



Estudo da Degradação do Níquel-Fósforo Enegrecido quando Exposto a Radiação Solar

Enzo Moreira Ribeiro

Relatório de Iniciação Científica do
programa PIBIC, orientado pelo
Dr. Luiz Angelo Berni e
co-orientado pela
Dra. Graziela da Silva Savonov

INPE

São José dos Campos

2022

Resumo

O trabalho tem como objetivo estudar o comportamento do filme de Níquel-Fósforo enegrecido quando exposto à radiação solar por longos períodos de tempo. A finalidade de se realizar tal estudo se dá ao fato desse filme ser utilizado em radiômetros térmicos por causa da sua alta taxa de absorção. Para realizar esse experimento foi montada uma plataforma externa contendo um medidor de radiação solar global, medidores de radiação UVA e UVB e um domo de quartzo para a colocação de amostras. Outra amostra foi mantida em vácuo e no escuro para que ela tivesse a menor degradação possível, e a cada final de mês foi utilizado um espectrofotômetro para medir a refletância das amostras e realizar a comparação. Além dos dados de refletância das amostras, foram obtidos dados de irradiância (Global, UVA e UVB) a cada minuto para saber a radiação incidente na amostra exposta e também imagens no microscópio FEG das amostras antes e depois de todo o experimento para maiores análises. Neste trabalho serão apresentados a plataforma, o cálculo das irradiâncias, imagens obtidas no FEG e os primeiros resultados obtidos de degradação dos filmes de Níquel-Fósforo.

Palavras-chave: Níquel-Fósforo Enegrecido, Espectrofotômetro, Radiação Solar, Absorção, Satélite

Lista de Figuras

3.1.1 - Imagem do Espectrofotômetro.....	4
3.2.1: Imagem do Microscópio FEG.....	5
3.3.1 - Amostra dentro do domo de quartzo.....	6
3.3.2 - Torre em que o domo foi instalado.....	7
3.2.3 - Código no Python para cálculo da integração e média das radiações.....	8
4.1.1 - Gráfico de Refletância para cálculo de média e desvio padrão - amostra 2.....	9
4.1.2 - Gráfico de Refletância para cálculo de média e desvio padrão - amostra 3.....	9
4.1.3 - Gráfico da média com desvio padrão da amostra 2.....	10
4.1.4 - Gráfico da média com desvio padrão da amostra 3.....	10
4.2.1 - Gráfico dos Resultados da refletância ao longo de 6 meses da amostra 2.....	11
4.2.2 - Gráfico dos Resultados da refletância ao longo de 6 meses da amostra 3.....	11
4.3.1 - Resultado da integração diária da irradiância	12
4.3.2 - Resultado da integração diária do UVA.....	13
4.3.3 - Resultado da integração diária do UVB.....	13
4.3.4 - Resultado da média diária da irradiância.....	14
4.3.5 - Resultado da média diária do UVA.....	14
4.3.6 - Resultado da média diária do UVB.....	15
4.4.1 - Imagem da amostra 3 no Microscópio FEG antes do experimento começar a uma magnitude de 15 KX.....	16
4.4.2 - Imagem da amostra 3 no Microscópio FEG depois do experimento começar a uma magnitude de 15 KX.....	16
4.4.3 - Imagem da amostra 3 no Microscópio FEG antes do experimento começar à uma magnitude de 20 KX.....	16
4.4.4 - Imagem da amostra 3 no Microscópio FEG depois do experimento começar a uma magnitude de 20 KX.....	16
4.4.5 - Imagem da amostra 3 no Microscópio FEG antes do experimento começar a uma magnitude de 30 KX.....	17
4.4.6 - Imagem da amostra 3 no Microscópio FEG depois do experimento começar a uma magnitude de 30 KX.....	17
4.4.7 - Imagem da amostra 2 no Microscópio FEG antes do experimento começar a uma magnitude de 15 KX.....	17

4.4.8 - Imagem da amostra 2 no Microscópio FEG depois do experimento começar a uma magnitude de 15 KX.....	17
4.4.9 - Imagem da amostra 2 no Microscópio FEG antes do experimento começar a uma magnitude de 20 KX.....	18
4.4.10 - Imagem da amostra 2 no Microscópio FEG depois do experimento começar a uma magnitude de 20 KX.....	18
4.4.11 - Imagem da amostra 2 no Microscópio FEG antes do experimento começar a uma magnitude de 30 KX.....	18
4.4.12 - Imagem da amostra 2 no Microscópio FEG depois do experimento começar a uma magnitude de 30 KX.....	18

Sumário

1 - introdução.....	1
2 - Revisão da literatura.....	2
3 - Materiais e Métodos.....	4
3.1 - Teste do espectrofotômetro e do método a ser utilizado a partir do uso de amostras testes.....	4
3.2 - Teste das amostras para adquirir o desvio padrão do equipamento e retirada de imagens das amostras no Microscópio FEG.....	5
3.3 - Realização do experimento durante 6 meses e obtenção de imagens do FEG antes e após a realização.....	6
4 - Resultados.....	9
4.1 - Testes no Espectrofotômetro para calcular o desvio padrão e a média das amostras.....	9
4.2 - Testes de refletância das amostras ao longo de 6 meses.....	11
4.3 - Cálculo da integração e média das radiações (irradiação, UVA e UVB)..	12
4.4 - Imagens tiradas do Microscópio FEG antes e após o experimento.....	15
5 - Conclusão	19
Referências bibliográficas.....	20

1.Introdução

Este projeto visa principalmente verificar a degradação de filmes de Ni-P enegrecido quando expostos à radiação solar por longos períodos, e como objetivos mais específicos o desenvolvimento de uma metodologia para mensurar a degradação de filmes quando expostos à radiação solar e o desenvolvimento de um sistema que permita expor as amostras à radiação solar.

O motivo para se estudar em específico esse filme é que ele possui um baixo índice de refletância, e por conseguinte uma alta absorção. além dessa propriedade, também é possível falar que esse filme possui uma alta resistência a corrosão, desta forma não perdendo suas propriedades ao ficar longos períodos exposto à radiação solar, fato que esse experimento cogita averiguar.

O estudo da radiação solar é muito importante, pois, além da radiação solar ser a maior fonte de energia no planeta, ela ainda tem um grande papel na alteração do clima terrestre. Desta maneira, quanto maior o tempo de aquisição e maior precisão dos dados, melhores serão as análises.

O revestimento que irá ser discutido nessa pesquisa, o Níquel-Fósforo (NiP) Enegrecido, foi patenteado em 1982 por Johnson, que tinha por objetivo a produção de uma material preto e com alta capacidade de absorção. [3]

2. Revisão da Literatura

Radiação solar, também conhecida como luz solar, é um nome dado à radiação eletromagnética emitida pelo Sol. Durante os anos se considerou que essa energia era constante em 1365 Wm^{-2} , contudo, após vários estudos, foi-se demonstrado que existe variação em escalas de tempo de minutos até décadas, influenciada pela emissão solar, distância entre o Sol e a Terra, a altura do Sol e a duração do dia.[2-3]. A Irradiância Solar Total é definida como a potência total da energia vinda do Sol para cada unidade de área e a uma distância de 1 unidade astronômica [2].

Para que se possa obter os valores da irradiância com maiores precisões são utilizados radiômetros absolutos ou radiômetros de substituição elétrica, e recebe este nome por comparar o efeito do aquecimento advindo da radiação óptica com a quantidade de aquecimento vindo de uma corrente elétrica [3]. Este equipamento pode tanto operar a base de um disco metálico ou cavidades absorvedoras para aprisionar a radiação incidente [3].

