

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

MAURÍCIO MARLON MAZUR

DESENVOLVIMENTO DE FILMES HIDROFÓBICOS POR PLASMA CC PULSADO
PARA ISOLADORES ELÉTRICOS DE PORCELANA

PONTA GROSSA

2014

MAURÍCIO MARLON MAZUR

DESENVOLVIMENTO DE FILMES HIDROFÓBICOS POR PLASMA CC PULSADO
PARA ISOLADORES ELÉTRICOS DE PORCELANA

Dissertação apresentada para obtenção do
título de mestre na Universidade Estadual de
Ponta Grossa, Área de Ciência e Engenharia
de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Agência financiadora: COELBA, LACTEC e
ANEEL.

PONTA GROSSA

2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

M476 Mazur, Maurício Marlon
Desenvolvimento de filmes hidrofóbicos
por plasma CC pulsado para isoladores
elétricos de porcelana/ Maurício Marlon
Mazur. Ponta Grossa, 2014.
88 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio
Pianaro.

1.Isolador elétrico. 2.Plasma.
3.Hidrofobicidade. 4.Ângulo de contato.
I.Pianaro, Sidnei Antonio. II.
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Mestrado em Engenharia e Ciência de
Materiais. III. T.

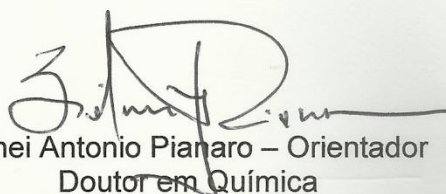
CDD: 666.092

MAURÍCIO MARLON MAZUR

DESENVOLVIMENTO DE FILMES HIDROFÓBICOS POR PLASMA CC PULSADO
PARA ISOLADORES ELÉTRICOS DE PORCELANA

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Ciência e Engenharia de Materiais.

Ponta Grossa, 16 de abril de 2014.



Sidnei Antonio Pianaro – Orientador
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Kleber Franke Portella
Doutor em Tecnologia Nuclear
Instituto de Tecnologia Para o Desenvolvimento – LACTEC



Alfredo José Zara
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor e orientador Doutor Sidnei Antonio Pianaro pela amizade, orientação e oportunidade de participar deste projeto.

Agradeço a minha companheira Viviane Teleginski pelas conversas, apoio e inúmeras revisões.

À minha família, minha mãe Liria Mazur por apoiar meus projetos. Em memória de meu pai Albino Mazur, que sempre buscou o melhor para a família. Aos meus irmãos Marcelo Marcos Mazur, pelas cobranças, à Marili Meiri Mazur Scheibel, pelas conversas nos momentos de dúvidas e em memória de Margarete Marcia Mazur, por tudo que me proporcionou em sua breve vida. Ao meu cunhado Celso Luiz Scheibel pela amizade e auxílio.

Aos meus sobrinhos Matheus Willian Scheibel, Larissa Maria Scheibel e Maria Luiza Cunha Mazur, por estarem sempre no pé do tio.

Aos amigos Paulo R.K. Duarte e Ciro Schumutzler pelo auxílio com torno, solda e palpites.

Aos amigos Josiane C. Souza, Raphael E.P. Salem, Ederson Pauletti, Cristiane L. Ojaimi, Hudson Haskel, Eleomar Lena e todos que passaram pela sala dos mestrados nestes dois anos.

Aos técnicos e amigos do departamento Douglas W. Migliorini, Milton D. Michel e Dirceu Klemba pelas conversas descontraídas e dúvidas explanadas.

Aos professores Alfredo José Zara e Gino Capobianco pelas dicas em processo e aferições elétricas.

Aos professores que me apresentaram em pouco tempo o conteúdo que levarei nesta profissão.

Agradeço ao grupo de pesquisas do LACTEC, em especial ao Professor Doutor Kleber F. Portella coordenador do projeto, às pesquisadoras Mariana d'O. G.P. Bragança e Priscilla Mengarda pelo auxílio e dicas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Carlos S. Lambert pelo treinamento com o equipamento de plasma.

Ao LnlS – Innano, Inpe, Labmu – UEPG e LACTEC pela disponibilidade de equipamentos para que fossem possíveis as caracterizações.

À COELBA, AANEEL e LACTEC pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos que participaram direta ou indiretamente deste trabalho.

Em um determinado dia, em uma dada circunstância, você acha que você tem um limite. E então você busca esse limite e encosta nele, e então você pensa: Certo, esse é o limite. Logo que você atinge esse limite, alguma coisa acontece e de repente você pode ir um pouco mais longe.
(Ayrton Senna da Silva)

RESUMO

Isoladores elétricos cerâmicos são dispositivos de suporte fundamentais para distribuição de energia elétrica, devido a sua resistência mecânica e a sua propriedade dielétrica. A presença tanto de umidade, como de poluentes na atmosfera, reduz essa capacidade. Com o intuito de se obter uma propriedade autolimpante ou hidrofóbica a superfície deve apresentar um baixo ângulo de contato com a água e possuir baixa histerese. No entanto, o vidrado do isolador apresenta uma grande afinidade com a água resultante da interação da superfície do vidro com a atmosfera. No presente trabalho, foi realizada a deposição de filmes de nitreto de alumínio sobre o vidrado de proteção do isolador elétrico cerâmico. Para isto, um plasma *magnetron sputtering* pulsado, de corrente contínua (CC), foi utilizado com a mistura dos gases argônio e nitrogênio. Como precursor de alumínio foi utilizado um alvo de 99,999% de pureza. Os filmes contínuos produzidos com Ar e N₂ apresentaram espessura de, aproximadamente, 2 µm, enquanto os filmes produzidos com 100% de N₂ possuem espessura de aproximadamente 1µm, ambos com o mesmo tempo de tratamento. Os filmes depositados sobre a superfície do vidrado com baixos tempos de exposição apresentaram crescimento em ilhas com tamanho nanométrico (166, 155, 100 nm) sobre os defeitos e as porosidades do corpo do isolador. A caracterização da espessura do filme e da superfície foi realizada com técnicas de microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo (FEG) e microscopia de força atômica (AFM). Análises de espectroscopia Raman e de difração de raios X indicaram a formação de um filme de nitreto de alumínio (AlN) amorfo. O filme contínuo utilizando apenas N₂ apresentou um ângulo de contato com a gota de água de 82,7°, enquanto os filmes não contínuos apresentaram em média 67°. Em acordo com a norma ASTM D7334-08 os filmes apresentam propriedade hidrofóbica. A rugosidade superficial não foi um fator determinante na molhabilidade superficial e sim a energia de superfície do filme depositado. Para a medição do ângulo de contato (Θ) foi desenvolvido um goniômetro. As propriedades da resistividade dos filmes para superfícies semi-infinitas foi adquirida pela técnica de sonda quatro pontas. A resistividade superficial do filme contínuo com Ar e N₂ foi de 656 $\Omega/\square$. Para os filmes nanoestruturados a resistividade superficial foi da ordem de M $\Omega/\square$.

Palavras-chave: Isolador elétrico. Plasma. Hidrofobicidade. Ângulo de contato.

ABSTRACT

Ceramic electric insulators are fundamental support devices for electric energy distribution due to its mechanical resistance and dielectric properties. The presence of atmospheric humidity and pollutants can reduce the dielectric property. To achieve an auto cleaning surface or hydrophobic properties, the insulator must have low contact angle and low hysteresis with water. Although, the insulator vitreous surface layer possess great interaction affinity with environmental water. At the present work, aluminum nitride thin films were deposited on the vitreous protective layer of ceramic electric insulators. For this, a pulsed magnetron sputtering plasma was employed, with direct current (DC), and moisture of argon and nitrogen gases. An aluminum target with 99.999% purity was used as precursor. Continuous films deposited produced with Ar and N₂ presented about 2 μm thickness, while the films produced with 100% N₂ presented around 1 μm , both for the same treatment time. Low exposure times lead to depositions on surface defects and porosity of the insulator vitreous body and showed nanosize island growth (166, 155, 100 nm). The films thickness and surface characterization was performed with field emission scanning electron microscopy (FEG) and atomic force microscopy (AFM). Raman spectroscopy and X-ray diffraction showed the formation of an amorphous aluminum nitride film. The continuous film produced with 100% N₂ presented 82.7° water drop contact angle, while the non-continuous film presented in average 67°. According to ASTM D7334-08, these films are hydrophobic. Roughness was not a determinative parameter for surface wettability, but the deposited film surface energy. To measure the contact angle (θ) a goniometer was developed. A four point probe was used to measure the electric resistivity for a semi-infinite surface. The Ar and N₂ continuous film surface resistivity was 656 $\Omega/\square$. For the nanosize films the surface resistivity was about M $\Omega/\square$.

Keywords: Electrical insulator. Plasma. Hydrophobicity. Contact angle.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Família de isoladores elétricos, em (a) isolador do tipo roldana, (b) do tipo pino, (c) disco e em (d) isoladores de apoio.	18
Figura 2	– Características construtivas típicas do isolador polimérico.	19
Figura 3	– Diagrama ternário de percentual e características quanto à composição de isoladores cerâmicos triaxiais.	20
Figura 4	– Superfície do isolador elétrico, mostrando a camada de água base formada devido a ligações químicas pendentes.	23
Figura 5	– Fotografias mostrando as propriedades de molhabilidade em plantas, onde é possível visualizar o comportamento de gotas de água na sua superfície. Em (a e b) as propriedades hidrofóbicas e em (c e d) as propriedades hidrofílicas.	24
Figura 6	– Morfologia da <i>Salvinia molesta</i> , onde (a) destaca o caráter hidrofóbico macroescalar, (b) estrutura hierárquica dos fios, (c) células mortas nas pontas dos pelos, (d) folha recoberta com cera, (e) e (f) propriedade hidrofílica microescalar nas pontas da estrutura.	25
Figura 7	– Esquemático para quatro tipos de rugosidades presentes na superfície, as quais formam a estrutura hierárquica.	26
Figura 8	– Energia de superfície e classificação do ângulo de contato: (i) ângulo de contato inferior a 90° , definido como hidrofílico; (ii) ângulo de contato inferior a 10° , definido como superhidrofílico; (iii) ângulo maior que 90° , definido como hidrofóbico e (iv) ângulo de contato superior a 150° , definido como superhidrofóbico.	27
Figura 9	– (a) Ângulo de contato aparente, (b) ângulo de contato real e (c) ângulo de contato aparente em perspectiva de análise.	29
Figura 10	– Interação da água sobre uma superfície, de acordo com Wenzel (1936).	30
Figura 11	– Interação da água sobre uma superfície segundo Cassie-Baxter.	31
Figura 12	– Confecção de substratos pelo processo litográfico e <i>etching</i> , em (a) os retângulos e (b) cilindros.	32
Figura 13	– Histerese para (a) adição de líquido, aumento de θ_a e retirada de líquido, recuo de θ_r e (b) perfil de uma superfície inclinada de ângulo α com gota de líquido em movimento.	33
Figura 14	– Análise ESEM quando (a) a água evapora e (b) quando é condensada sobre a superfície.	34
Figura 15	– Efeito autolimpante da hidrofobicidade e histerese, em (a) não hidrofóbico e (b) hidrofóbico com baixo valor de histerese.	35
Figura 16	– Processos de modificação superficial para obtenção de nano e microestruturas.	36
Figura 17	– Ilustração esquemática simplificada do funcionamento do plasma: (a) visualização microscópica do plasma e (b) reator característico para geração de plasma.	38
Figura 18	– Gráfico de temperatura x pressão comparando a temperatura dos elétrons (T_e) e a temperatura do gás (T_g).	39
Figura 19	– Temperatura eletrônica (eV) x densidade eletrônica (m^{-3}).	40
Figura 20	– Interações no plasma, onde são indicadas as principais reações dentro do reator.	41

Figura 21	–	Interação do íon energético de Ar em Au utilizando análise MD (Molecular Dynamics), em (a) impacto superficial 20 fs, (b) após 100 fs, (c) seção transversal da rede atômica e (d) rede desestruturada com sputtering de átomos de Au.	43
Figura 22	–	Processos a plasma identificados de acordo com sua pressão de trabalho.	44
Figura 23	–	Representação esquemática do reator para nitretação iônica.	46
Figura 24	–	Desenho esquemático em corte transversal de um magnetron.	49
Figura 25	–	Quatro processos básicos do <i>etching</i> : (a) <i>sputtering</i> ; (b) ataque químico puro, (c) energia iônica dirigida ao <i>etching</i> e (d) inibição do íon <i>etching</i>	50
Figura 26	–	Controle de processos no plasma, variáveis de entrada, interações inerentes no plasma e variáveis de saída, as quais são controladas pela entrada.	51
Figura 27	–	Superfície do isolador elétrico, (a) antes da limpeza superficial apresentando a camada base de água e (b) após interação do plasma com a superfície retirando os grupos OH deixando ligações pendentes (R').	52
Figura 28	–	Estrutura hexagonal do tipo wurtzita de AlN, onde os átomos de Al são rodeados por átomos de N ₂ que formam tetraedros.	53
Figura 29	–	Etapas da formação e crescimento de filmes finos em uma análise evolutiva superficial.	54
Figura 30	–	(a) Superfície superior do isolador elétrico cortado; (b) região útil da superfície; (c) desenho esquemático do substrato com a máscara.	56
Figura 31	–	Esquema elétrico/mecânico do sistema de deposição e imersão em plasma.	57
Figura 32	–	Equipamento goniométrico montado com indicação de suas principais partes.	62
Figura 33	–	Técnica de análise de quatro pontas para adquirir dados sobre a resistividade superficial de um material com tamanho semi-infinito.	63
Figura 34	–	Posicionamento das quatro pontas sobre o porta substrato do goniômetro.	64
Figura 35	–	(a) Indicação da superfície do isolador mostrando seus defeitos. Corte transversal do isolador elétrico cerâmico apresentando sua microestrutura em (b) o vidro de proteção contendo bolhas e (c) o corpo cerâmico.	65
Figura 36	–	Filme depositado sobre o substrato de vidro de microscópio, seção transversal. Em (a) filme contínuo e em (b) e (c) defeitos.	66
Figura 37	–	Espectro de difração de raios X dos substratos original, 1i e 2i. As indicações são referentes a presença de quartzo (Q) e mulita (M).	68
Figura 38	–	Superfície dos filmes de AlN depositados sobre o vidro. Em (a) o filme 1i com mistura de Ar e N ₂ e (b) o filme 2i apenas com N ₂ . A linha em vermelho demarca a interface entre o filme depositado e o vidro original, exposto após retirada do mascaramento.	69
Figura 39	–	Filme depositado sobre substrato 1i com diferentes magnificações. Em (a) magnificação de 500X, (b) 5000X e (c) 20000X.	70
Figura 40	–	Quinto substrato com deposição de Ar + N ₂ . Em (a) defeitos do vidro e nucleação. Em (b) a interface entre o vidro original e o filme nucleado.	71

Figura 41	– Imagem de AFM do substrato original mostrando em (a) uma imagem tridimensional da superfície e (b) imagem bidimensional indicando a posição das linhas de perfil de rugosidade mostradas na sequência.....	72
Figura 42	– Imagens de MFA para os substratos 1i ($N_2 + Ar$) e 2i (N_2).	73
Figura 43	– Imagens de MFA para o filme 6if, em (a) imagem 3D e (b) 2D em modo fase.	74
Figura 44	– Espectro Raman de segunda ordem de AlN. Indicações de A1 e A1 + E2 (ótica combinado com sobre tom).	74
Figura 45	– Resultado da análise de espectroscopia Raman para os seis substratos de isolador elétrico cerâmico.	75
Figura 46	– Ângulo de contato de uma gota de mercúrio sobre um substrato de vidro de microscópio.	77
Figura 47	– Característica da molhabilidade em superfície hidrofílicas (a) e hidrofóbicas (b).	78
Figura 48	– Imagens das gotas de água sob os substratos tratados 1i, 2i, 1ia, 2ib, 3ic, 4id, 5ie e 6if. As gotas possuíram volume de 20 μ l.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Principais características e parâmetros elétricos de isoladores.....	17
Tabela 2	–	Prós e contras de algumas técnicas de fabricação de superfícies nanoestruturadas.	37
Tabela 3	–	Condições de deposição de filmes de AlN.....	59
Tabela 4	–	Custos envolvidos para montagem do equipamento goniométrico. .	61
Tabela 5	–	Resultado das aferições dos ângulos de contato estático dos seis substratos de isolador elétrico tratados com AlN e desvio padrão...	79

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVO.....	15
	2.1. OBJETIVO GERAL	15
	2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
	3.1. ISOLADORES ELÉTRICOS	16
	3.1.1. Classificação de isoladores elétricos comerciais	17
	3.1.2. Materiais utilizados para confecção de isoladores.....	18
	3.1.3. Superfície do vidrado	22
	3.2. BIOMIMÉTICA E MOLHABILIDADE.....	24
	3.2.1. Classificação da molhabilidade.....	26
	3.2.2. Energia de superfície	27
	3.2.3. Modelo de Wenzel	30
	3.2.4. Modelo de Cassie-Baxter.....	31
	3.2.5. Histerese do ângulo de contato	33
	3.2.6. Materiais empregados para a hidrofobicidade	35
	3.2.7. Métodos para obtenção de superfícies hidrofóbicas.....	36
	3.3. PLASMA	37
	3.3.1. Geração de plasma.....	38
	3.3.2. Classificações do plasma	39
	3.3.3. Interações dentro do reator de plasma	40
	3.3.4. Interação dos íons na matéria.....	42
	3.3.5. Fontes de plasma	43
	3.3.6. Processos de modificação superficial	44
	3.3.7. Implantação iônica.....	46
	3.3.8. <i>Sputtering</i>	48
	3.3.9. Plasma <i>etching</i> e suas aplicações.....	50
	3.3.10. Diagnóstico de processo.....	51
	3.3.11. Interações do plasma na superfície do vidro	52
	3.3.12. Nitreto de alumínio (AlN).....	53
	3.3.13. Técnicas direcionadas a isoladores elétricos.....	54
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	56

4.1.	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	56
4.2.	EQUIPAMENTO DE PLASMA	57
4.3.	CONDIÇÕES DE EQUIPAMENTO E DEPOSIÇÃO DOS FILMES	58
4.4.	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL – FEG	59
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL – AFM	59
4.6.	CARACTERIZAÇÃO DO FILME POR ESPECTROSCOPIA RAMAN	60
4.7.	CARACTERIZAÇÃO POR RAIOS X.....	60
4.8.	CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE	60
4.8.1.	Desenvolvimento do equipamento goniométrico	61
4.8.2.	Montagem do equipamento goniométrico	61
4.9.	CARACTERIZAÇÃO DA RESISTIVIDADE SUPERFICIAL	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1.	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA	65
5.2.	CARACTERÍSTICAS FUNCIONAIS DOS FILMES.....	76
6	CONCLUSÕES	81
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
8	REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

Isoladores elétricos são dispositivos amplamente utilizados em sistemas de distribuição e transmissão de energia elétrica para as mais diversificadas faixas de tensão. Sua estrutura é composta por um corpo cerâmico denso com elevada área superficial específica, sendo superficialmente recoberto por uma camada vítrea que tem por função eliminar a porosidade do corpo do isolador. Desta forma, evita-se a absorção de umidade e consequente ruptura do dielétrico, cujo dano é irreversível, havendo a necessidade de descarte (PORTELLA *et al.*, 2007; MAMEDE FILHO, 2005).

Quando exposta ao ambiente externo e úmido, a superfície do isolador fica propensa a formar uma fina camada de água e acumular contaminantes que, por sua vez, aumentam a corrente de fuga, cuja intensidade dependerá das condições da superfície. Considerando-se que o Brasil possui dimensões continentais, a variedade de contaminantes é muito diversificada. Em regiões litorâneas, a contaminação é devida à maresia que carrega sais para a superfície dos isoladores. Outro exemplo são os isoladores próximos a regiões industriais, os quais são contaminados com ácidos, bases e/ou íons alcalinos. Independentemente da natureza destes contaminantes, estes são os maiores responsáveis por causar falhas no sistema de transmissão de energia. O procedimento mais utilizado para a retirada destes poluentes da superfície dos isoladores é a lavagem manual com jatos de água. Além da questão dos custos envolvidos decorre na insuficiência da técnica com relação à limpeza e a segurança dos operadores (PORTELLA *et al.*, 2007; TU *et al.*, 1990; MELLO, 2001).

Com objetivo de minimizar os efeitos apresentados, o desenvolvimento de uma superfície com caráter repelente a água sobre a superfície do isolador apresenta-se como uma alternativa altamente promissora. Com isso, tanto a água condensada na superfície quanto a água da chuva o tornarão autolimpante, já que a superfície passaria a ser hidrofóbica. A análise da característica hidrofóbica surgiu na metade do século XX com estudos de Thomas Young, Wenzel e Cassie-Baxter.

Posteriormente, diversos trabalhos avaliaram as características superficiais presentes na natureza (biomimética), indicando que a chave para a hidrofobicidade é a micro ou nano estruturação, assim como a utilização de materiais de baixa energia superficial. Para se conseguir modificações superficiais nesta escala,

processamentos a plasma estão entre os mais indicados.

Existem hoje, no mercado, diversos tipos e modelos de reatores e fontes de plasma, variando o tipo de energia de trabalho, tamanho do reator, modelo de cátodo/ânodo, etc. Neste trabalho, foi utilizado um plasma *magnetron* com fonte de corrente contínua (CC) pulsada o qual apresenta uma taxa de deposição superior a outros modelos de fonte. Esta técnica apresenta bastante versatilidade na modalidade de ataque sobre a superfície (*etching*) ou pulverização catódica para deposição de material (*sputtering*).

Pela técnica de plasma foi possível depositar filmes de nitreto de alumínio (AlN) nano estruturados e contínuos, utilizando uma taxa fixa de argônio e nitrogênio ultra-puro, sendo o seu crescimento do filme condicionado ao tempo de exposição no plasma.

Para a caracterização da nova superfície foi desenvolvido um equipamento goniométrico de baixo custo, o qual, possui além da possibilidade da aferição do ângulo de avanço da gota de água, aferir tamanho da gota, histerese, ciclos de congelamento e descongelamento, utilizando uma pastilha termoelétrica.

A caracterização estrutural e morfológica dos filmes foram realizadas utilizando as técnicas de *field emission gun* (FEG), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (MFA).

Por fim, caracterizou-se a resistividade superficial do filme pelo método da sonda quatro pontas.

2 OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver superfícies funcionais hidrofóbicas em isoladores de porcelana pela técnica de plasma *magnetron sputtering* CC pulsado.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Aplicação da técnica de plasma para promover a hidrofobicidade superficial de isoladores de porcelana por deposição de AlN.
2. Determinação dos parâmetros de processo na deposição de filmes hidrofóbicos.
3. Determinação das características estruturais e morfológicas dos filmes.
4. Determinação das características hidrofóbicas (ângulo de contato) e da resistividade superficial.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo está dividido em três revisões da bibliografia fundamental, as quais abordam isoladores elétricos, molhabilidade e plasma.

3.1. ISOLADORES ELÉTRICOS

Isoladores elétricos são dispositivos que apresentam elevada resistência mecânica e alta capacidade de se opor a passagem de corrente elétrica. São utilizados em redes de distribuição de energia elétrica e para dar suporte aos mais diversos cabearios (SOUZA; NEVES; ALARCON, 2004).

Devido a dualidade funcional para a proteção elétrica e o suporte mecânico, os isoladores elétricos apresentam um *design* particular que maximiza sua área superficial específica. Quando a superfície do isolador fica exposta a ambientes contaminados que contém poluição, umidade, sais solúveis, etc., forma-se uma camada secundária condutora. Essa camada comporta-se como um resistor não linear e instável na presença de um campo elétrico, gerando uma corrente de fuga superficial. Consequentemente, haverá aquecimento e aumento na ocorrência de descargas elétricas no isolador, levando à erosão eletroquímica do material. Essas contaminações superficiais influenciam diretamente na concepção da geometria do isolador elétrico, em especial daqueles utilizados externamente (LOOMS, 1988).

Diversos tipos de isoladores são atualmente empregados e são classificados de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) dependendo do material de isolamento, suportabilidade dielétrica em laboratório e função na rede, como por exemplo:

- isolamentos não regenerativos. Dielétrico que, quando submetido a solicitações elétricas acima de sua capacidade não se recupera. Exemplo: isolamento de bobina, de potencial, de corrente, reatores, etc.
- isolamentos autorregenerativos. Dielétrico que, quando submetido a solicitações elétricas acima de sua capacidade apresenta auto recuperação. Exemplo: isoladores de suporte de barramento, buchas de equipamentos, de linhas de transmissão e de redes de distribuição.
- isoladores de apoio. Responsáveis pelo suporte mecânico de maneira rígida ou não.

- isoladores de suspensão. Estes, permitem o deslocamento vertical e rotacional por meio de seu dispositivo de fixação.

Para que haja um desempenho satisfatório, algumas características e parâmetros elétricos devem ser avaliados para garantir que o dimensionamento da rede seja eficiente. Na Tabela 1, estão apresentadas as principais características e os parâmetros elétricos para isoladores.

Tabela 1 – Principais características e parâmetros elétricos de isoladores.

Característica/ Parâmetro	Descrição
Distância de Escoamento	Distância de todo o percurso externo entre o ponto de contato metálico energizado e o ponto de fixação.
Tensão de Descarga a Seco	Limite de tensão aplicada ao isolador limpo e seco, acima da qual ocorre uma descarga superficial.
Tensão de Descarga sob Chuva	Limite de tensão aplicada ao isolador úmido, acima da qual ocorre uma descarga superficial.
Tensão Suportável, 1 minuto a Seco, à Frequência Industrial	Valor eficaz da tensão à frequência nominal do sistema, que o isolador limpo e seco pode suportar durante 1 minuto.
Tensão Crítica de Descarga sob Impulso de $1,2 \times 50 \mu s$	Tensão de impulso com onda normalizada ($1,2 \times 50$) μs que é aplicada a um isolador sem que haja nenhuma descarga.
Tensão de Radiointerferência	Curva de tensão x nível de radiointerferência obtida para um isolador a partir de 110% da tensão nominal. Não deve exceder 50 μV .

Fonte: SCHIMIDT, W. Materiais elétricos: Isolantes e magnéticos. 3. Ed. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, p.166, 1986.

3.1.1. Classificação de isoladores elétricos comerciais

Atualmente, diversos modelos de isoladores e materiais de produção estão disponíveis no mercado. Essa diversidade é demonstrada por características como a faixa de tensão, geometria, materiais que os compõem, etc.

Na Figura 1 estão apresentados os isoladores mais utilizados nas redes de distribuição. Isoladores de roldana (Figura 1 (a)) normalmente estão presentes na região urbana e rural para promover o suporte de distribuição da rede secundária (220 e 380) V. São confeccionados em material cerâmico ou polimérico apresentando os mais diversificados modelos. Isoladores de pino (Figura 1 (b)) são utilizados em redes de distribuição primária com tensões de trabalho de 38 kV, podendo ser utilizados em sub transmissão até 72 kV. Quanto a construção dos isoladores de pino, estes são classificados como monocorpo, construídos em uma única peça ou multicorpo, formado por duas peças unidas por cimento ou resina para trabalhar com tensão nominal de até 72 kV. A composição do isolador pode ser porcelana vitrificada, material polimérico ou vidro temperado. Para tanto, isoladores de pino podem ainda possuir desenhos específicos para cada ambiente a que estão

designados. Os isoladores de disco (Figura 1 (c)) são comumente utilizados para operarem em qualquer faixa de tensão. Têm sua aplicação mais direcionada para linhas de transmissão, mas também podem operar em linhas urbanas e rurais. Esse modelo de isolador proporciona a união em cadeia e instalação em série. Quanto à composição, estes isoladores estão disponíveis no mercado em porcelana vitrificada e vidro temperado. Sua geometria depende do local onde será instalado, levando em consideração a poluição atmosférica. Isoladores de apoio (Figura 1 (d)) têm sua aplicação direcionada para subestações de potência como suporte para barramentos. Apresenta-se como multicorpo, monocorpo ou pedestal. Podem ser constituídos de porcelana vitrificada, vidro temperado ou polietileno de alta densidade (MAMEDE FILHO, 2005; GERMER, 2013).

Figura 1 – Família de isoladores elétricos, em (a) isolador do tipo roldana, (b) do tipo pino, (c) disco e em (d) isoladores de apoio.



