito por Julkarnain et al. (2012), estes filmes encontrados dispõem de características de baixa refletância e transmitâncias mais altas. A partir dos experimentos de submersão em água, verificou-se que as superfícies dos filmes eram hidrofílicas.

Alguns trabalhos evidenciam que os filmes finos de cromo negro podem ser estáveis a temperaturas próximas à 350°C, embora na literatura há pesquisas que mostram que os filmes obtiveram uma redução significativa em relação a degradação óptica a temperaturas superiores à 450°C quando depositados em substratos de aço inoxidável e, entre outros diferentes tipos de substratos (BACON; IGNATIEV, 1983).

Neste sentido, o trabalho do Lee, Jung e Kim (2000) avaliou filmes de cromo negro depositados via galvanoplastia em diferentes tipos de substratos, Níquel (Ni), Cobre (Cu), Ferro (Fe) e Aço Inoxidável 304 em formato de tiras com dimensões 3x2cm e 1mm de espessura. Os autores evidenciaram que os filmes depositados nos substratos de Níquel obtiveram valores de absorvância entre 0,90-0,96% e emitância 0,25-0,30. Uma outra evidência, foi que os filmes depositados no substrato em aço inoxidável sofreram menos degradação do que os outros substratos quando submetidos à temperatura acima de 450°C. Os autores concluíram que, a partir deste resultado, acredita-se que o substrato de liga, como o aço inoxidável 304 é um dos materiais mais adequados para melhorar a estabilidade térmica e que esses materiais não são afetados pela difusão, mas apenas pelos processos de oxidação da superfície.

2.5 ENVELHECIMENTO EM SUPERFÍCIES SELETIVAS SOLARES

De maneira geral, os tratamentos térmicos são utilizados quando há necessidade de alterações nas propriedades físicas e químicas dos materiais para certos fins de utilização. Os mecanismos de envelhecimento estão associados a estabilidade térmica, embora existam outros processos causadores de envelhecimento, como corrosão, fadiga, entre outros. No caso das superfícies seletivas solares, a estabilidade térmica é um dos parâmetros de maior importância quando se quer determinar a vida-útil dessas superfícies, tendo como característica a capacidade de suportar mudanças na estrutura e desempenho a diferentes temperaturas de trabalho (ZHANG et al., 2017). Ainda segundo os autores, os processos de envelhecimento são fortemente influenciados alterações na microestrutura do material e tratamentos mecânicos.

Um dos primeiros estudos a tratar do envelhecimento acelerado em superfícies seletivas de cromo negro foi elaborado pelo Pettit (1983). Neste estudo, o autor avaliou o comportamento dos filmes de cromo negro eletrodepositados em substratos de Níquel e submetidos a temperaturas de 350°C a 450°C.

A durabilidade das superfícies seletivas foi estudada por Monteiro e Oliveira (1991) para uma possível evolução da seletividade de revestimentos solares. Filmes finos de Dicromato de Sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), Níquel Negro (NiO) e Cromo Negro ($\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$) foram depositados em substratos de aço inoxidável AISI 430 (ferrítica), AISI 304 (austenita) e Alumínio 1050 (99,5% Al). Todos os substratos em formato de folhas com espessura 0,5 mm. Os filmes finos foram submetidos a um envelhecimento artificial utilizando um Meteorômetro Universal (UESHIMA) equipado com lâmpadas (400W) de vapor de mercúrio para gerar radiação UV, capaz de simular variações climáticas, chuvas frias artificiais e ciclos dia-noite com circulação de ar quente. A temperatura dentro da câmara contendo as amostras foi mantida a 80°C. A análise superficial dos filmes foi realizada por Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-x (XPS) e Espectroscopia Eletrônica de Auger (AES) para caracterizar os revestimentos e avaliar quais mudanças ocorreram durante o envelhecimento.

Os autores (MONTEIRO; OLIVEIRA, 1991) concluíram que os filmes que foram submetidos ao tratamento térmico e depositados em substrato de alumínio obtiveram melhores resultados do coeficiente de seletividade (α/ε), sendo eles o Níquel Negro (7,89) e Cromo Negro (4,50). Esses resultados foram possíveis devido à morfologia dos filmes após o envelhecimento. Além disso, foram identificados possíveis sinais de degradação causados ao níquel negro, podendo afetar seriamente sua vida-útil.

O estudo de Brunold et al. (2000) propôs a realização de testes para verificação a longo prazo de revestimentos absorvedores solares utilizados em coletores de placas planas para aquecimento de água em uso residencial.

O procedimento foi formulado como padrão e submetido à ISO como “Projeto Proposta” no início de 1997 sob designação *ISO/CD 12952,2 – Solar Energy – Materials for flat-Plate collector – Qualification test procedures for solar surface durability* e teve como objetivo verificar o atingimento da vida-útil de 25 anos da superfície mediante a uma possível degradação causada pelas variações climáticas. Posteriormente, entra em vigência no ano de 2014, a norma ISO 22975-

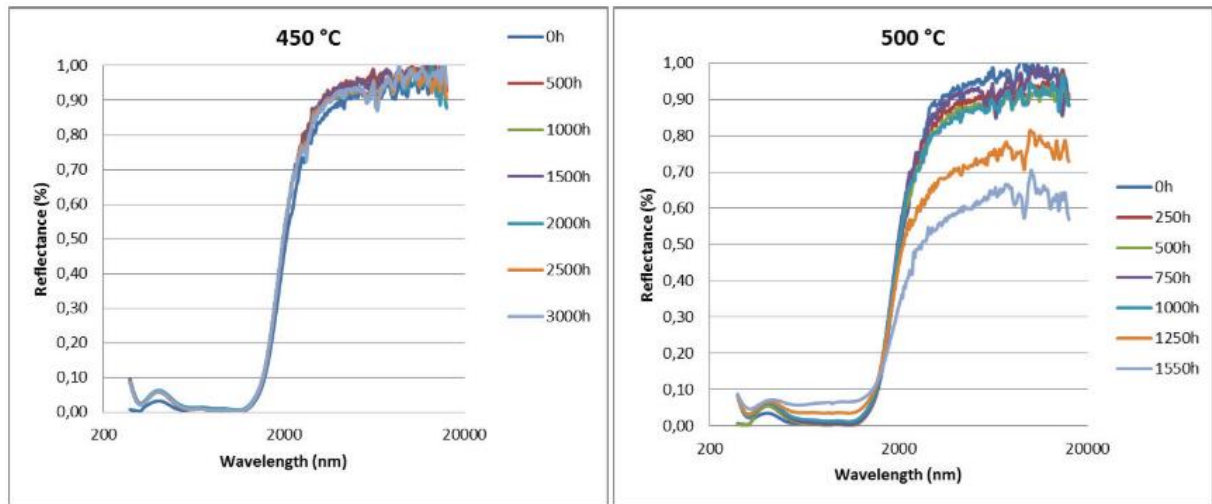
3 intitulada *Solar Energy – Collector components and materials – Part 3: Absorber surface durability*. O escopo da norma é aplicável a três ocasiões (ISO, 2014):

- a) Especifica a determinação do comportamento a longo prazo e da vida-útil de absorvedores solares seletivos para uso em coletores solares de placas planas ventiladas que trabalham em condições correspondentes às de um sistema de aquecimento de água residencial.
- b) Especifica um critério de falha de um absorvedor solar com base nas alterações no desempenho óptico do absorvedor. As propriedades ópticas de interesse são a absorção solar e a emissão térmica.
- c) Especifica procedimentos de teste de durabilidade focados na resistência a altas temperaturas e condensação de água na superfície do absorvedor, além de alta umidade na presença de dióxido de enxofre.

O material do absorvedor seletivo solar é um dos principais elementos dos concentradores de energia solar, pois a sua propriedade óptica determina a eficiência da conversão da radiação solar. Diante disso, Raccurt et al. (2015) analisaram a estabilidade de um revestimento absorvedor seletivo solar sob condições de altas temperaturas e ar quente. Os autores utilizaram um revestimento de duplo *Cermet* de Mo-SiO₂ e camada antireflexiva de SiO₂ baseada no trabalho do Esposito et al. (2009). A absorvância óptica foi medida por espectrofotometria utilizando Perkin Elmer Lambda 950 com esfera integradora de 150 mm e um espectrofotômetro FTIR Tensor 27 da Bruker com esfera integradora de ouro de 150 mm. O Lambda 950 é usado para medir espectros entre 300 a 2500 nm e o Tensor 27 para medir espectros entre 2000 e 15000 nm. Os testes de envelhecimento foram feitos sob 4 temperaturas constantes: 350, 400, 450 e 500°C, utilizando uma câmara de ventilação.

Os resultados do trabalho mostraram que os valores da absorvância se mantiveram estáveis nos testes de envelhecimento nas temperaturas de 450°C e 500°C. Os autores também observaram que os valores de emitância foram mais reprodutíveis após a calibração realizada no espectrofotômetro FTIR e correspondem ao tempo de envelhecimento superior a 750h. Concluíram que apenas as amostras a 500°C mostraram uma variação relevante de emitância e absorvância solar, e os desempenhos ópticos estáveis foram obtidos após 3000h a 450°C, 4400h a 400°C e 5000h a 350°C, ilustradas na Figura 11.

Figura 11. Variação dos valores de reflectância em função ao tempo de envelhecimento.



Fonte: Adaptado de Raccurt et al. (2015)

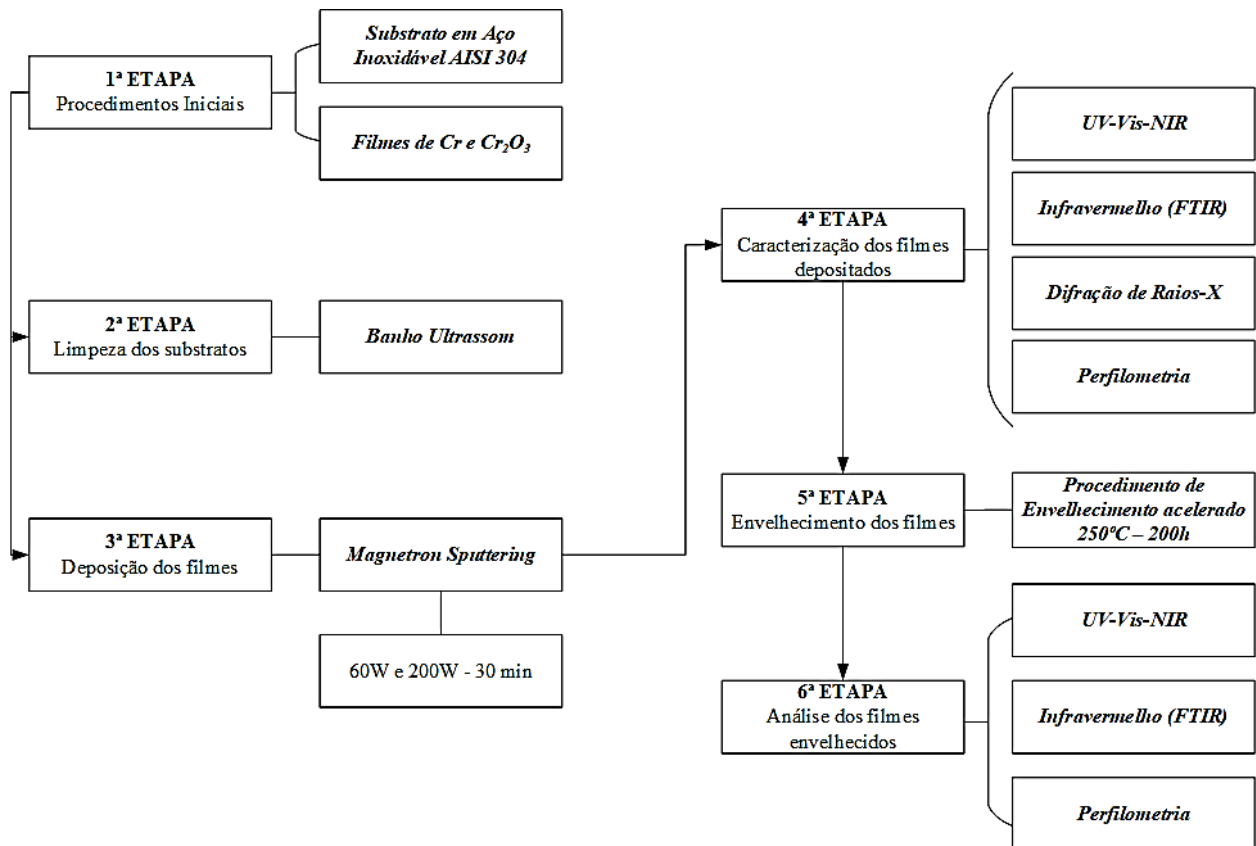
Diversos trabalhos na literatura fazem menção às normas internacionais para os procedimentos do envelhecimento de filmes finos buscando avaliar a estabilidade térmica. A exemplo disso, o trabalho de Ke et al. (2017), realizou testes de estabilidade térmica e mecanismos de envelhecimento em diferentes superfícies seletivas solares. Essas SSS eram compostas por Cromo, Nitrato de cromo e óxido nitrato de cromo e foram depositadas em substratos de alumínio. Para os testes de aceleração de envelhecimento, os autores se basearam na norma ISO EN 12975-3-1 (2011). Os resultados mostraram que os principais mecanismos de envelhecimento são a difusão e a oxidação do Cr, Al, N e O. Os defeitos da microestrutura, como limites dos grãos alargados, micro fissuras e cavidades, facilitaram os mecanismos de envelhecimento por acelerarem a difusão, e que eventualmente pode levar as superfícies seletivas solares a uma queda no desempenho, encurtando o tempo de vida útil.