A cavidade absorvedora é normalmente fabricada em prata por possuir uma elevada condutividade elétrica e térmica e seu interior é revestida de NiP enegrecido. A deposição do Revestimento de Ni-P é feito utilizado um tipo de eletrodeposição específica, conhecida como Electroless, ou como deposição química ou autocatalítica, e ela se baseia nos íons metálicos de níquel serem reduzidos em um processo de redução autocatalítica impulsionada por um agente redutor e sem que seja necessário a aplicação de uma fonte de energia externa [3].

A utilização do Fósforo junto ao Níquel permite que sejam fabricadas estruturas porosas utilizando o método de “dealloying”, e isso é devido à diferença da atividade eletroquímica entre ambos os elementos. Além disso, o Fósforo também impacta na morfologia dos poros de uma estrutura de filme de NiP após ser enegrecida com ácido. Por fim, o Fósforo também contribui com

algumas características do composto, sendo elas condutividade elétrica, atividade eletrocatalítica, resistência à corrosão, propriedades mecânicas e cristalinidade. [4]

A partir dos processos e propriedades descritas acima é possível a fabricação de um material com uma superfície com alta capacidade de absorção de luz devido a sua morfologia, isso, pois é formada por poros cônicos microscópicos e perpendiculares à superfície que criam armadilhas que impedem a saída da luz do espectro solar, e sendo possível absorver cerca de 99% dela. [3]

3. Materiais e Métodos

A metodologia para essa pesquisa foi dividida em três partes:

3.1 Testes no espectrofotômetro para verificação do método a ser utilizado durante a pesquisa.

Utilizando amostras de Níquel-Fósforo Enegrecida utilizadas em pesquisas anteriores e um roteiro pré-definido, foram realizados testes de refletância. O espectrofotômetro (Figura 3.1.1) foi utilizado com a seguinte configuração: faixa de comprimento de onda entre 250 – 900 nm, o intervalo de obtenção de dados de 2 nm e tensão do detector de 400V.

Figura 3.1.1: Imagem do espectrofotômetro



Fonte: Autoria Própria

A partir do roteiro foram seguidos os seguintes passos para fazer o uso do equipamento: primeiro era instalado o módulo da esfera no espectrofotômetro para fazer análise em materiais sólidos, depois liga-se o aparelho e se aguarda quinze minutos para que as lâmpadas pudessem aquecer e diminuir as incertezas do aparelho, durante essa espera se ajustava os parâmetros,

descritos acima, do aparelho e fazia-se a limpeza dos dois padrões de Sulfato de Bário com papel óptico para retirar qualquer resíduo que possa prejudicar os resultados do experimento, a limpeza deve ser feita delicadamente e rotacionando o padrão para não gerar uma direção preferencial em sua estrutura.

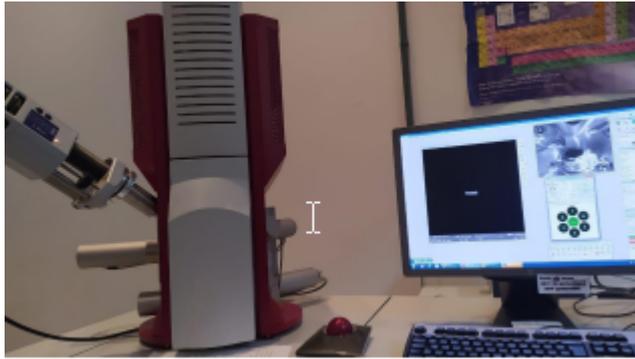
Após o aquecimento completo das lâmpadas, colocam-se os padrões no espectrofotômetro, cada um em uma das entradas do módulo da esfera, e utilizando o aplicativo do aparelho se faz a BASELINE, ou seja, a base de dados que o aparelho irá tomar como referência para o experimento. Para uma questão de segurança, após a realização da BASELINE, eram retirados os dados de refletância dos padrões. Com esses dados obtidos, o padrão que estava na entrada SAMPLE é retirado e é necessário a limpeza da entrada para não ficar nenhum resíduo, a limpeza é feita utilizando papel óptico e álcool isopropílico, e, por fim, é colocada a amostra e realizado a obtenção dos dados.

3.2 Teste das amostras para adquirir o desvio padrão do equipamento e retirada de imagens das amostras no Microscópio FEG

Com as amostras e o roteiro pronto foram realizados ensaios de refletância no espectrofotômetro para se calcular a média e o desvio padrão das medições. Estes testes foram realizados periodicamente e seus resultados colocados em uma planilha para realizar os cálculos e análises.

Além dos cálculos, também foram obtidas imagens no microscópio FEG para se realizar uma análise posterior.

Figura 3.2.1: Imagem do Microscópio FEG



Fonte: DOMINGUES, R. C. S. 2021 [5]

3.3 Realização do experimento durante 6 meses e obtenção de imagens do FEG antes e após a realização

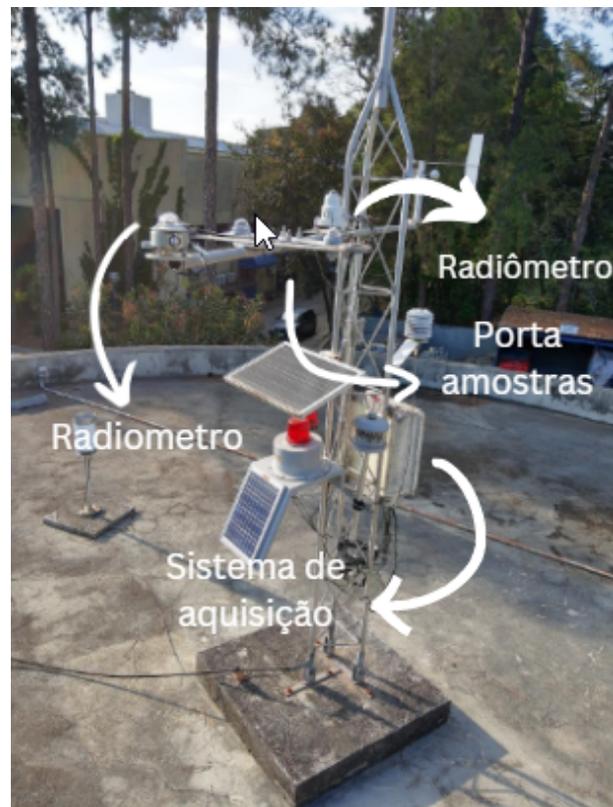
Com os procedimentos citados anteriormente finalizados, a amostra pode ser colocada ao Sol. A amostra foi instalada dentro de um domo com sílica gel, para impedir a degradação pela umidade. O domo foi fixado em uma torre onde existiam dois radiômetros, para que ocorresse a medição das radiações UVA, UVB e irradiância total (Figuras 3.3.1 e 3.3.2).

Figura 3.3.1: Amostra dentro do domo



Fonte: Autoria Própria

Figura 3.3.2: Torre de instalação do domo e radiômetros



Fonte: Autoria Própria

Após o período de um mês as amostras eram retiradas do domo, com os dados das radiações, para que fossem feitos testes de refletância no espectrofotômetro e análises das radiações que a amostra recebeu durante o período.