Fonte: Adaptado de GERMER. Catálogo de produtos elétricos. Disponível em <www.germerisoladores.com.br/Produtos> Acesso em fevereiro de 2013.

3.1.2. Materiais utilizados para confecção de isoladores

Isoladores elétricos têm por função dar suporte mecânico rígido ou flexível para equipamentos ou cabos elétricos e isolá-los do aterramento e de outras partes estruturais. Para que essas funções específicas sejam atendidas uma série de condições técnicas são exigidas e constam em normas. Estas normas permitem que diferentes materiais sejam empregados na confecção dos isoladores (polímeros ou cerâmicas) bem como do suporte (cimento e ferragens), os quais serão descritos a seguir.

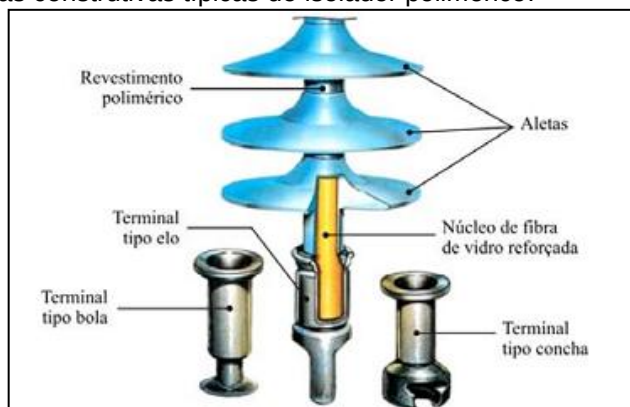
a. Polímero

Os isoladores poliméricos são utilizados em redes na Europa, América do Norte e Austrália por apresentarem uma diminuição significativa no custo dos projetos de transmissão em relação aos tradicionais, dentre suas características destacam-se as seguintes (KIKUCHI, 1999):

- polímeros apresentam baixa energia superficial e consequente característica hidrofóbica na presença de névoa e de chuva;
- possuem peso menor com relação aos tradicionais, aumentando a capacidade das torres sem necessidade de alteração das dimensões;
- devido ao caráter hidrofóbico apresentam resistência à contaminação;
- possuem facilidade de instalação;
- possuem baixo custo de fabricação.

A estrutura deste tipo de isolador consiste de um núcleo de fibra de vidro revestido por polietileno, silicone ou EPDM (etileno-propileno-dieno). Sua construção esta detalhada na Figura 2 (FERREIRA *et al*, 2010).

Figura 2 – Características construtivas típicas do isolador polimérico.



Fonte: FERREIRA, T. V.; GERMANO, A. D.; da COSTA, E. G.; ANGELINI, J. M.; NALLIM, F. E.; MENDONÇA, P. Isoladores Poliméricos Envelhecidos Naturalmente: Lavagem e as suas Consequências. Anais do Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos. Belém do Pará, 2010.

No entanto, estes isoladores apresentam desvantagens em relação aos isoladores tradicionais (HACKAM, 1999), merecendo destaque os seguintes pontos:

- possibilidade de degradação por trilhamento elétrico e erosão, as quais podem ocasionar falhas;
- dificuldades de determinação do tempo de vida útil (em torno de 30 a 40 anos);
- necessidade de estudos para aplicação de métodos para manutenção

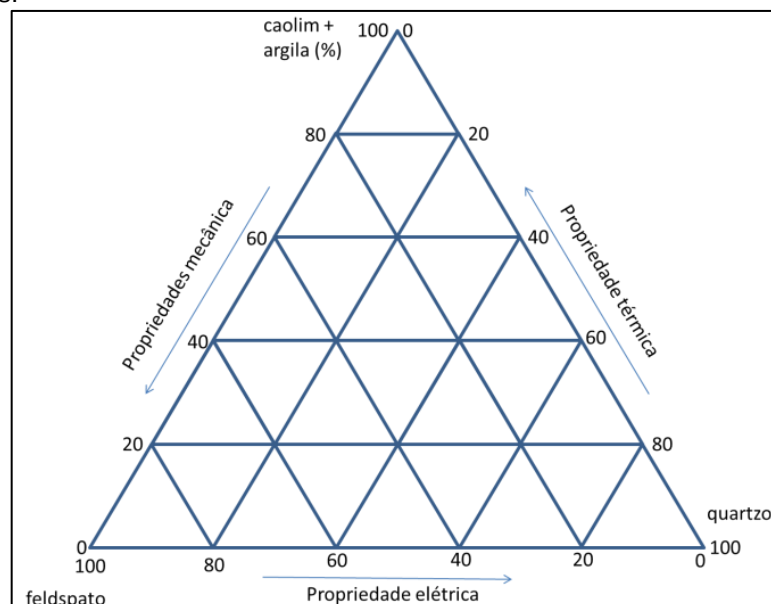
preditiva.

Diferentemente dos isoladores cerâmicos, rachaduras e áreas corroídas não são identificadas visualmente em polímeros, sendo necessária sua remoção para testes por tomografias e radiografias digitais, o que aumenta os custos de manutenção (PROTZEK, 2010).

b. Porcelana

Referenciada como material tradicional de isolamento elétrico, a porcelana vem sendo utilizada desde o século 19. O corpo do isolador é formado por uma cerâmica triaxial composta normalmente por argila/ caulim, feldspato e quartzo, os quais respectivamente representam as propriedades mecânica, dielétrica e térmica. Em muitos casos a substituição de quartzo por alumina aumenta a resistência mecânica e elétrica da cerâmica (SCHIMIDT, 1986). O diagrama ternário dos materiais base dos isoladores pode ser visualizado na Figura 3. A porcentagem de cada elemento do diagrama fornecerá as características finais e para qual range elétrico o isolador estará solicitado.

Figura 3 – Diagrama ternário de percentual e características quanto à composição de isoladores cerâmicos triaxiais.



Fonte: SCHIMIDT, W. Materiais elétricos: Isolantes e magnéticos. 3. Ed. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, p.166, 1986.

O processo mais comumente utilizado para isoladores é o de torneamento da massa previamente preparada pelo processo cerâmico tradicional de massa

plástica. Após esse processo a peça a verde passa por uma pré-queima a 900 °C a fim de se conseguir uma superfície bem porosa. Essa porosidade facilitará a adesão do vidrado ao corpo do isolador. Para reduzir a retenção de umidade e impurezas, uma camada vítrea de, aproximadamente, 200 µm recobre toda a cerâmica (THOMAZINI, 2009; ABNT, 1989). Depois, o isolador com o vidrado é sinterizado a uma temperatura próxima a 1400 °C por um período de 40 horas. (SCHIMIDT, 1986).

Para a produção de isoladores de porcelana são levados em consideração normatizações com relação à porosidade, a qual está presente na superfície do vidrado e é classificada como aberta e fechada. Porosidades abertas podem influenciar na absorção de umidade e na comunicação interfacial com o corpo do isolador. As medidas de porosidade são descritas pelo método de absorção de água e não devem apresentar valores superiores a 0,1% para porcelanas elétricas de alta tensão. Para baixa tensão, os poros abertos ou comunicantes devem ser inferiores a 2% (ABNT, 1989; SILLARS, 1973; NAITO, 1993; PORTELLA *et al.*, 1996).

Avaliações em isoladores cerâmicos que romperam em serviço apresentaram problemas microestruturais, com presença de poros comunicantes em praticamente toda a extensão das saias de porcelana (PORTELLA *et al.*, 1996; PORTELLA *et al.*, 1997; CANTÃO; HENKE, 1996).

Esses defeitos facilitam a difusão de íons e a penetração de umidade nas regiões de falhas na superfície do vidrado. No entanto, os isoladores cerâmicos apresentam duas vantagens fundamentais: a robustez (resistência elétrica e mecânica) e facilidade na aplicação de manutenção preditiva.

c. Vidro

Esse tipo de isolador apresenta uma alta resistência mecânica e elétrica. Utilizados normalmente para linhas elétricas de alta tensão. O vidro tem sido substituído gradativamente pela cerâmica (THOMAZINI, 2009), pelo fato de ser alvo constante de vandalismo. Esse vidro é do tipo soda-cálcico, com composição majoritária de SiO₂ (72 ± 2%), Na₂O (13 ± 2%) e CaO (10 ± 2%). Outros óxidos são adicionados a composição para prevenir a devitrificação (MgO) e aumentar a durabilidade (Al₂O₃). Para tanto, a utilização de têmpera aumenta sua resistência mecânica e identificação de falha em campo, pois quando danificado fica estilhaçado (YANAGUIZAWA *et al.*, 2004; ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001). Algumas

características que merecem destaque são as seguintes:

- suporta temperaturas elevadas entre 200 e 250 °C.
- baixo peso específico, aproximadamente 2,5 g/cm³.
- possui facilidade de aumento de resistência mecânica pelo processo de têmpera.

Outro fator importante com relação a têmpera deste tipo de isolador é a seletividade ou o controle de processo autônomo, isto é, quando se tem imperfeições (bolhas residuais ou material da composição) a estabilidade mecânica é comprometida e o corpo de isolador entra em colapso e rompe (SCHIMIDT, 1986).

d. Cimento

Utiliza-se o cimento Portland para unir partes metálicas ao corpo dos isoladores. O processo de aplicação deve passar por envelhecimento sob vapor de água. Este processo previne variações na dimensão da junção devido à reações químicas dos componentes presentes em função do tempo (PORTELLA *et al.*, 2008; PORTELLA *et al.*, 1996; TAYLOR, 1990).

e. Ferragens

As partes metálicas que compõem a estrutura do isolador polimérico devem ser de ferro maleável, nodular, aço ou alumínio e protegidas contra corrosão (PORTELLA; JOUKOSKI; GARCIA, 2001). Devido a dilatação térmica utiliza-se um material elástico para minimizar os efeitos dos diferentes coeficientes térmicos envolvidos.

Isoladores elétricos, na sua construção mecânica e composição, apresentam diversos tipos de materiais de importância. No entanto, o foco do presente trabalho é o estudo das propriedades superficiais de isoladores elétricos cerâmicos. Neste sentido, o entendimento de como a sua superfície se comporta será apresentado na sequência.

3.1.3. Superfície do vidro

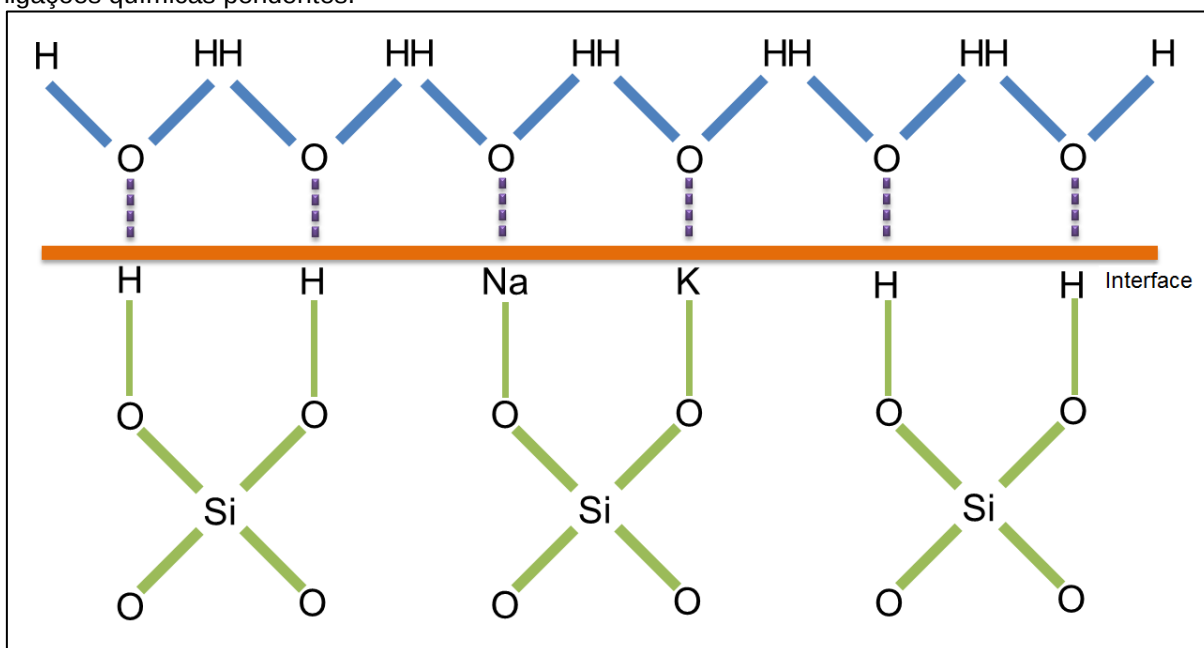
A superfície do isolador apresenta heterogeneidade química devido a composição do vidro e ligações pendentes. Essas ligações não satisfeitas na estrutura do vidro apresentam ligações Si-O-, Si- e outros elementos. Quando o

vidro entra em contato com a atmosfera, grupos OH aderem às ligações pendentes, buscando redução de energia. A camada de grupos OH torna a superfície propensa a apresentar característica hidrofílica, a qual será explicada na seção 3.2.1. Na Figura 4, é demonstrada a estrutura superficial do vidro (TU et al., 1990; DOREMUS, 1994).

A superfície do vidro seca e isenta de umidade apresenta uma alta resistividade elétrica, em média $10^{14} \Omega/\square$. A resistividade da maioria dos vidros decai rapidamente quando a umidade relativa do ar está a 40 % (DOREMUS, 1994).

O efeito da rugosidade é um fator importante na superfície de materiais isolantes. Victoria e colaboradores (2007) investigaram a influência da rugosidade na ruptura do dielétrico. Demonstraram que o aumento da rugosidade superficial melhora as propriedades em oposição à avalanche de elétrons gerada pela ruptura do dielétrico. A direção da rugosidade superficial e a polaridade do campo magnético influenciam na corrente de fuga superficial.

Figura 4 – Superfície do isolador elétrico, mostrando a camada de água base formada devido a ligações químicas pendentes.



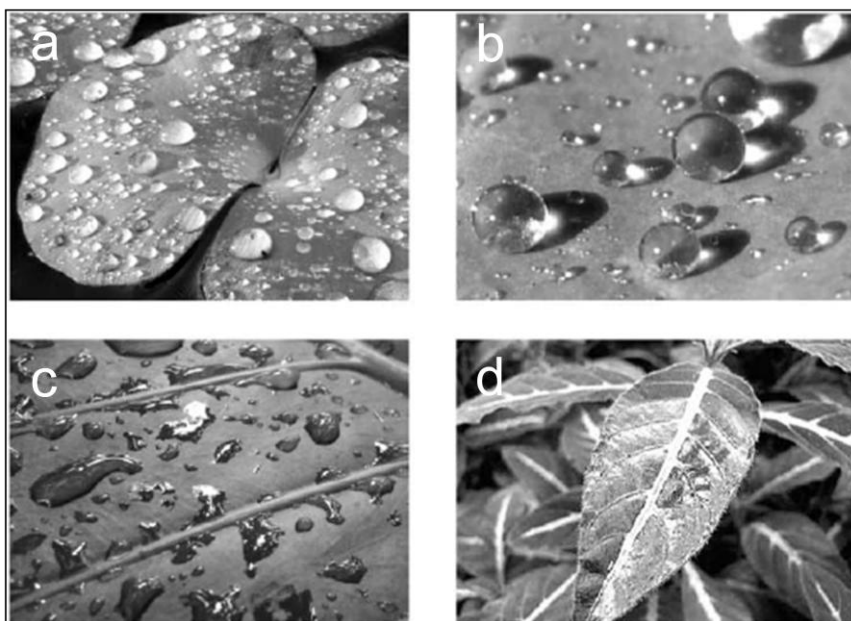
Fonte: TU, D.; LIU, X.; GAO, L.; LIU, Q.; *The Dielectric Behavior of Plasma-Treated Insulator Surfaces*. IEEE International Symposium on Electrical Insulation, p. 96-99, 1990.

Para melhor compreender os mecanismos de atuação da umidade sobre superfícies as principais teorias estão apresentadas no tópico 3.2.

3.2. BIOMIMÉTICA E MOLHABILIDADE

Superfícies que apresentam facilidade no deslizamento de gotículas de água são designadas hidrofóbicas e ocupam lugar de importância no tratamento de superfícies. Exemplo disto está na evolução estrutural e química por mais de 460 milhões de anos de muitas variedades de plantas, as quais alteram as propriedades superficiais garantindo características super-hidrofóbicas, hidrofóbicas, hidrofílicas e super-hidrofílicas. A molhabilidade da planta é influenciada pelas estruturas finas formadas na superfície da folha por estruturas hierárquicas, por ceras constituintes ou dobramentos da cutícula (KOCH; BARTHLOTT, 2009). Na Figura 5 podem ser visualizadas imagens das propriedades da molhabilidade em algumas plantas. Na Figura 5 (a e b) as plantas apresentam propriedade hidrofóbica e superhidrofóbica consecutivamente e na Figura 5 (c e d) propriedade hidrofílica e superhidrofílica.

Figura 5 – Fotografias mostrando as propriedades de molhabilidade em plantas, onde é possível visualizar o comportamento de gotas de água na sua superfície. Em (a e b) as propriedades hidrofóbicas e em (c e d) as propriedades hidrofílicas.

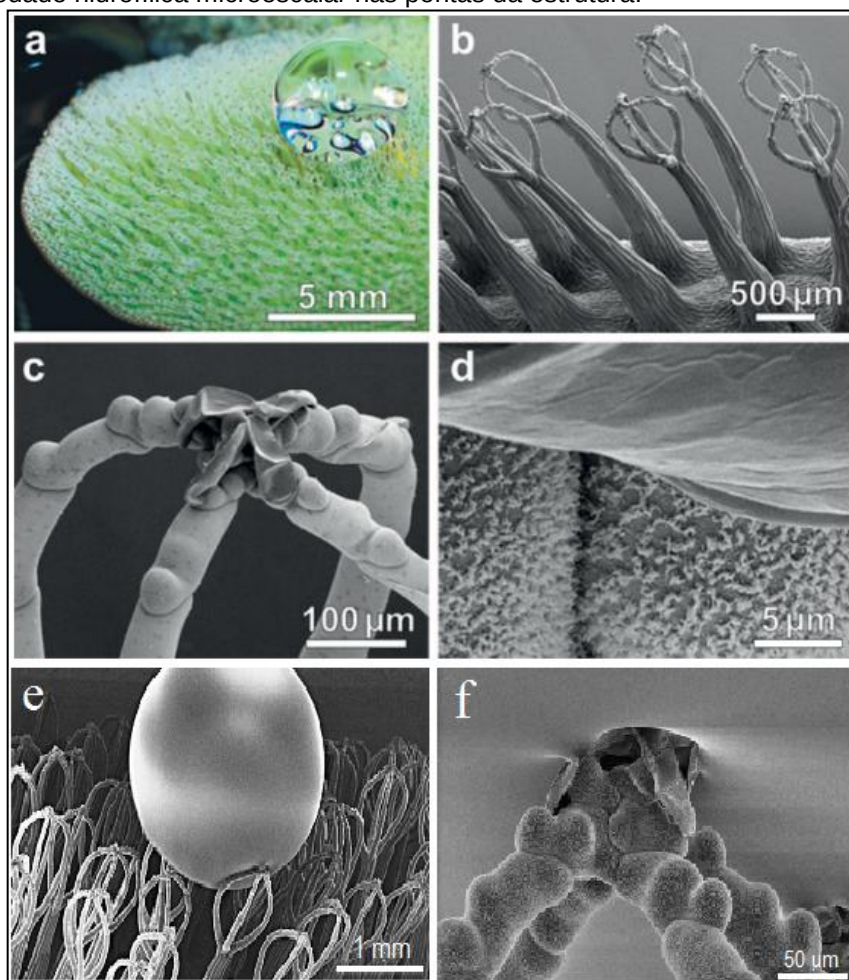


Fonte: KOCH, K.; BARTHLOTT, W. *Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, p. 1487-1509, 2009.

Em relação às propriedades superficiais de plantas, um estudo que merece destaque é o da samambaia *Salvinia molesta* e a flor de Lótus, as quais podem apresentar propriedade hidrofílica e hidrofóbica. Barthlott e colaboradores (2010) analisaram as microestruturas da folha utilizando a técnica de microscopia eletrônica

de varredura e caracterizaram seus componentes formadores. A Figura 6 mostra a morfologia da samambaia *Salvinia molesta*, sendo que na Figura 6 (a) está demonstrado o caráter hidrofóbico e a densidade de pelos sobre a folha em escala macroscópica. A Figura 6 (b) indica pelos com complexa estrutura formada, em que se pode perceber em escala microscópica o agrupamento de quatro fios. A união formada por células mortas é mostrada na Figura 6 (c). Na Figura 6 (d) está mostrado o recobrimento da superfície da folha com uma fina camada de cera e na Figura 6 (e) e (f) uma solução de água-glicerol em uma folha congelada e o detalhe da hidrofobicidade da gota e da ponta hidrofílica na junção dos pelos. Esse tipo de estrutura é passível de ficar várias semanas submersa em água, devido à camada de ar formada entre as pontas das estruturas e a folha.

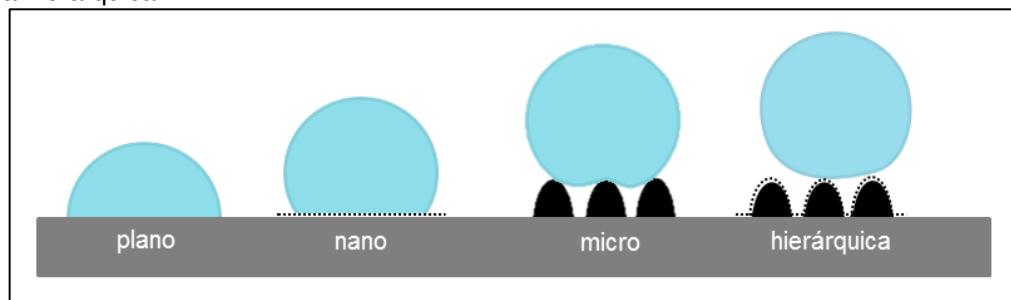
Figura 6 – Morfologia da *Salvinia molesta*, onde (a) destaca o caráter hidrofóbico macroescalar, (b) estrutura hierárquica dos fios, (c) células mortas nas pontas dos pelos, (d) folha recoberta com cera, (e) e (f) propriedade hidrofílica microescalar nas pontas da estrutura.



Fonte: Adaptado de BARTHLOTT, W.; SCHIMMEL, T.; WIERSCH, S.; KOCH, K.; BREDE, M.; BARCZEWSKI, M.; WALHEIM, S.; WEIS, A.; KALTENMAIE, A.; LEDER, A.; BOHN, H. F. *The salvinia paradox: Superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water. Advanced materials*, p. 2325-2328, 2010.

As propriedades da molhabilidade estão relacionadas com as características superficiais e são caracterizadas por apresentar estruturas de forma hierárquica, levando a criação de bolsas de ar reduzindo o contato da gotícula de água. Na Figura 7, pode-se entender a relação das estruturas formadas.

Figura 7 – Esquemático para quatro tipos de rugosidades presentes na superfície, as quais formam a estrutura hierárquica.



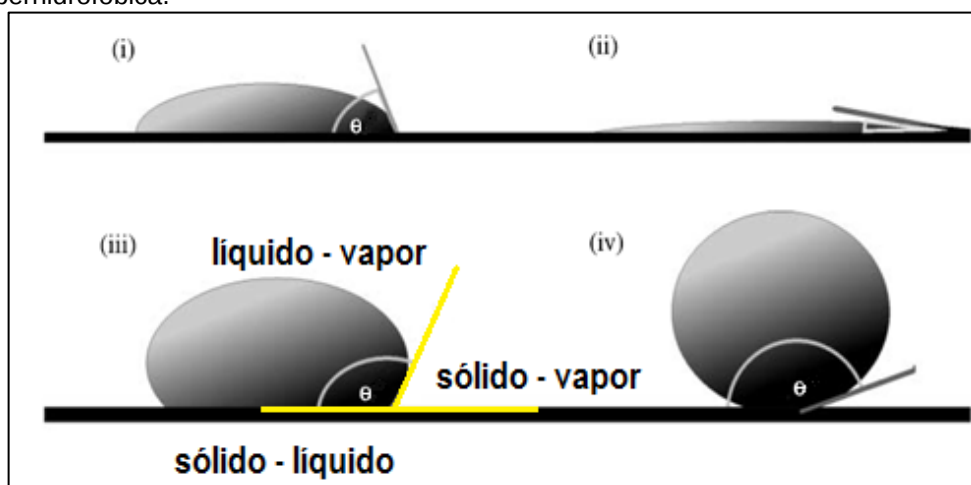
Fonte: BHUSHAN, B. JUNG, Y. C. *Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-clean, low adhesion, and drag reduction. Progress in Materials Science*. V. 56, p. 1-108, 2011.

Até o momento, foi demonstrado que na natureza há relação entre as estruturas formadas e as propriedades da molhabilidade (hidrofilicidade e hidrofobicidade). Neste sentido, a cópia das características presentes na natureza é definida como biomimética.

3.2.1. Classificação da molhabilidade

A molhabilidade é caracterizada pelo ângulo de contato de uma gota em uma superfície, o qual pode ser representado pela letra grega teta (θ). A partir da junção das três energias presentes (sólido, líquido e vapor) é possível traçar uma linha tangente à gota e avaliar seu ângulo de contato entre a interface sólido-líquido. Na Figura 8, estão apresentadas as energias superficiais envolvidas entre as fases sólido-líquido, líquido-vapor e sólido-vapor e a relação do ângulo θ de acordo com a Equação de Young, considerando as tensões interfaciais γ_{LV} (líquido-vapor), γ_{SV} (sólido-vapor) e γ_{SL} (sólido-líquido). A molhabilidade é classificada em quatro grupos: i) hidrofílica, com ângulo menor que 90° , ii) superhidrofílica menor que 10° , iii) hidrofóbica com ângulo maior que 90° e iv) superhidrofóbica, com ângulo superior a 150° . No entanto, esta classificação é variável dependendo do autor. Todas as classificações são para gotas estáticas em uma superfície plana (ROACH; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2008).

Figura 8 – Energia de superfície e classificação do ângulo de contato: (i) ângulo de contato inferior a 90°, definido como hidrofílica; (ii) ângulo de contato inferior a 10°, definido como superhidrofílica; (iii) ângulo maior que 90°, definido como hidrofóbico e (iv) ângulo de contato superior a 150°, definido como superhidrofóbica.



Fonte: Adaptado de KOCH, K.; BARTHOLOTT, W. *Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, p. 1487-1509, 2009.

3.2.2. Energia de superfície

Uma superfície ideal apresenta-se lisa, quimicamente homogênea, insolúvel e não reativa. A avaliação do ângulo de contato é convenientemente feita analisando θ , embora a teoria seja feita para uma superfície perfeita, a qual é raramente encontrada (MARMUR, 2009).

Os átomos ou moléculas presentes em uma superfície possuem maior energia devido à sobra de ligações químicas, as quais não ocorrem no interior. Esta energia livre pode ser caracterizada quantitativamente pela tensão superficial. Quando um sólido está em contato com um líquido a atração molecular irá reduzir a energia do sistema. Essa redução é expressa pela equação 1 de Dupré (ADAMSON, 1990).

$$W_{sl} = \gamma_{sa} + \gamma_{la} + \gamma_{sl} \quad (1)$$

Onde, W_{sl} é o trabalho de aderência por unidade de área, γ_{sa} e γ_{sl} as energias de superfície sólido-ar e sólido-líquido e γ_{la} a energia de superfície líquido-ar.

Sendo o precursor dos estudos, Thomas Young demonstrou em 1804 a teoria das tensões superficiais, através da equação 2:

$$\cos \theta_Y \equiv \frac{\sigma_s - \sigma_{sl}}{\sigma_l} \quad (2)$$

Onde, θ_Y é o ângulo de contato de Young, σ_s e σ_l são as tensões de superfície do sólido e do líquido, respectivamente, e σ_{sl} a interface sólido-líquido. A Equação de Young apresenta uma forma macroscópica e estática de caracterizar a molhabilidade de uma superfície sólida. Esta análise não leva em consideração a natureza físico-química das três fases envolvidas, a aceleração da gravidade nem a umidade presente no ar (BHUSHAN; JUNG, 2011).