CAPÍTULO III

METODOLOGIA

A metodologia utilizada nesta pesquisa pode ser descrita conforme o esquema dos procedimentos experimentais apresentado na Figura 12. Consideram-se os elementos principais: escolha do substrato para deposição, escolhas dos materiais que serão depositados, as técnicas de caracterização e o tratamento de envelhecimento das amostras.

Figura 12. Fluxograma dos procedimentos experimentais



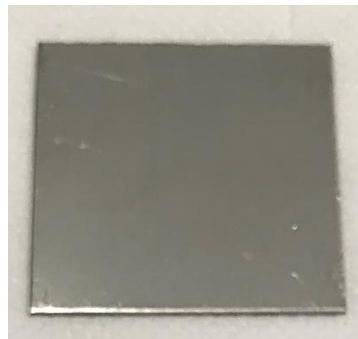
Fonte: Autor (2021)

3.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATOS

O material escolhido como substrato para deposição dos filmes foi o Aço Inoxidável AISI 304 em formato de pastilhas de dimensão 30x30 mm. Optou-se pelo uso do aço inox 304 pelo fato de apresentar uma boa resistência a corrosão e suportar elevadas temperaturas, características imprescindíveis em aplicações solares.

A limpeza dos substratos foi realizada através de banho ultrassom, onde as pastilhas foram colocadas em um béquer contendo 300ml de álcool isopropílico e deixadas por 10 min. Após esse tempo, foram retirados e deixados para secagem em ambiente. A Figura 13 ilustra o substrato utilizado para a deposição dos filmes.

Figura 13. Substrato em aço inoxidável 304



Fonte: Autor (2021)

3.2 PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR MAGNETRON SPUTTERING

A deposição dos filmes foi realizada através de um sistema *sputtering* modelo ATC ORION 5 da fabricante AJA International Inc, localizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm) do CEAR, apresentado na Figura 14.

Para a obtenção do revestimento proposto, utilizou-se como matérias-primas pastilhas de Cr e Cr_2O_3 , ambas com alto grau de pureza e fabricadas comercialmente. Estas pastilhas serviram de alvo no processo de deposição por *Sputtering* e foram depositadas em substrato de aço, com distância de trabalho fixa de 10,6 cm.

Figura 14. Câmara, controle e fontes de tensão DC/RF do sistema por *sputtering*.



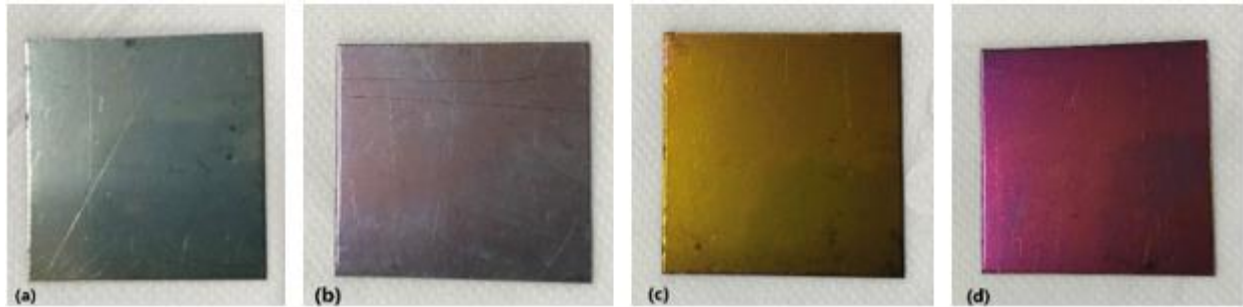
Fonte: Autor (2021)

A Tabela 8 mostra a nomenclatura das amostras, bem como as configurações dos filmes depositados. Já a Figura 15, apresenta os filmes depositados no substrato em aço inox 304.

Tabela 8. Parâmetros de deposição e classificação das amostras

Nomenclatura	Superfície Seletiva	Potência (W)	Tempo (min)
S1	Cr	60	30
S2	Cr ₂ O ₃	200	30
S3	Cr-Cr ₂ O ₃	60+200	30
S4	Cr ₂ O ₃ -Cr-Cr ₂ O ₃	200+60+200	30

Figura 15. Filmes depositados no substrato de aço inoxidável 304



Fonte: Autor (2021)

Conforme a Figura 15, a letra (a) corresponde ao conjunto das amostras S1, a letra (b) ao conjunto S2, letra (c) ao conjunto S3 e letra (d) ao conjunto S4.

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

3.3.1 Difração de Raios – X (DRX)

A caracterização por Difractometria de Raios-X (DRX) permite qualificar e quantificar a estrutura cristalina presente em uma amostra, indicando se são cristalinos ou não. Utiliza-se a Lei de Bragg (Eq. 7) para se calcular a difração de raios-x em determinado material.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde n é um número inteiro positivo, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos e θ o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

As amostras foram caracterizadas através de um Difratoograma de Raio-X modelo XDR 6000 da Shimadzu, operando com radiação $K\alpha$ do Cu, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, localizado nas dependências do Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM). O feixe incidente, não-rasante, com variação entre 3° e 60° (2θ) com $0,01^\circ$ de incremento e medida durante $2^\circ/\text{min}$. As análises dos difratogramas obtidos serão feitas utilizando o software *X'Pert High Score*, fabricado pela empresa PANalytical e o tratamentos de dados através do *Origin 8.0*.

3.3.2 Espectrofotometria UV-Vis-NIR

Os filmes depositados em aço inoxidável foram submetidos à avaliação da sua refletividade nas faixas de radiação que corresponde as regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro UV-Vis modelo UV-2600, fabricado pela Shimadzu, localizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm) do CEAR.

Os parâmetros mensurados de caracterização óptica da refletividade foi na faixa de radiação 220 nm a 1400 nm com o uso de uma esfera de integração para medição da radiação difusa. A partir dos valores da reflectância é possível calcular os valores da absorptância das amostras. Os cálculos foram realizados através da equação 8.

$$\alpha = \frac{\int_{300}^{2500} \alpha_{\lambda} I_{sol} d\lambda}{\int_{300}^{2500} I_{sol} d\lambda} \quad Eq. (8)$$

Onde α_{λ} é a absorptividade espectral do sólido, I_{sol} é a distribuição espectral da irradiação solar e α é a absorptividade hemisférica total.

Caso a irradiação incida sobre um material sólido opaco, ou seja, um material que não há transmissividade ($\tau = 0$) e substituindo a Eq. 4 na Eq. 8, obtém-se a Equação 9:

$$\alpha = \frac{\int_{300}^{2500} (1 - \rho_{\lambda}) I_{sol} d\lambda}{\int_{300}^{2500} I_{sol} d\lambda} \quad Eq. (9)$$

Onde ρ_{λ} é a refletividade espectral do sólido.

3.3.3 Análise de Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Este tipo de caracterização baseia-se no fato de que a composição molecular, em estados vibracionais e rotacionais, de diferentes grupos funcionais absorve radiação na região do infravermelho do espectro solar na faixa de comprimentos de ondas específicos, dependendo da

natureza das ligações químicas (SOUZA, 2009). Sendo assim, permite a identificação dessas composições químicas, em comprimentos de onda característicos, desses grupos funcionais (LEITE, 2008).

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Infravermelho IR-Tracer-100, fabricado pela Shimadzu, com o acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR), localizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Filmes Finos (LabFilm) do CEAR. Os parâmetros da faixa espectral foram de 4000cm^{-1} ($\sim 2500\text{nm}$) a 600cm^{-1} ($\sim 16700\text{nm}$). A espectroscopia na faixa do infravermelho em modo de Reflectância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance* ou, simplesmente, ATR), mede a diferença de intensidade que ocorre internamente devido aos repetidos contatos do raio infravermelho com a amostra (SCHNEIDER, 2017).

3.3.4 Perfilometria Óptica

Esta técnica foi utilizada para medir os valores das espessuras e rugosidades dos filmes obtidos, através de análise não-destrutiva e sem contato físico com as amostras, utilizando somente a luz. O equipamento utilizado foi um perfilômetro óptico 3D do fabricante Taylor Hobson, modelo CCI MP, localizado no Laboratório Integrado de Biomateriais (LABIO) do Centro de Ciências da Saúde (CCS) da UFPB.

Os valores de rugosidade superficiais das amostras foram avaliados através do parâmetro ***Sa*** (média aritmética da altura das superfícies) e ***Ra*** (rugosidade média). Foram realizadas três leituras em pontos distintos de uma mesma amostra para determinação da rugosidade média.

Pode-se dizer que a rugosidade é uma alteração morfológica que possui influência na seletividade da superfície, pois essa texturização forma microcavidades que age como armadilha óptica, ou seja, a radiação incidente é aprisionada refletindo a radiação possibilitando a emissão térmica (LAMPERT, 1979; PELLEGRINI, 1980).

3.4 TRATAMENTO TÉRMICO DE ENVELHECIMENTO CUSTOMIZADO

Inicialmente, devido a uma indisponibilidade do equipamento, não foi possível realizar a medição da emissividade, para os testes de estabilidade térmica, e qualificação da vida-útil das amostras, como determina a ISO 22975:2014. Essa qualificação é realizada através do Critério de

Desempenho (PC), parâmetro que necessita dos valores de absorptância e emitância obtidos em várias etapas de teste. Desse modo, para a realização do tratamento térmico dos filmes depositados, foi utilizada uma customização do procedimento executado no trabalho de Brunold *et al.* (2000). O cálculo dos valores de variação de absorptância através da equação 10.

$$\Delta\alpha_{sol} = \alpha_{sol} (\text{envelhecido}) - \alpha_{sol} (\text{não envelhecido}) \quad \text{Eq. (10)}$$

O equipamento utilizado para o tratamento de envelhecimento foi uma mufla do fabricante Zezimaq, modelo 2000-F (Figura 16), localizada nas dependências do Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LABMAQ) do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da UFPB.