Para que fossem feitas as análises das radiações foi criado um código de programação, utilizando a linguagem Python, visando realizar a integração e média diária da radiação, pois o radiômetro obtinha dados por minuto da radiação. O código consiste em colocar os dados obtidos em uma “tabela”, e com essa organização era possível elaborar a integração e a média diária com mais facilidade. Outro ponto importante, é que foram criadas algumas restrições aos dados em análise: A primeira restrição é que os dados deveriam estar entre os horários 5h e 19h; a segunda

restrição necessária foi zerar qualquer valor de radiação negativa, pois valores negativos são considerados ruídos.

Figura 3.3.3: Código no Python para cálculo da integração e média das radiações

```
import pandas as pd
import numpy as np
from datetime import datetime
import plotly.graph_objects as go
from typing import List

[ ] df3 = pd.read_csv('16mar22_19abr22.TXT', sep=" ", header=None)
df2 = pd.read_csv('27jan22_03mar22.TXT', sep=" ", header=None)
df1 = pd.read_csv('22dez21_20jan22.TXT', sep=" ", header=None)
df4 = pd.read_csv('13mai22_28jun22.TXT', sep=" ", header=None)

[ ] dfi = pd.concat((df1,df2,df3,df4)).reset_index(drop=True)

dfi.columns = ['data_hora', 'temperatura', 'irradiancia', 'tempradUVAB', 'UVA', 'UVB', 'drop']
dfi=dfi.drop(columns=['drop'])
dfi.data_hora=dfi.data_hora.apply(lambda x:datetime.strptime(x,'%d.%m.%Y.%H.%M\t'))
dfi['data']=dfi.data_hora.apply(datetime.date)
dfi['hora']=dfi.data_hora.apply(datetime.time)
cond=dfi.hora.apply(lambda x:True if datetime(1,1,1,5).time()<x<datetime(1,1,1,19).time() else False)
dfi=dfi[cond].reset_index(drop=True)
dfi
```

Fonte: Autoria Própria

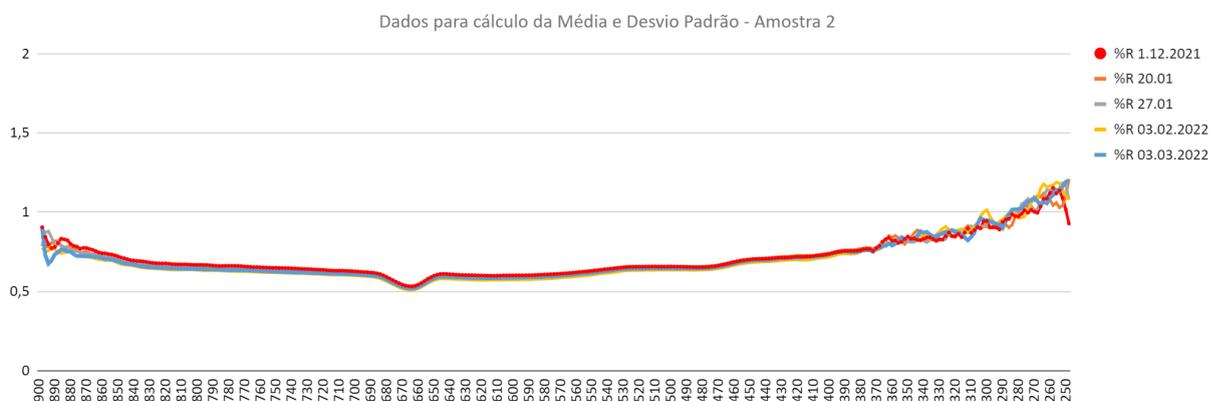
Ao fim do experimento, as amostras foram levadas de novo ao microscópio FEG para ser possível a comparação microestrutural com as imagens realizadas no início do experimento.

4 Resultados

4.1 Medições no Espectrofotômetro para obtenção do Desvio Padrão e Média.

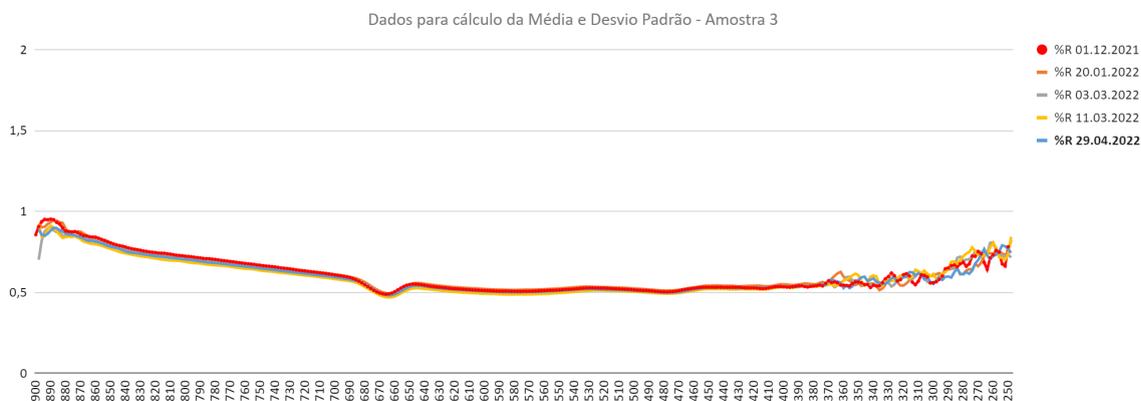
Antes de as amostras serem colocadas ao Sol, foram realizados testes de refletância com as amostras ainda ficando no escuro e em vácuo. A seguir seguem os resultados obtidos:

Figura 4.1.1: Gráfico da média da amostra 2 (Refletancia (%) x Comprimento de onda (nm)):



Fonte: Autoria Própria

Figura 4.1.2: Gráfico da média da amostra 3 (Refletancia (%) x Comprimento de onda (nm)):

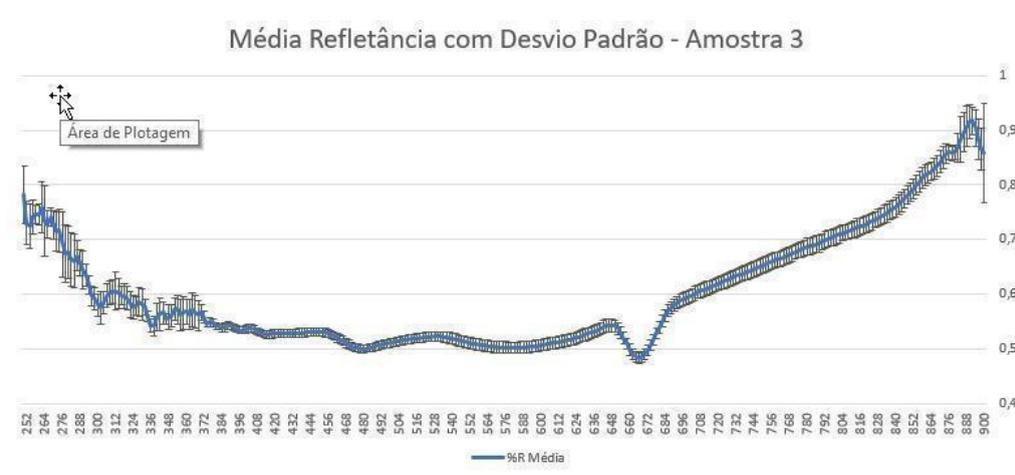


Fonte: Autoria Própria

A partir dos dados acima foi possível, fazer o cálculo do desvio padrão e da média em uma planilha do Excel.