Uma forma mais simplificada de analisar os termos tensão superficial é utilizada para líquidos e energia superficial em sólidos. A união dos dois conceitos de Dupré e Young fornece a equação 3, que relaciona o ângulo de contato com a tensão superficial.

$$W_a = \gamma_{lv}(\cos \theta + 1) \quad (3)$$

Em 1964, Fowkes (FOWKES, 1962) apresentou a teoria para a tensão interfacial de acordo com as interações dispersivas, polares ou não dispersivas. As interações dispersivas estão ligadas à adesão na interface líquido-sólido com interações do tipo dipolo-induzido/ dipolo-induzido. As interações não dispersivas incluem interações atômicas fracas na superfície do tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido, pontes de hidrogênio. Na equação 4, esta representada a soma das interações na superfície.

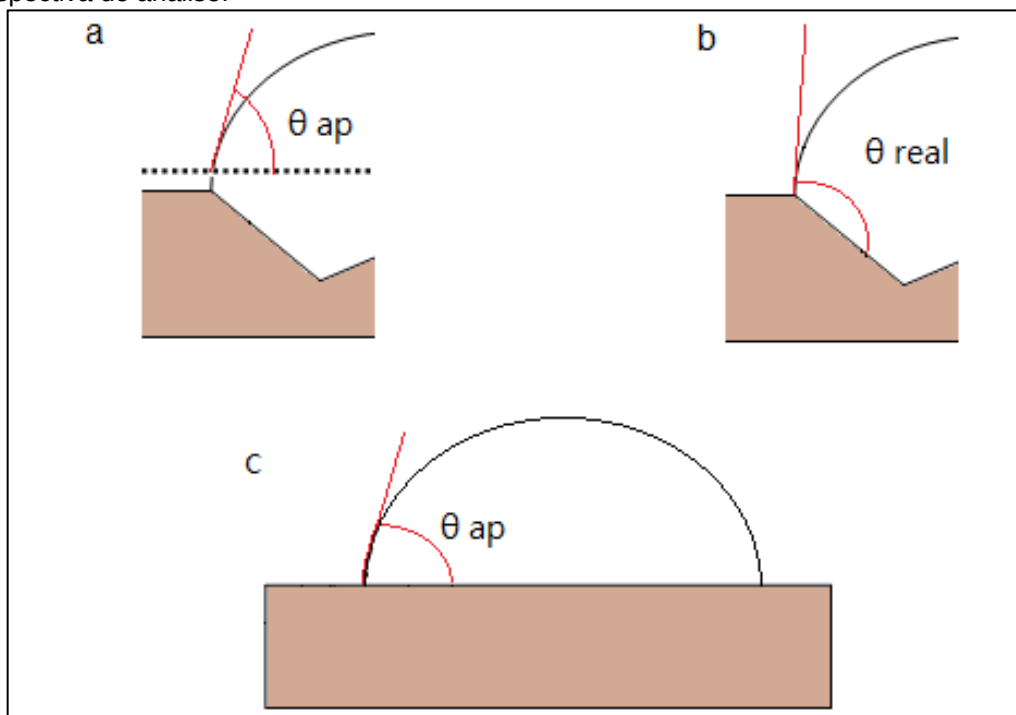
$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p \quad (4)$$

Onde (γ_d) representa as interações dispersivas e (γ_p) as polares ou não dispersivas.

Partindo das teorias apresentadas, uma avaliação mais minuciosa da superfície é feita para melhor entendimento de como a molhabilidade influencia no material. Dados importantes para a análise do ângulo de contato com relação a topografia da superfície e da composição química pela heterogeneidade foram avaliados.

O ângulo de contato pode ser classificado como sendo real ou aparente. O ângulo de contato real é extremamente difícil de ser medido, uma vez que superfícies perfeitas não existem. A verificação do ângulo aparente é mais facilmente obtida que o ângulo de contato real devido à teoria existente e a análise macroscópica mensurável. O fenômeno do contato pode ser visualizado na Figura 9. Na Figura 9 (a) é possível visualizar a formação do ângulo aparente em vista microscópica. A imagem esta demonstrada na Figura 9 (b) indicando o ângulo real devido à rugosidade e, na Figura 9 (c), a forma convencional de analisar a interação da gota de água (MARMUR, 2009).

Figura 9 – (a) Ângulo de contato aparente, (b) ângulo de contato real e (c) ângulo de contato aparente em perspectiva de análise.



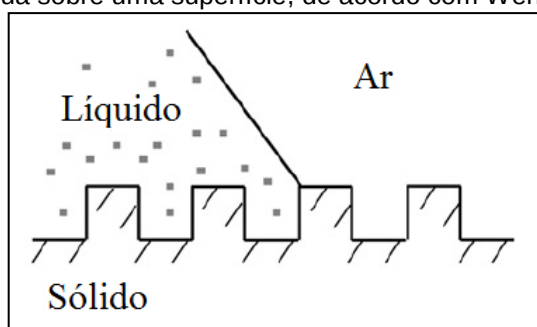
Fonte: Adaptado de MARMUR, A. *Solid-Surface Characterization by Wetting. The Annual Review of Materials Research*, p. 473-489, 2009.

Essa relação de ângulo de contato real e aparente é muito discutida em diversos trabalhos, já que a avaliação do ângulo de contato é feita de forma macroscópica. Análises do comportamento de uma gota de água sobre uma superfície rugosa a partir de modelos propostos por Wenzel e Cassie-Baxter estão presentes na literatura, servindo como base em estudos quanto ao caráter da molhabilidade em diversos materiais e características superficiais. Esses modelos serão descritos brevemente na sequência.

3.2.3. Modelo de Wenzel

No modelo proposto por Wenzel, a água molha toda a superfície com a qual está em contato, utilizando balanço de forças superficiais e rugosidade. Em 1936, em seu trabalho com superfícies têxteis, Wenzel analisou diversos solventes e superfícies para medição do ângulo de contato aparente. Pode-se visualizar o comportamento da gota de água na Figura 10, (WENZEL, 1936; NOSONOVSKY; BRUSHAN, 2008).

Figura 10 – Interação da água sobre uma superfície, de acordo com Wenzel (1936).



Fonte: Adaptado de NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. *Patterned Nonadhesive Surfaces: Superhydrophobicity and Wetting Regime Transitions*. *Langmuir*, p.1525-1533, 2008.

Toda e qualquer superfície apresenta certa rugosidade por mais lisa que ela pareça. Para saber o quanto rugosa é uma superfície o fator de rugosidade (f) é determinado. Este fator de rugosidade é descrito como sendo a razão entre área total e a área projetada. Como exemplo, tem-se uma folha de papel hipoteticamente perfeita e lisa de área com tamanho definido, sendo esta a área total. Quando essa folha é amassada e aberta, ela representa a área projetada. Esse decréscimo em sua área total é determinado como sendo o fator de rugosidade conforme, equação 5 e para superfícies ideais o valor é 1 (WENZEL, 1936).

$$f = \frac{\text{área total}}{\text{área projetada}} \quad (5)$$

No trabalho proposto por Wenzel (1936), a condição física da superfície é um parâmetro importante para se conseguir hidrofobicidade, como no caso de materiais fibrosos sobre uma superfície. O aumento da rugosidade aumenta a área total e reduz a energia por unidade de área, aumentando o ângulo de contato. A hipótese de umedecimento por valores característicos de tensão interfacial não é

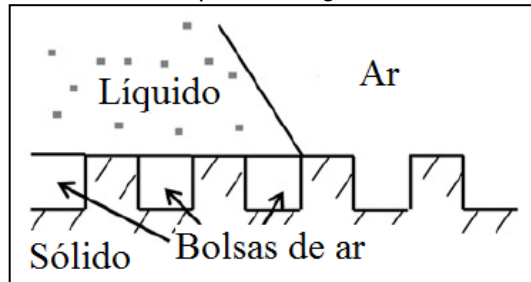
necessariamente uma medida direta. As propriedades da molhabilidade devem ser diretamente proporcionais à rugosidade da superfície.

Nas equações de Young (equação 2) e Wenzel (equação 5) são feitas inicialmente considerações empíricas. Posteriormente, investigações colocam as equações em um modelo termodinâmico, demonstrando que não existe um único valor de ângulo de contato para superfícies rugosas e heterogêneas.

3.2.4. Modelos de Cassie-Baxter

Precusores dos estudos de Wenzel, Cassie-Baxter apresentam uma hipótese de que em uma superfície a água fica suspensa pelas pontas da rugosidade e apoiada sobre bolsas de ar. O modelo proposto está apresentado na Figura 11 (CASSIE; BAXTER, 1944).

Figura 11 – Interação da água sobre uma superfície segundo Cassie-Baxter.



Fonte: Adaptado de NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. *Patterned Nonadhesive Surfaces: Superhydrophobicity and Wetting Regime Transitions*. *Langmuir*, p.1525-1533, 2008.

Neste modelo, a característica superficial está na heterogeneidade, onde cada fração contribui com, um ângulo de contato aparente e pode ser analisada de acordo com a equação 6.

$$\cos\theta_a = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (6)$$

Onde, θ_a é o ângulo de contato aparente, f_1 e f_2 são a soma das frações das espécies sobre a superfície, θ_1 e θ_2 representam os ângulos aparentes formados. Nas duas espécies envolvidas, o ar apresenta um ângulo de contato de 180° , atribuindo f_2 como sendo o ar e substituindo na equação 6, vem a equação 7:

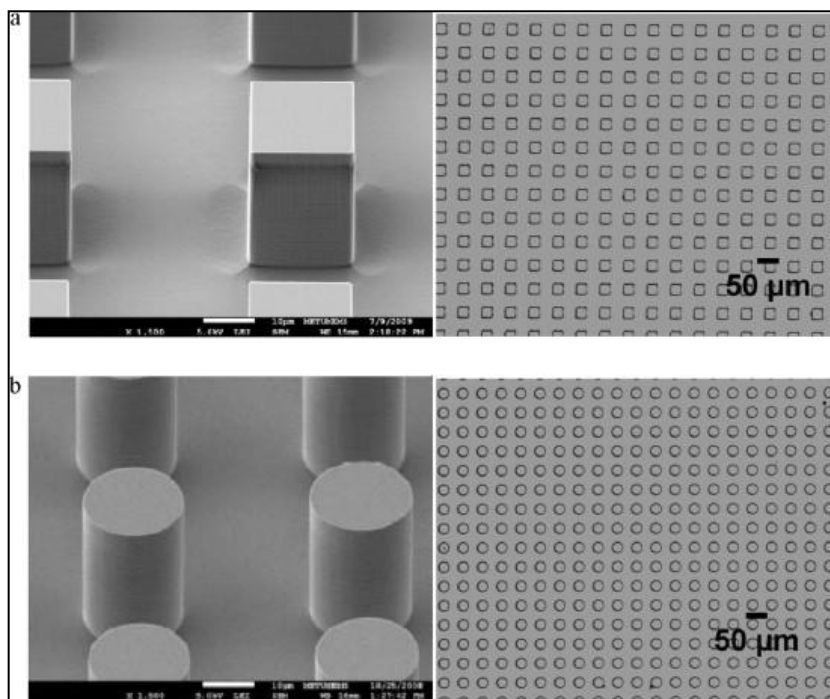
$$\cos\theta_a = f_1\cos\theta_1 - f_2 \quad (7)$$

No entanto, o ângulo aparente (θ_a) representa a soma das frações da superfície e pode-se definir que ($f_1 + f_2 = 1$). Partindo desta premissa, a equação que representa o modelo é a equação 8:

$$\cos\theta_a = f(1 + \cos\theta) - 1 \quad (8)$$

Alguns trabalhos mais recentes foram desenvolvidos com intuito de validar o modelo. Cansoy e seus colaboradores (2011) produziram 24 substratos com estruturas cilíndricas e 36 retangulares de ordem micrométrica para avaliação da interação da gota de água (Figura 12). Utilizando a técnica litográfica e plasma *etching* produziram estruturas e após a confecção dos pilares as amostras foram hidrofobilizadas usando dimetildiclorosilano.

Figura 12 – Confecção de substratos pelo processo litográfico e *etching*, em (a) os retângulos e (b) cilindros.



Fonte: CANSOY, C. E.; ERBIL, H Y.; AKAR, O.; AKIN, T. *Effect of pattern size and geometry on the use of Cassie-Baxter equation for superhydrophobic surfaces. Colloids and Surfaces*, p. 116-124, 2011.

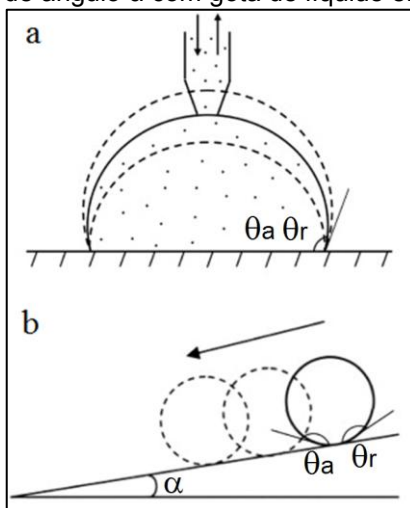
Os resultados demonstraram que as estruturas retangulares apresentaram menor histerese em relação as estruturas cilíndricas, devido aos ângulos vivos. Em seus resultados, as distâncias de separação entre os pilares devem ser maiores que seus diâmetros.

Resumidamente pela equação de Young (Eq. 2) esta definida a teoria básica para a molhabilidade em superfícies ideais. Os estudos de Wenzel demonstram o comportamento quanto à molhabilidade em superfícies homogêneas e os estudos de Cassie-Baxter em superfícies heterogêneas. As teorias possuem algumas limitações quanto ao seu uso real. Isso é devido à heterogeneidade e a rugosidade superficial, o que implica na dinâmica da gota. Essa dinâmica é definida como histerese do ângulo de contato.

3.2.5. Histerese do ângulo de contato

A medida de dissipação de energia durante o fluxo de uma gota em uma superfície sólida é denominada histerese do ângulo de contato. Na Figura 14 (a) avalia-se a diferença do ângulo de contato formado quando se adiciona (θ_a) e se remove (θ_r) líquido. Os ângulos formados θ_a e θ_r são alterados devido à diminuição da quantidade da água e interação com o sólido. Para o caso de superfícies que apresentam um ângulo α , a relação entre os ângulos $\theta_a = \theta_r$ representa a menor histerese do sistema, como é mostrado na Figura 13 (b) (BHUSHAN; JUNG, 2011).

Figura 13 – Histerese para (a) adição de líquido, aumento de θ_a e retirada de líquido, recuo de θ_r e (b) perfil de uma superfície inclinada de ângulo α com gota de líquido em movimento.



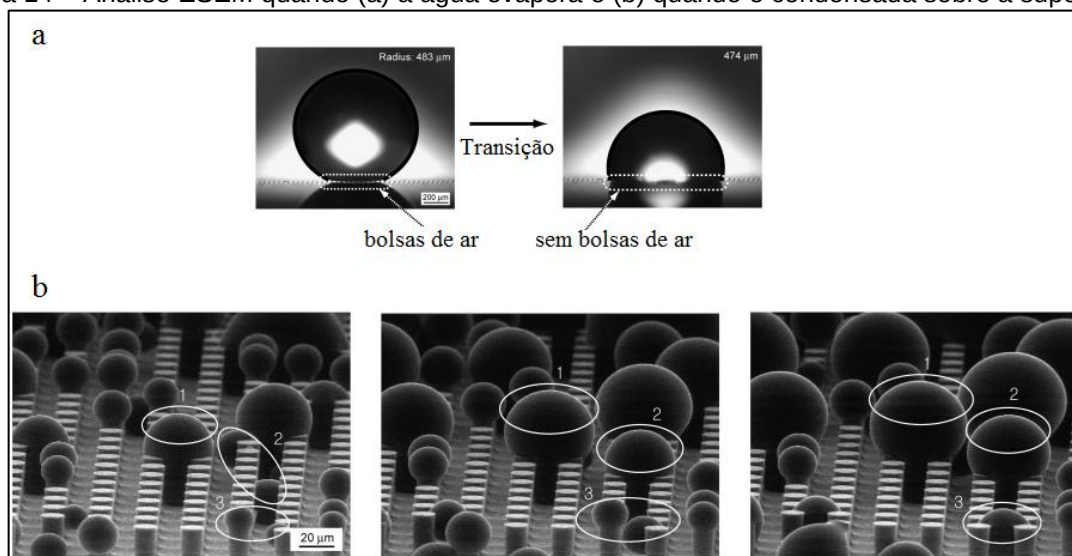
Fonte: Adaptado de BHUSHAN, B.; JUNG, Y. J. *Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. Progress in Materials Science*, p. 1-108, 2011.

A diferença entre θ_r e θ_a reflete a assimetria do umedecimento. No entanto, para superfícies com rugosidade e simetria controlada em escala molecular é possível alcançar uma histerese de ângulo de contato menor que 1° , que permite a

gota de água deslizar sobre a superfície. Existem alguns fatores que afetam a histerese de ângulo, incluindo a histerese de adesão, rugosidade superficial e heterogeneidade (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2008). Na maioria dos casos, a busca da validação dos modelos de molhabilidade é feita utilizando-se técnicas para superfícies hidrofóbicas com estruturas padronizadas.

Efeitos da histerese do ângulo de contato, de acordo com o comportamento da evaporação e da condensação de gotículas de água, estão descritos por Nosonovsky e Bhushan (2007). Fazendo-se uso da técnica de microscopia eletrônica ambiental (ESEM), foram avaliadas as transições que ocorrem na molhabilidade. A Figura 14 (a) esta apresentada apenas, a possibilidade da transição do modelo de Cassie-Baxter para Wenzel, não sendo possível o contrário. Na Figura 14 (b), esta mostrada a condensação de gotículas de água sobre as estruturas cilíndricas em função do tempo.

Figura 14 – Análise ESEM quando (a) a água evapora e (b) quando é condensada sobre a superfície.



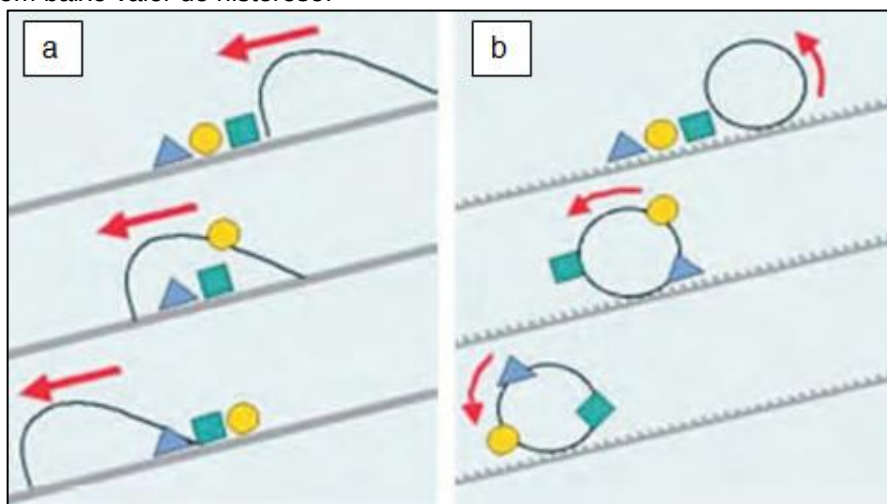
Fonte: Adaptado de NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. *Biomimetic superhydrophobic surfaces: Multiscale approach*. *Nano letters*, vol.7, No.9, p. 2633-2637, 2007.

Como foi mencionado anteriormente, o ângulo de contato é analisado de forma macroscópica e a avaliação da histerese do ângulo de contato e as transições entre os modelos são determinadas por micro e nano escalas (NOSONOVSKY; BHUSHAN, 2007).

O efeito autolimpante pode ser explicado pela histerese do ângulo de contato e a baixa adesão. Quando a histerese é baixa, a gota tende a rolar sobre a superfície e carregar partículas. No entanto, para gotas que possuem uma energia

cinética, como por exemplo a chuva, as superfícies hidrofóbicas são facilmente limpas. Na Figura 15 (a) é mostrada a cinética da gota de água, quando a histerese do ângulo de contato é alta, sendo as partículas apenas deslocadas, permanecendo na superfície. Já, na Figura 15 (b), esta apresentada uma superfície estruturada, superhidrofóbica que possui uma baixa histerese (LAI; CHEN; LIN, 2011).

Figura 15 – Efeito autolimpante da hidrofobicidade e histerese, em (a) não hidrofóbico e (b) hidrofóbico com baixo valor de histerese.



Fonte: LAI, Y-K.; CHEN, Z.; LIN, C-J.; *Recent progress on the superhydrophobic surfaces with special adhesion from natural to biomimetic to functional. Journal of nanoengineering and nanomanufacturing. Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing*, vol. 1, p. 18-34, 2011

3.2.6. Materiais empregados para a hidrofobicidade

Polímeros fluorados são utilizados na aquisição de superfícies hidrofóbicas, tanto pela baixa energia quanto pela elevada rugosidade apresentada. Zhang e colaboradores (2004), retrataram a utilização de Teflon® para construir uma película fibrosa. Os autores verificaram que a quantidade de ar entre as fibras e a densidade das microestruturas foi essencial para a superhidrofobicidade do material.

Diversos trabalhos apresentam em forma de revisão, métodos de obtenção de superfícies hidrofóbicas utilizando fluoro carbonetos, silanos, material orgânico (parafina, polietileno) e materiais inorgânicos. No entanto, estes trabalhos apresentam na metodologia análises com relação a hidrofobicidade sem levar em consideração as propriedades elétricas superficiais.

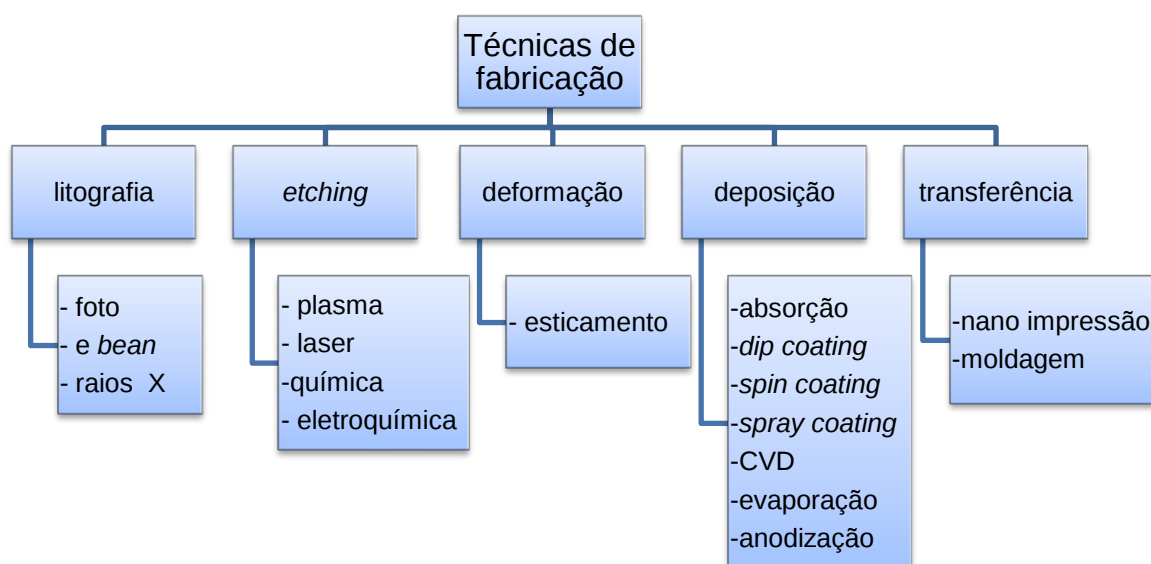
3.2.7. Métodos para obtenção de superfícies hidrofóbicas

Diferentes materiais e processos são utilizados em superfícies alterando as propriedades da molhabilidade. A busca de um alto ângulo de contato e fácil deslizamento de uma gota de água apresentam a característica autolimpante desejada.

Processos industriais e laboratoriais são utilizados para a alteração superficial dos mais diversificados tipos de substratos, fazendo-se uso tanto de materiais orgânicos quanto inorgânicos. Normalmente, os processos para obtenção de superfícies hidrofóbicas passam pela alteração da rugosidade e da deposição de materiais de baixa energia, ficando apenas restrito a um pequeno grupo de materiais.

Há diversos processos para produzir superfícies rugosas. Dentre eles pode-se destacar o laser de CO₂, plasma, *etching* químico, litografia, processamento por sol-gel, *Layer by layer* (camada por camada) e montagem coloidal, deposição química de vapores (CVD), deposição física de vapores (PVD) e *eleto spinning* (MA; HILL, 2006). Na Figura 16, estão apresentados os diversos tipos de processamentos para obtenção de superfícies micro e nano rugosas.

Figura 16 – Processos de modificação superficial para obtenção de nano e microestruturas.



Fonte: Adaptado de BHUSHAN, B.; JUNG, Y. J. *Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. Progress in Materials Science*, p. 1-108, 2011.

Das técnicas desenvolvidas para a hidrofobicidade, alguns prós e contras são descritos por Bhushan e Jung (2011), como é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Prós e contras de algumas técnicas de fabricação de superfícies nanoestruturadas.

Técnica	Prós	Contras
Litografia	Precisão, áreas grandes	Processo lento, alto custo
<i>Etching</i>	Rapidez	Contaminação, baixo controle
Deposição	Flexibilidade, baixo custo	Pode ser a alta temperatura, baixo controle
Auto-montagem	Flexibilidade, baixo custo	Exige precursor adequado

Fonte: BHUSHAN, B.; JUNG, Y. J. *Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. Progress in Materials Science*, p. 1-108, 2011.

Além dos processamentos, existem diversas composições químicas que altera as propriedades superficiais. O caráter químico superficial na natureza não exige necessariamente que a energia superficial seja extremamente baixa, indicando que o controle da morfologia em micro ou nano escala é a chave do processo (MA; HILL, 2006).

Dentre as técnicas apresentadas para a obtenção de um superfície nano estruturada, a que foi utilizada neste trabalho é a técnica de plasma. Sendo assim, será apresentada a seguir uma revisão sobre o plasma e suas principais características.

3.3. PLASMA

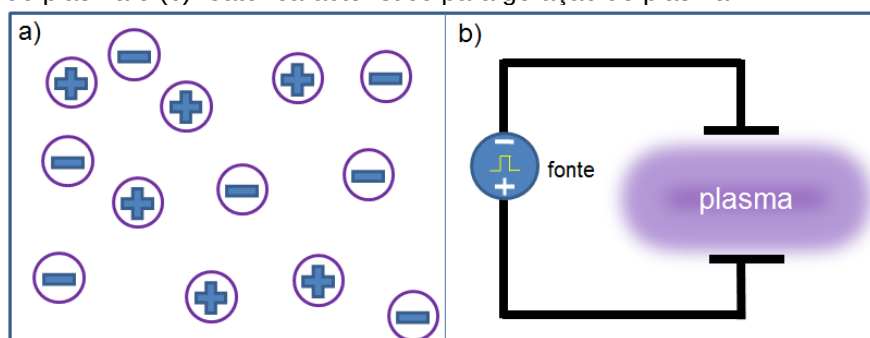
O plasma é um dos estados da matéria e estima-se que mais de 99% do universo seja constituído por ele, estando presente na natureza em diversos fenômenos como raios, aurora boreal e, no cosmos, está presente nas estrelas, como por exemplo, o Sol. Em nossas residências o plasma está presente nas lâmpadas fluorescentes, televisão de plasma, na chama de uma vela e em motores a combustão.

O plasma utilizado na indústria e laboratórios é importante devido a alta potência e densidade de energia. Dentre os benefícios do processo a plasma, pode-se destacar o baixo consumo energético, redução ou extinção de gases tóxicos e ou sub produtos, redução de matéria prima em tratamentos superficiais e redução do preço do produto final (ROTH, 2001).

3.3.1. Geração de plasma

Os gases constituídos de elétrons, prótons e nêutrons, do ponto de vista macroscópico são eletricamente neutros. Porém, quando ionizados, deixam de ser um gás e seus elétrons passam a interagir por colisões e radiações eletromagnéticas, tornando-o condutor (CONRADS; SCHMIDT, 2000; BITTENCOURT, 2003; CHENG; CHANG, 2002). O esquema simplificado do funcionamento do plasma esquematicamente está mostrado na Figura 17. Na Figura 17 (a) pode-se observar os átomos em uma nuvem gasosa ionizada. Essa interação ocorre dentro de um reator, conforme o desenho esquemático da Figura 17 (b), onde o plasma fica confinado entre os eletrodos polarizados.