Seguindo o procedimento proposto do trabalho adaptado, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico à 250°C onde permaneceram por 200h. Após esse período, foram retiradas, resfriadas em um desumidificador e caracterizadas usando UV-Vis-NIR, FTIR e perfilometria óptica.

Figura 16. Equipamento utilizado no envelhecimento das amostras



Fonte: Autor (2021)

CAPÍTULO IV

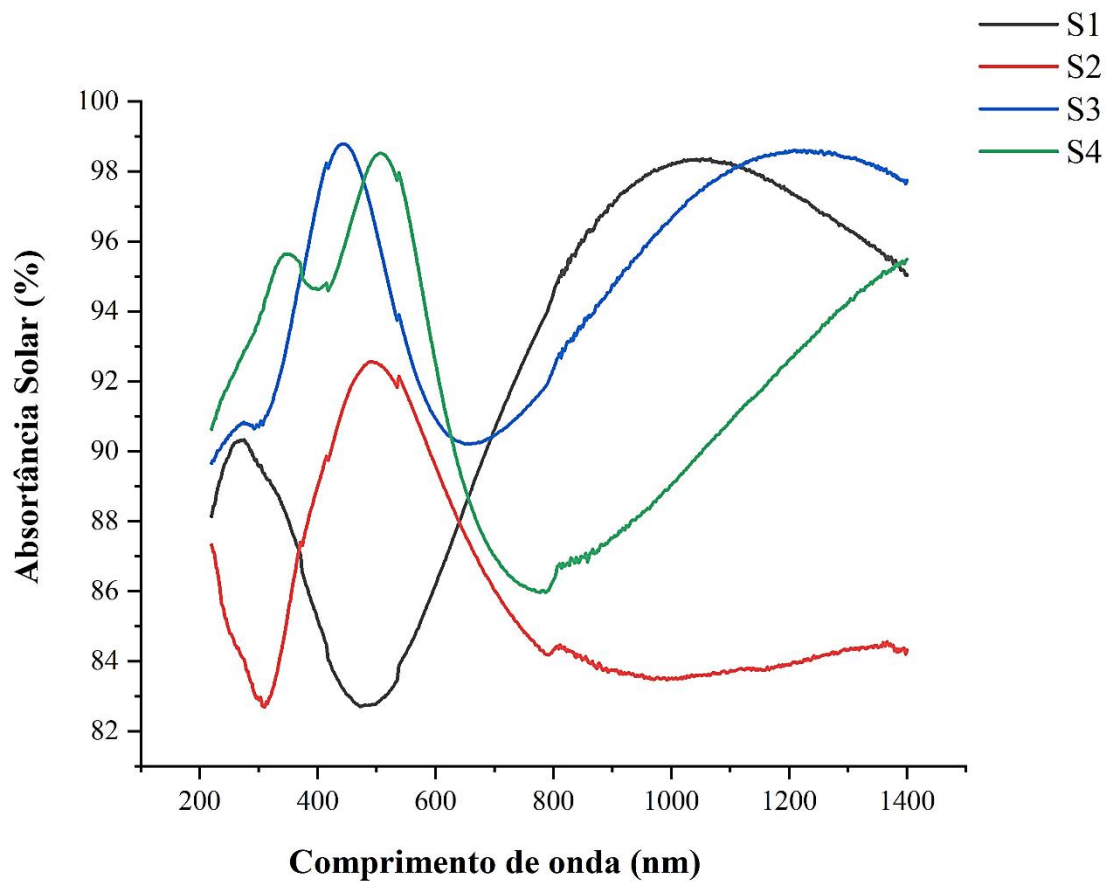
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS REVESTIMENTOS

4.1.1 Espectrofotometria na região do UV-VIS-NIR

A Figura 17 apresenta os resultados dos espectros de absorção UV-Vis-NIR para as 4 melhores superfícies das amostras obtidas.

Figura 17. Espectros de absorção das melhores amostras do conjunto S1 a S4.



Através da Figura 17 observa-se que os maiores picos de absorção (98,79% e 98,52%) foram obtidos pelas amostras S3 (Cr-Cr₂O₃) e S4 (Cr₂O₃-Cr-Cr₂O₃), respectivamente, na faixa do comprimento de onda entre 400 nm e 600 nm. A amostra S2 (Cr₂O₃) obteve um pico de absorção de 92,56%, enquanto que a amostra S1 (Cr) obteve um pico 82,71% de absorção, sendo este o menor dos resultados.

Para efeito de comparação quantitativa, a média das absorptâncias solares ($\bar{\alpha}_s$) foi calculada com base na Eq. 9 para cada conjunto das amostras utilizadas. Os valores dos desvios-padrão em relação a essa média também foram calculados. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 9.

Tabela 9. Absortância Solar Média com desvio-padrão das amostras.

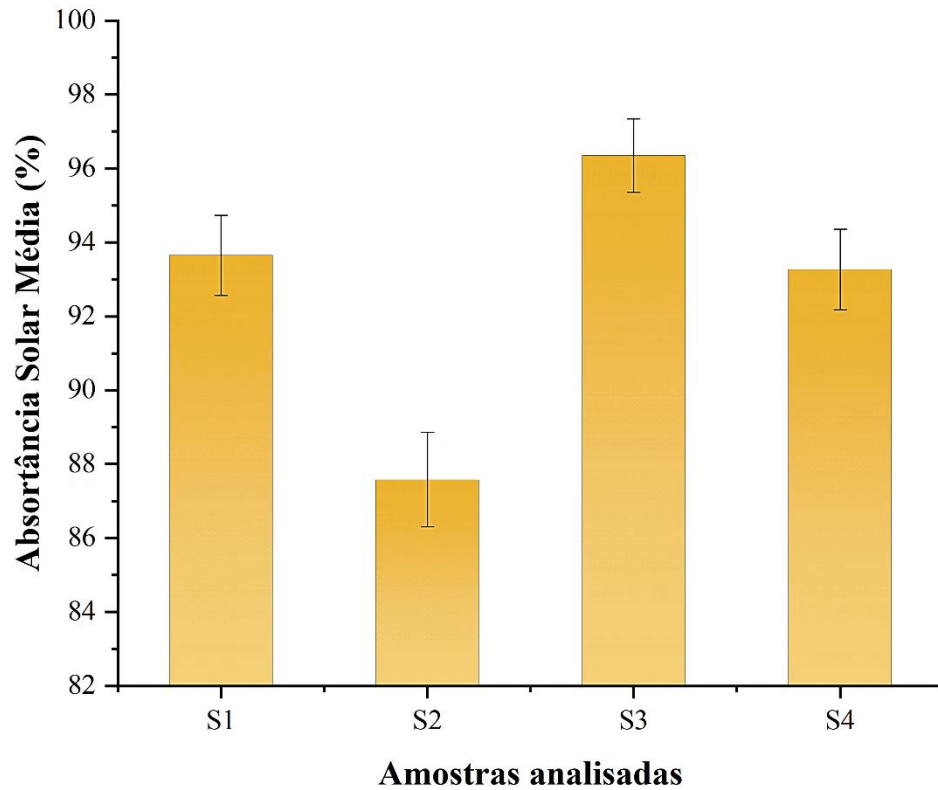
AMOSTRAS	$\bar{\alpha}_s$	DESVIO PADRÃO
S1	93,94%	1,08%
S2	87,58%	1,28%
S3	96,35%	0,99%
S4	93,27%	1,09%

Observa-se pelos valores da tabela que o melhor resultado obtido foi o da amostra S3 (Cr-Cr₂O₃) destacado em negrito, assim como o valor respectivo do desvio-padrão. O resultado de absorção mais baixo foi encontrado na amostra S2 (Cr₂O₃), assim como o valor mais alto de desvio-padrão. Esse desvio-padrão representa a faixa de tolerância de um dado, ou seja, quanto mais próximo de zero (0), mais homogêneo são os dados. Neste caso, o menor valor do desvio-padrão é apresentado pela amostra S3, e quer dizer que há mais homogeneidade no processo de deposição.

Também é possível visualizar que as amostras S1 (Cr) e S4 (Cr₂O₃-Cr-Cr₂O₃) apresentaram resultados próximos, tanto em relação à média da absorptividade quanto em relação ao desvio-padrão. Isso leva a dedução de que quanto menor for o desvio maior será o valor de absorção e vice-versa.

Para uma melhor visualização, os resultados apresentados na Tabela 9 foram transformados em gráfico de colunas e estão expostos na Figura 19.

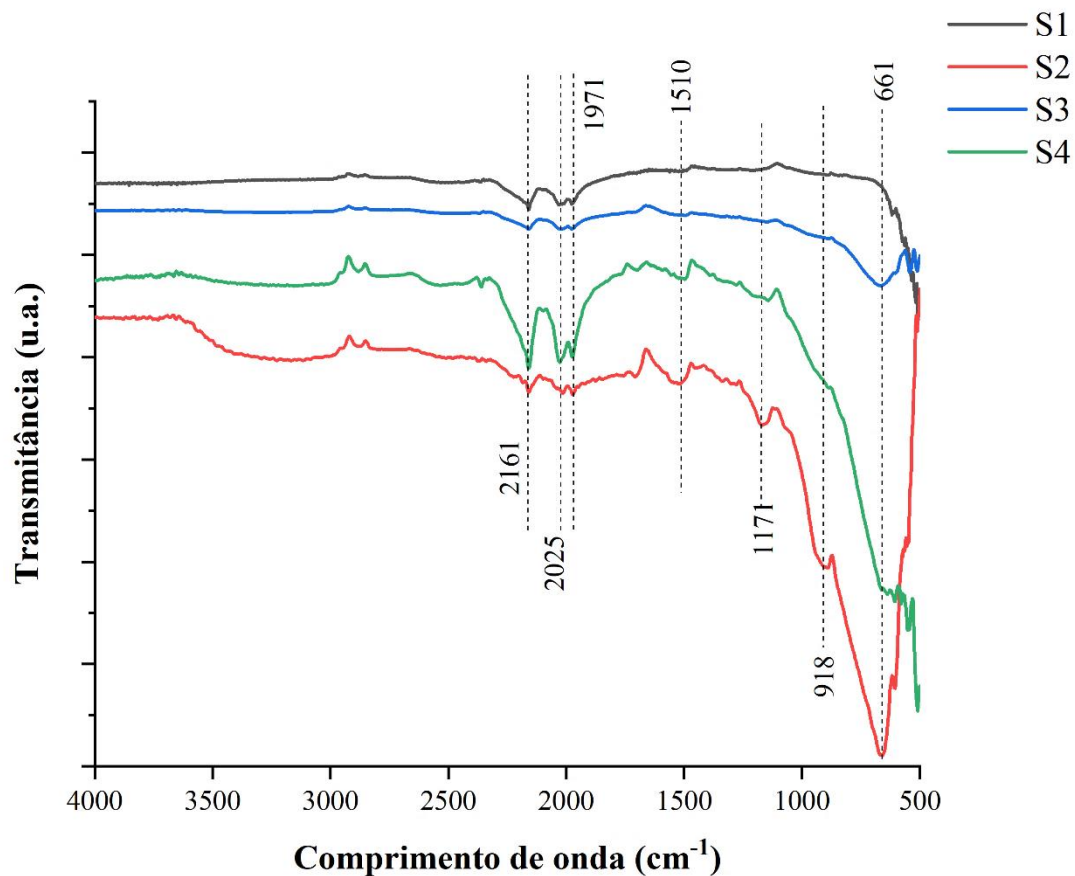
Figura 18. Absortância Solar Média das amostras depositadas.



4.1.2 Análise por Espectroscopia no Infravermelho

As amostras foram submetidas à radiação infravermelha com medições de Reflectância Total Atenuada (ATR) em modo de transmitância no intervalo de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Os resultados obtidos dos espectros das quatro melhores amostras avaliadas estão ilustrados na Figura 19.