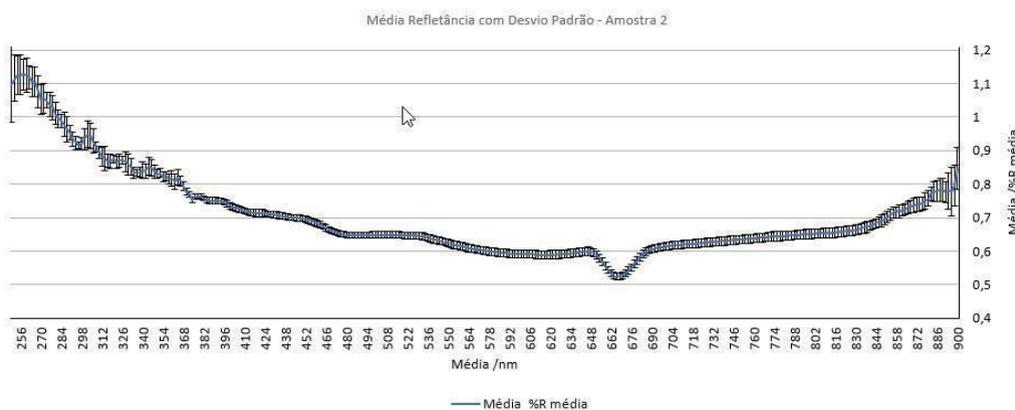
Utilizando a média e desvio padrão calculados para a Amostra 2 e Amostra 3 foi possível fazer os gráficos de comprimento de onda (nm) x Porcentagem de refletância (%), apresentados abaixo:

Figura 4.1.3: Gráfico da média com desvio padrão da amostra 2 (Refletancia (%) x Comprimento de onda (nm)):



Fonte: Autoria Própria

Figura 4.1.4: Gráfico da média com desvio padrão da amostra 3 (Refletancia (%) x Comprimento de onda (nm))



Fonte: Autoria Própria

4.2 Testes de refletância das amostras ao longo de 6 meses.

Após os cálculos da média e desvio padrão foi possível iniciar o experimento colocando a amostra 3 ao Sol e deixando a amostra 2 em vácuo e no escuro. Após cada mês as amostras eram analisadas no espectrofotômetro e ao final do experimento foi obtido os seguintes gráficos:

Figura 4.2.1: Gráficos dos resultados de refletância ao longo de 6 meses da amostra 2 (Refletancia (%) x Comprimento de onda (nm))

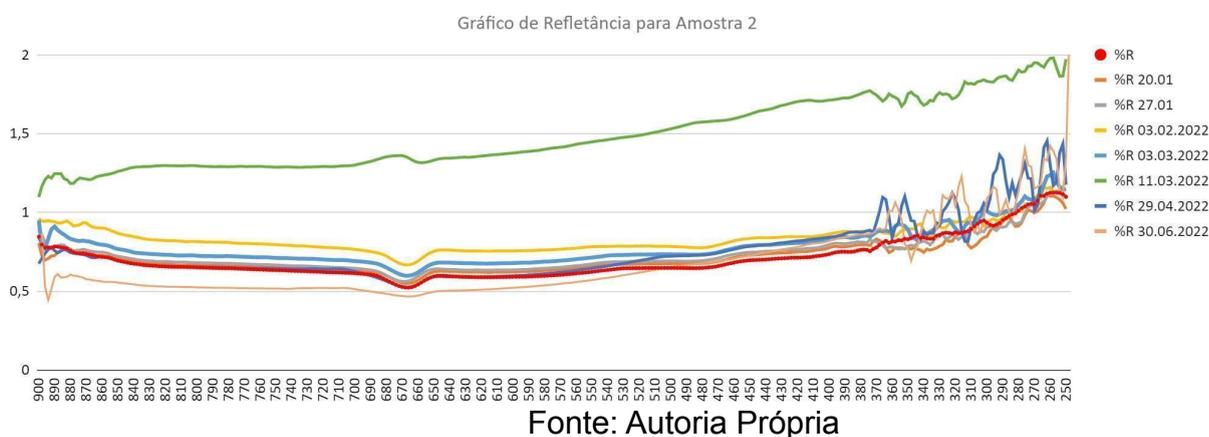
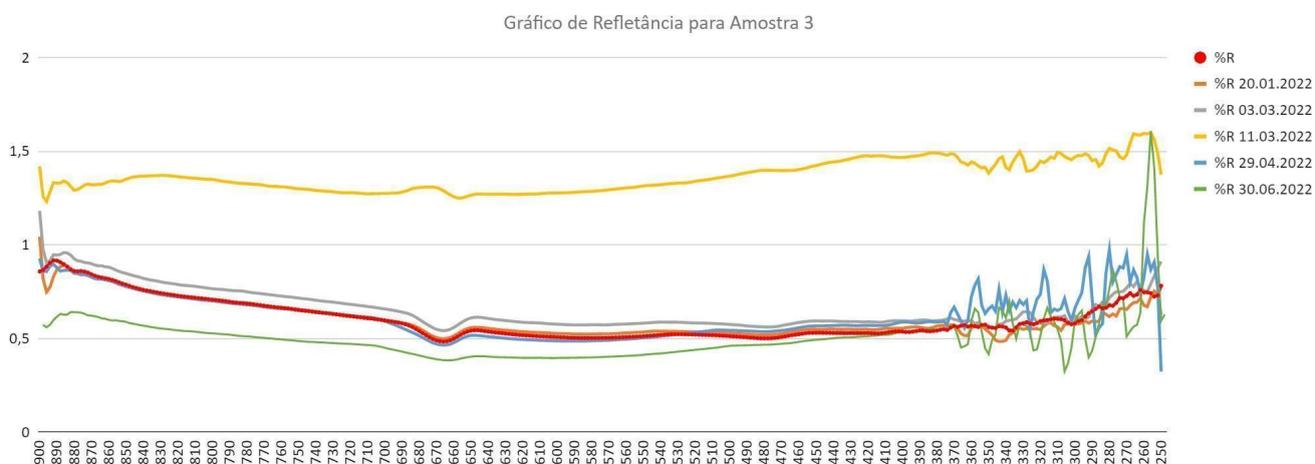