Figura 17 – Ilustração esquemática simplificada do funcionamento do plasma: (a) visualização microscópica do plasma e (b) reator característico para geração de plasma.



Fonte: LIEBERMAN, M.; LICHTENBERG, A. *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing*. John Wiley & Sons, 1994.

A geração do plasma pode ser feita por diversas fontes de energia, como por exemplo mecânica (perto da compressão adiabática), térmica (fornos elétricos), química (reações exotérmicas), radiante (radiações eletromagnéticas), elétrica (arcos, efeito corona e rádio frequência) e, também, pela combinação de energia térmica mais mecânica, tal como ocorre nas explosões.

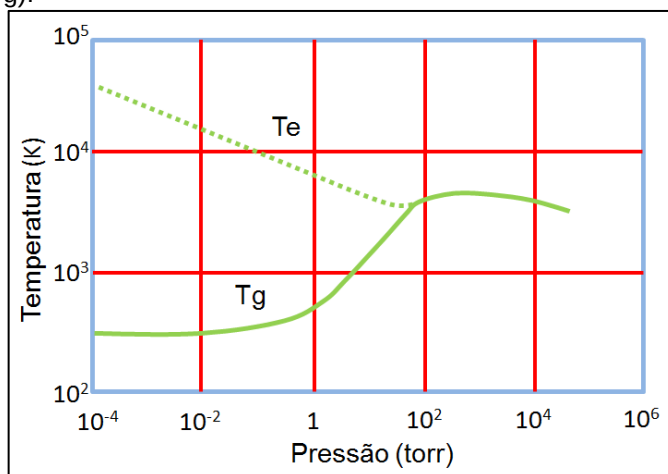
O plasma perde energia em seu entorno pelos processos de colisão e eletromagnetismo. As espécies irradiadas, quando excitadas, possuem tempo de vida curto e quando retornam ao seu estado fundamental, liberam um fóton de energia. Por outro lado, os átomos que transferem energia por colisões possuem um tempo de vida maior, devido ao fato dos elétrons retornarem ao seu estado de energia inicial de forma mais lenta. Consequentemente, a energia deve ser fornecida

de forma contínua ao sistema para que a mesma seja autossustentável. A maneira mais fácil de mantê-la é utilizando sistemas elétricos contínuos.

Os elétrons que estão estáveis, quando submetidos a uma energia cinética, movem-se colidindo com outros produzindo uma cadência eletrônica. Essas colisões podem ser classificadas de acordo com as leis da probabilidade em: (i) elásticas, quando não mudam a energia interna do átomo neutro, porém, conseguem aumentar a energia do sistema e, (ii) inelásticas, em que a energia fornecida aos átomos faz com que as colisões modifiquem a sua estrutura eletrônica, resultando na formação dos íons (BRAITHWAITE, 2000).

As características dos equipamentos de plasma dependem de sua aplicação final. Equipamentos que trabalham a baixas pressões fazem com que a temperatura dos elétrons seja muito maior que a temperatura do gás. Quando aumenta a pressão no reator, a temperatura tanto dos elétrons quanto do gás aumenta, ficando as duas em equilíbrio. Para baixas pressões, a temperatura dos elétrons é alta, mas a do gás fica próxima a temperatura ambiente. Na Figura 18, esta apresentada a variação da temperatura dos elétrons (T_e) pela temperatura do gás (T_g) (BOULOS, 1991).

Figura 18 – Gráfico de temperatura x pressão comparando a temperatura dos elétrons (T_e) e a temperatura do gás (T_g).



Fonte: BOULOS, M. I. *Thermal plasma processing*. IEEE Transactions on plasma science, p. 1078-1089, 1991.

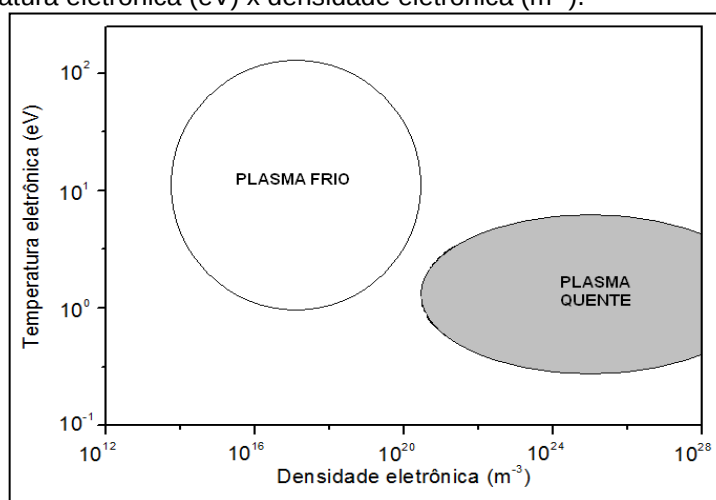
3.3.2. Classificações do plasma

Pode-se dividir o plasma em duas categorias: térmico (alta densidade de elétrons) e frio (baixa densidade de elétrons). O plasma térmico é caracterizado pelo equilíbrio termodinâmico dos elétrons e das partículas, sendo o gás completamente

ionizado. Exemplos de plasmas térmicos são aqueles produzidos por arcos voltaicos em corrente contínua, tochas de plasma com rádio frequência (RF) e indutivamente acoplado.

O plasma frio, ou de não equilíbrio, é caracterizado por possuir baixa densidade energética e baixo grau de ionização. Podem incluir aqueles de baixa pressão, com aplicação de corrente contínua, RF, descargas fluorescentes (neon) e de efeito corona. Na Figura 19, estão mostrados os dois tipos de plasma com relação ao aumento da densidade e temperatura eletrônica.

Figura 19 – Temperatura eletrônica (eV) x densidade eletrônica (m^{-3}).



FONTE: BOULOS, M. I. *Thermal plasma processing*. IEEE Transactions on plasma science, p. 1078-1089, 1991.

Plasmas quentes normalmente são utilizados em aplicações onde é necessário calor, levando em consideração que o trabalho é desenvolvido à pressão atmosférica. São usualmente utilizados para corte, pulverização, soldas e etc. Já, o plasma frio é normalmente utilizado onde o calor excessivo não é desejável a ponto de vaporizar o material, como no caso de deposição de filmes finos e erosão superficial.

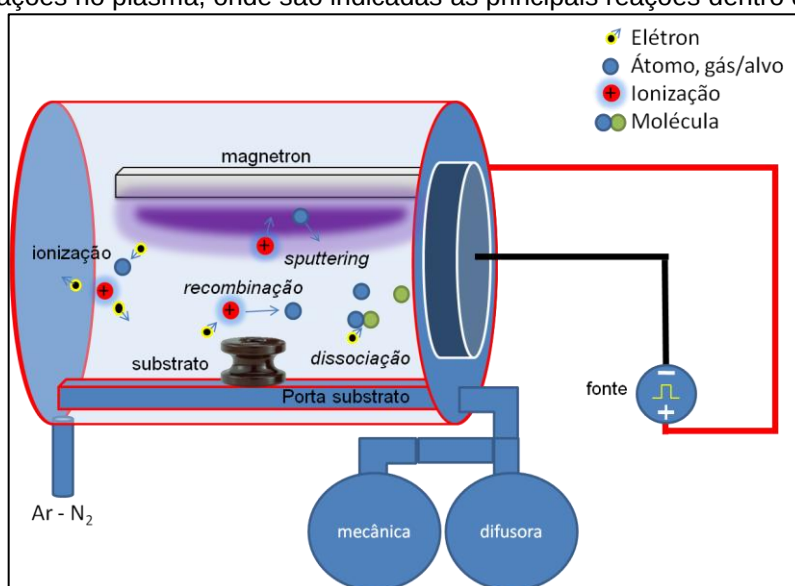
3.3.3. Interações dentro do reator de plasma

Os principais processos que ocorrem no plasma envolvem colisões elásticas e inelásticas das espécies e da fonte de tensão que acelera os elétrons contra o gás, proporcionando a ocorrência de diversas interações, entre as quais:

- ionização: as partículas, quando aceleradas, colidem com uma molécula ou átomo do gás, retirando elétrons e deixando-o com carga positiva (íon positivo), conforme: $e^- + N_2 \rightarrow N_2^+ + 2e^-$.
- dissociação: a molécula XY divide-se em fragmentos ionizados e não ionizados, chamados radicais: $e^- + XY \rightarrow X + Y + e^-$; $e^- + XY \rightarrow X^+ + Y + 2e^-$.
- excitação: as espécies absorvem energia mudando seu estado vibracional ou rotacional na reação, conforme: $e^- + X \rightarrow X^* + e^-$.

Algumas interações que ocorrem no plasma atacam a superfície do próprio reator com íons energéticos ou produto volátil. As reações de corrosão que ocorrem no plasma são denominadas de *sputtering*, nas quais as espécies reativas e os íons são direcionados para um alvo que, posteriormente, é depositado no substrato, proporcionando a formação do filme desejado. Ataques direcionados ao substrato são definidos como *etching* (LIEBERMAN; LICHTENBERG, 1994). Na Figura 20 as principais interações do gás são ilustradas.

Figura 20 – Interações no plasma, onde são indicadas as principais reações dentro do reator.



Fonte: O autor.

Devido ao fato do plasma ser utilizado em uma diversa gama de aplicações, tanto o plasma quente quanto o frio dependem dos parâmetros do processo, os quais podem ser modificados em função de diversas variáveis, tais como a entrada de gases, pressão de trabalho no reator, estrutura do campo magnético do *magnetron*, configuração da descarga luminescente e o comportamento temporal.

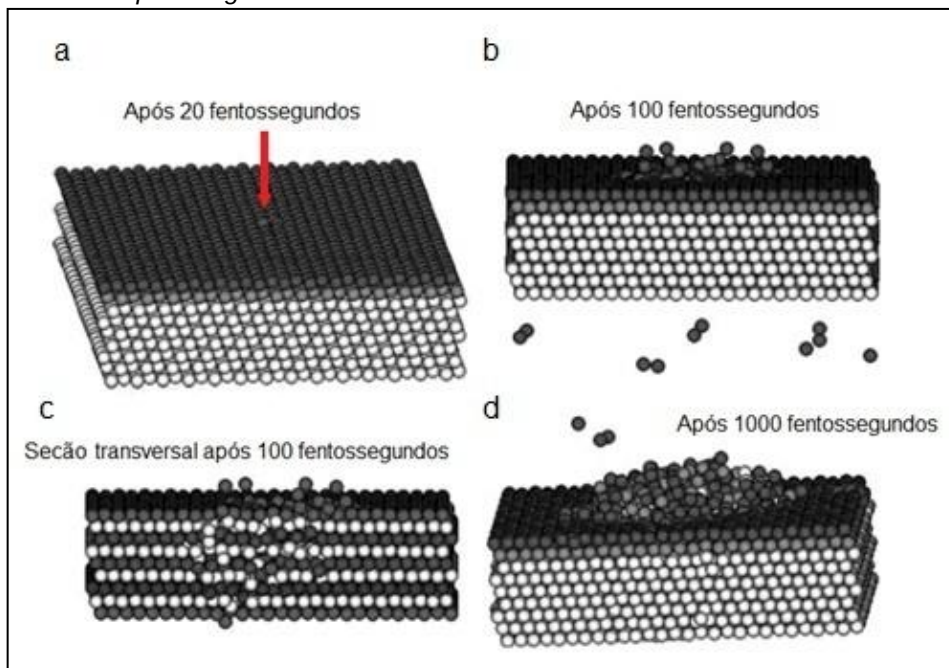
Entender o comportamento dos íons gerados para o processo a que se destina é fundamental para aplicar o tratamento a plasma em superfícies.

3.3.4. Interação dos íons na matéria

Um conceito inovador de tratamento superficial pode ser conseguido utilizando a técnica de deposição iônica. As partículas geradas, excitadas ou ionizadas fornecem energia para o processo de crescimento de filmes, *sputtering*, rugosidade, textura dentre outros. Os plasmas gerados para a implantação iônica podem alterar grandes superfícies, desde as deposições de alguns átomos como é usado na confecção de circuitos eletrônicos em pastilhas de silício, até em deposições em grandes áreas (ANDERS, 2005).

Dependendo das características do plasma formado, o fluxo, o ângulo de incidência dos íons e a superfície do substrato determinam a intensidade de interação dos íons com a matéria, tanto superficial quanto subsuperficialmente. A geometria da superfície é fundamental para a característica final e para a estrutura e microestrutura modificada. Na Figura 21, está indicada a interação de argônio (Ar) na superfície de ouro (Au), onde foi utilizado o software MD (*Molecular Dynamics*) para gerar uma simulação computacional do processo de interação. Neste exemplo, foi simulado um íon de Ar em um monocristal de ouro na direção [111]. Após 20 femtosegundos (fs) a interação com a superfície é em média 0,6 nm. Na Figura 21 (a), após 20 femtosegundo a alteração é mínima. No decorrer do tempo, nas interações após 100 fs o íon altera a rede atômica do ouro e ejeta alguns átomos devido às colisões, como mostrado na Figura 21 (b). Na Figura 21 (c) a alteração na rede atômica é revelada e na Figura 21 (d) são mostradas as alterações superficiais após 1000 fs, onde ocorre o *sputtering* de átomos de ouro da camada mais externa do material (BETZ, 2006).

Figura 21 – Interação do íon energético de Ar em Au utilizando análise MD (Molecular Dynamics), em (a) impacto superficial 20 fs, (b) após 100 fs, (c) seção transversal da rede atômica e (d) rede desestruturada com *sputtering* de átomos de Au.



Fonte: Adaptado de BETZ, G. *Interaction of ion and electrons with solid surface*. In: p. y. *Materials surface processing by directed energy technics*. Elsevier, p. 16, 2006.

Em geral, o resultado da modificação superficial pode ser considerado um jogo de efeitos químicos e físicos que atuam em escalas de tempo diferentes nas alterações onde o átomo incidente pode não ter energia cinética para deixar o material, ficando preso em sua estrutura cristalina. A utilização de íons de nitrogênio e argônio são objetos de estudo para implantação e oxidação em pastilhas de silício. As taxas em que são implantados íons de Ar e N₂ alteram as propriedades elétricas e ópticas do filme. Essas características na oxidação têm como objetivo a fabricação de circuitos MOS (semicondutores de óxido metálico) (RAJKUMER *et al.*, 2002).

No entanto, a forma como os íons são produzidos, direcionados e confinados com intuito de aumentar a densidade no plasma dependerá do formato do reator, variáveis de entrada e tipo de fonte utilizada.

3.3.5. Fontes de plasma

Reatores são construídos variando-se os modelos e tamanhos. Para cada sistema um tipo ou conjunto de fontes é necessária. Os sistemas de alimentação podem ser baseados em fontes de RF (13,56 MHz), micro-ondas (2,45 GHz),

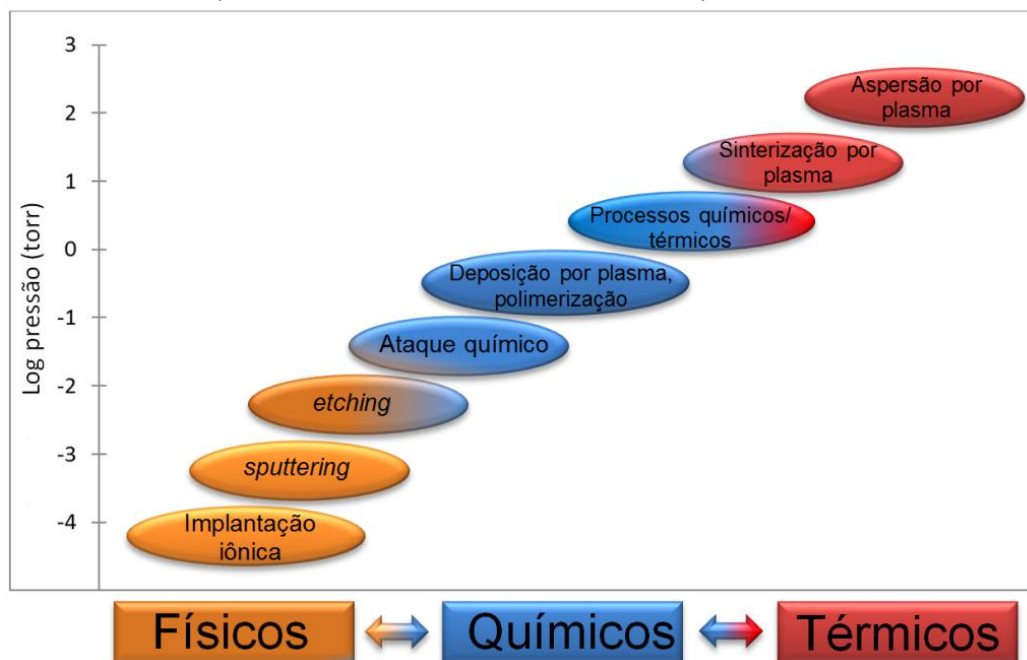
corrente contínua (CC) e corrente contínua pulsada, a qual foi utilizada neste trabalho (ANDERS, 2005).

Fontes baseadas em corrente contínua pulsada possuem em sua saída para geração do plasma modulação de largura de pulso (PWM). A característica pulsada e a geometria do sistema do *magnetron* são determinantes para definir a taxa de deposição.

3.3.6. Processos de modificação superficial

O tratamento superficial por plasma é uma tecnologia que vem sendo aplicada por indústrias de alta tecnologia, bem como nas mais tradicionais, tendo um impacto direto sobre a economia mundial (LI; SUN; ZHANG, 1989). Para tal, estão sendo utilizadas as mais diversificadas técnicas de deposição de filmes como: *sputtering*, polimerização para fabricação de microcircuitos, endurecimento de superfícies, aspersão térmica, geração de micro-ondas, fusão a arco e sinterização por plasma. Na Figura 22, estão apresentados os diversos processos de plasma, de acordo com a pressão utilizada.

Figura 22 – Processos a plasma identificados de acordo com sua pressão de trabalho.



Fonte: Adaptado de ALVES JÚNIOR, C. Nitretação a plasma - Fundamentos e aplicações. Natal: 84-85, 2001.

Nos processos apresentados na Figura 22, verificou-se que em baixas pressões, região na qual a frequência de colisão das espécies (átomos e elétrons) é menor, o processo é físico por natureza. Com o aumento da pressão, a frequência das colisões tende a aumentar e as reações químicas se tornam os agentes modificadores da superfície. Quando a pressão está próxima à atmosférica, os processos se tornam térmicos, podendo substituir formas de combustão (ALVES, 2001).

O crescimento de filmes nanométricos é resultante da condensação de átomos sob uma superfície a partir de processos de deposição física de vapor (PVD). Isso resulta em modificações das propriedades da superfície em função de quatro fatores:

- condições adversas da superfície do substrato, como por exemplo: morfologia, (rugosidade, contaminação por partículas), química (contaminantes), pontos de nucleação indesejados;
- detalhes do processo de deposição: fluxo de átomos, taxa de deposição, contaminação por outros tipos de átomos;
- crescimento do filme sobre a superfície, aprisionamento de gás e propriedades interfaciais no filme;
- reações e processos que ocorrem após a deposição do filme quando em contato com o ambiente, sejam eles motivados por efeito da temperatura, mecânico, corrosivo, processos de degradação e deformação.

A reprodutibilidade do processo é dependente da observação desses fatores. Superfícies que apresentam baixa dureza são mais difíceis de suportar um filme fino, pois estes se tornam mecanicamente fracos. O manuseio do substrato onde será feita a deposição pode alterar as propriedades do filme, desde seu transporte até seu armazenamento.

Todo cuidado com relação à superfície é determinístico para o crescimento do filme que passa por quatro estágios de crescimento: condensação dos átomos na superfície, crescimento dos núcleos, reações no material depositado e pós-deposição com exposição ao ambiente (GREENE, 1994). Os filmes gerados no plasma podem interagir com o substrato de forma a serem implantados e gerar um filme homogêneo.

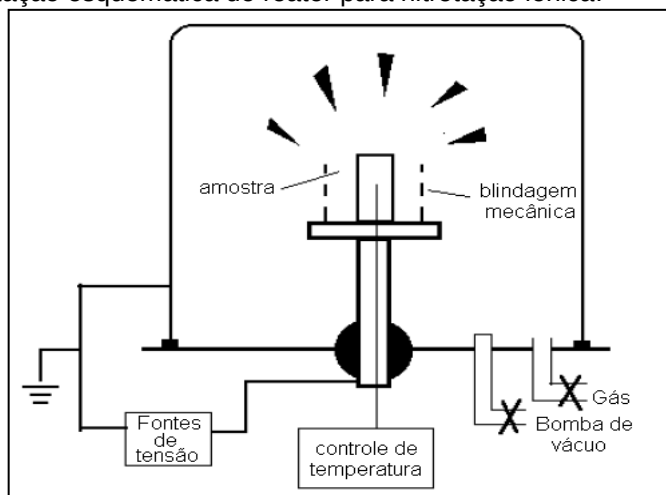
3.3.7. Implantação iônica

O processo de implantação iônica modifica a região próxima à superfície do substrato, fazendo-se uso de um canhão de íons. O plasma forma-se quando os íons são acelerados com energia de 10 até 500 KeV e pressão em torno de 10^{-4} Torr. O canhão movimenta-se sobre a superfície do substrato para evitar aquecimento local. Suas principais características são, de acordo com Alves (2001):

- controle de íons injetados e da profundidade de penetração;
- baixas temperaturas do gás, em média 30°C;
- utilização de combinações de materiais iônicos e alvos;
- podem ser obtidas concentrações acima do limite de solubilidade;
- permite a formação de filmes de espessura nanométrica na região modificada.

No processo de deposição, os íons mais energéticos colidem com os átomos do material e penetram através deste até perder sua energia cinética, fazendo com que haja o deslocamento da posição com energia suficiente para desencadear um processo de colisões em cascata (ANDERS, 2000). Na Figura 23, está uma representação esquemática de um reator iônico.

Figura 23 – Representação esquemática do reator para nitretação iônica.



Fonte: JONES, C. K. *Ion Nitriding. Proceedings.Londres: The Metal Society*, p. 71-77, 1975.

O equipamento é constituído basicamente de um reator, fonte de potência, sistema de vácuo e controle de temperatura. A fonte de tensão normalmente é em corrente contínua com tensão de, aproximadamente, 1500 V. Esta tensão é suficiente para aquecer a amostra, a qual fica posicionada no suporte do cátodo a uma temperatura entre 300 e 600 °C (JINDAL, 1978). Inicialmente, cria-se o vácuo

dentro do reator a uma pressão de, aproximadamente, 10^{-4} mbar. Aplica-se a tensão e adiciona-se na câmara o gás (N_2 ou H_2) a ser depositado na superfície da amostra até atingir a pressão de trabalho em torno de 1 a 20 mbar. Em baixas pressões o plasma possui uma cor rósea. À medida que a pressão aumenta, o plasma tende a ficar com aspecto mais esbranquiçado e localizado sobre o cátodo. A confiabilidade do processo está diretamente ligada à automação e ao controle das variáveis, tais como a temperatura, pressão, tensão e outras. O descontrole destas variáveis altera a qualidade do filme bem como a reprodutibilidade do processo (ALVES, 2001).

Nos processos que envolvem plasma a frio, as propriedades do gás empregado no processo bem como seu grau de ionização, densidade energética, átomos e moléculas, fornecerão as características do tipo de plasma.

Os reatores, em geral, mudam suas características estruturais e de trabalho de acordo com a aplicação a que se destinam. As técnicas de imersão em plasma possuem uma grande diversidade de nomes na literatura, como por exemplo: fonte de plasma por implantação iônica (PSII); implantação iônica por imersão em plasma (PIII ou PI3TM); implantação iônica em plasma (PII ou PI2); metalização iônica a plasma (PIP); metal plasma; implantação iônica por imersão e deposição (MePIIID); IonClad; dopagem a plasma (PLADTM) e processamento de plasma de imersão de íons. Todas as siglas e tipos foram generalizados como sendo PIII&D (ANDERS, 2000).

De acordo com Anders (2005), após a definição de todos os parâmetros, íons, energia de ativação, área a ser tratada, grau de contaminação tolerada, etc., pode-se definir o tipo de equipamento adequado. O plasma iônico pode ser bem empregado em aplicações em que se necessite de grandes áreas de deposição, de uma boa qualidade na adesão de filmes e formação de textura. As aplicações envolvendo implantação de íons precisam de poucos elétrons volts para formar o filme. Por causa do desenvolvimento de técnicas a vácuo pode-se obter um diagnóstico da reação e melhor deposição do material desejado.

A deposição de filmes a partir de elementos metálicos ou não-metálicos pode ser gerada a partir da técnica de *magnetron sputtering*, a qual será explicada nos próximos tópicos.

3.3.8. *Sputtering*

Pode-se definir *sputtering* como um processo de bombardeamento de partículas energéticas em um sólido, promovendo um desarranjo e retirada dos átomos da superfície (HUDIS, 1973). Este processo normalmente altera as propriedades superficiais do material, pois a remoção não é uniforme e controlável. Inicialmente, o *sputtering* era indesejado uma vez que havia a destruição do cátodo. Entretanto, atualmente vem sendo largamente utilizado na indústria de processamento de materiais.

Existem diversas técnicas para a geração de *sputtering*. A utilização de radiações eletromagnéticas, rádio frequência e CC são as mais empregadas. A excitação dos átomos do gás faz com que haja a aceleração dos elétrons livres dentro da câmara. Os íons pesados positivos adquirem energia cinética suficiente para colidirem com a superfície e ejetar átomos. Estes íons são os responsáveis por bombardear o alvo e retirar material para depositar no substrato (BERRY; HALL; HARRIS, 1968).

As fontes de plasma baseadas no *magnetron* são importantes para o processo de deposição iônica devido ao fornecimento de fluxo de íons com boa reprodutibilidade, com possibilidades de dimensionamento industrial. Os alvos podem ter mais de um metro de comprimento com a devida montagem do sistema de *magnetron* e controle da fonte emissora de íons que define a “pista” ou a área em que os íons mais energéticos irão colidir com o alvo (ANDERS, 2005). Os *magnetrons* podem atuar com ânodo ou cátodo e os átomos liberados destes serão depositados no substrato. A geometria a que se destinam serão apresentadas a seguir.

a. *Magnetron sputtering*

O processo utilizando o *magnetron sputtering* na última década tem sido bem aceito na área industrial, devido à alta qualidade dos filmes, podendo oferecer filmes mais espessos com aplicações em diversificadas áreas. Para a indústria de revestimentos a técnica é interessante para aplicações onde o substrato precisa de resistência ao desgaste, a intempéries e corrosão específica como vidros para telas de televisão, revestimentos decorativos ou alterações de propriedade elétricas.

b. *Magnetron sputtering pulsado*

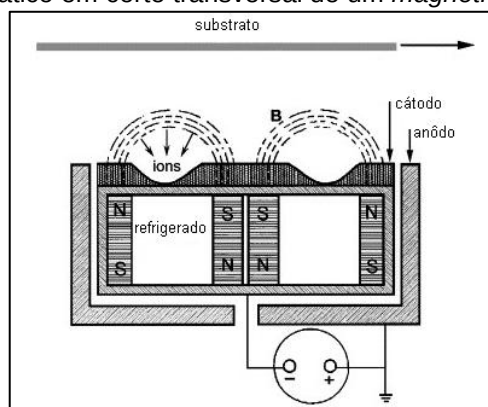
O *magnetron sputtering* pulsado (PMS) tem contribuído na produção de filmes isolantes, principalmente para óxidos. Revestimentos óxidos são produzidos pelo *sputtering* reativo de um alvo metálico em uma atmosfera controlada de oxigênio. Os filmes são produzidos utilizando um reator com fonte de RF, em geral com frequências de 13,56 MHz ou CC. Um dos problemas desses dois processos é a baixa taxa de deposição e o alto custo do equipamento.

c. *Magnetrons lineares*

Magnetrons são projetados nas mais diversas formas. Dependendo de sua aplicação são do tipo planares, cátodo simples ou duplo e o substrato pode ser movido para a deposição ou não. Os *magnetrons* foram concebidos principalmente para pulverização de um material em um alvo, mas como forma um plasma o mesmo pode ser usado na reação para formação de filmes finos.