Figura 19. Espectros de ATR modo transmitância das amostras avaliadas.

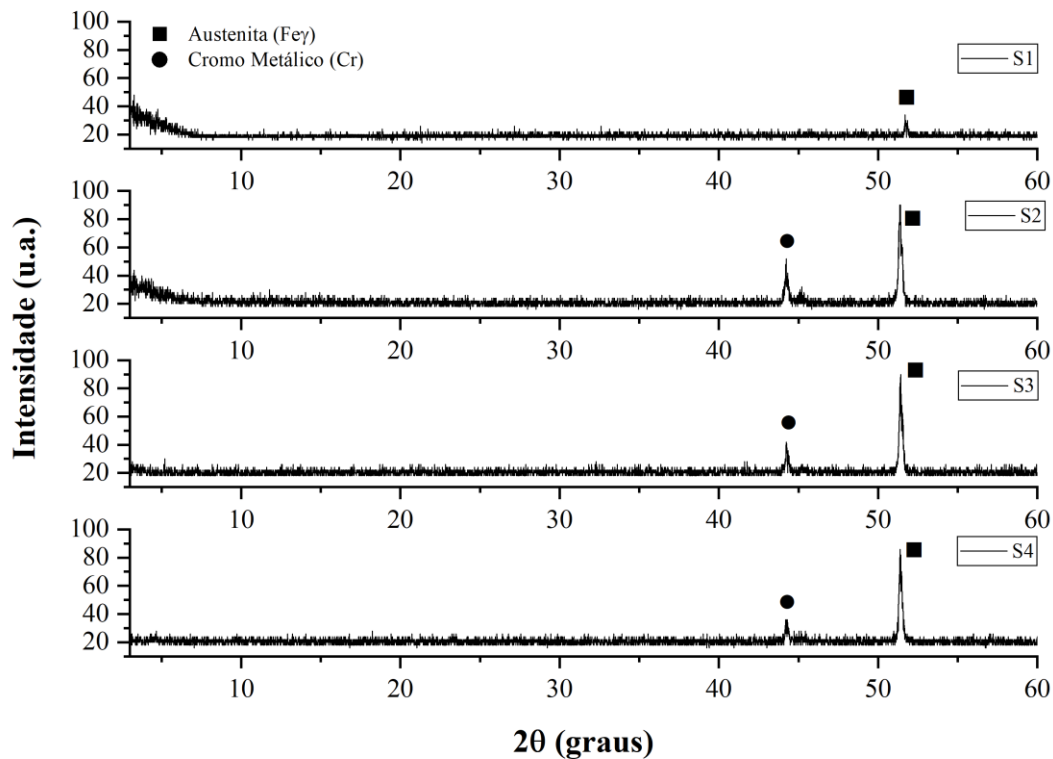


De acordo com o que ilustra a Figura, foram identificadas sete bandas vibracionais correspondentes. Bandas na faixa 661cm^{-1} e 918cm^{-1} são identificadas nas amostras S2 e S3. Bandas de 1171cm^{-1} , também na amostra S2 e 1510cm^{-1} na amostra S4. As bandas de 1971cm^{-1} – 2161cm^{-1} foram identificadas em todas amostras. Considerando os revestimentos fabricados por Cr, a literatura apresenta bandas vibracionais na faixa de 955cm^{-1} – 1037cm^{-1} são atribuídas as ligações Cr=O, faixas de 585cm^{-1} – 641cm^{-1} às ligações Cr-O e 1046cm^{-1} – 1085cm^{-1} às ligações Cr-O-Cr (BROWN; GARD, 1975; RAKESH; ANANDA; GOWDA, 2013). Nas faixas de banda correspondente entre 1971cm^{-1} e 2161cm^{-1} , ocorre possivelmente presença de ligações do tipo de $-\text{CO}_2$ conforme fora identificado por D’Ornelas et al. (1988) e Hadjiivanov et al. (1998).

4.1.3 Análise por Difração de Raio-X

Os resultados obtidos a partir das análises por difração de raios-X das amostras avaliadas são mostrados a seguir.

Figura 20. Difração de raios-x das amostras analisadas.



Na análise do gráfico na Figura 20, verifica-se que as amostras apresentaram picos característicos da austenita, denominada também por ferro-gama, proveniente do substrato em aço inoxidável com inclusões de cromo, níquel e cobalto (ICDD ref. 01-078-0165) em todas as amostras analisadas. O pico referente a essa matriz de ferro é visto em $2\theta = 51^\circ$.

Em relação as fases de cromo metálico, foi possível identificar os picos referentes em $2\theta = 44^\circ$ (ICDD ref. 03-065-5559). A partir dos difratogramas percebe-se que existe uma grande semelhança entre os picos difratados nas amostras S2, S3 e S4. Possivelmente o filme da amostra S1 não interagiu apropriadamente com o substrato, uma vez que a deposição foi de cromo metálico.

Desse modo, pode-se dizer que os filmes são muito finos, pois os picos referentes ao substrato são identificados em todas as amostras.

4.1.4 Perfilometria Óptica

Em relação às espessuras do filme, não foi possível determinar através da Perfilometria, haja vista que a técnica de deposição dos filmes utilizada produziu filmes bem finos impossibilitando a leitura do equipamento.

Os resultados de rugosidade média superficial (Ra) foram avaliados juntamente com os valores da altura média superficial (Sa) como estão mostrados na Tabela 10. Foram incluídos os valores das absorvâncias médias para efeito comparativo.

Tabela 10. Relação entre os Parâmetros Ra, Sa e Absorvância dos filmes depositados.

Amostras	Ra (nm)	Sa (nm)	A_s (%)
S1	57	61	93,94%
S2	85	94	87,58%
S3	84	95	96,35%
S4	82	106	93,27%

Conforme observado na Tabela, os maiores valores de absorvância média foram encontrados nas amostras S1 e S3, cujos valores médios de Ra e Sa foram menores, respectivamente 59 nm e 89,5 nm. Apesar de todos os filmes terem sido depositados com o mesmo tempo (30 min), observa-se que existe uma possível correlação entre a potência de deposição e os valores de rugosidade, tendo em vista que os filmes compostos por multicamadas (S3 e S4) foram depositados com variação de potência e, obtiveram valores de rugosidade (84 e 82nm), bem como nas alturas médias (95 e 106nm), respectivamente.

A seguir, a Figura 21 expressa o perfil morfológico das amostras, cuja escala (à direita das figuras) foi igualada para proporcionar melhor comparação entre a morfologia das amostras. Esta escala representa a profundidade dos pontos medidos em relação ao ponto mais alto da superfície. É possível notar que todos os perfis morfológicos se assemelham. No entanto, as amostras S1 e S3

tendem a ser mais similares em relação às amostras S2 e S4, o que pode ser melhor visualizado nas imagens 3D apresentadas na Figura 22.

Figura 21. Perfil morfológico das amostras não-envelhecidas.

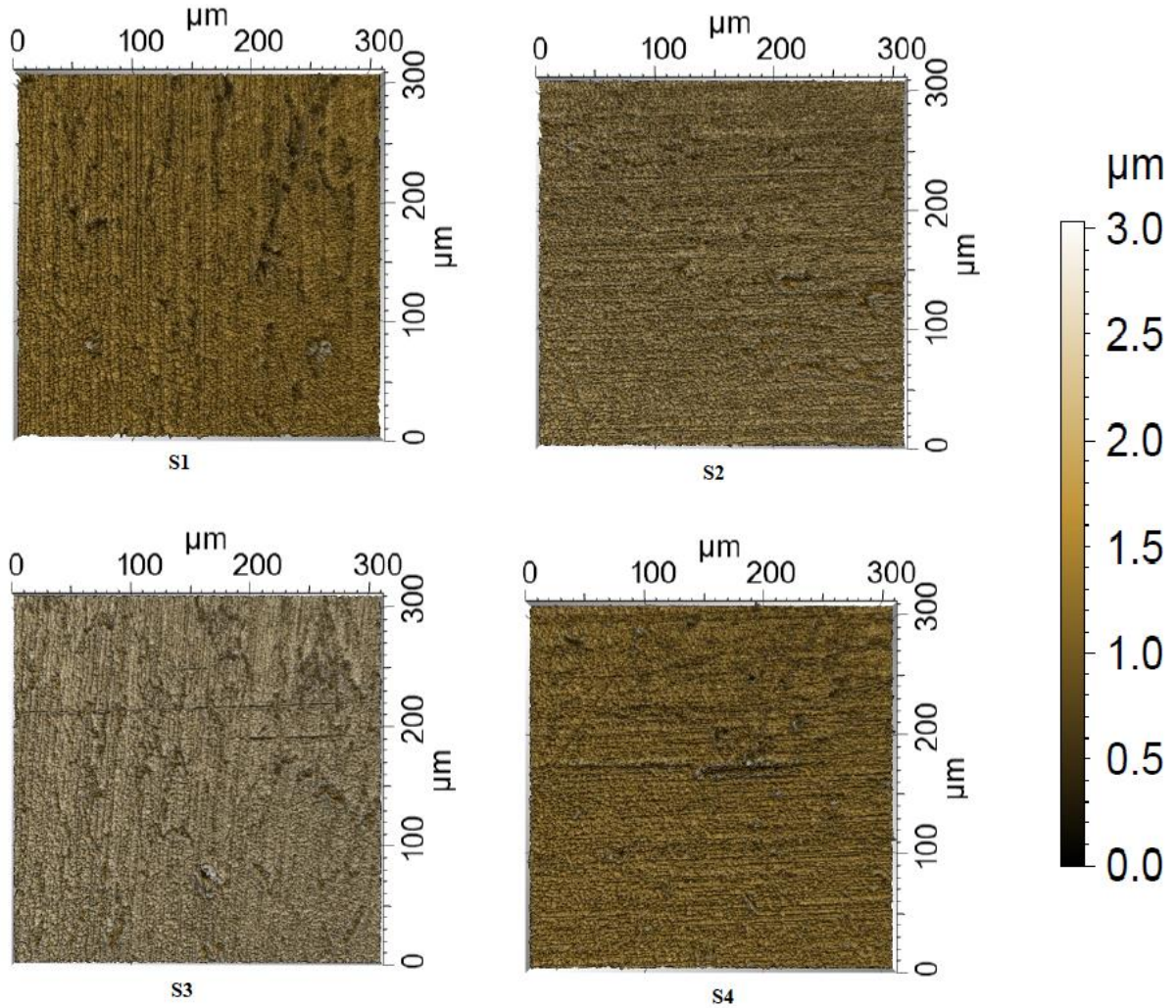
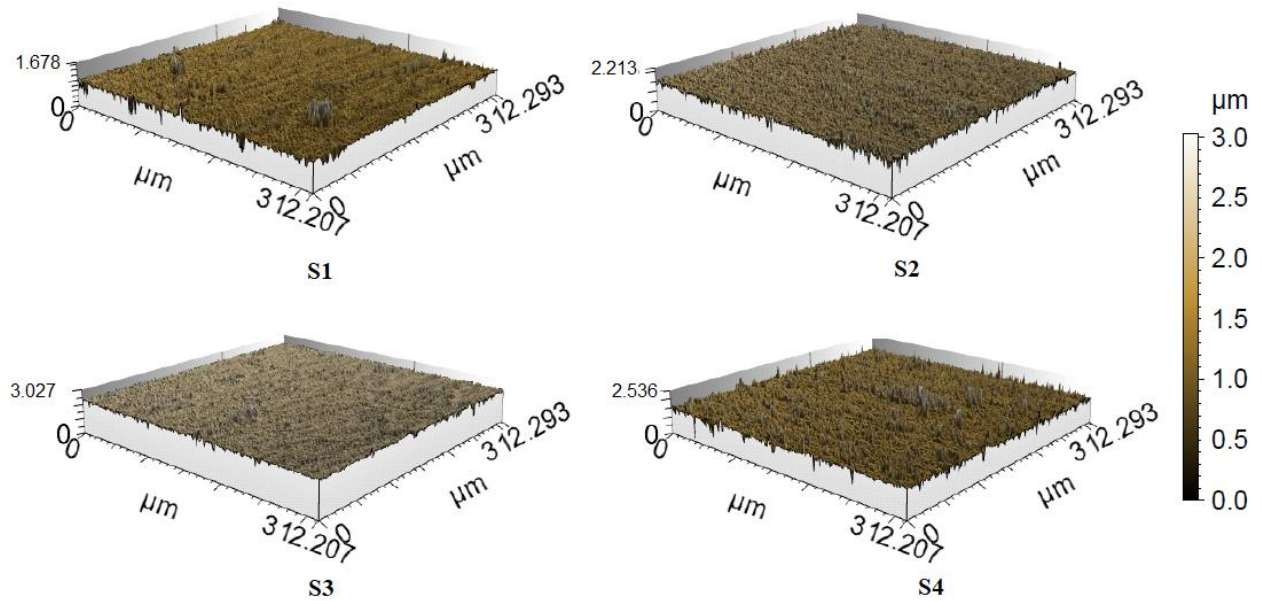


Figura 22. Perfis morfológicos dos filmes em 3D.