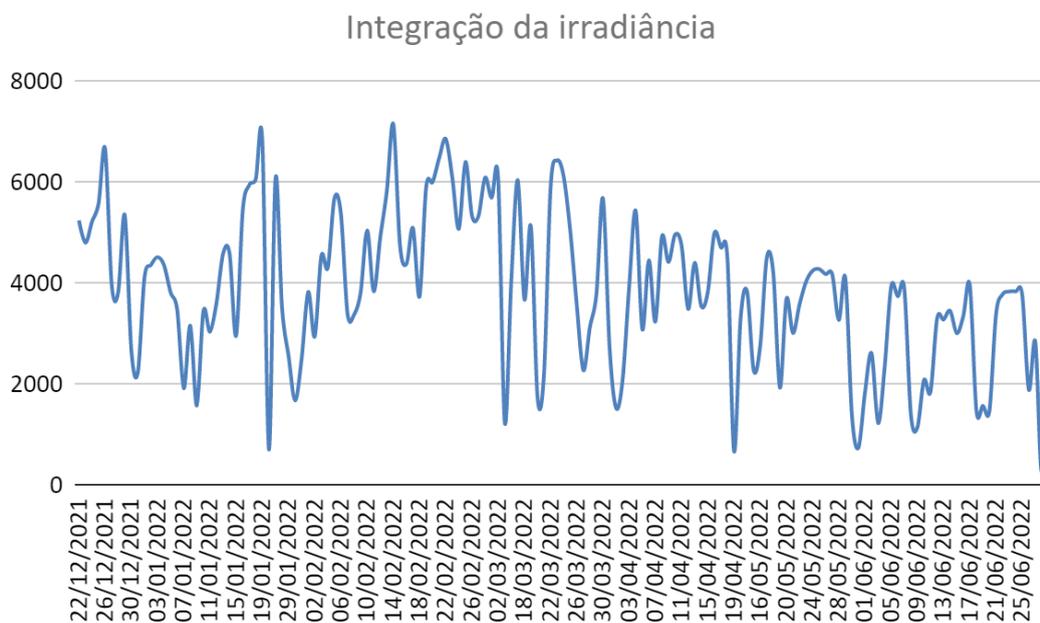
Figura 4.2.3: Gráficos dos resultados de refletância ao longo de 6 meses da amostra 3 (Refletancia (%) x Comprimento de onda (nm))



4.3 Cálculo das radiações (UVA, UVB e irradiância total)

A partir dos dados obtidos e do programa montado na linguagem de programação Python foi possível obter os seguintes gráficos:

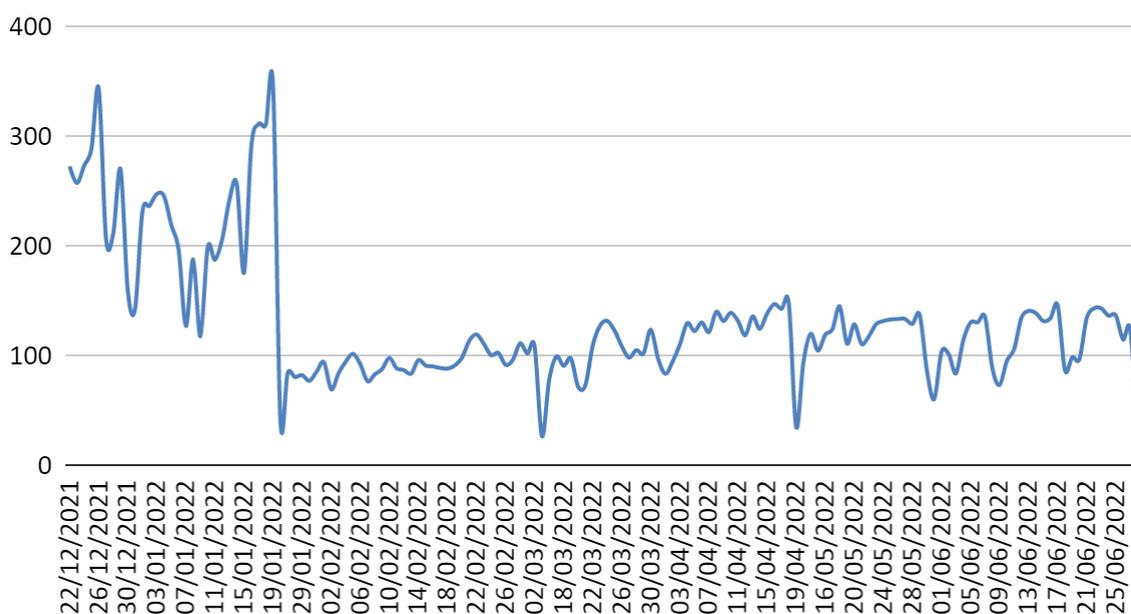
Figura 4.3.1: Resultados da integração diária da Irradiância (Irradiância (J/m^2) x Tempo (min))



Fonte: Autoria Própria

Figura 4.3.2: Resultados da integração diária do UVA (UVA (J/m^2) x Tempo (min))