Na Figura 24, pode-se ter uma ideia construtiva de um *magnetron*. O cátodo é bombardeado por íons produzidos por elétron-colisão. Na parte superior do cátodo é formado um plasma denso e não uniforme. Do lado esquerdo, os íons são acelerados pelo campo elétrico levando ao *sputtering* do cátodo. Devido a interação do íon e transferência de energia para o cátodo, o sistema é refrigerado. Essa geometria não é adequada para geração de íons uma vez que o plasma formado fica muito próximo da linha de campo dos ímãs e longe do substrato. A utilização do *magnetron* e imersão são algumas das possibilidades de tratamento com o equipamento de plasma com fonte de corrente contínua pulsada.

Figura 24 – Desenho esquemático em corte transversal de um *magnetron*.

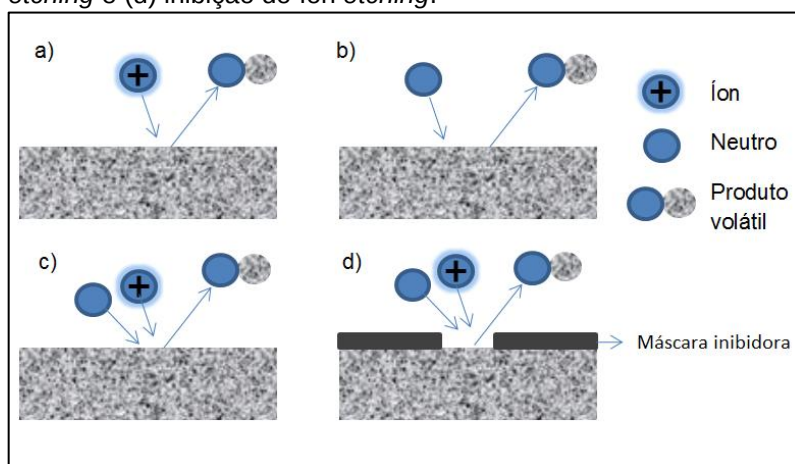


Fonte: Adaptado de ANDERS, A. *Plasma and ion sources in large area coatings: A review*. *Surface and Coatings Technology*, p. 1893-1906, 2005.

3.3.9. Plasma *etching* e suas aplicações

Existem quatro processos básicos com plasma a baixa pressão para remoção de material da superfície: *sputtering*, ataque químico puro, energia iônica dirigida ao *etching* e inibição do íon *etching*. A inibição do íon é utilizada na fabricação de circuitos integrados. Na Figura 25, estão esquematizadas as interações com o substrato.

Figura 25 – Quatro processos básicos do *etching*: (a) *sputtering*; (b) ataque químico puro, (c) energia iônica dirigida ao *etching* e (d) inibição do íon *etching*.



Fonte: LIEBERMAN, M.; LICHTENBERG, A. *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing*. John Wiley & Sons, 1994.

A tecnologia de plasma *etching* é a chave para remoção de material da superfície e essencial na indústria microeletrônica. Dependendo da aplicação, o *etching* é fundamental tanto para a limpeza de uma superfície quanto para deposição (LIEBERMAN, LICHTENBERG, 1994).

Pelo processo *etching* consegue-se produzir erosões com diâmetros na ordem de micrômetros, dependendo do gás que forma o plasma. Por exemplo, no caso da utilização de átomos de argônio que possuem tamanho atômico de 3,7 angstroms (Å), a trincheira formada no substrato é pequena, e no caso do oxigênio, em que essa interação é da ordem de 1,3 Å ou 0,13 nanômetros, a erosão superficial é ainda menor. Tipicamente, um plasma gerado por este tipo de processo utiliza como fonte microondas ou rádio frequência (ROTH, 2001).

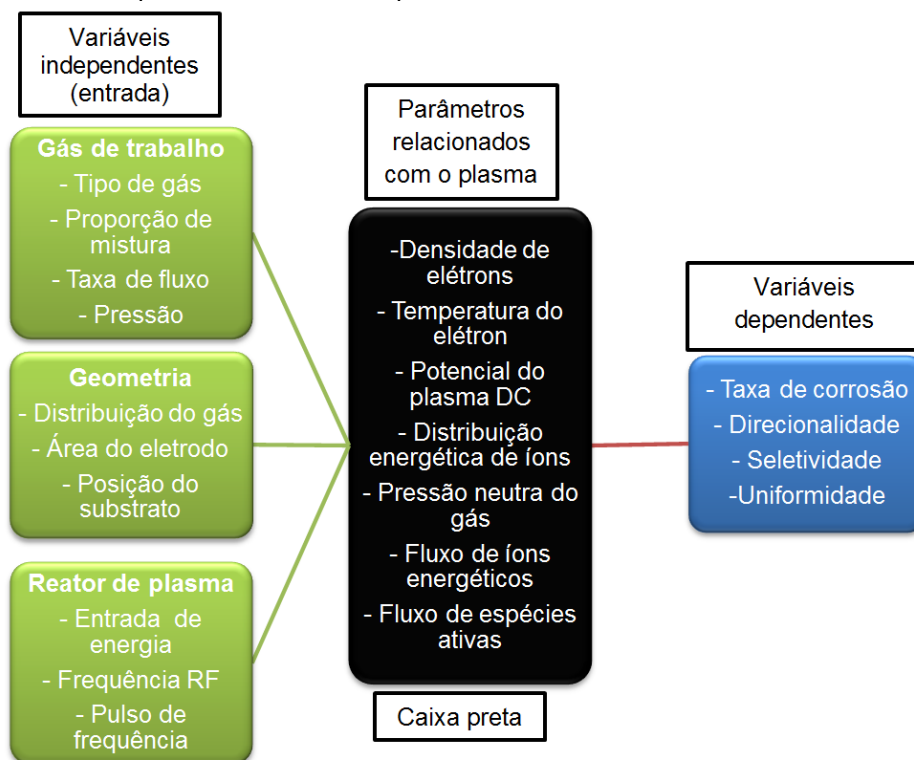
Tanto o processo de *etching* como o *sputtering* tem como objetivo a retirada de material. No entanto, para o primeiro processo quem é atacado é o substrato e para o segundo quem terá o ataque será o alvo. Alguns gases como o

tetrafluormetano (CF_4), oxigênio (O_2) e flúor (F) são descritos por Alves Júnior (2001) como sendo bons agentes promotores de *etching* em Si e SiO_2 por apresentarem grande reatividade.

3.3.10. Diagnóstico de processo

A utilização do plasma em processos de tratamento de superfícies é condicionada a diversas variáveis e parâmetros. Na Figura 26, está apresentada a complexidade do controle do processo. Dez variáveis independentes, ou seja, aquelas que são controladas pelo operador, são apresentadas. A escolha destas variáveis influenciará na densidade do plasma, temperatura dos elétrons, fluxo de íons e espécies energéticas geradas dentro da “caixa preta”. Todas estas variáveis e parâmetros de processo visam um controle do produto final, isto é, fornecem dados de controle para a reprodutibilidade da taxa de *sputtering*, *etching*, direcionalidade, seletividade e uniformidade no processo.

Figura 26 – Controle de processos no plasma, variáveis de entrada, interações inerentes no plasma e variáveis de saída, as quais são controladas pela entrada.



Fonte: Adaptado de ROTH, J. R. *Industrial Plasma Engineering*. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2001.

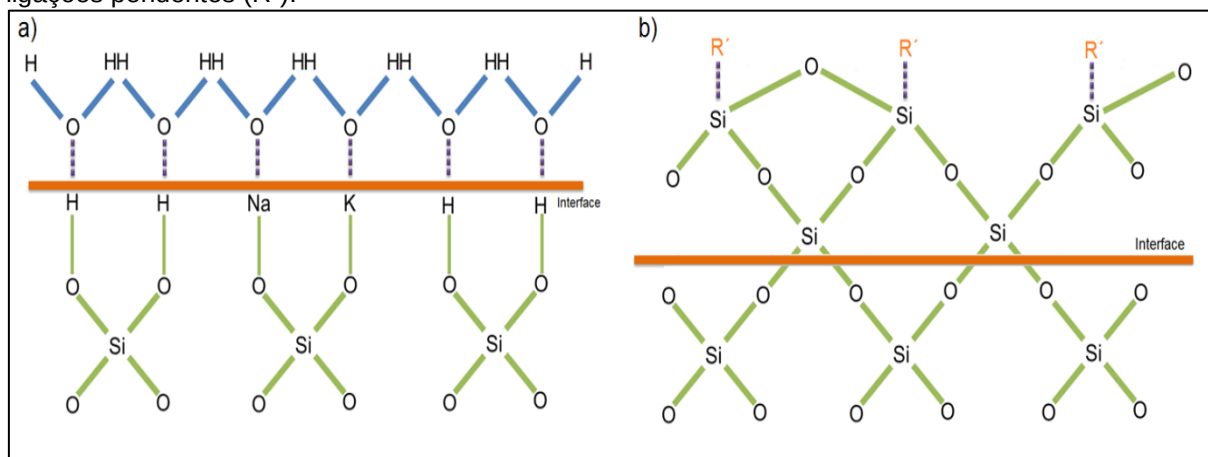
Essa caixa preta de parâmetros, ou seja, os produtos das interações podem ser avaliados e mensurados pelo uso de instrumentos como a sonda *Langmuir* do inglês (*Langmuir probe*), *double probe* e interferometria de micro-ondas e espectrofotometria.

3.3.11. Interações do plasma na superfície do vidro

Diversas interações ocorrem entre superfície do substrato e o plasma. Para a retirada de contaminantes a utilização de gases precursores como ar atmosférico, nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), tetrafluorometano (CF_4) e argônio torna-se necessária.

Na Figura 27, esta apresentada a interação do plasma com a superfície de um isolador elétrico, sendo que, na Figura 27 (a), esta mostrada a superfície original e na Figura 27(b) após tratamento com o plasma. Essa nova superfície não apresenta mais um caráter hidrofílico. As novas ligações são complementadas com materiais de baixa energia de superfície (TU et al., 1990). Dependendo dos parâmetros utilizados, a taxa de *etching* na superfície do Si promove a retirada de materiais da composição do vidro, como o Na e o K. Os grupos OH presentes na superfície podem ser arrancados devido a pressão de vácuo.

Figura 27 – Superfície do isolador elétrico, (a) antes da limpeza superficial apresentando a camada base de água e (b) após interação do plasma com a superfície retirando os grupos OH deixando ligações pendentes (R').



Fonte: TU, D.; LIU, X.; GAO, L.; LIU, Q.; *The Dielectric Behavior Of Plasma-Treated Insulator Surfaces. IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, p. 96-99, 1990.

Com o intuito de reduzir a energia superficial, filmes finos de nitreto de alumínio foram utilizados no presente trabalho para promover a formação de

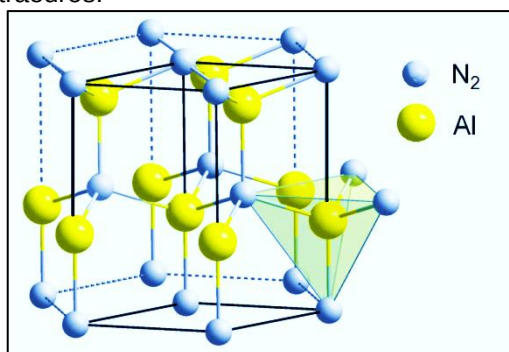
nanoestruturas com exposição em pequenos intervalos de tempo, formando filmes descontínuos, com propriedades hidrofóbicas.

3.3.12. Nitreto de alumínio (AlN)

Filmes finos de nitreto de alumínio possuem propriedades hidrofóbicas e dielétricas (ZAN *et al.*, 2007) interessantes para este trabalho. Além destas, possui propriedades acústicas e piezelétricas (ASSOUAR *et al.*, 2002). Os filmes podem ser produzidos pelas mais diversificadas técnicas, sendo o plasma a mais utilizada devido ao baixo custo e qualidade final. Diversos tipos de substratos são utilizados e a estrutura cristalina fica condicionada a orientação cristalográfica.

Estruturalmente os filmes são hexagonais do tipo wurtzita, que é formada por um átomo de alumínio rodeado de tetraedros de nitrogênio. Sua estrutura pode ser visualizada na Figura 28.

Figura 28 – Estrutura hexagonal do tipo wurtzita de AlN, onde os átomos de Al são rodeados por átomos de N₂ que formam tetraedros.



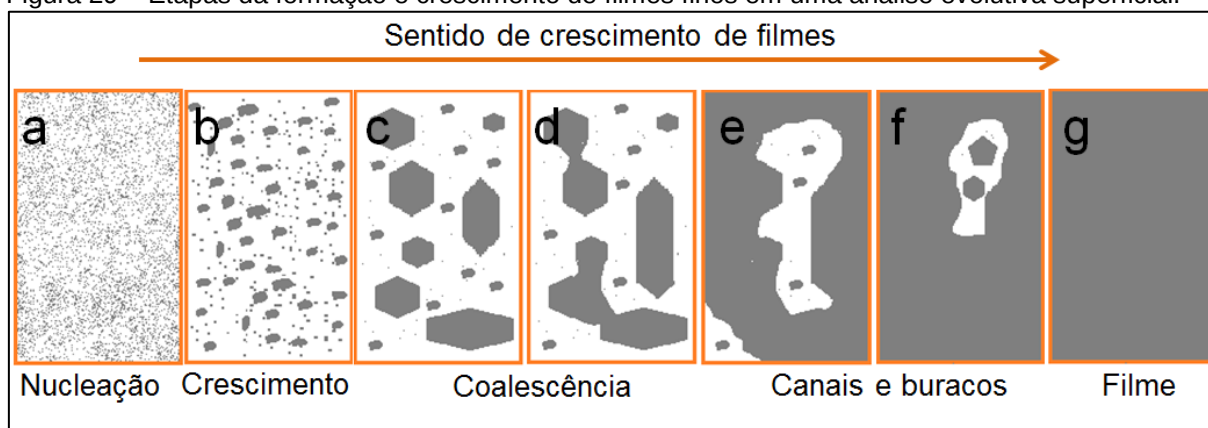
Fonte: O autor.

A cristalinidade do filme é condicionada a fatores como a estequiometria de N₂ e Ar. Utilizando-se 10 e 90%, respectivamente, a estrutura do filme de AlN depositado é amorfo e acima de 10% de N₂ o filme é cristalino (ASSOUAR *et al.*, 2002).

Trabalhos reportados na literatura utilizam o sistema de *magnetron sputtering* para deposição de filmes de AlN utilizando fontes de plasma de RF e CC. A morfologia dos filmes está diretamente ligada às características superficiais do substrato. A condensação do filme se dá em pequenos aglomerados denominados núcleos (átomos ou moléculas), conforme indicado na Figura 29 (a). Os núcleos são depositados aleatoriamente e fixados sobre o substrato por atração eletrostática ou

absorção química e física. Para os dois últimos casos, a interação química envolve a transferência de elétrons (energia de ligação de 8 a 10 eV) entre o material depositado e o substrato e para o caso de deposição física, essa energia é de 0,25 eV. A migração de átomos absorvidos gera pequenos núcleos em um processo denominado nucleação (Figura 29 (b)). Quando há o aumento de núcleos de forma que estes se unem, são geradas as coalescências, como mostrado na Figura 29 (c) e (d). Coalescências resultam em estruturas maiores fazendo restar apenas canais e buracos (Figura 29 (e) e (f)). Por último, todo o substrato é recoberto e o filme inicia o crescimento em espessura, como indicado na Figura 29 (g).

Figura 29 – Etapas da formação e crescimento de filmes finos em uma análise evolutiva superficial.



Fonte: TATSCH, P. J. Disponível em: <www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf> Acesso em: 01 abr. 2013.

No estudo realizado por Vacandio e colaboradores (1997), a evolução e crescimento do filme de AlN é condicionada à pressão de N_2 no reator. Quanto maior a proporção de N_2 no processo de deposição, maior a resistividade do filme. O percentual de N_2 é de fundamental importância para o processo de deposição e crescimento do filme. Com o aumento de N_2 a taxa de deposição é reduzida e a propriedade óptica do filme é alterada, ou seja, formam-se filme metálico (com baixa porcentagem de N_2) ou filmes transparentes (com alta porcentagem de N_2).

3.3.13. Técnicas direcionadas a isoladores elétricos

No Capítulo 3.2 foram demonstrados os mecanismos para obtenção de hidrofobicidade e alguns materiais de importância foram citados. No entanto, na área de isoladores elétricos o cuidado com a produção do filme deve levar em

consideração sua degradação e até que ponto o tratamento não se tornará um contaminante.

Fontanella, Oliveira e Hotza (2008), fizeram recobrimento polimérico (poliéster, resina acrílica, silicone e poliuretano) sobre superfícies de isoladores elétricos, sendo empregadas técnicas via fase líquida com a utilização de uma pistola e aplicações na forma de pó. Seu intuito foi avaliar o quão hidrofóbicas essas superfícies ficaram. Foram simuladas as intempéries de exposição salina, radiação UV e erosão com jatos de areia. Todos os substratos avaliados apresentaram bom desempenho. No entanto, o silicone apresentou propriedade hidrofóbica superior.

TU e colaboradores (1990) utilizaram a técnica de plasma para deposição de enxofre e oxigênio em taxas variadas e obtiveram filmes hidrofóbicos. A metodologia consistiu em limpar a superfície previamente, de forma a retirar impurezas do vidro, com a utilização dos gases: ar atmosférico, N_2 , CF_4 ou O_2 . Após esse tratamento foi aspergido enxofre e oxigênio, em taxas não indicadas, para satisfazer as ligações pendentes. As propriedades foram avaliadas quanto a hidrofobicidade, resistência superficial e tensão de ruptura do dielétrico. Os autores observaram que as propriedades aferidas foram favoráveis. A utilização de CF_4 para limpeza indicou pela espectroscopia de massa de íons secundários a presença de grupos C, CH, CH_2 e CH_3 , os quais apresentaram a propriedade hidrofóbica na natureza.

No estudo utilizando CC *magnetron sputtering*, Dave e colaboradores (2012) depositaram háfnio (99% de pureza) como para *sputtering*. Utilizaram taxas variadas de argônio e oxigênio para formação de óxido de háfnio. A investigação buscou analisar as propriedades ópticas e hidrofóbicas do filme, o qual não apresentou mudança na propriedade ótica, mas mostrou melhoria na hidrofóbica. Entretanto, não foram avaliadas as propriedades elétricas superficiais.

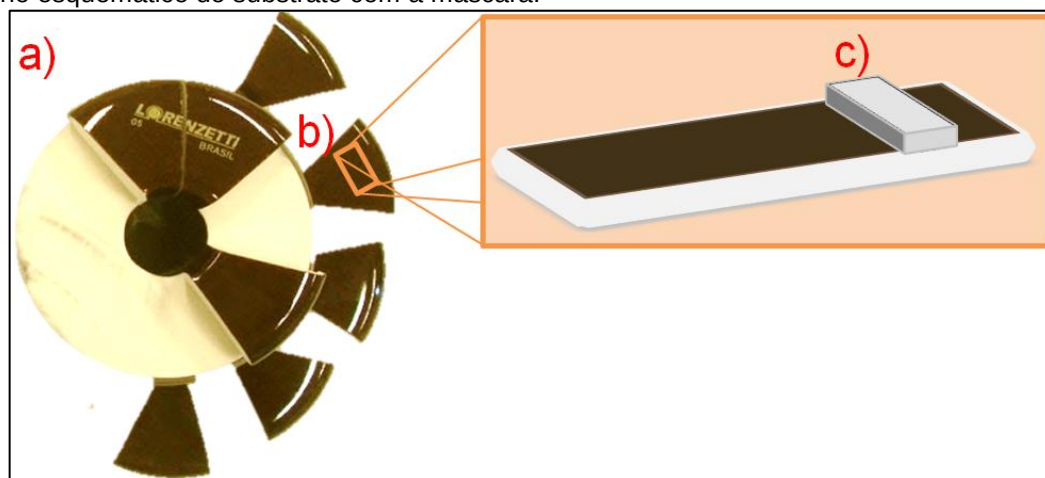
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste Capítulo, esta descrita a metodologia de trabalho e a forma de caracterização bem como as etapas construtivas do goniômetro desenvolvido.

4.1. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Os substratos foram preparados a partir de isoladores cerâmicos tipo roldana (Figura 30 (a)). De sua superfície mais plana foram retirados pedaços de, aproximadamente, (30 x 10 x 2) mm (Figura 30 (b)), com equipamento de corte Techcut 4, com rotações de 390 RPM e disco diamantado de 5" x 0.015" x 1/2". Aproximadamente 10% da superfície do substrato foi mascarada conforme esquemático da Figura 30(c), para gerar uma interface entre o substrato e o filme, para efeito de caracterização.

Figura 30 – (a) Superfície superior do isolador elétrico cortado; (b) região útil da superfície; (c) desenho esquemático do substrato com a máscara.



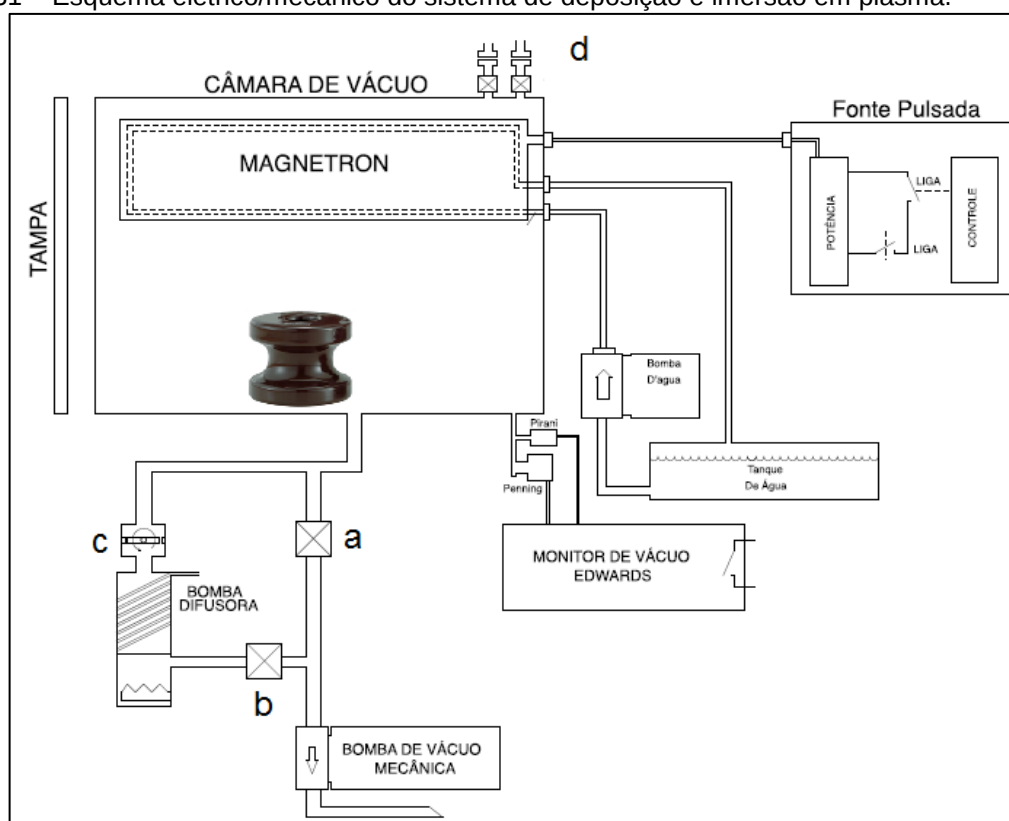
Fonte: O autor.

Cuidados com a preparação do substrato foram seguidos a fim de se conseguir reprodutibilidade do processo. Demin Tu e colaboradores (1999) sugeriram que a limpeza do substrato fosse realizada com detergente, água destilada e álcool iso-propílico. Após a limpeza, os substratos permaneceram em uma mufla por 2 horas a 120 °C. Essa metodologia de preparo dos substratos foi seguida neste trabalho antes da deposição dos filmes.

4.2. EQUIPAMENTO DE PLASMA

O equipamento utilizado neste trabalho é versátil podendo haver a possibilidade de utilização do *magnetron*. Nessa modalidade utiliza *sputtering* do cátodo. Na modalidade *etching* pode ser utilizado o *magnetron* com alta energia ou uma vareta de titânio para a imersão do substrato em plasma. O equipamento utilizado pode ser visualizado na Figura 31.

Figura 31 – Esquema elétrico/mecânico do sistema de deposição e imersão em plasma.



Fonte: O autor.

A câmara de vácuo foi construída por um cilindro de pirex e um sistema de proteção interno de aço inoxidável. A fonte de tensão utilizada foi do tipo CC pulsada, ou seja, a fonte executa pulsos de tensão negativos em ciclos definidos pelo software da fonte. O sistema de bombeamento para a geração de vácuo foi constituída por uma bomba mecânica e uma bomba difusora ligadas em série. Inicialmente, o vácuo foi formado pela bomba mecânica até que se atingisse uma pressão de 10^{-3} mbar. Neste estágio a válvula (a) ficou aberta bombeando a câmara. Atingindo o máximo de bombeamento, a válvula (a) foi fechada e as válvulas (b) e (c) foram abertas. Esse procedimento permitiu que as duas bombas trabalhassem

em série, podendo-se atingir pressões de, aproximadamente, 10^{-6} mbar. A pressão final do sistema de bombeamento dependerá das condições ambientes de temperatura, umidade, limpeza, vedação das partes constituintes do sistema e condições dos substratos utilizados.

A entrada dos gases de trabalho foi efetuada de forma autônoma, utilizando válvulas do tipo agulha. A partir de Sensores do tipo Pirani e Gauge instalados na câmara de vácuo foram realizadas a medição da pressão no reator e enviadas estas informações para o monitor de vácuo. Com o fluxo de gases na câmara ocorreu a redução da pressão de vácuo, que foi novamente ajustada, sendo esta denominada pressão de trabalho. Posteriormente o plasma foi gerado acionando-se a fonte de tensão e regulando-se os parâmetros de tensão, ciclo de trabalho (*duty cycle*) e a tempo de deposição. O tempo médio para obter vácuo final para cada abertura da câmara foi de três horas.

4.3. CONDIÇÕES DE EQUIPAMENTO E DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Foi utilizado um alvo de alumínio de pureza 99,999% imerso em uma mistura de Ar e N₂ ultrapuro. A fonte de tensão de trabalho foi de 500 V com ciclo de trabalho de 15 (unidade arbitrária). A distância entre o alvo e o substrato foi de, aproximadamente, 115 mm, apresentando variações de ± 1 mm, em decorrência da variação de espessura dos substratos.

Foram realizados testes preliminares com o equipamento de plasma. As amostras foram denominadas VMa, VMb, 1i e 2i, conforme indicado na Tabela 3. Estes testes foram necessários para se observar o comportamento da taxa de deposição com relação à espessura dos filmes produzidos. As nomenclaturas foram referentes aos materiais dos substratos utilizados, sendo vidro de microscópio (VM) e isoladores elétricos (i). O tempo de deposição prolongado gera filmes espessos, que são mais facilmente caracterizados por técnicas como microscopia e difração de raios X.

Após as análises preliminares variados tempos de deposição sobre os substratos de isolador (i) com variados tempos de deposição foram realizados com o intuito de gerar nanoestruturas e de se obter as propriedades superficiais desejadas. Todas as condições de deposição também estão indicadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Condições de deposição de filmes de AlN.

Substrato	Pressão total [mbarr]	Pressão de Ar [mbarr]	Pressão de N ₂ e trabalho [mbarr]	Tempo [s]
VMa	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	600
VMb	$3.0 \cdot 10^{-5}$	-	$2.7 \cdot 10^{-3}$	600
1i	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-3}$	600
2i	$3.5 \cdot 10^{-5}$	-	$3.5 \cdot 10^{-3}$	600
1ia	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	10
2ib	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	20
3ic	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$8.1 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	30
4id	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	40
5ie	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	50
6if	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$8.6 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	60

Fonte: O autor

4.4. CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL – FEG

O Quanta-FEG é uma linha de microscópios eletrônicos de varredura. Podem ser operados nos modos de alto vácuo, baixo vácuo e ambiental. O equipamento foi disponibilizado pelo laboratório Innano – Lnls – Unicamp, marca QUANTA-FEG650. Esse equipamento utiliza uma fonte de emissão eletrostática, onde uma ponta de tungstênio monocristalino irradia um fino feixe de elétrons. Devido a isso, conseguiu-se um elevado campo elétrico e alta densidade de corrente, permitindo-se obter uma melhor resolução de imagens mesmo em grandes ampliações.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL – AFM

A técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) consiste em analisar a topografia do substrato para obtenção do perfil de rugosidade de sua superfície, de forma não destrutiva. O equipamento utilizado foi o SHIMADZU-SPM 9600, com varredura de resolução máxima (30 x 30 x 3) μm . A varredura possui o modo de operação em regime de contato, não contato e semicontato do *cantilever* sobre a superfície do substrato. Por meio desta técnica foi possível indicar irregularidades superficiais como picos e vales, poros abertos, riscos e outros defeitos, produzindo imagens bi e tridimensionais.