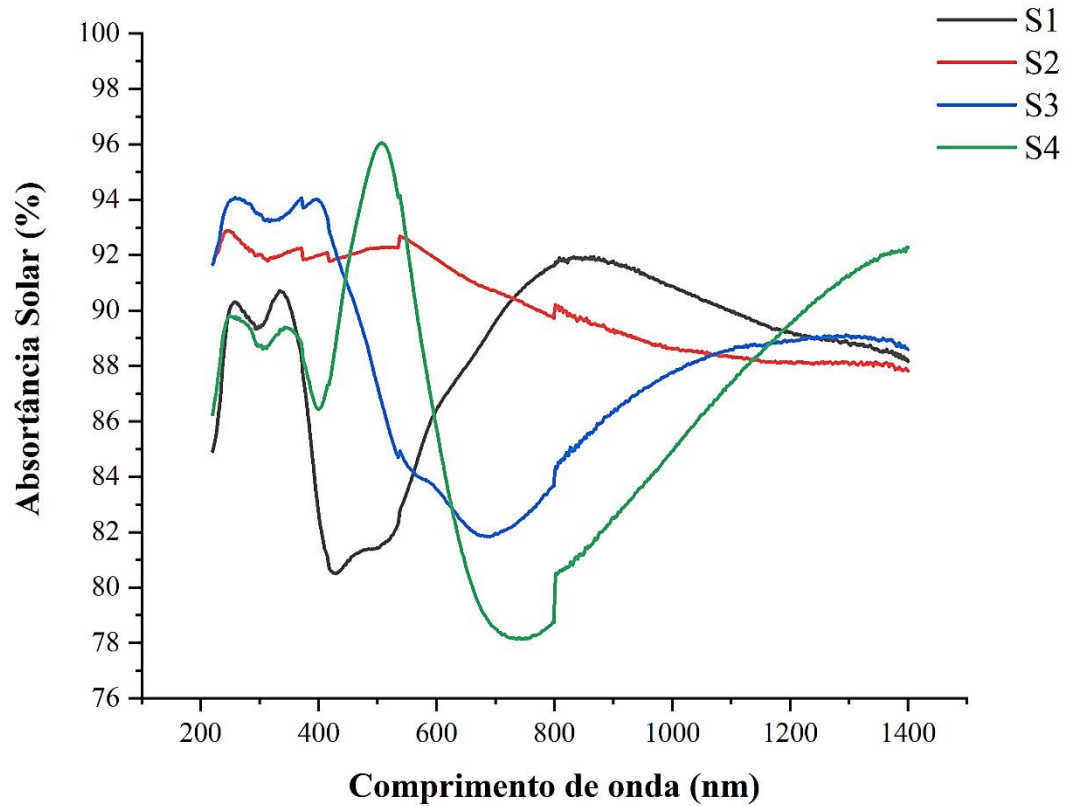


4.2 COMPORTAMENTO DOS FILMES APÓS O ENVELHECIMENTO

4.2.1 Espectrofotometria na região do UV-VIS-NIR

A Figura 23 apresenta os resultados dos espectros de absorção UV-Vis-NIR das amostras após serem submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento acelerado, sendo possível notar mudanças no comportamento óptico das superfícies seletivas de cromo.

Figura 23. Espectros de absorção das amostras S1 a S4 após tratamento térmico acelerado.



Observa-se que a amostra S4 se mantém com valor de absorção (96,05%) superior às demais, na mesma faixa de comprimento de onda (400 nm – 600 nm). Deduz-se que este comportamento pode ter ocorrido devido a dupla camada de filme de Cr_2O_3 na amostra, o que pode ter influenciado na mantenebilidade do valor a absorção, pois filmes de óxido de cromo tendem a ser mais estáveis.

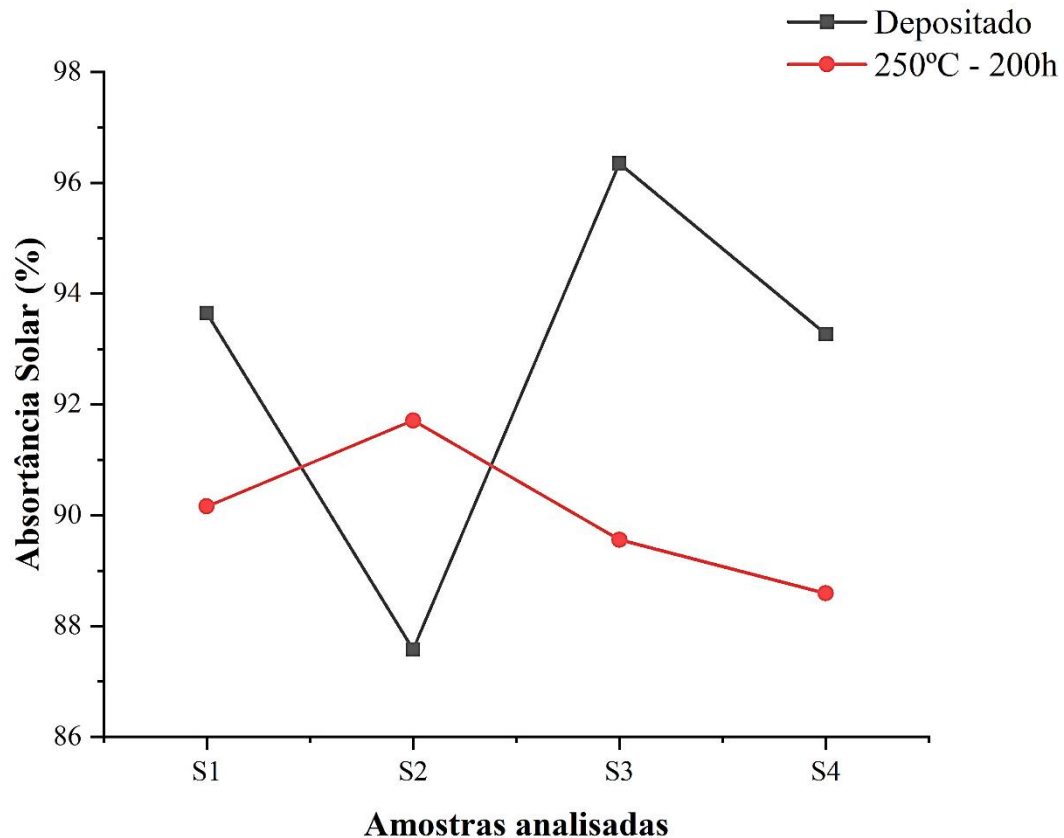
A Tabela 11 e a Figura 24 mostram os resultados comparativos entre o antes e depois do envelhecimento relacionando a média das absorções solares ($\bar{\alpha}_s$) calculadas através da Eq. 10. Nota-se que as absorções solares das amostras S1, S3 e S4 diminuíram após o tratamento, ao contrário da amostra S2, cujo valor médio de absorção aumentou.

Observa-se que com exceção da amostra S3, todas as outras amostras apresentaram uma boa estabilidade térmica, pois a maior queda no valor de absorção após o tratamento térmico foi de -6,79%. Se desconsiderada a variação de emitância, o Critério de Desempenho descrito na Norma Internacional ISO 22975:2014, é atendido já que as amostras apresentam desvios até 5%.

Tabela 11. Comportamento óptico dos filmes antes e depois do envelhecimento.

Amostras	Absortância Solar (α_s)		$\Delta\alpha_s$
	Como depositado	250°C – 200h	
S1	93,94%	90,16% ↓	-3,78%
S2	87,58%	91,71% ↑	4,13%
S3	96,35%	89,56% ↓	-6,79%
S4	93,27%	88,59% ↓	-4,68%

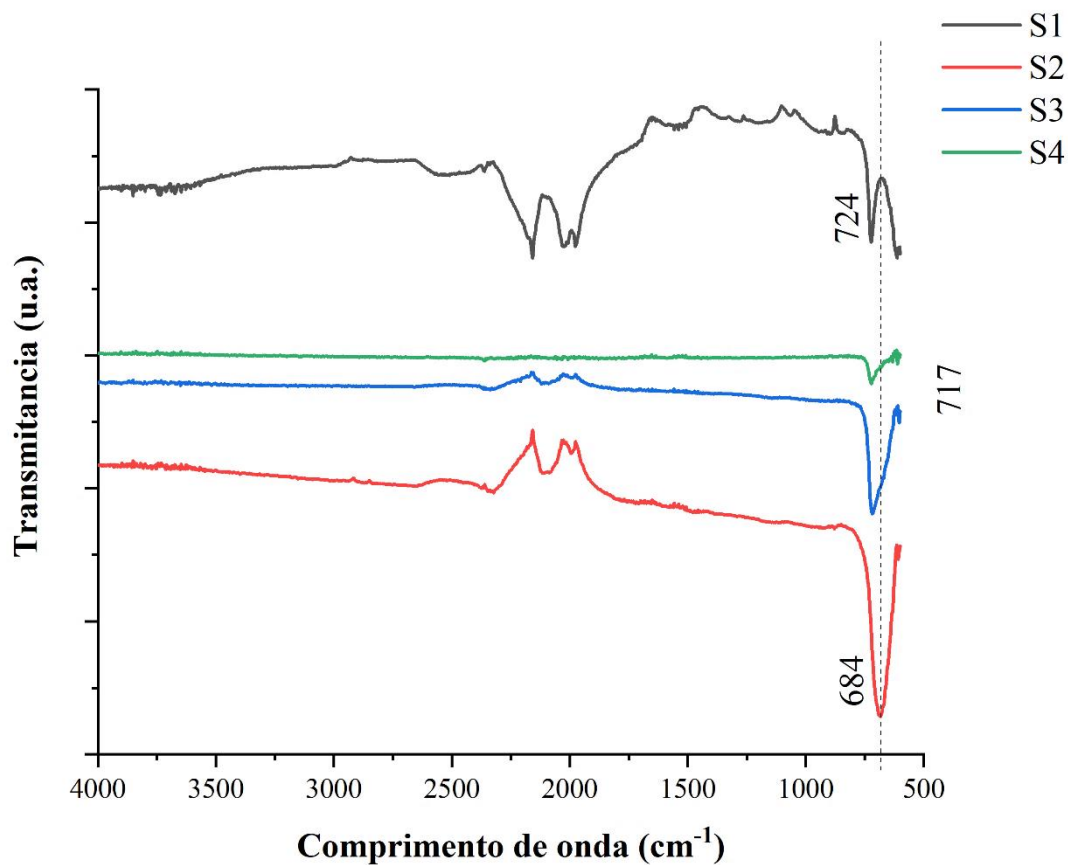
Outro fator que pode ser observado, é que os valores de absortância após o tratamento térmico se mantiveram muito próximos, com variação de 3,12%, se comparado aos valores obtidos antes o tratamento, com 8,77%. Ou seja, houve uma redução de aproximadamente, 64% nos valores médios de absortividade.