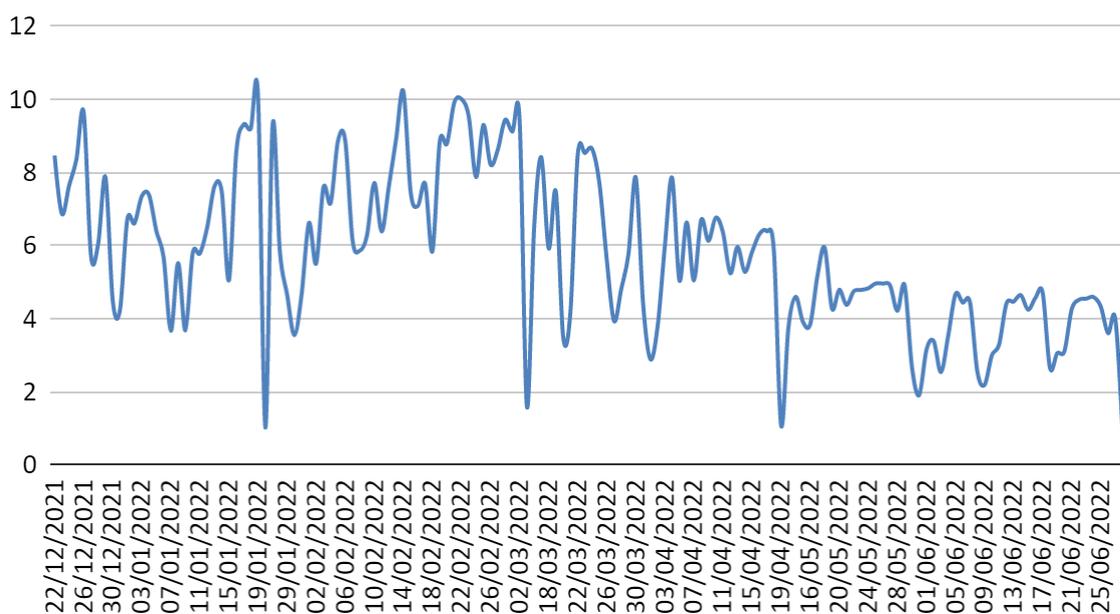
Integração da UVA



Fonte: Autoria Própria

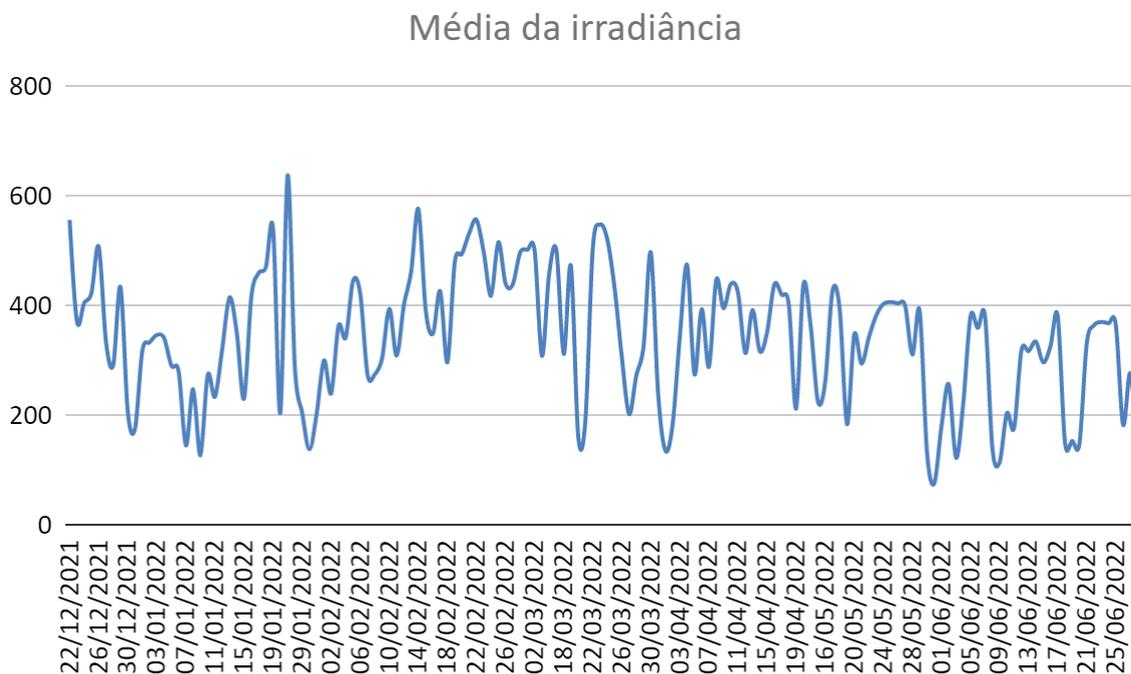
Figura 4.3.3: Resultados da integração diária do UVB ($UVB (J/m^2) \times$
Tempo (min))

Integração da UVB



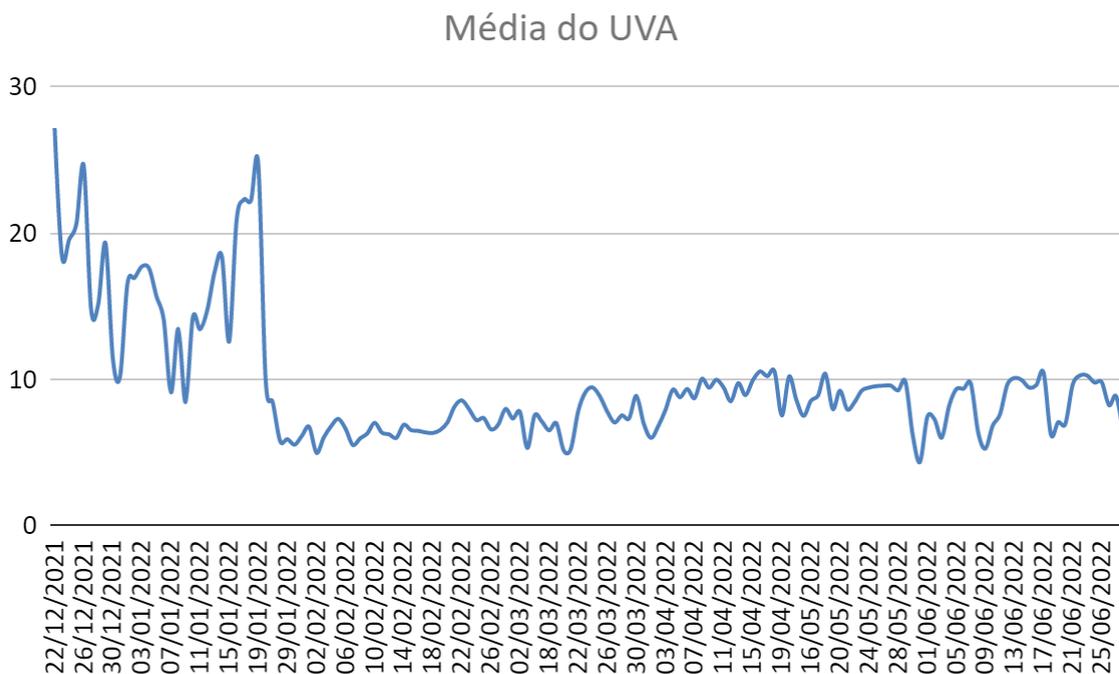
Fonte: Autoria Própria

Figura 4.3.4: Resultados da média diária da irradiância (Irradiância (W/m^2) x Tempo (min))



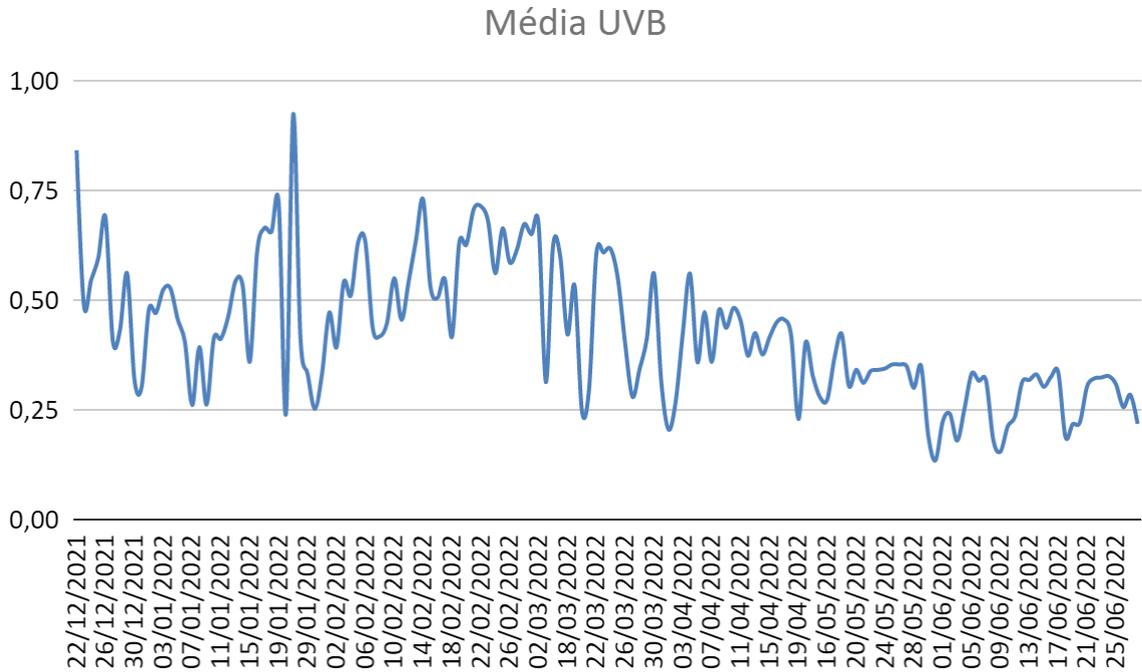
Fonte: Autoria Própria

Figura 4.3.5: Resultados da média diária do UVA (UVA (W/m^2) x Tempo (min))



Fonte: Autoria Própria

Figura 4.3.6: Resultados da média diária do UVB (UVB
(W/m^2) x Tempo (min))



Fonte: Autoria Própria

Tabela 4.3.1: Médias e Integrações diárias das radiações (Irradiância, UVA e UVB)

	Irradiância	UVA (W/m^2)	UVB (W/m^2)
Integração	3879,198584 (J/m^2)	132,2719786 (J/m^2)	5,837195383 (J/m^2)
Média	341,3458346 (W/m^2)	9,698062396 (W/m^2)	0,4274888468 (W/m^2)