Também, é possível a aquisição de dados no modo fase. Essa técnica utiliza dados gerados pela vibração do *cantilever* (piezoelétrico) e a resposta do *cantilever* (fotodiodo). Diferentes propriedades da superfície (dureza, tenacidade, aderência,

etc.) alteram os sinais de resposta do *cantilever* e contraste da superfície. (SANTOS, 2008).

4.6. CARACTERIZAÇÃO DO FILME POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A técnica de espectroscopia Raman teve como objetivo avaliar grupos funcionais da superfície dos materiais. O equipamento utilizado foi o espectrômetro dispersivo Raman com microscopia ótica Bruker Senterra. Este equipamento utiliza um feixe de luz laser com comprimento de onda de 532 nm que, no espectro de cores é o verde. A interação deste feixe com a superfície do substrato gera fônons e fótons (modo *stroke*) de rede, que são característicos de cada molécula ou arranjo cristalino do material. A espectroscopia Raman não requer preparação específica para as amostras, sendo uma técnica eficiente de análise de rochas, refratários, pigmentos em quadros e pinturas antigas (MCMILLAN, 1989).

4.7. CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Para a caracterização da composição de fases dos filmes, foi adotada a técnica de difração de raios X. Para tal, foi utilizado o equipamento EDX-700 – SHIMADZU. A técnica teve por objetivo identificar os espaçamentos interatômicos das estruturas cristalinas presentes no substrato. Os difratogramas gerados foram comparados com as fichas que formam um banco de dados de materiais pela utilização de softwares e por comparações com a literatura. A interação dos raios X incidentes na amostra pode gerar informações não apenas da superfície, mas também do interior analisado. Para evitar interferências do substrato foram feitas análises no modo rasante com intuito de obter informações apenas do filme depositado.

4.8. CARACTERIZAÇÃO DA MOLHABILIDADE

A aferição do ângulo de contado da gota de água com o substrato é de grande relevância para o presente projeto. Devido a isso, foi desenvolvido um sistema goniométrico de baixo custo para a caracterização por imagem, que opera com uma margem de erro de, aproximadamente, 2%. Os recursos técnicos e

financeiros utilizados para a construção do equipamento foram detalhadamente descritos.

4.8.1. Desenvolvimento do equipamento goniométrico

Como demonstrado na teoria da molhabilidade, o ângulo θ ou ângulo de contato entre um substrato e uma gota de água pode ser mensurado, bastando adquirir uma imagem desta interface e analisá-la de forma paralela a superfície. Devido a diversidade de técnicas existentes para avaliar esse ângulo, buscou-se desenvolver um sistema completo e de baixo custo, o qual inclui: o ângulo de contato estático e dinâmico (avanço e retrocesso) e a possibilidade de aquecimento e resfriamento do substrato utilizando uma pastilha termoelétrica.

Como primeira etapa de desenvolvimento, adquiriram-se dispositivos de baixo custo para a montagem do equipamento goniométrico. Os custos envolvidos dos dispositivos e suas especificações estão individualmente apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Custos envolvidos para montagem do equipamento goniométrico.

Parte	Especificação do componente	Custo US\$	Parte	Especificação do componente	Custo US\$
a	Microscópio ótico (ferro velho) (OMW)	5	G	Dxl360 inclinômetro	60
b	Estrutura de alumínio	5	H	Pés de borracha	6
c	Microscópio digital (MD) CS 02-500	34	i	Nível de bolha	10
d	Sistema de coordenadas (X,Y,Z)	*	j	Motor CC, 12V, 4kgf.cm ⁻¹ ; polia	15
e	Pastilha termoelétrica	12	k	Eixo central	1
f	Lâmpada	2	l	Micro controlador Arduino UNO	12
TOTAL					US\$ 162.00

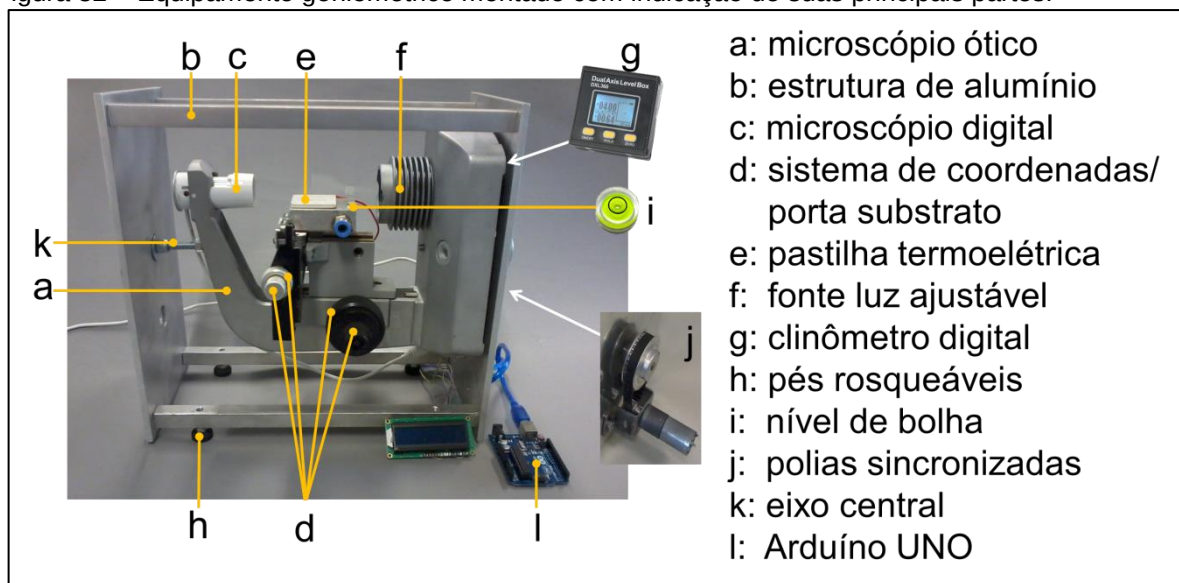
Fonte: O autor.

4.8.2. Montagem do equipamento goniométrico

O goniômetro consiste de um microscópio ótico (MO) posicionado na horizontal dentro de uma estrutura de alumínio, como pode ser verificado na Figura 32 (a e b). Para a aquisição das imagens foi utilizado um microscópio digital (MD), Figura 32 (c). O suporte para substratos foi fixado no sistema de coordenadas do

MO, conforme Figura 32 (d) onde fica a pastilha termoeletrica (Figura 32 (e)) que possui a função de alterar a temperatura de -4 a 50 °C. Essa alteração da temperatura do substrato imita as condições climáticas onde ficam expostos os substratos. O ajuste de coordenadas do sistema permite posicionar o suporte para substratos e o foco da gota de água. Na Figura 32 (f) localiza-se a fonte luminosa ajustável responsável pelo contraste.

Figura 32 – Equipamento goniométrico montado com indicação de suas principais partes.



Fonte: o autor.

Inicialmente, se faz necessário o ajuste do suporte para substratos utilizando o clinômetro digital (Figura 32 (g)). Após colocar o substrato sobre a pastilha termoeletrica é necessário uma segunda avaliação do nível. Manualmente altera-se a altura dos quatro pés de borracha rosqueáveis (Figura 32 (h)) e utilizando um nível de bolha (Figura 32 (i)) sobre a superfície a ser analisada consegue-se um nivelamento independente das condições de inclinação do substrato.

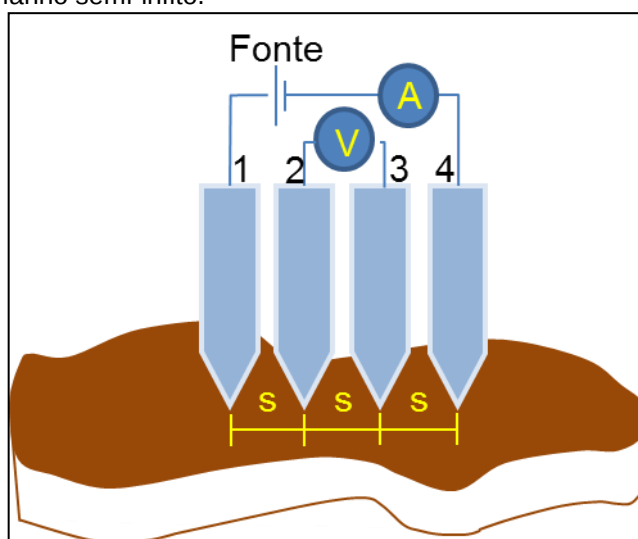
As informações do clinômetro digital são enviadas via *Bluetooth* para o computador, onde os ângulos são registrados pelo software SV-TLL90. Os movimentos angulares do MO são controlados por um motor CC 12 V e um conjunto de polias sincronizadas (Figura 32 (j)) fixadas no centro do goniômetro (Figura 32 (k)), o qual realiza movimentos de até 360° , com velocidade controlada. O controle de temperatura da pastilha termoeletrica é automatizado utilizando o dispositivo Arduino UNO (Figura 32 (l)), o qual possui hardware e software livre.

Pelas condições de aferição de operação do *software cooling tech* acompanhado do DM se consegue boa qualidade de imagem em torno de 2 Mega pixels. Para a análise dinâmica o DM grava vídeos de 30 quadros por segundo, os quais podem ser comparados e aferidos os ângulos de acordo com dados gerados pelo clinômetro. A magnificação do DM possui uma magnificação de 50 a 500x. Para que o equipamento oferecesse uma maior confiabilidade foram gerados resultados preliminares com um vidro de microscópio e uma gota de mercúrio. Para a geração da gota de água foi utilizada uma micropipeta graduada em 20 μl , utilizando água deionizada. A avaliação do ângulo de contato da água foi baseada na norma ASTM D-7334-08 (2013), referente à aferição do ângulo de contato de avanço.

4.9. CARACTERIZAÇÃO DA RESISTIVIDADE SUPERFICIAL

A resistividade é uma grandeza intrínseca da matéria, sendo independente da geometria do substrato usado. Existem diversas técnicas para avaliar a resistividade de um material, dentre elas a que utiliza sonda quatro pontas, a qual foi utilizada neste trabalho. A técnica consiste em aplicar uma tensão sobre uma superfície e adquirir dados de corrente e tensão conforme o desenho esquemático da Figura 33.

Figura 33 – Técnica de análise de quatro pontas para adquirir dados sobre a resistividade superficial de um material com tamanho semi-infinito.



Fonte: GIROTTO, E. M. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. Química nova. Vol. 25, n.4, p. 639-647, 2002.

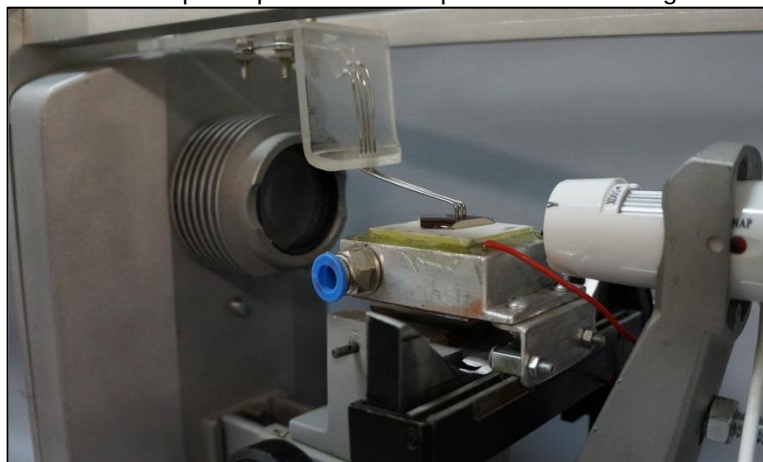
Aplica-se uma tensão entre os terminais 1 e 4 e pelo uso de um amperímetro (A) registra-se o valor de corrente. Com um voltímetro (V) conectado nos terminais 2 e 3 adquire-se o valor de tensão. Os valores de corrente e tensão são relacionados conforme a Equação 9, obtendo-se a resistividade superficial (GIROTTI, 2002).

$$\rho = 2\pi S \frac{V}{I} \quad (9)$$

Onde, ρ é a resistividade em Ω , tensão aferida (V) corrente injetada (I) e o espaçamento entre as pontas (S).

Esta técnica é aplicada às superfícies semi-infinitas, uma vez que a intenção é aferir o filme depositado. A fonte de tensão de marca Keithley modelo 2410 e multímetro de marca Keithley 2100 foram utilizados para a aquisição de dados. Por intermédio de um suporte de acrílico as pontas de inox foram alocadas de forma a possibilitar sua implementação no goniômetro, conforme pode ser visualizada na Figura 34. O microscópio digital auxilia no posicionamento das pontas e na aferição da distância (S) entre elas, a qual foi definida em 1 mm. Para a aferição do sistema foi utilizado um vidro comercial de óxido de estanho dopado com flúor – FTO (*fluorine doped tin oxide*) adquirido da empresa *Flexitec*. De acordo com o fabricante o filme possui resistência superficial de 10 a 20 $\Omega/\square$. Após colocar o substrato e aferir as distâncias entre as pontas a fonte de tensão foi ajustada de forma a estabilizar os valores de tensão e corrente.

Figura 34 – Posicionamento das quatro pontas sobre o porta substrato do goniômetro.



Fonte: O autor.

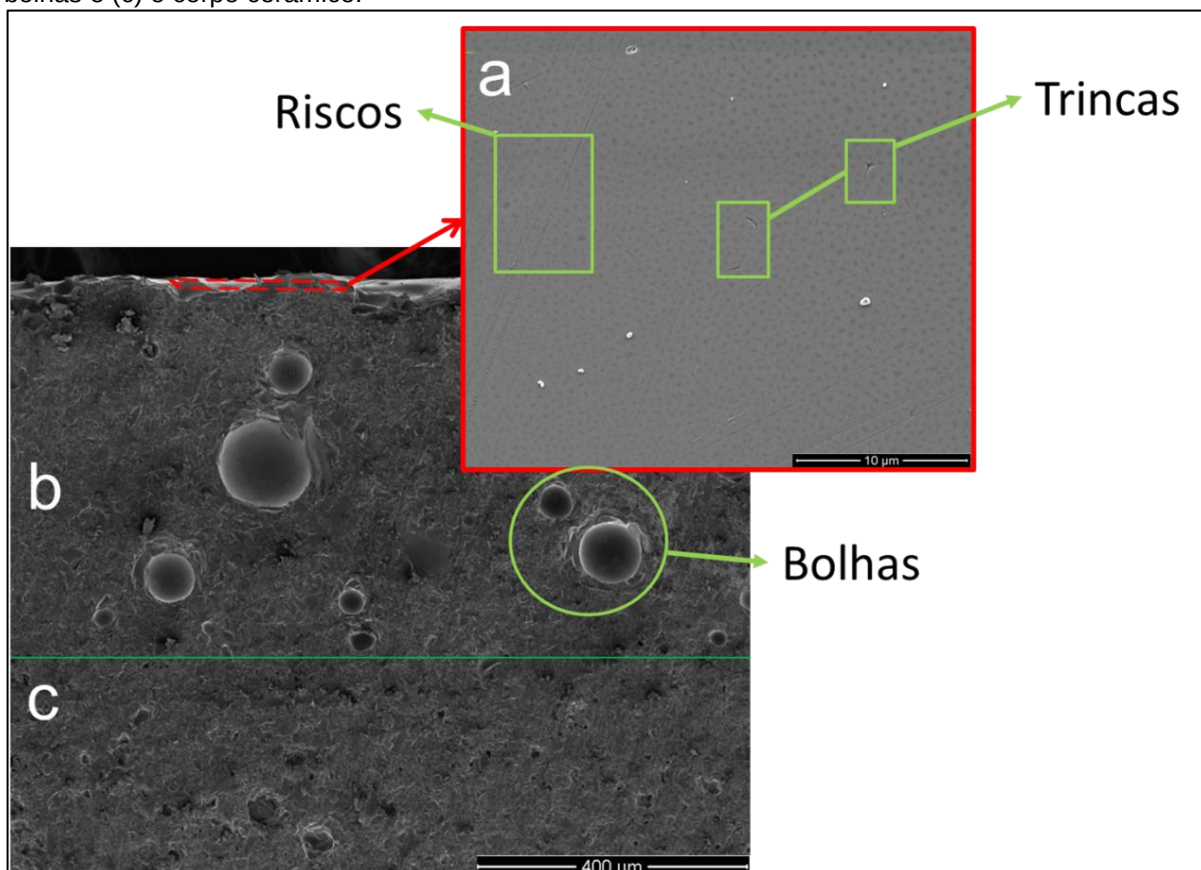
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, estão apresentados e discutidos os resultados experimentais, que incluem a caracterização do substrato original do isolador elétrico cerâmico, a análise da espessura e taxa de deposição do equipamento de plasma e a caracterização química, microestrutural e características funcionais dos filmes depositados.

5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA

A superfície original do substrato bem como a secção transversal que mostra a interface do vidro com o corpo cerâmico podem ser visualizados na Figura 35. Na Figura 35 (a) esta mostrada a superfície do vidro, onde foi possível visualizar os defeitos como riscos, trincas e mais internamente, a porosidade do corpo que se destaca em pequenos pontos em tons mais escuros de cinza.

Figura 35 – (a) Indicação da superfície do isolador mostrando seus defeitos. Corte transversal do isolador elétrico cerâmico apresentando sua microestrutura em (b) o vidro de proteção contendo bolhas e (c) o corpo cerâmico.

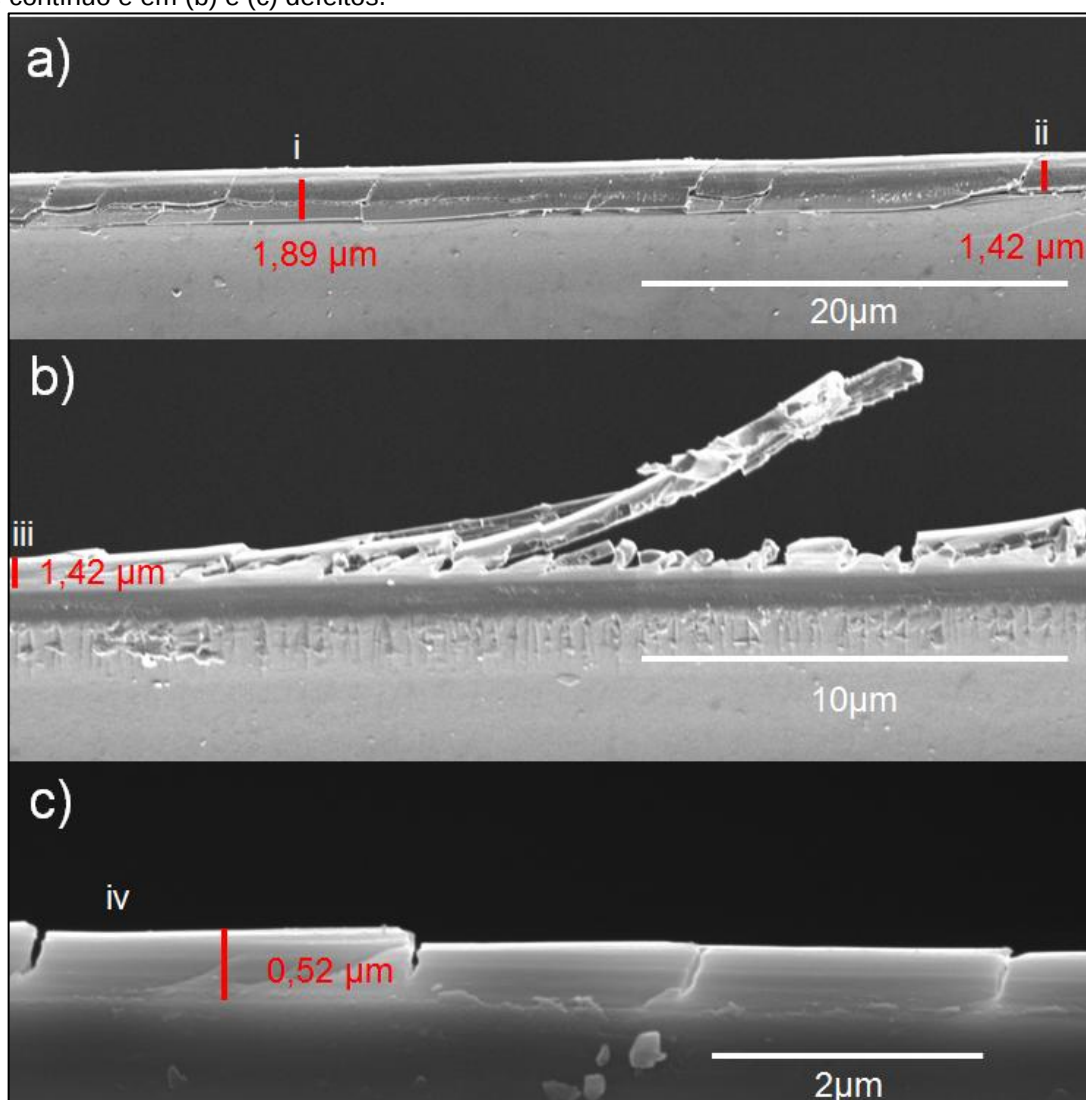


Fonte: O autor.

Na Figura 35 (b) está apresentado o vidrado que possui espessura que varia de 0,3 a 0,4 mm ao longo do corpo do isolador. Essa variação está relacionada às condições de produção e da geometria do isolador. As bolhas no vidrado podem ter sido formadas devido ao aprisionamento de grupos $(OH)^-$ provenientes do feldspato e do nitrogênio do corpo do isolador durante as etapas de sinterização (IQBAL; LEE, 2000). Na Figura 35 (c) está mostrado do corpo do isolador elétrico.

Para avaliar a regularidade de espessura e a taxa de deposição do sistema de plasma utilizado, buscou-se analisar o filme depositado sobre substratos de vidro de microscópio (substratos VM1 e VM2), por possuírem superfícies mais planas. Foi avaliada a secção transversal de modo a obter a espessura do filme. Na Figura 36 foi avaliada a espessura, a taxa de deposição e os defeitos.

Figura 36 – Filme depositado sobre o substrato de vidro de microscópio, secção transversal. Em (a) filme contínuo e em (b) e (c) defeitos.



Fonte: O autor.

Na Figura 36 (a) e (b) o filme (VM1), produzido com uma mistura de Ar e N₂, apresentam trincas e deslocamentos. Medições da espessura do filme estão indicadas na Figura 36 (a), sendo 1,89 e 1,42 μm . Essa variação está relacionada com a geometria do reator e com a fonte de plasma (VENKATARAJ *et al.*, 2006). A taxa de deposição é dependente do tipo de equipamento de plasma utilizado e para superfícies maiores e de design complexo o *magnetron* pode não depositar filmes contínuos com espessura regular.

Na Figura 36 (c) pode-se observar que a espessura do filme (VM2), produzido com 100% de N₂, foi reduzida, quando comparada ao filme VM1 que utilizou Ar para *sputtering*. Essa variação está relacionada com a diferença do percentual de Ar utilizado no processo, pois a sua presença permite que mais átomos de alumínio sejam ejetados do alvo e a taxa de deposição é superior (VENKATARAJ *et al.*, 2006). Além disso, o filme VM2 apresentou trincas ao longo da superfície. Trincas são formadas quando o coeficiente de elasticidade do filme é excedido e quando o preparo dos substratos anterior a deposição é ineficiente (TATSH, 2014).

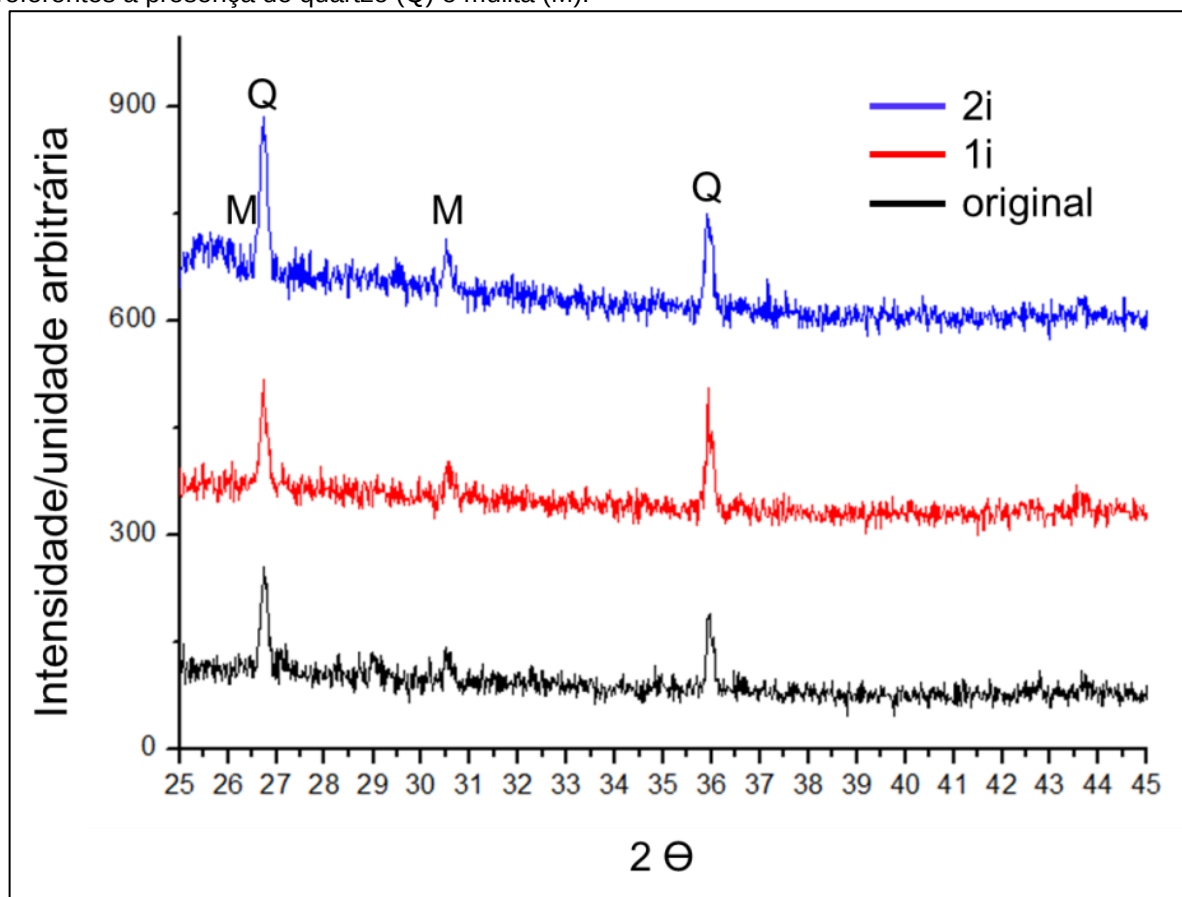
A análise quanto a cristalinidade dos filmes foi feita utilizando a técnica de raios X em modo rasante, com o intuito de se obter informações das fases apresentadas apenas no filme depositado, evitando interferências do substrato do isolador cerâmico.

Inicialmente, avaliaram-se as características dos filmes que ficaram expostos num tempo maior no plasma (substratos 1i e 2i) e que diferiram no percentual de Ar e N₂. O vidro original também foi avaliado para comparação de resultados. Os espectros gerados estão apresentados na Figura 37.

Na ficha JCPDS 25-1133 estão indicados os picos 33,216°, 36,041° e 37,917° para o nitreto de alumínio. Conforme comparativo dos difratogramas, o pico de, aproximadamente, 36,041° está presente nos substratos 1i e 2i e, também, no original. Conforme indicado na Figura 37 a presença de picos de quartzo (Q) e mulita (M) foram predominantes sendo uma característica de cerâmicas triaxiais (CORREIA *et al.*, 2009; IQBAL; LEE, 2000).