Figura 24. Comparação das absortâncias solares das amostras S1 a S4.

4.2.2 Análise por Espectroscopia no Infravermelho

Após o tratamento térmico, as amostras foram novamente submetidas à radiação infravermelha com medições de Reflectância Total Atenuada (ATR) em modo de transmitância no intervalo de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Os resultados obtidos dos espectros das quatro melhores amostras avaliadas estão ilustrados na Figura 25.

Figura 25. Espectros de ATR modo transmitância das amostras após o tratamento térmico



De acordo com a Figura 25, pode se observar que a banda da amostra S2 foi deslocada de 918 cm^{-1} para 684 cm^{-1} , em relação ao resultado encontrado antes do envelhecimento. No entanto, manteve-se dentro da faixa de banda que corresponde ao elemento Cr, bem como a amostra S3 que teve sua faixa de banda deslocada de 661 cm^{-1} para 717 cm^{-1} . Assim como no espectro antes do

envelhecimento, foram encontradas evidências de ligações de -CO_2 na mesma faixa de banda das amostras, porém as bandas estão invertidas em relação à Figura 19.

As faixas de bandas próximas a 717 cm^{-1} e 684 cm^{-1} , trazem, também, evidências referentes ao Cr_2O_3 . Essas bandas também foram identificadas no trabalho de Ivanova et al. (2008).

4.2.3 Perfilometria Óptica

Através da Tabela a seguir, é possível visualizar os novos valores obtidos após o processo de envelhecimento.

Tabela 12. Comportamento morfológico dos filmes antes e depois do envelhecimento.

Amostras	Como depositado		250°C – 200h		ΔR_a	ΔS_a
	Ra (nm)	Sa (nm)	Ra(nm)	Sa(nm)		
S1	57	61	52 ↓	48 ↓	-5	-13
S2	85	94	73 ↓	76 ↓	-12	-18
S3	84	95	52 ↓	57 ↓	-32	-38
S4	82	106	74 ↓	77 ↓	-8	-29

Os resultados demonstram que os valores, em todas as amostras, sofreram redução. No entanto, a amostra S3 foi a que obteve a maior redução, tanto nos valores de rugosidade (R_a), quanto na média dos valores da altura (S_a), 32 e 38, respectivamente.

A Figura 26 mostra os perfis morfológicos dos filmes envelhecidos. Nitidamente é possível perceber que o envelhecimento causou degradação dos filmes S1, S3 e S4. Deduz-se que essa degradação tenha sido ocasionada devido ao tempo exposto (200h) a temperatura constante (250°C). O filme da amostra S2, apresentou pequenos pontos de rugosidade, tornando-se mais rugoso em relação aos outros filmes.

Já as imagens em 3D estão representadas na Figura 27 e permitem uma melhor visualização da morfologia dos filmes. Nota-se uma maior degradação no filme S3 e formação de pontos de rugosidade no filme S2.

Figura 26. Perfil morfológico das amostras envelhecidas

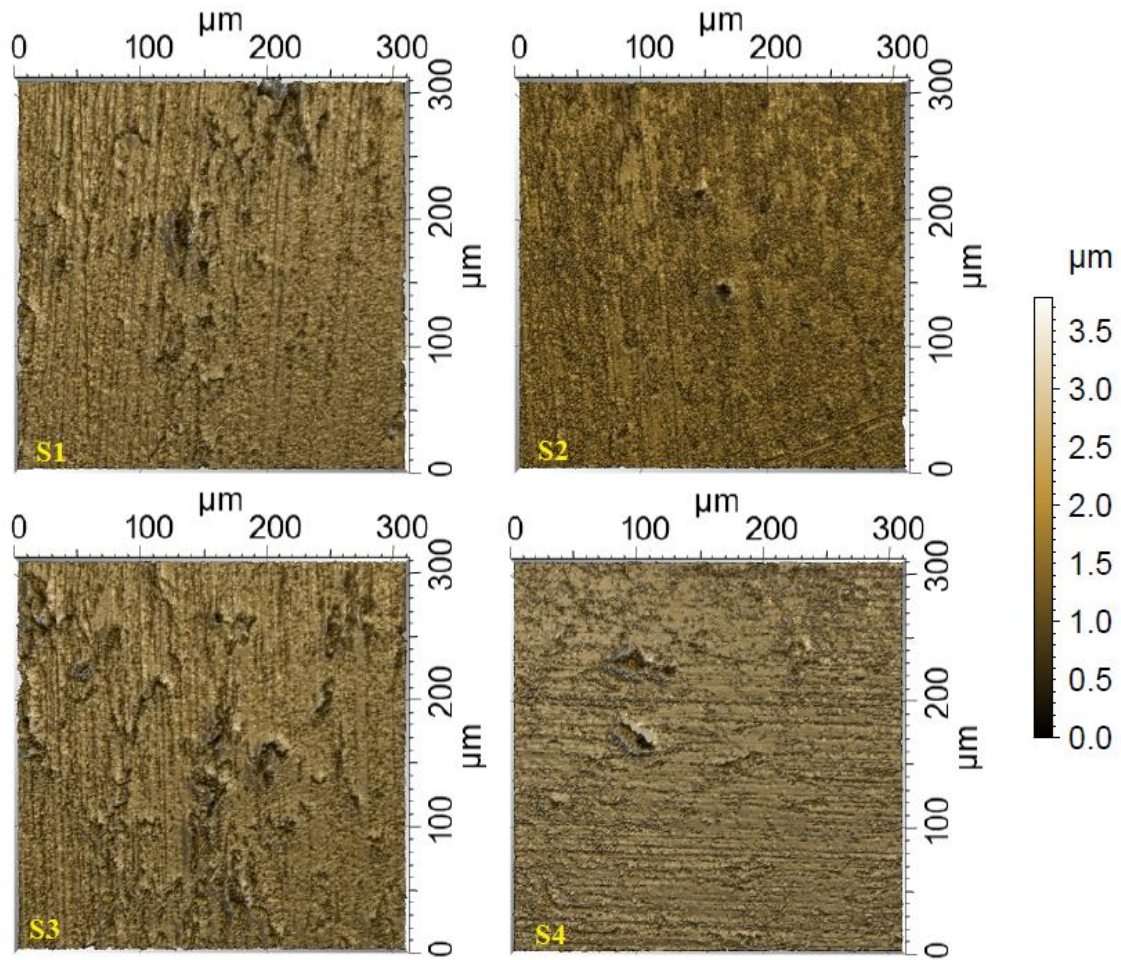
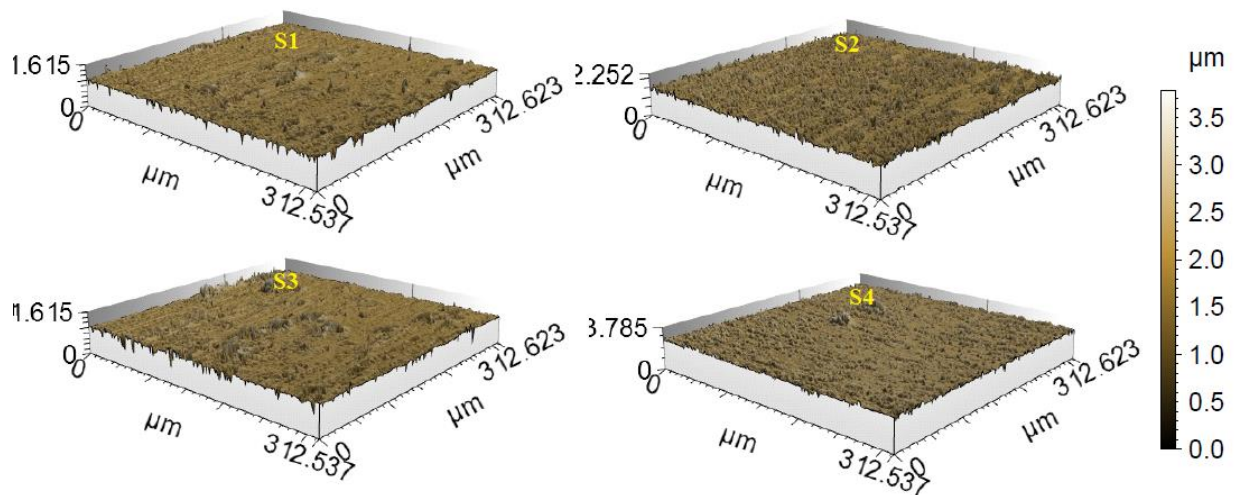


Figura 27. Perfis morfológicos dos filmes envelhecidos em 3D.



CAPÍTULO V

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 SELETIVIDADE ÓPTICA DAS SUPERFÍCIES

A deposição de filmes finos de cromo em aço inoxidável 304 mostrou-se eficiente, haja vista que dentre as quatro superfícies produzidas, três obtiveram satisfatórios valores de absorvidade, acima de 93%, como já encontrado na literatura.

A espectroscopia no infravermelho permitiu observar bandas referentes aos filmes de Cr depositado. No entanto, somente após o processo de envelhecimento foi possível observar bandas referentes ao Cr_2O_3 nos resultados.

5.2 MORFOLOGIA E AVALIAÇÃO QUÍMICA DAS SUPERFÍCIES

Na análise de DRX, há evidências de ferro-gama em todas as amostras, o que pode caracterizar a produção de filmes muito finos. Além disso, não foi possível encontrar presença de óxido de cromo, fato este que pode ter sido influenciado pela temperatura de deposição.

Os revestimentos apresentaram uma boa homogeneização em sua superfície, mesmo obtendo valores de rugosidade média baixa. Essa homogeneização pode ter sido influenciada pelo tempo de deposição.

5.3 EFEITOS DO ENVELHECIMENTO NAS SUPERFÍCIES

Os filmes envelhecidos obtiveram uma boa estabilidade térmica de acordo com a ISO 22975:2014, considerando apenas os valores de absorvidade.

O envelhecimento estudado causou processo de degradação nas superfícies analisadas em relação a sua absorvidade. As amostras S1, S3 e S4 reduziram seus valores, enquanto que a amostra S2 obteve um aumento.

5.4 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas ideias que podem ser levadas em conta para trabalhos futuros:

- Avaliar as propriedades ópticas das superfícies seletivas à base de Cromo em envelhecimento em temperaturas acima de 250°C;
- Avaliar o efeito do envelhecimento nas propriedades ópticas das novas superfícies produzidas em diferentes tipos substratos;
- Aprofundar os estudos sobre os testes normatizados descritos na Norma Internacional ISO 22975:2014, além de avaliar a capacidade emissiva dos filmes obtidos e realizar o cálculo da seletividade;
- Realizar ensaios metalográficos afim de verificar a aderência, qualitativa e quantitativa, dos filmes nos substratos, afim de entender o seu comportamento.
- Avaliar como diferentes parâmetros de deposição podem influenciar as propriedades dos filmes obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDO JUNIOR, O. H.; ROSA, H. B.; SPACEK, A. D.; Malfatti, C. F.; Schaeffer, L. Proposta de um sistema alternativo para captação da luz solar de baixo custo para inserção no mercado Brasileiro. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v. 26, n. 1, p. 17–24, 2014.

ARANCIBIA-BULNES, C. A.; ESTRADA, C. A.; RUIZ-SUÁREZ, J. C. Solar absorptance and thermal emittance of cermet with large particles. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 33, n. 19, p. 2489–2496, 2000.