Fonte: Autoria Própria

4.4 Imagens tiradas do FEG antes e após o experimento.

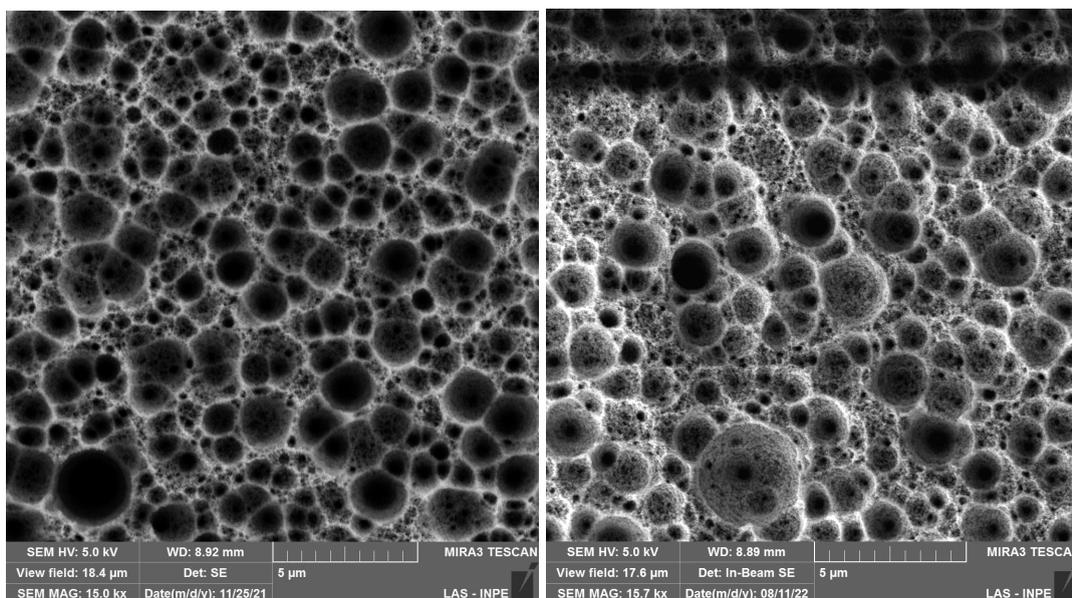
Ao início e ao final do experimento foram obtidas imagens da

microestrutura do material no microscópio MEV FEG, segue elas abaixo:

Figuras 4.4.1(esquerda) e 4.4.2(direita): Figuras das amostras 2 e 3 no microscópio FEG antes (Figura 4.4.1) e depois (Figura 4.4.2) do experimento

Antes

Depois

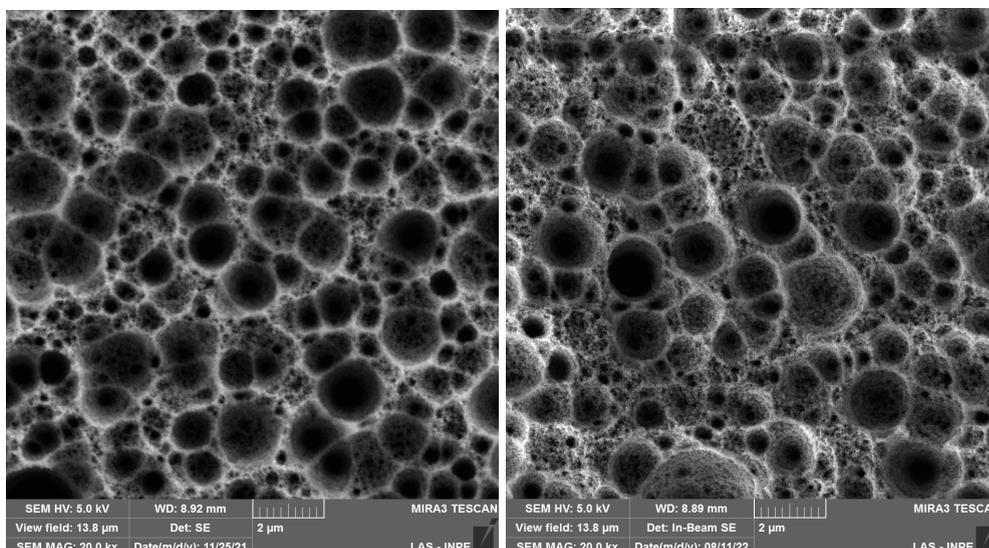


Fonte: Autoria própria

Figuras 4.4.3 (esquerda) e 4.4.4 (direita): Figuras das amostras 2 e 3 no microscópio FEG antes (Figura 4.4.3) e depois (Figura 4.4.4) do experimento

Antes

Depois

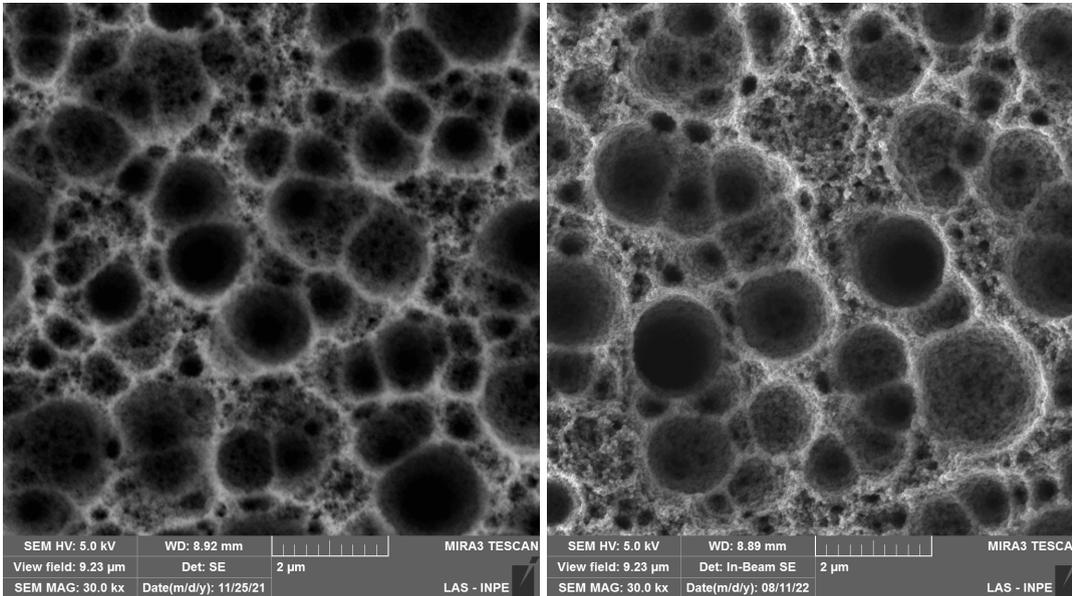


Fonte: Autoria própria

Figuras 4.4.5 (esquerda) e 4.4.6 (direita): Figuras das amostras 2 e 3 no microscópio FEG antes (Figura 4.4.5) e depois (Figura 4.4.6) do experimento