De acordo com os trabalhos relacionados com a deposição de filmes de AlN, elevados fluxos de N₂ geram filmes cristalinos e os fluxos reduzidos geram filmes amorfo. Entretanto, mesmo para o filme produzido com 100% de N₂ o filme obtido é amorfo.

Figura 37 – Espectro de difração de raios X dos substratos original, 1i e 2i. As indicações são referentes a presença de quartzo (Q) e mulita (M).

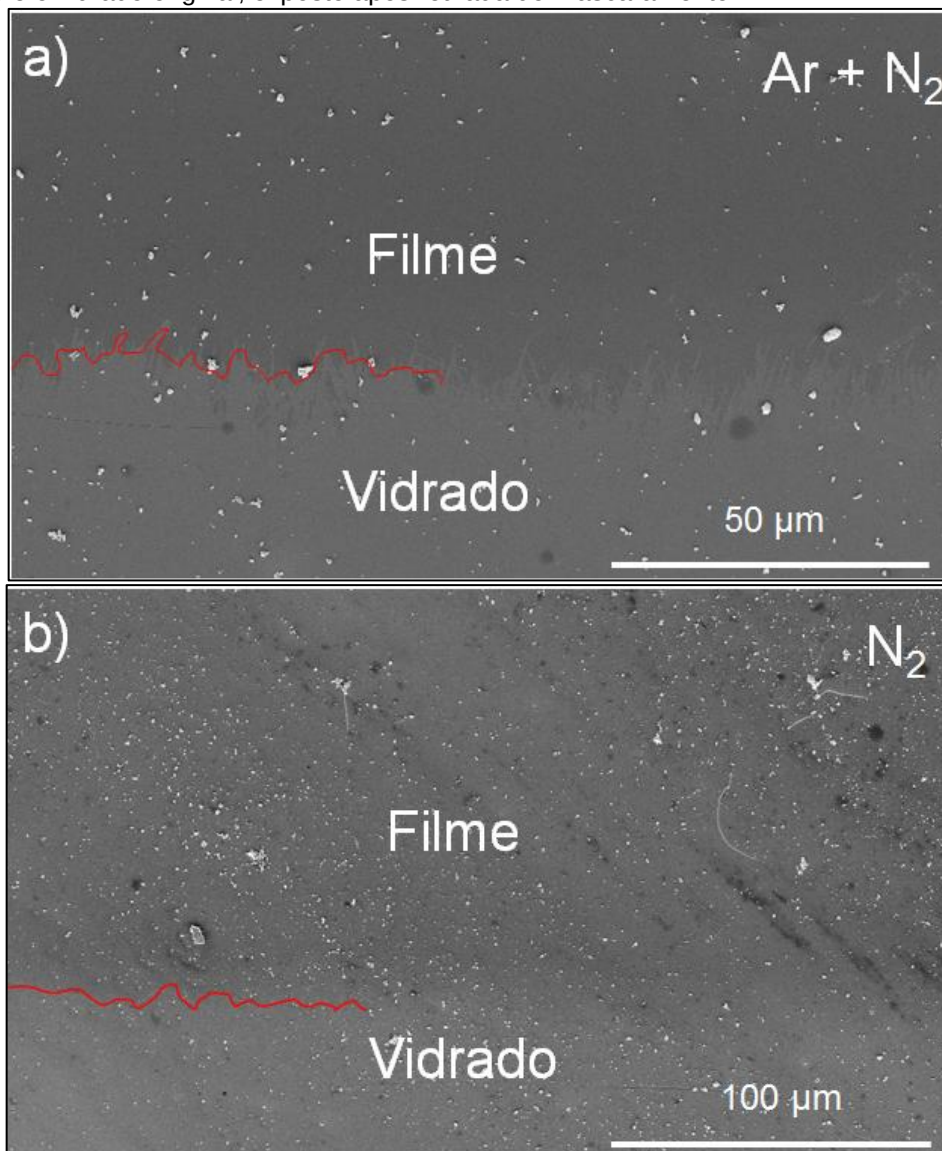


Fonte: O autor.

Na Figura 38 (a) está mostrada a superfície do vidro 1i com o filme depositado. Na interface entre o filme e o substrato observaram-se destacamentos resultantes da retirada do mascaramento. Na Figura 38 (b) o filme produzido com 100% de nitrogênio (2i) apresentou uma interface imperceptível.

Os dois filmes apresentaram diferenças significativas em sua morfologia. O filme 1i teve contraste maior em relação ao vidro. Já, no filme 2i esta diferença foi imperceptível. Segundo o trabalho de Venkataraj e colaboradores (2006) a relação do fluxo de Ar e N₂ determina a quantidade de AlN e Al metálico depositado. Segundo os autores, a partir de taxas de 4,75 sccm (centímetros cúbicos padrão por minutos) de N₂, o filme torna-se transparente, sem deposição de Al metálico.

Figura 38 – Superfície dos filmes de AlN depositados sobre o vidro. Em (a) o filme 1i com mistura de Ar e N₂ e (b) o filme 2i apenas com N₂. A linha em vermelho demarca a interface entre o filme depositado e o vidro original, exposto após retirada do mascaramento.

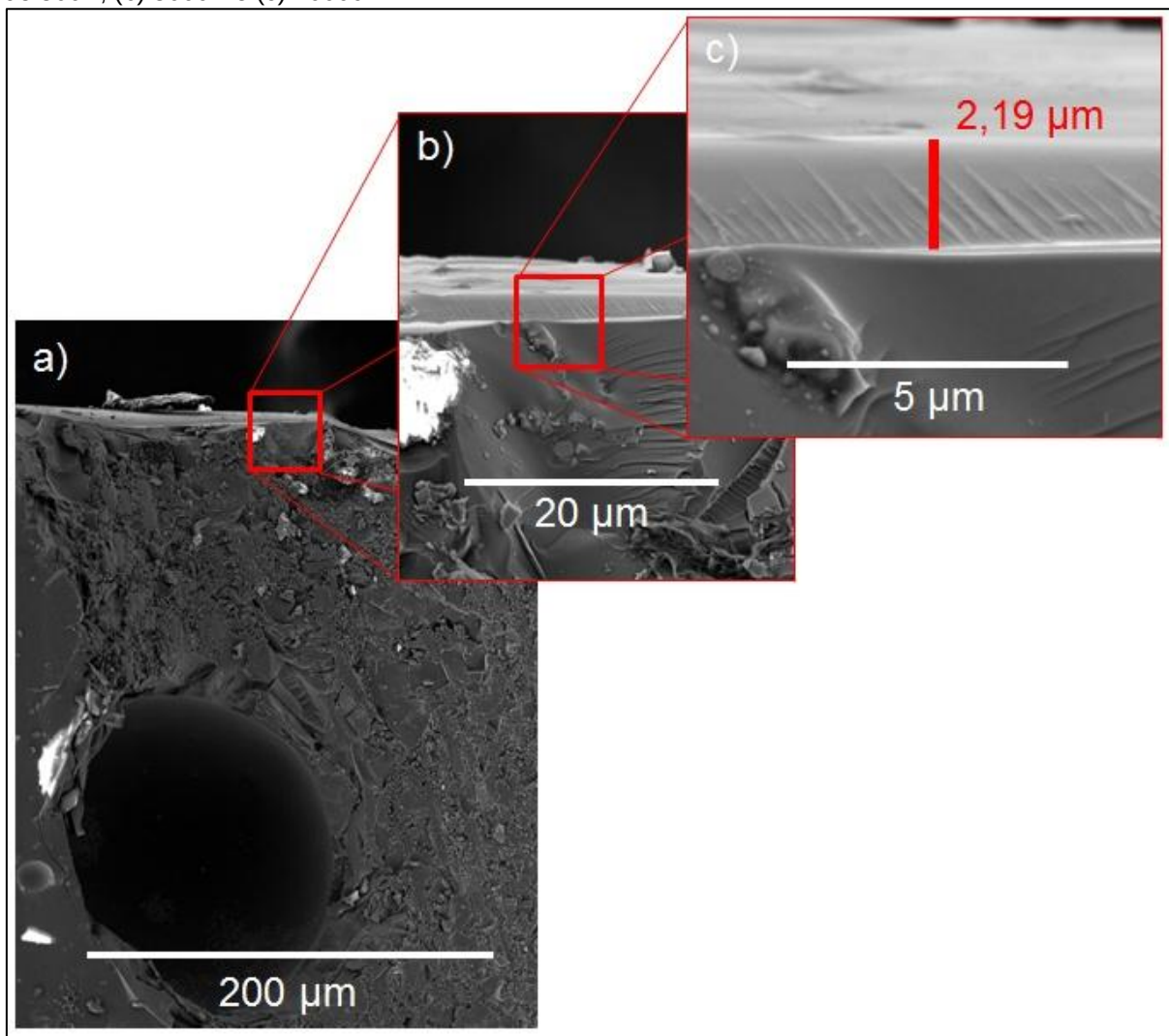


Fonte: O autor.

O filme 1i mostrado na Figura 38 (a) foi analisado transversalmente, conforme a Figura 39, na qual está mostrado o filme com diferentes magnificações. Na Figura 39 (a) pode-se visualizar o vidro contendo as bolhas e as irregularidades da superfície. A Figura 39 (b) foi obtida com magnificação de 5000X, onde o filme já pode ser visualizado e na Figura 39 (c), a magnificação de 20000X tornou possível medir sua espessura, que foi da ordem de 2,19 μm.

No trabalho apresentado por Auger e colaboradores (2004) os filmes depositados possuem estrutura do tipo colunar. Entretanto, o filme da Figura 39 (c) não possui morfologia colunar.

Figura 39 – Filme depositado sobre substrato 1i com diferentes magnificações. Em (a) magnificação de 500X, (b) 5000X e (c) 20000X.



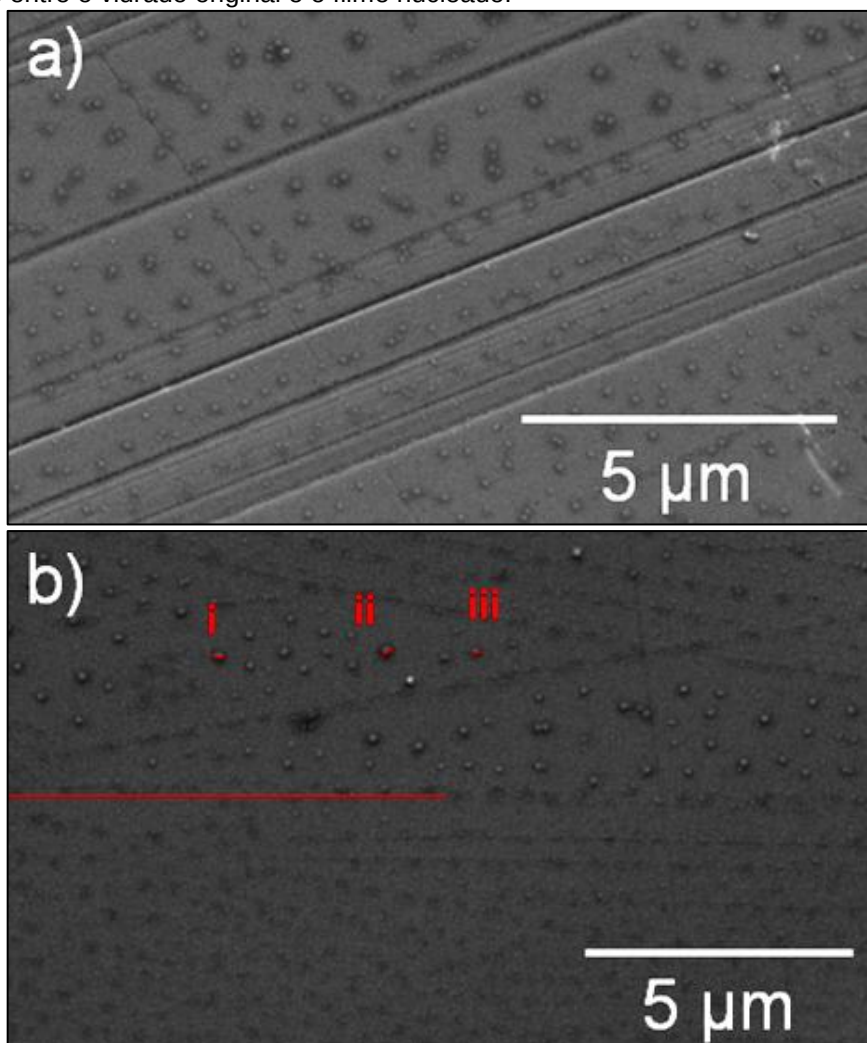
Fonte: O autor.

O crescimento indicou que houve coalescência formando um filme contínuo. É sugerido que o crescimento deste filme seja epitaxial, com sua cristalinidade dependente da orientação do substrato, que neste caso foi amorfo (VENKATARAJ *et al.*, 2006; AUGER *et al.*, 2004).

Após avaliar as microestruturas do filme depositado foram confeccionados substratos com tempo reduzido, com intuito de conseguir um filme não contínuo com nanoestruturas. Na Figura 40 (a) visualiza-se a superfície do filme formado para o substrato 5ie que permaneceu no plasma por 50 s. Na Figura 40 (b) é possível visualizar a interface entre o vidrado original e as nucleações. A linha vermelha indica a interface entre as nanoestruturas e a superfície original. As indicações (i, ii,

iii) são as aferições do diâmetro das nucleações, que foram respectivamente 166, 155, 100 nm.

Figura 40 – Quinto substrato com deposição de Ar + N₂. Em (a) defeitos do vidro e nucleação. Em (b) a interface entre o vidro original e o filme nucleado.



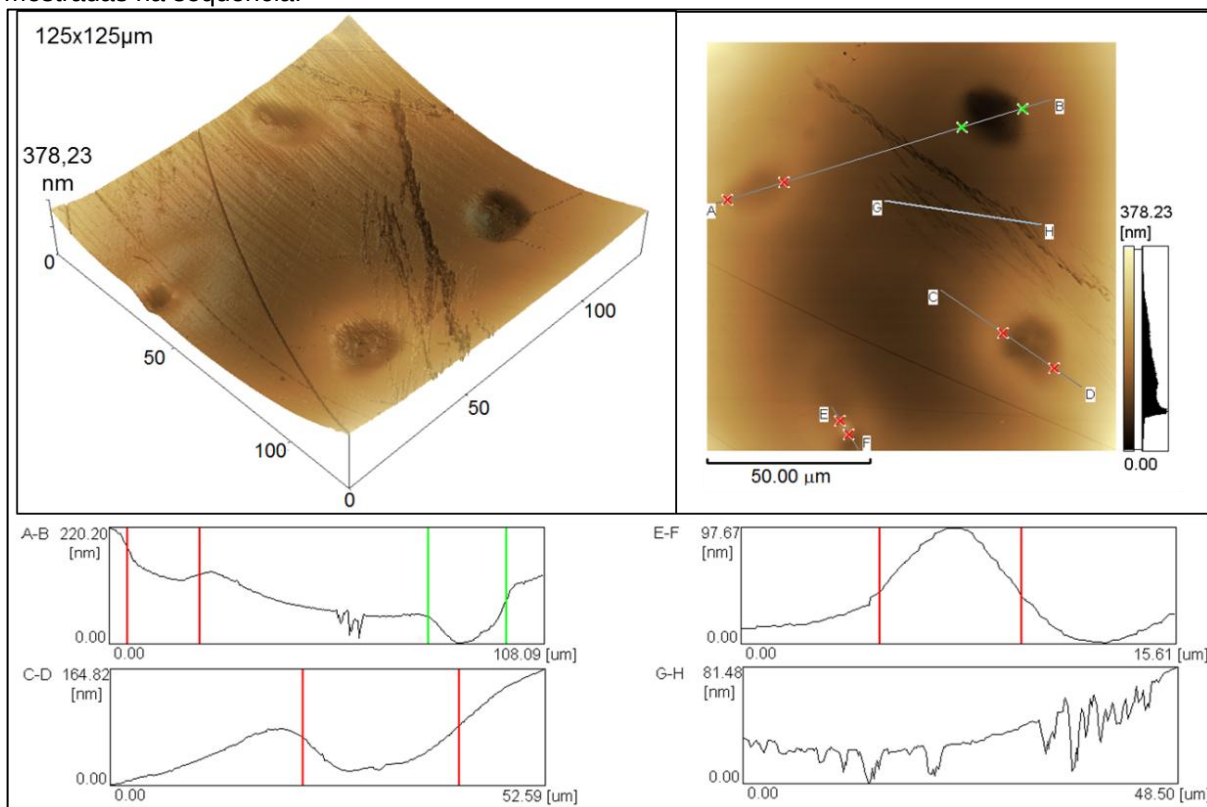
Fonte: O autor.

O tamanho médio das nucleações para os outros substratos tratados (1ia até 6if, conforme Tabela 3) foram próximos, pois as condições de nucleação estiveram diretamente ligadas aos defeitos presentes na superfície e nas porosidades do corpo do isolador. Para avaliar a topografia utilizou-se a técnica de microscopia de força atômica (AFM).

A topografia do vidro do isolador elétrico está apresentada na Figura 41. Na Figura 41 (a) observa-se a imagem em três dimensões do vidro do isolador elétrico. Pode-se notar que houve presença de bolhas abertas e riscos na superfície. A rugosidade média da região avaliada foi de 378 nm. Na Figura 41 (b) a imagem de

duas dimensões apresenta as linhas A-B, C-D, E-F e G-H, as quais demonstraram em profundidade o efeito topográfico dos defeitos e irregularidade da superfície.

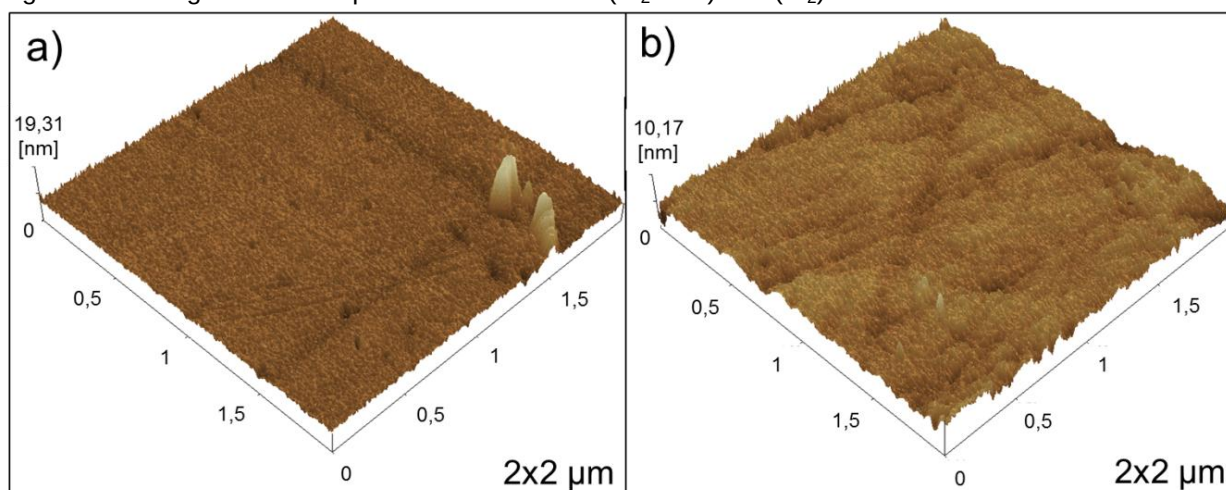
Figura 41 – Imagem de AFM do substrato original mostrando em (a) uma imagem tridimensional da superfície e (b) imagem bidimensional indicando a posição das linhas de perfil de rugosidade mostradas na sequência.



Fonte: O autor.

Os filmes depositados sobre os substratos 1i e 2i, foram avaliados quanto a sua rugosidade e o resultado está apresentado na Figura 42, sendo que na Figura 42 (a) mostra-se o filme 1i e na Figura 42 (b) o filme 2i.

Figura 42 – Imagens de MFA para os substratos 1i ($N_2 + Ar$) e 2i (N_2).

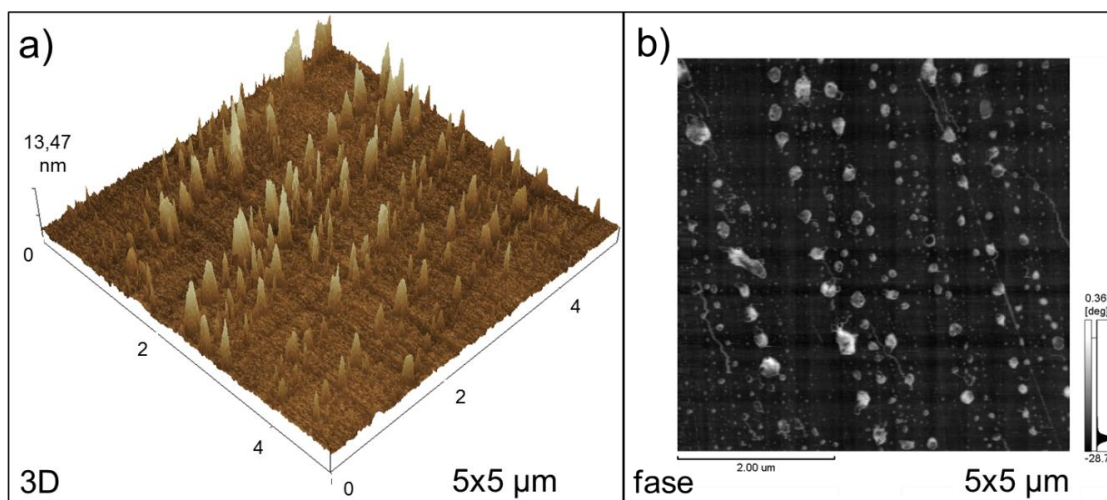


Fonte: O autor.

Conforme observado na Figura 42 (a e b) ambos os filmes acompanharam os defeitos da superfície do vidro. A rugosidade média (R_a) dos filmes é 0,539 e 0,559 nm, respectivamente. O percentual de N_2 para filmes contínuos não alterou significativamente a rugosidade média. Comparando-se estes valores aos resultados de Assouar e colaboradores (2002) que verificaram R_a de 6 nm, constatou-se uma diferença de dez vezes. Este efeito possivelmente se deve aos diferentes mecanismos de crescimento de filmes observados por estes autores e os obtidos no presente trabalho.

Na Figura 43 está apresentado o filme de AlN onde a deposição foi realizada com tempo de 60 s. Conforme análises morfológicas (FEG – Figura 40 (a e b)) a deposição com baixos tempos formou núcleos de crescimento que seguiu os defeitos do substrato. Esta morfologia pode ser visualizada na Figura 43 (a) que mostra a imagem tridimensional do filme 6if e na imagem bidimensional em modo fase mostrada na Figura 43 (b).

Figura 43 – Imagens de MFA para o filme 6if, em (a) imagem 3D e (b) 2D em modo fase.

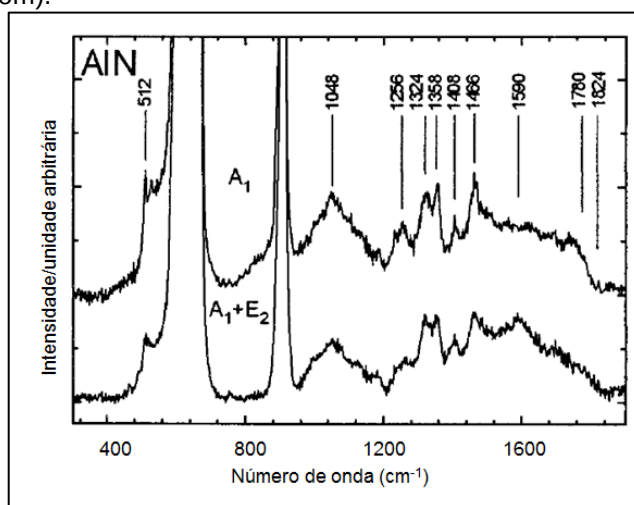


Fonte: O autor.

O modo fase indica a presença de outro material presente sobre a superfície, no entanto, não fornece a composição deste. Conforme já observado, a preferência de nucleação manteve-se sobre as imperfeições e porosidades do corpo do isolador elétrico.

Pela técnica de espectroscopia Raman foram avaliados os grupos funcionais presentes no substrato original e nos filmes de AlN. Utilizando o método de banda induzida, que permite avaliar e comparar por simetria os deslocamentos atômicos específicos da célula primitiva, Davydov e colaboradores (1998) realizaram a caracterização de filmes de AlN, conforme imagem da Figura 44.

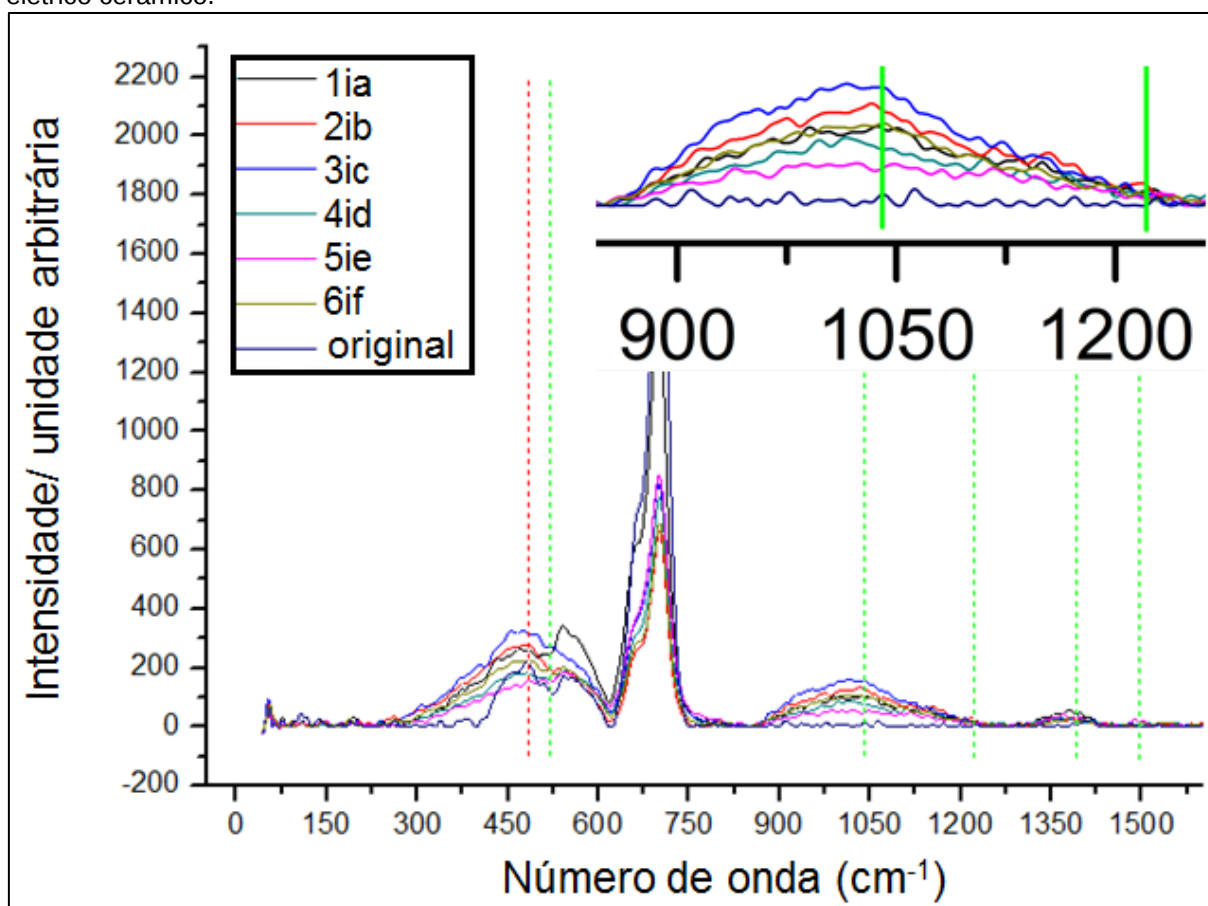
Figura 44 – Espectro Raman de segunda ordem de AlN. Indicações de A₁ e A₁ + E₂ (ótica combinado com sobre tom).