ARAÚJO, F. A. A.; FREIRE, F. N. A.; PINHO, D. C.; DUTRA, K. H.; ROCHA, P. A. C.; SILVA, M. E. V. DA. Characterization of new selective coatings, made of granite and chrome, for solar collectors. **Revista Matéria**, v. 24, n. 2, 2019.

ATKINSON, C.; SANSOM, C.L.; ALMOND, H.J.; SHAW, C.P. Coatings for concentrating solar systems – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.45, p.113–122, 2015.

BACON, D.; IGNATIEV, A. The role of the substrate in the optical degradation of solar absorbing black chrome. **Solar Energy Materials**, v. 9, n. 1, p. 3–19, 1983.

BARSHILIA, H. C.; SELVAKUMAR, N.; RAJAM, K. S.; BISWAS, A. Structure and optical properties of pulsed sputter deposited $\text{Cr}_x\text{O}_y/\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ solar selective coatings. **Journal of Applied Physics**, v. 023507, n. 103, 2008.

BAYATI, M. R.; SHARIAT, M. H.; JANGHORBAN, K. Design of chemical composition and optimum working conditions for trivalent black chromium electroplating bath used for solar thermal collectors. **Renewable Energy**, v. 30, p. 2163–2178, 2005.

BERIZZI, A.; BOVO, C.; ILEA, V.; MERLO, M.; MIOTTI, A.; ZANELLINI, F. Decentralized congestion mitigation in HV distribution grids with large penetration of renewable generation. **International Journal of Electrical Power and Energy Systems**, v. 71, p. 51–59, 2015.

BHATIA, S. C. Solar radiations. **Advanced Renewable Energy Systems**. Elsevier, p. 32–67, 2014.

BOUBAULT, A.; HO, C. K.; HALL, A.; LAMBERT, T. N.; AMBROSINI, A. Durability of solar absorber coatings and their cost-effectiveness. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 166, n. March, p. 176–184, 2017.

BRAGA, T. S.; MASSI, M.; SOARES, A.; PEREIRA, F. P. Efeito da concentração de molibdênio na absorbância de compósitos cermet de Mo-AlN depositados por Magnetron Sputtering. **Revista Brasileira de Energia Solar**, v. 4, n. 1, p. 33–39, 2013.

BROWN, S. D.; GARD, G. L. New Chromyl Compounds. II. Reaction of Chromyl Trifluoroacetate with Strong Acids. **Inorganic Chemistry**, v. 14, n. 9, p. 2273–2274, 1975.

BRUNOLD, S.; FREI, U.; CARLSSON, B.; MÖLLER, K.; KÖHL, M. Accelerated life testing of solar absorber coatings: Testing procedure and results. **Solar Energy**, v. 68, n. 4, p. 313–323, 2000.

BUNSHAH, R. F. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Technology and Applications**. Second ed. Los Angeles, California: University of California at Los Angeles, 1994.

CAO, Y.; HU, X. Absorbing film on metal for solar selective surface. **Thin Solid Films**, v. 375, n. 1–2, p. 155–158, 2000.

ÇENGEL, Y.A.; GHAJAR, A.J. **Transferência de Calor e Massa – Uma abordagem prática**, 4ª ed. Porto Alegre: Mc Graw-hill, 2012.

D'ORNELAS, L.; THEOLIER, A.; CHOPLIN, A.; BASSET, J. M. Surface Organometallic Chemistry: Chemisorption and Thermodecomposition of $\text{Ru}_3(\text{Co})_{12}$ on Partially Hydroxylated Magnesia and Related Oxides. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 7, p. 1261–1265, 1988.

EIA – U.S. **Energy Information Administration**. Total Energy. Disponível em: <http://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/index.php#electricity>. Acesso em 18 de janeiro de 2020.

EPE. **Anuário Estatístico de Energia Elétrica, 2020**. Disponível em <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/anuario-estatistico-de-energia-eletrica/>. Acesso ago. 2021.

ESPOSITO, S.; ANTONAIA, A.; ADDONIZIO, M. L.; APREA, S. Fabrication and optimization of highly efficient cermet-based spectrally selective coatings for high operating temperature. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 21, p. 6000–6006, 2009.

FEIL, A F.; KRELLING, A.; JACOBSEN, S. D.; FERNANDES, J.; VARGAS, A M.; BLANDO, E.; ALEGRE, P. Influência dos parâmetros de deposição na proteção contra corrosão de TiN depositados por Biased Magnetron Sputtering. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, n. 3, p. 135–140, 2006.

FERNANDES, J. A.; KRELING, A.; BLANDO, E.; HÜBLER, R. Avaliação do Stress Residual em Filmes Finos Metálicos: Influência da energia de Deposição no Processo de DC Magnetron Sputtering. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, p. 113–118, 2008.

FOX, M. **Optical Properties of Solids**. Oxford University Press, second edition, New York, 2010.

GOMES, C. A. S. **Estudo comparativo de Superfícies Seletivas para Coletores Solares**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) - UFC/CT, Fortaleza.

GOMES, K. C.; MEDEIROS, I. D. M. DE; LEITE, K. S.; GALVÃO, G. O.; SILVA, A. K. B. da. Superfície seletiva solar a base de cinza do bagaço da cana-de-açúcar via deposição por pintura. **Interscientia**, v. 5, n. 1, p. 64–74, 2017.

GONÇALVES, R. P. N. **Avaliação dos Efeitos do Envelhecimento em Superfícies Seletivas Solares de CrxOy Obtidas a Partir de Processo de Eletrodeposição**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - UFPB/CT, Joao Pessoa.

HADJIIVANOV, K.; LAVALLEY, J. C.; LAMOTTE, J.; MAUGÉ, F.; SAINT-JUST, J.; CHE, M. FTIR study of CO interaction with Ru/TiO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 176, n. 2, p. 415–425, 1998.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos da Física - Óptica e Física Moderna**. 10. ed. Vol. 4. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2004.

INCROPERA, F. P.; WITT, D. P.; BERGMAN, T. L. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. Grupo Gen-LTC, 2000.

INCROPERA, F. P.; WITT, D. P. **Fundamentos da transferência de calor e massa**, 3ª Edição. Rio de Janeiro. LTC, 1992.

ISE – FRAUNHOFER. **Power generation from renewable energy in Germany – assessment of 2015**. Disponível em: <https://www.ise.fraunhofer.de/en/downloadsenglisch/pdf-files-englisch/power-generation-from-renewable-energy-in-germanyassessment-of-2015.pdf>. Acesso em 18 de janeiro de 2020.

ISO. **ISO 22975-3 Solar energy – Collector components and materials – Part 3: Absorber surface durability**, 2014.

IVANOVA, T.; GESHEVA, K.; CZIRAKI, A.; SZEKERES, A.; VLAIKOVA, E. Structural transformations and their relation to the optoelectronic properties of chromium oxide thin films. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 113, n. 1, 2008.

JULKARNAIN, M.; HOSSAIN, J.; SHARIF, K. S.; KHAN, K. A. Optical properties of thermally evaporated Cr₂O₃ thin films. **Canadian Journal on Chemical Engineering & Technology**, v. 3, n. 4, p. 81–85, 2012.

KE, Z.; MIAO, D.; LEI, H.; JIANPING, M.; JINING, W.; XIAOPENG, L.; ZHEJUN, D.; JIE, M.; BO, Z. Thermal stability test and ageing mechanisms study of different solar selective absorbing coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 323, p. 65–71, 2017.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159–172, 2000.

KENNEDY, C.E. Review of mid-to high-temperature solar selective absorber materials. **National Renewable Energy Lab.**, Golden, CO. (US), 2002.

KLÜPPEL, R. P. **Curso de conversão térmica da energia solar: Parte I – Fundamentos**. João Pessoa, 2017.

LAMPERT, C. M. Coatings for enhanced photothermal energy collection. **Solar Energy Materials**, v. 1, n. 5–6, p. 319–341, 1979.

LANA, G. M.; NUNES, R. A. X. Filmes Finos de Cromo Negro obtidos por Eletrodeposição. In: 71o Congresso Anual da ABM. **Anais...**Rio de Janeiro: ABM Week, 2016

LEE, K. D.; JUNG, W. C.; KIM, J. H. Thermal degradation of black chrome coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 63, n. 2, p. 125–137, 2000.

MANEA, T. F.; ROSA, F. N.; KREZNINGER, A. Determinação de parâmetros de desempenho para coletores solares tubulares a vácuo. **Labsol/PROMEC/UFRGS**, p. 1-10, 2011.

MARTINS, M. **Produção de superfícies seletivas por Magnetron sputtering para aplicação em coletores solares**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais) – UFRJ/PPEM, Rio de Janeiro.

MEDEIROS, I. D. M. DE. **Superfícies seletivas a base de polímeros inorgânicos para coletores solares de média e alta temperatura**. 2016. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) – UFPB/CEAR, João Pessoa.

MEDEIROS, I. D. M. DE; NETO, J. F. DA S.; LEITE, K. S.; SILVA, A. K. B. DA; GOMES, K. C. Avaliação da interferência dos parâmetros de eletrodeposição nos níveis de absorção de superfícies seletivas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 14, n. 26, p. 1360–1369, 2017.

MONTEIRO, F. J.; OLIVEIRA, F. Ageing of black solar selective surfaces. **Solar Energy Materials**, v. 21, n. 4, p. 297–315, 1991.

MYERS, R. J.; MAHAN, B. M. **Química: um curso universitário**. Editora Blucher, 1995.

NUNES, R. A. X.; COSTA, V. C.; SADE, W.; ARAÚJO, F. R.; SILVA, G. M.; NUNES, R. A. X.; COSTA, V. C.; SADE, W.; ARAÚJO, F. R.; SILVA, G. M. Selective Surfaces of Black Chromium for Use in Solar Absorbers. **Materials Research**, v. 21, n. 1, 2017.

OZEN, S.; SENAY, V. Optical, Morphological and Nano-Mechanical Properties of Chromium Oxide Thin Films Fabricated by Radio Frequency (RF) Magnetron Sputtering. **International Journal for Light and Electron Optics**, v. 9, 2019.

PARK, J. O.; LEE, J. H.; KIM, J. J.; CHO, S. H.; CHO, Y. K. Crystallization of Indium TiN oxide thin films prepared by RF-magnetron sputtering without external heating. **Thin Solid Films**, v. 474, n. 1–2, p. 127–132, 2005.

PELLEGRINI, G. Experimental methods for the preparation of selectively absorbing textured surfaces for photothermal solar conversion. **Solar Energy Materials**, v. 3, n. 3, p. 391–404, 1980.

PETITJEAN, J. P.; POORTEN, H. V. Les revêtements sélectifs et leur role dans l'amélioration des performances des collecteurs solaires. **Surface Technology**, v. 11, n. Janvier 1980, p. 229–258, 1980.

PETTIT, R. B. Accelerated temperature aging of black chrome solar selective coatings. **Solar Energy Materials**, v. 8, n. 4, p. 349–361, 1983.

RACCURT, O.; DISDIER, A.; BOURDON, D.; DONNOLA, S.; STOLLO, A.; GIOCONIA, A. Study of the Stability of a Selective Solar Absorber Coating under Air and High Temperature Conditions. **Energy Procedia**, v. 69, n. 0, p. 1551–1557, 2015.

RAKESH; ANANDA, S.; GOWDA, N. M. M. Synthesis of Chromium (III) Oxide Nanoparticles by Electrochemical Method and Mukia Maderaspatana Plant Extract, Characterization, KMnO_4 Decomposition and Antibacterial Study. **Modern Research in Catalysis**, v. 02, n. 04, p. 127–135, 2013.

SADE, W.; MIRANDA, D. O.; SANTANA, R. J.; GUIMARÃES, G. R.; BRANCO, J. R. T. Produção de Superfícies Seletivas por Magnetron Sputtering para Aplicações Fototérmicas. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n. 3, p. 125–131, 2008.