Antes

Depois

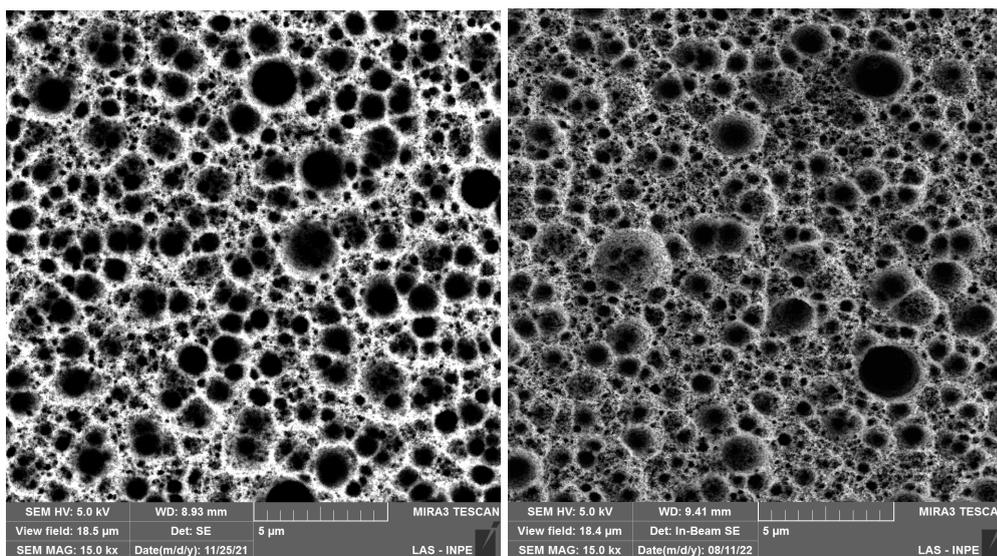


Fonte: Autoria própria

Figuras 4.4.7 (esquerda) e 4.4.8 (direita): Figuras das amostras 2 e 3 no microscópio FEG antes (Figura 4.4.7) e depois (Figura 4.4.8) do experimento

Antes

Depois



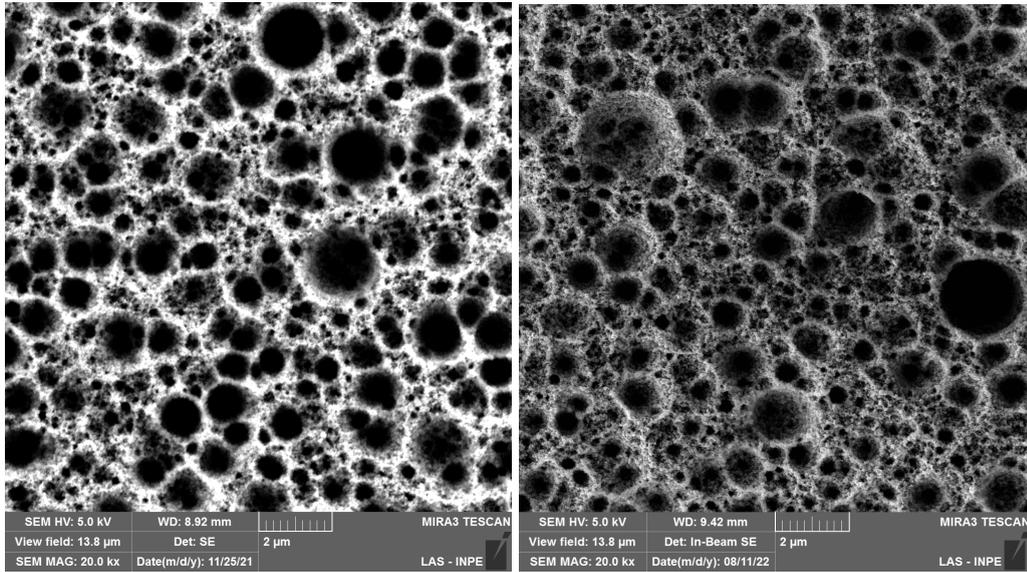
Fonte: Autoria própria

Figuras 4.4.9 (esquerda) e 4.4.10 (direita): Figuras das amostras 2 e 3 no

microscópio FEG antes (Figura 4.4.9) e depois (Figura 4.4.10) do experimento

Antes

Depois

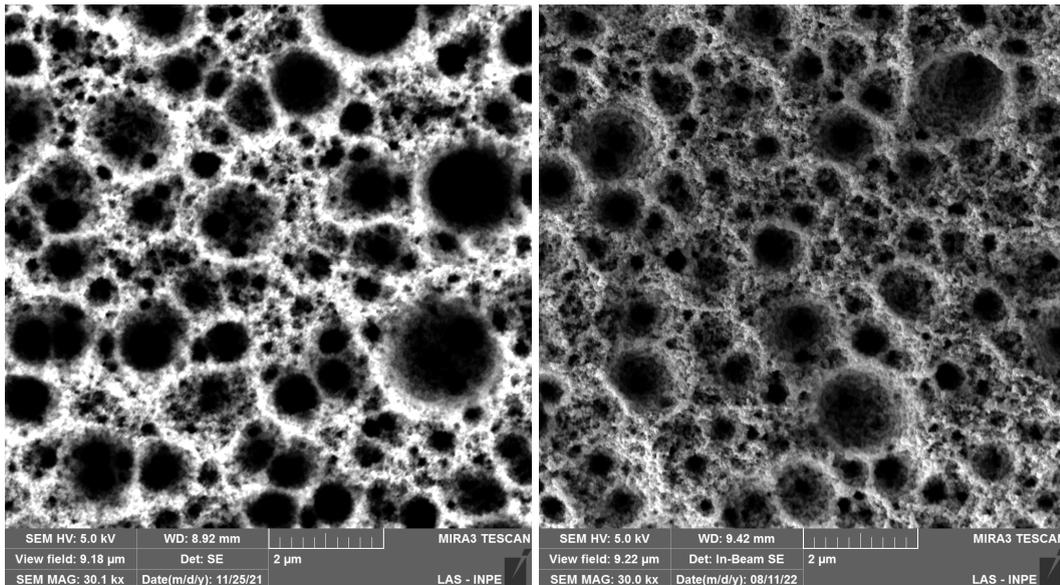


Fonte: Autoria própria

Figuras 4.4.11 (esquerda) e 4.4.12 (direita): Figuras das amostras 2 e 3 no microscópio FEG antes (Figura 4.4.11) e depois (Figura 4.4.12) do experimento

Antes

Depois



5. Conclusão

A torre instalada para estudar a degradação das amostras de NiP mostrou-se adequada para o experimento. Durante o período de análise, verificamos que as medidas de refletância obtidas no espectrofotômetro mantiveram sempre os mesmos perfis, porém foram observadas variações nas intensidades maiores que os desvios determinados durante as medições com as amostras antes de serem expostas ao Sol. O fato da amostra de referência apresentar variações não esperadas na intensidade do sinal dificultou a análise da degradação. Através da análise das imagens das amostras obtidas no FEG, não verificamos variações na estrutura do material.

Para os próximos passos será necessário revisar o procedimento e identificar a origem das flutuações observadas nas medições.

Referências Bibliográficas

- [1] GÓMEZ, J. M. et al. A irradiância solar: conceitos básicos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 40, n. 3, 2018.
- [2] SOLANKI, S.K. et al. Solar Irradiance Variability and Climate. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 51, 311, 2013.
- [3] VILELA, W.A. Estudo, desenvolvimento e caracterização de radiômetros para medidas da radiação solar. São José dos Campos: INPE, 2010.
- [4] LIN, Jyung-Dong ; CHOU, Chin-Te. The influence of phosphorus content on the microstructure and specific capacitance of etched electroless Ni-P coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 368, p. 126–137, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897219303743>>. Acesso em: 29 set. 2022.
- [5] DOMINGUES, R. C. S. Estudo da degradação de níquel-fósforo enegrecido quando exposto a radiação solar., *Relatório de Iniciação Científica / INPE*, 2021.