SANI, E.; MERCATELLI, L.; JAFRANCESCO, D.; SANS, J. L.; SCITI, D. Ultra-high temperature ceramics for solar receivers: Spectral and high-temperature emittance characterization. **Journal of the European Optical Society**, v. 7, 2012.

SARKAR, A.; SINHA, S.; PALAI, D.; DEY, A.; MALLICK, A. B. Delineating the role of surface characteristics on the solar selectivity of colored chromium oxide coating on 304 stainless steel substrates. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 182, n. December 2017, p. 354–361, 2018.

SCHNEIDER, M. **Determinação da adulteração da erva-mate por adição de sacarose empregando espectroscopia no infravermelho (ATR-FTIR) em conjunto com ferramentas quimiométricas**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) - UFRGS, Porto Alegre.

SELVAKUMAR, N.; BARSHILIA, H. C. Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 98, p. 1–23, 2012.

SILVA NETO, J. F. DA. **Desenvolvimento de Superfícies Seletivas para Coletores Solares com Deposição Multicamadas de Cr e SiO_2** . 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – UFPB/CT, João Pessoa.

SOUZA, Raquel M. ATR: Avanço da espectroscopia de infravermelho na análise de materiais plásticos. **Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens**, v. 21, n. 3, p. 1-3, 2009.

TABOR, H. Solar Collectors, Selective Surfaces, and Heat Engines. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 47, n. 8, p. 1271–1278, 1961.

TATSCH, P. J. Deposição de filmes finos. **Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS**, v. 1, n. 1, p. 22, 2006.

TENTARDINI, E. K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de $(\text{Ti,Al})\text{N}$ do tipo**

multicamadas para aplicação em matrizes. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – UFRGS/PPEM, Porto Alegre.

UECKERDT, F.; BRECHA, R.; LUDERER, G. Analyzing major challenges of wind and solar variability in power systems. **Renewable Energy**, v. 81, p. 1–10, 2015.

USMANI, B.; VIJAY, V.; CHHIBBER, R.; DIXIT, A. Optimization of sputtered zirconium thin films as an infrared reflector for use in spectrally-selective solar absorbers. **Thin Solid Films**, v. 627, p. 17–25, 2017.

VOINOV, A.; ARODUDU, O.; DUREN, I. VAN; MORALES, J.; QIN, L. Estimating the potential of roadside vegetation for bioenergy production. **Journal of Cleaner Production**, v. 102, n., p. 213–225, 2015.

WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H. **Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nano-materials and MEMS.** Second ed. Reino Unido: Elsevier, 2012.

WEISS, W.; ROMMEL, M. Process heat collectors. **State of the Art within Task**, v. 33, p. 771, 2008.

XIAO, X.; MIAO, L.; XU, G.; LU, L.; SU, Z.; WANG, N.; TANEMURA, S. A facile process to prepare copper oxide thin films as solar selective absorbers. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 24, p. 10729–10736, 2011.

ZHANG, K.; HAO, L.; DU, M.; MI, J.; WANG, J. N.; MENG, J. PING. A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 1282–1299, 2017.

ANEXO

ANALYSIS OF THICKNESS MEASUREMENT MODEL OF Cr_2O_3 SPUTTERED SINGLE LAYER THIN FILMS

L.B. Correia¹, A. K. Valença¹, K.C. Gomes¹, J.F. Neto².

¹*Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica,
PB, Brazil*

²*Universidade Federal da Paraíba, Centro de Energias Alternativas e Renováveis, PB, Brazil
e-mail: leonardo.leandro@cear.ufpb.br*

Abstract: Cr_2O_3 thin film has been used for differently application. Some of them requires a specific thickness coating. The sputtering technique is capable to produce films with high control and uniformity. The results show that the film obtained 94 nm thickness value after the deposition. A statistic model was used to calculate an error between the measured value and the calculated value. This fact can be viewed by the small error value of 8.89%.

Keywords: Chromium Oxide, Thin Films, Mathematical Model, Thickness, Sputtered.

Introduction

Chromium oxide (Cr_2O_3) has become one of the most important and widely used oxide material for industrial application [1]. This material carries pleasant physical properties, such as high hardness, high melting point, chemical inertness, low friction coefficient, high wear resistance, and high temperature oxidation resistance [1].

To prepare Cr_2O_3 thin films several authors have suggested different techniques, for instance, thermal evaporation [1], sputtering [2], chemical vapor deposition (CVD) [3], and so forth. Sputtering is one of the most used and studied technique since is possible manufacture thin films with high control and uniformity [4]. The sputtering process occurs when ions of a gas are directed to a target where the atoms will be ejected by the collision [5].

Some applications of thin films require a specific thickness, for instance, ant-reflection coating thickness control the ant-reflective quality and the thickness of a transparent conducting oxide regulate its transmittance and sheet resistance [6]. Therefore, considering the difficult to produce sputtered thin films, a model capable of evaluate the film thickness will help to save time and energy of production.

Experimental and Computational Procedure

A thin film of Cr_2O_3 was manufactured by a RF sputtering equipment using 200 W at a single frequency of 13.56 MHz for 30 minutes. The target was made of Cr_2O_3 , the gas (Ar) pressure was 2 mTorr at room temperature. Posteriorly, a profilometry analysis was used to evaluate the average thickness showing a result of 94 nm.

Before calculating the film thickness, it is necessary to know some parameters which express the physical phenomena that occur in sputtering: Sputtering Yield (Y), Ion current density (J_+) and Ion energy distribution (IED).

First, Matsunami et al. [7] developed a semi-empirical model of sputtering yield based on Sigmung's theory. The energy-dependent Sputtering Yield $Y(E)$ is:

$$Y(E) = \frac{CQ}{U_0} \frac{\alpha S_n(E)}{1 + DU_0 s_e(\epsilon)} \left(1 - \left(\frac{E_{th}}{E} \right)^{0.5} \right)^{2,8} \quad (1)$$

Where $S_n(E)$ is the nuclear stopping cross section per atom, U_0 is the surface binding energy per atom, $s_e(e)$ is the inelastic electronic stopping power. In addition, C, Q, D, E_{th} , α are constants that depend on the atomic masses of the ions and the target. Moreover, to select the correct value of Y the IED will be considered as a Gaussian distribution [8].

$$IED(E) = \frac{1}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(E-E')^2}{2\delta^2}\right) \quad (2)$$

$$\delta = \frac{\Delta E}{2\sqrt{2\ln 2}} \quad (3)$$

Where δ is the standard deviation of Gaussian, ΔE is the energy resolution and E' is the peak of ion energy.

Secondly, Wasa [9] described an equation for the ion current density that depends on the characteristics of the sputtering equipment.

$$J_+ = \frac{4}{9} \varepsilon_0 \left(\frac{2e}{M} \right)^{0.5} \frac{v_c^{3/2}}{d^2} \quad (4)$$

Where M and “ e ” are the mass and the charge of the ions respectively, ε_0 is the dielectric permittivity on vacuum, d is the spacing corresponds to the region where the electron gains the ionization energy of the gas molecules and V_c is the sheath voltage which depends on the equipment power.

Finally, using the expression created by Wasa [9] is possible to calculate the film thickness (W) and compare the results with the experimental film of Cr_2O_3 .

$$W = k_1 \left(\frac{J_+}{e^-} \right) Y t \left(\frac{A}{N} \right) \frac{J_+}{e^-} (pl)^{-1} \quad (5)$$

Where k_1 is a constant specific to Cr_2O_3 , e^- is the electron charge, A and N are the atomic weight of the sputtered materials and Avogadro's number respectively, t is the sputtering time, p and l are the discharge gas pressure and the electrode spacing, respectively.

Results and Discussion

Solving the Equations (3) and (2) respectively and estimating the IED average, a value of 420,1516 eV was found for Ar ions. Now, solving Equation (1) for Ar ions in a range of 100 to 5000 eV a graph was obtained as shown in Figure (1). Furthermore, Y (420,1516) is approximately to 0.498 molecules of Cr_2O_3 per Ar ion. By the Equation (4) the sputtering process generate a J_+ of 3.6859 mAcm^{-2} .

Finally, using the results of Equations (1) and (4) in Equation (5) it is possible to find a thickness of 85.6389 nm. A statistical analysis was made, and the results are in Table (1).

Table 1 – Error calculation between calculated and measured film thickness.

	<i>Calculated W(nm)</i>	<i>Measured W (nm)</i>	<i>Error %</i>
Cr ₂ O ₃ film	85.6389	94	8.89

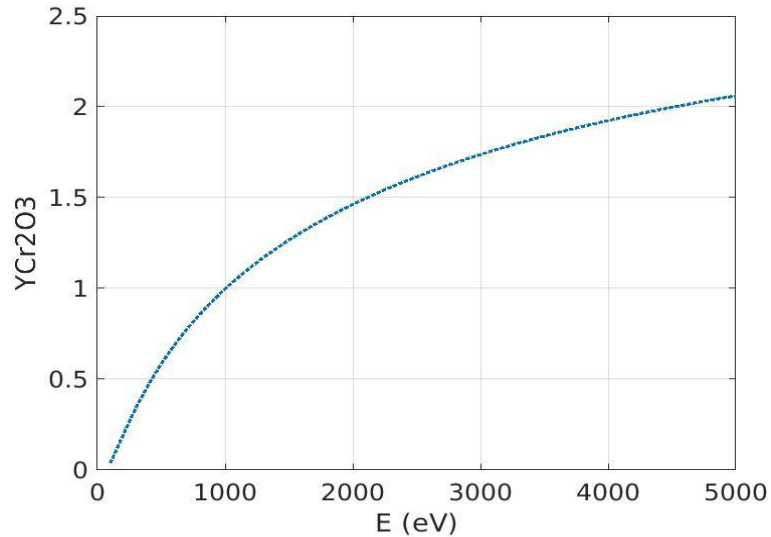


Figure 1: Sputtering yield of Ar ions on Cr₂O₃ in a range of 0.1k eV to 5k eV.

Conclusions

The studied models could show a good approximation of the Cr₂O₃ thin film thickness. This fact can be viewed by the small error value of 8.89%. To show a complete model analysis it is necessary manufacture new films with different fabrication characteristics. In addition, an evaluation study of new materials need be carried out.

References

- [1] A. Kadari, et al., XPS and Morphological Properties of Cr₂O₃ Thin Films Grown by Thermal Evaporation Method. Results in Physics, vol. 7, 2017, pp. 3124–3129.
- [2] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, G. Vignesh, K.S. Rajam, A. Biswas, Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited AlxOy/Al/AlxOy multilayer absorber coatings Solar Energy Mater. Solar Cells, 93 (2009), pp. 315-323.

- [3] J. Wang, A. Gupta, T.M. Klein, Plasma enhanced chemical vapor deposition of Cr₂O₃ thin films using chromium hexacarbonyl (Cr (CO)₆) precursor, *Thin Solid Films*, 516 (2008), pp. 7366-7372.
- [4] P. Zeman, M. Zitek, S. Zuzjakova, R. Cerstvy, Amorphous Zr-Cu thin-film alloys with metallic glass behavior, *J. Alloys Compound*, vol. 696, 2017, pp. 1298-1306.
- [5] R. F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, University of California at Los Angeles, California, EUA, Noyes Publications, 1994.
- [6] W.A. England, S.N. Jenny, D.A. Greenhalgh, Chromium oxide film thickness measurements using spontaneous Raman scattering. *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 15(3), 1984, pp. 156–159.
- [7] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Volume 31, Issue 1, 1984, pp. 1-80.
- [8] D. Gahan, S. Daniels, C. Linnane, Ion Energy Distribution Measurements in Rf and Pulsed Dc Plasma Discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 21, no. 2, Apr. 2012, p. 024004.
- [9] K. Wasa, M. Kitabatake, H. Adachi, *Thin Films Material Technology*. Springer, Norwich USA, 2004.