Fonte: DAVYDOV, V. Y.; KITAEV, Y. E.; GONCHARUK, I. N.; SMIRNOV, A. N.; GRAUL, J.; SEMCHINOVA, O.; UFFMANN, D.; SMIRNOV, M. B.; MIRGORODSKY, A. P. Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN. vol. 3 p. 890-907, 1998.

A grande dificuldade na interpretação dos espectros gerados está na avaliação dos picos, os quais geram tons, sobre tons e fônons acústicos que alteram a banda deixando-as indefinidas. Análise do substrato original juntamente com os seis filmes de AlN depositados sobre o isolador podem ser comparados na Figura 45. A linha demarcada em vermelho faz referência ao substrato original e as marcações em verde correspondem as indicações feitas por Davydov e colaboradores (1998).

Figura 45 – Resultado da análise de espectroscopia Raman para os seis substratos de isolador elétrico cerâmico.



Fonte: O autor.

Os vidrados são formados por redes de alumino-silicatos onde os tetraedros de SiO_4 são unidos por oxigênios pelos vértices. Diferentes composições desses vidrados são formadas utilizando agentes modificadores como alumínio, magnésio ou metais alcalino terrosos, os quais proporcionam as propriedades de cor, viscosidade, etc. A banda 480 cm^{-1} marcada em vermelho indica que o vidrado é rico em sílica e que as estruturas apresentadas são amorfas compostas por ciclo-silicatos (anéis de SiO_4) ou tecto-silicatos (redes de SiO_4), pelo uso de feldspato

como material fundente (COLOMBAN; PAULSEN, 2005). As bandas referentes ao espectro de $500 - 700 \text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas ao estiramento de Si-O-Si (MCMILLAN, 1989).

Diversos outros trabalhos que utilizam a técnica Raman indicam que o pico de 669 cm^{-1} se refere a presença de AlN. A região compreendida entre 800 e 1200 cm^{-1} , quando comparada ao substrato original, apresenta uma banda visível. Esse resultado está associado aos movimentos de flexão da unidade de silicato, deformação de Si-OH e presença de água no vidro alcalino (MCMILLAN, 1989). Mcmillan sugere ainda que pequenos picos em 900 cm^{-1} são formas isotópicas de Al-OH.

Por comparação com os resultados encontrados por Davydove e colaboradores (1998), a posição dos picos do espectro Ramam sugere a presença de AlN nos filmes depositados. No entanto, a dificuldade de análise das bandas está diretamente ligada com a quantidade de grupos funcionais. Conforme foi observado na morfologia do filme pela técnica de AFM, o filme não é contínuo e no espectro houve formação de *background* na região de indicação do pico referente ao AlN.

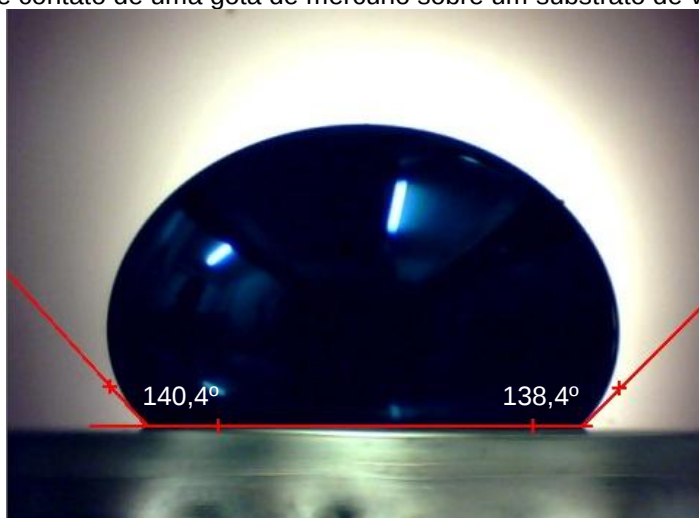
Como explanado no item 3.2, a rugosidade e a baixa energia de superfície são fundamentais para que o filme obtenha propriedades hidrofóbicas. Na sequência será abordada essa relação com a análise das características dos filmes.

5.2. CARACTERÍSTICAS FUNCIONAIS DOS FILMES

Inicialmente, foi aferido o goniômetro desenvolvido utilizando como padrão uma gota de mercúrio sobre a superfície de um vidro de microscópio. Foi utilizado o mercúrio devido ao elemento apresentar um ângulo conhecido de, aproximadamente, 140° .

No teste de aferição foi observado que a exatidão dos dados gerados depende de cuidados com o nivelamento do substrato e do equipamento. O resultado do ângulo de contato do mercúrio em substrato de vidro de microscópio está apresentado na Figura 46.

Figura 46 – Ângulo de contato de uma gota de mercúrio sobre um substrato de vidro de microscópio.

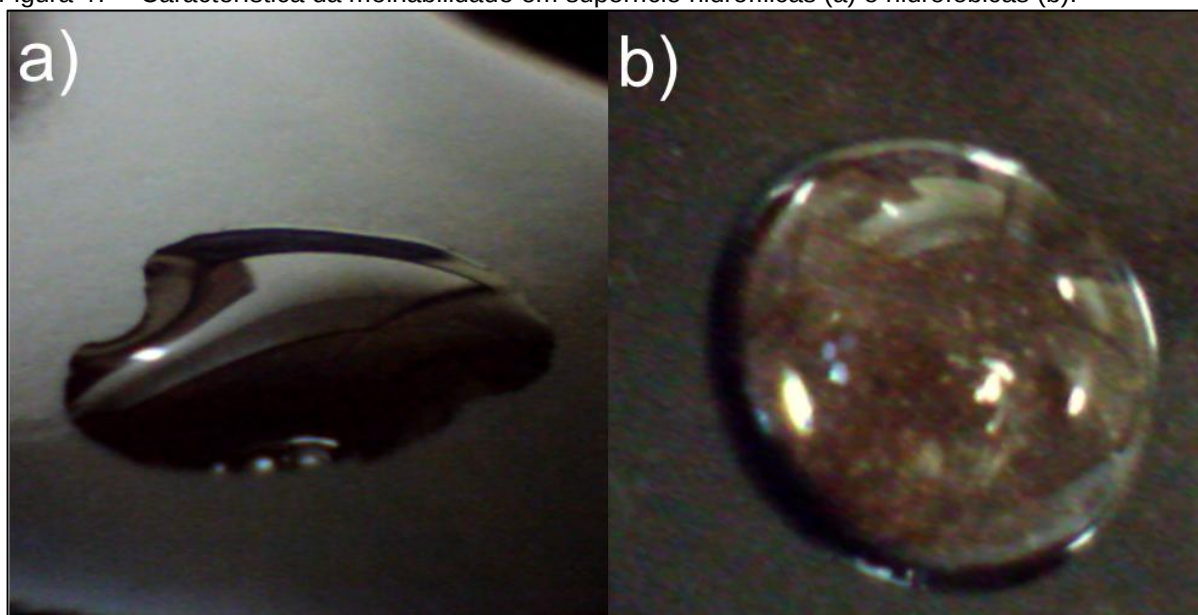


Fonte: O autor.

A aferição do ângulo de contato da gota de mercúrio no equipamento desenvolvido apresentou uma diferença de, aproximadamente, 2° para mais ou para menos, dependendo das condições de nivelamento do equipamento. Após verificação de funcionalidade, indicando suas potencialidades e limitações foram analisados os substratos com os filmes depositados.

Conforme a análise da Figura 47 (a) a forma da gota de água em contato com a superfície original do substrato não teve forma circular, sendo esta uma característica de superfícies hidrofílicas. Para que seja possível realizar a medição do ângulo de contato (θ), a gota de água deve apresentar contornos circulares, conforme imagem da Figura 47 (b), que é uma fotografia do filme 1i. Desta forma, não foi possível mensurar a molhabilidade do substrato original.

Figura 47 – Característica da molhabilidade em superfície hidrofílicas (a) e hidrofóbicas (b).



Fonte: O autor.

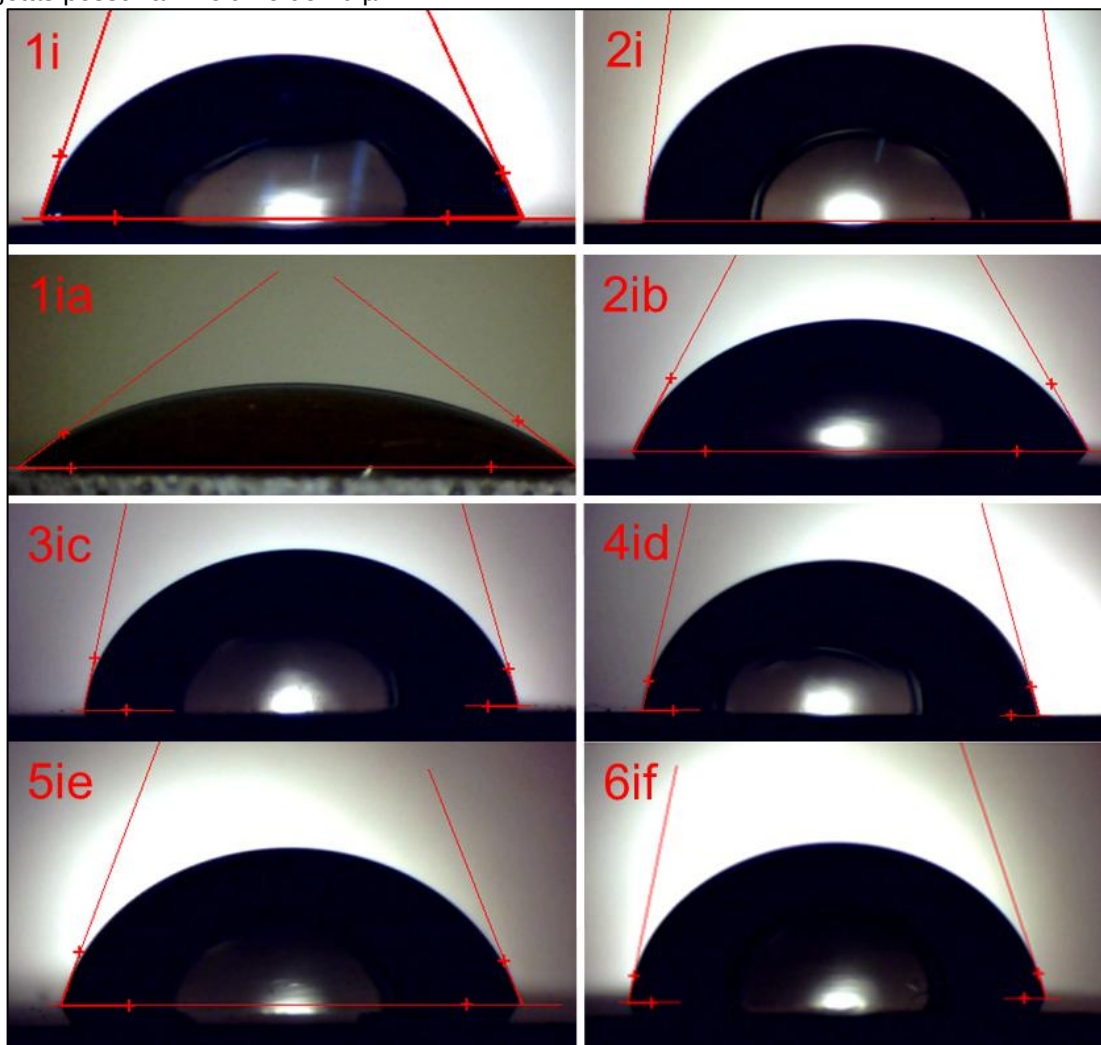
Logo após a deposição dos filmes de AlN por plasma, verificou-se um comportamento super-hidrofílico. Entretanto, após a permanência dos substratos tratados em ambiente úmido sua a nova superfície começa a apresentar ângulos de contato (θ) maiores. Constatada essa diferença, os substratos foram expostos a ambientes úmidos e posteriormente secos e limpos, em acordo com normas ASTM (ASTM D7334-08, 2013).

Na Figura 48, estão mostradas as imagens das gotas de água sob os substratos tratados 1i, 2i, 1ia, 2ib, 3ic, 4id, 5ie e 6if. As gotas possuíam volumes constantes de 20 μ l, depositadas manualmente com uma micropipeta graduada. Os resultados obtidos a partir da medição de θ das imagens estão apresentados na Tabela 5.

Os resultados apresentados na Tabela 5 indicaram que os filmes produzidos, exceto o substrato 1ia, apresentaram valores de ângulo de contato suficientes para serem classificados como hidrofóbicos, de acordo com a classificação ASTM.

No trabalho realizado por Zan e colaboradores (2007), filmes finos de AlN depositados por plasma apresentaram ângulo de contato de 72,9°. Na Tabela 5, estão demonstrados que os valores de θ foram próximos aos resultados destes autores, com exceção dos substratos 1ia e 2ib.

Figura 48 – Imagens das gotas de água sob os substratos tratados 1i, 2i, 1ia, 2ib, 3ic, 4id, 5ie e 6if. As gotas possuíram volume de 20 μl .



Fonte: O autor.

Tabela 5 – Resultado das aferições dos ângulos de contato estático dos seis substratos de isolador elétrico tratados com AlN e desvio padrão.

Substrato	Gota 1		Gota 2		Desvio padrão	Total
Original	>10°	>10°	>10°	>10°	x	x
VMa	72,7°	69,7°	69,1°	70,3°	1,577	70,4°
VMb	75,5°	72,5°	74°	73,5°	1,250	73,1°
1i	72,9°	72,6°	73°	74,5°	0,850	73,2°
2i	82,7°	81,5°	83,1°	83,8°	0,963	82,7°
1ia	36,6°	37,7°	37,3°	34,7°	1,3301	36,5°
2ib	62,7°	60,7°	63,9°	64,8°	1,7727	63,2°
3ic	76,9°	75,5°	81,8°	75,9°	2,9101	77,5°
4id	77°	74,3°	75,8°	74,9°	1,1747	75,5°
5ie	70,7°	66,8°	79,8°	85,7°	8,5831	75,7°
6if	75,7°	71,5°	74,3°	72,6°	1,851801	73,5°

Fonte: O autor.

Comparando-se os filmes contínuos 1i e 2i, observou-se que, mesmo que os filmes possuam rugosidade Ra próximos (0,539 e 0,559 nm), como foi observado por AFM (Figura 42), o valor de θ foi aproximadamente 10° maior para o filme 2i. Isto indica que neste caso a composição do filme é um fator de maior importância para a hidrofobicidade. É possível inferir ainda que os filmes produzidos com 100% de N_2 apresentam-se mais hidrofóbicos.

Comparando-se os filmes nanoestruturados com o filme contínuo, a rugosidade passou a influenciar no valor de θ , como ocorreu no filme 6if que possui a Ra de 0,840 nm e θ de $73,5^\circ$, enquanto que o filme 1i que foi contínuo possui Ra de 0,539 nm e θ igual a $73,2^\circ$.

Inicialmente, buscou-se aumentar a rugosidade para obter maior hidrofobicidade. No entanto, após a caracterização de θ observou-se que os filmes contínuos apresentaram melhores resultados. Para a finalidade de hidrofobicidade tanto os filmes contínuos quanto os nanoestruturados apresentaram características adequadas, entretanto, a avaliação dielétrica destes filmes é fundamental para a aplicação a qual se destinam, como será mostrado a seguir.

As propriedades do filme de FTO foram avaliadas com o dispositivo de quatro pontas. Em acordo com os dados informados do fabricante a lâmina com o filme apresentara uma resistividade superficial de $10 \leq R_{\square} \leq 20 \text{ } \Omega/\square$. As aferições indicaram que o filme analisado apresentou uma resistividade superficial de $12,5 \text{ } \Omega/\square$. Este valor de resistividade está dentro do informado e indica que o dispositivo apresenta-se dentro dos padrões e calibrado.

O substrato 1i apresentou-se condutor, sua resistividade superficial foi de $656 \text{ } \Omega/\square$. No entanto, para o filme 2i a resistividade superficial não foi mensurada pelo equipamento. Essa propriedade foi constatada também, nos filmes nanoestruturados. Conforme os dados de deposição observa-se que a única diferença que houve no substrato contínuo 1i e nos nanoestruturados foi o tempo de exposição no plasma. Essa característica dielétrica é devida a formação das ilhas, pois não há formação de coalescências, as quais geram caminhos para a corrente elétrica. Filmes depositados com 100% de nitrogênio apresentam resistência em média de 10^{12} a $10^{14} \text{ } \Omega$ (VACANDIO *et al.* 1997).

6 CONCLUSÕES

- As análises morfológicas da superfície demonstraram que o filme depositado com um tempo baixo de tratamento gerou nucleações sobre os defeitos do corpo e do vidro do isolador aumentando a rugosidade superficial.
- A rugosidade da superfície influenciou diretamente no ângulo de contato entre as interfaces sólido/líquido.
- O melhor resultado da característica hidrofóbica foi apresentado pelo filme com elevado tempo de tratamento. O filme possuiu rugosidade média de aproximadamente, 0,6 nm. Desta forma, o efeito observado na molhabilidade para as condições de deposição empregadas esteve relacionado à baixa energia superficial do filme depositado.
- Os melhores resultados foram apresentados pelo filme com condições do substrato 2i, o qual apresentou-se altamente dielétrico e com ângulo de contato de 82,7°.
- A técnica de plasma de corrente contínua pulsada possui alta taxa de deposição e as condições de trabalho do equipamento foram importantes para que se conseguissem as propriedades desejadas no filme. A utilização do sistema de *magnetron sputtering* possibilitou a deposição de filmes contínuos e nanoestruturados de filme de AlN amorfo.
- O equipamento goniométrico desenvolvido cumpriu a finalidade proposta. As aferições feitas apresentaram um índice de erro de aproximadamente 2%. Sua utilização não se limitou apenas a aferição do ângulo de contato, sendo, útil também para as aferições de resistividade superficial.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Depositar filmes sobre substratos orientados, a exemplo o Si (100) com diferentes tempos de tratamento, estequiometria dos gases envolvidos e altura do substrato entre o suporte e *magnetron*.
- Utilizar *etching* para estruturação do filme contínuo.
- Depositar filmes de AlN amorfo em isoladores comerciais tipo roldana e caracterizar suas propriedades considerando ambientes altamente contaminantes (névoa salina) em condições de trabalho.
- Para o sistema goniométrico, acoplar um dispositivo de geração de alta frequência e um emissor ultra violeta para avaliar o comportamento da gota de água.

8 REFERÊNCIAS

ABNT. Coletânea de normas de isoladores. Rio de Janeiro: Comitê brasileiro de eletricidade, 1989.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL – ASTM. *Standard practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement*. ASTM 7334 – 08, 2008.

ADAMSON, A. V. *Physical chemistry of surface*. Wiley, 1990.

ALVES-JÚNIOR, C. Nitretação a Plasma - Fundamentos e Aplicações. Natal: 84-85, 2001.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Cadernos temáticos. Química nova na escola. Edição especial, p. 9-19, 2001.

ANDERS, A. *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. New York: John Wiley and Sons, 2000.

ANDERS, A. *Plasma and ion sources in large area coatings: A review*. *Surface and coatings technology*. p. 1893-1906, 2005.

ASSOUAR, M. B. ELMAZRIA, O. LE BRIZOUAL, L. ALNOT, P. *Reactive DC magnetron sputtering of aluminium nitride films for surface acoustic wave devices*. *Diamond and Related Materials*, vol. 11, p. 413-417, 2002.

AUGER, M. A.; VÁZQUEZ, L.; JERGEL, M.; SÁNCHEZ, O.; ALBELLA J. M. *Structure and morphology evolution of AlN films grown by DC sputtering*. *Surface and coatings technology*. p. 140-144, 2004.

BARTHLOTT, W.; SCHIMMEL, T.; WIERSCH, S.; KOCH, K.; BREDE, M.; BARCZEWSKI, M.; WALHEIM, S.; WEIS, A.; KALTENMAIE, A.; LEDER, A.; BOHN, H. F. *The salvinia paradox: Superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water*. *Advanced materials*, p. 2325-2328, 2010.

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. J. *Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction*. *Progress in Materials Science*, p. 1-108, 2011.

BITTENCOURT, J. A. *Fundamentals of Plasma Physics*. São José dos Campos, 2003.

BERRY, R. W., HALL, P. M., & HARRIS, M. T. *Thin film technology*. Princeton, 706, 1968.

Betz, G.. *Interaction of Ion and Electrons With Solid Surface*. In: P. Y. (Ed.), *Materials Surface Processing by Directed Energy Technics*. Elsevier. p. 16, 2006.

BOULOS, M. I. *Thermal Plasma Processing*. *IEEE Transactions on Plasma Science*, p. 1078-1089, 1991.

BRAITHWAITE, N. S. *Introdution to Gas Discharges*. *Plasma Sources Sci. Technol.* , p. 517-527, 2000.

CANSOY, C. E.; ERBIL, H. Y.; AKAR, O.; AKIN, T. *Effect of pattern size and geometry on the use of Cassie-Baxter equation for superhydrophobic surfaces*. *Colloids and surfaces*, p. 116-124, 2011.

CANTÃO, M. P.; HENKE, S. L. Algumas aplicações de microscopia eletrônica de varredura em materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. *Anais do V Seminário de Materiais do Setor Elétrico*. Curitiba, 2006.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. *Wettability of porous surfaces*. *Journal homepage*, p. 546-551, 1944.

CHENG, F.; CHANG, Y. *Lecture Notes on Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. *Plenum/Kluwer Publishers* . Los Angeles, 2002.

COLOMBAN, P.; PAULSEN, O.; *Non-destructive determination of the structure and composition of glazes by Raman spectroscopy*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 p. 390–395, 2005.

CONRADS, H., & SCHMIDT, M. *Plasma Generation and Plasma Sources*. *Plasma Sources Sci. Technol.*, p. 441-454, 2000.

CORREIA, S. L.; DIENSTMANN, G.; FOLGUERAS, M. V.; SEGADAES, A. M. *Effect of quartz sand replacemenmt by agate rejects in triaxial porcelain*. *Journal of hazardous materials*. 163, p. 315-322, 2009.

DAVE, V.; GUPTA, H. O.; CHANDRA R. *Investigation Of Hydrophobic And Optical Properties Of Hfo2 Coating On Ceramic Insulator*. *IEEE, International Conferene On The Properties And Applications Of Dieletric Materials*, p. 1-4, 2012.

DAVYDOV, V. Y.; KITAEV, Y. E.; GONCHARUK, I. N.; SMIRNOV, A. N.; GRAUL, J.; SEMCHINOVA, O.; UFFMANN, D.; SMIRNOV, M. B.; MIRGORODSKY, A. P.

Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN. vol. 3 p. 890-907, 1998.

DOREMUS, R. H. *Glass Science*. Jon Wiley & Sons. Inc, 2ed., p. 184-195, 1994.

FERREIRA, T. V., GERMANO, A. D., da COSTA, E. G., ANGELINI, J. M., NALLIM, F. E., & MENDONÇA, P. Isoladores Poliméricos Envelhecidos Naturalmente: Lavagem e as suas Consequências. Anais do Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos. Belém do Pará, 2010.

FONTANELLA, C. A., OLIVEIRA, A. N., & HOTZA, D. Recobrimentos Poliméricos Hidrofóbicos sobre Isoladores Elétricos de Porcelana. *Matéria*, p. 624-635, 2008.

FOWKES, F. M. *Determination of interfacial tensions, contact angle, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surface*. *J. Phys. Chem*, p. 382, 1962.

GERMER. Catálogo de produtos elétricos. Disponível em: <<http://www.germerisoladores.com.br/>> Acesso em 16 de agosto de 2012.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. *Química nova*. vol. 25, No.4, 639-647, 2002.

GREENE, J. E. Nucleation, Film Growth, and Microstructural Evolution. *Deposition Processes for Films and Coating*, 1994

HACKAM, R. *Outdoor HV Composite Polymeric Insulator*. *IEEE*, p. 557-585, 1999.

HUDIS, M. Study of Ion-nitriding. *Journal of Applied Physics*, p. 1489-96, 1973.

IQBAL, Y., & LEE, W. E. *Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain*. *American Ceramic Society*, p. 3121-3127, 2000.

JINDAL, P. C. *Ion Nitriding of Steels*. *Journal Vacuum Science and Technology*, p. 313-7, 1978.

JONES, C. K. *Ion Nitriding. Proceedings*. Londres: The Metal Society, p. 71-77, 1975.

KIKUCHI, T. E. *Survey on the use of non-ceramic composite insulators*. *IEEE*, p. 548-556, 1999.

KOCH, K.; BARTHLOTT, W. *Superhydrophobic and superhydrophilic plant surfaces: an inspiration for biomimetic materials. Philosophical Transactions of the Royal Society*, p. 1487-1509, 2009.

LAI, Y-K.; CHEN, Z.; LIN, C-J. *Recent progress on the superhydrophobic surfaces with special adhesion from natural to biomimetic to functional. Journal of nanoengineering and nanomanufacturing. Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing*, vol. 1, p. 18-34, 2011.

LIEBERMAN, M., & LICHTENBERG, A. *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing*. John Wiley & Sons, 1994.

LIU Z., ZHANG X., NISHIMOTO S., JIN M., TRYK A. D., MURAKAMI T., FUJISHIMA A. *Anatase TiO₂ nanoparticles on rutile TiO₂ nanorods: a heterogeneous nanostructure via layer-by-layer assembly, Langmuir*, v.23, p. 10916-10919, 2007.

LOOMS, J. S. *Insulators for High Voltages*. Londres: Peter Peregrinus, 1988.

MA, M.; HILL, R. M. *Superhydrophobic Surfaces. Current Opinion in Colloid & Interface Science*, p. 193-202, 2006.

MAMEDE FILHO, J. *Manual de Equipamentos Elétricos*. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

MARMUR, A. *Solid-Surface Characterization by Wetting. The Annual Review of Materials Research*, p. 473-489, 2009.

MCMILLAN, P. F. *RAMAN spectroscopy in mineralogy and geochemistry. Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 17: 255-83, 1989.

MELLO. D. R.; COSTA, R.T.D.; BATISTA JUNIOR, T.; MELO M. E. Disponível em: <www.aneel.gov.br> Acesso em: 13 fev. 2013.

NAITO, K. *The Insulator Industry in Japan. IEEE Electrical Insulation Magazine*, p. 7-14, 1993.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. *Biomimetic superhydrophobic surfaces: Multiscale approach. Nano letters*, vol.7, No.9, p. 2633-2637, 2007.

NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. *Patterned Nonadhesive Surfaces: Superhydrophobicity and Wetting Regime Transitions. Langmuir*, p.1525-1533, 2008.

PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P.; CANTÃO, M. P.; CARON, L. P.; BARON, E. *Caracterização de Materiais Empregados em Isoladores tipo Pedestal*

utilizados na COPEL desde 1980. Anais do V Seminário de Materiais do Setor Elétrico (2), p. 443, 1996. Curitiba.

PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P.; CANTÃO, M. P.; CARON, L. E.; BARON, E. Caracterização de Materiais empregados em Isoladores do tipo Pedestal. Eletricidade Moderna, p. 227-322, 1997.

PORTELLA, K. F.; PIAZZA, F.; CABUSSÚ, M. S.; INONE, P. C.; CERQUEIRA, D. P.; CHAVES, C. S. Estudo dos Efeitos da Poluição Atmosférica em Isoladores de Distribuição e Métodos Alternativos para Minimizá-los. Curitiba: Relatório Final de Projeto LACTEC/COELBA, 2007.

PORTELLA, K. F.; PIAZZA, F.; CABUSSÚ, M. S.; INONE, P. C.; CERQUEIRA, D. P. Mapeamento Ambiental para a Determinação do Grau de Corrosividade e de Degradação de Materiais das Redes Aéreas de Distribuição de Energia Elétrica com Soluções Corretivas. Curitiba: Relatório Técnico LACTEC/COELBA, 2008.

PORTELLA, K. F.; JOUKOSKI, A.; GARCIA, C. M. Avaliação da Degradação, Corrosão e Sistemas de Impermeabilização de Estruturas de Concreto Armado. Curitiba: Relatório Final de Projeto LACTEC/ENERGIPE, 2001.

PROTZEK, B. R. Materiais Elétricos: Compêndio de Trabalhos. Foz do Iguaçu: UNIOESTE, 2010.

RAJKUMER, M. K.; GEORGE P.J.; MUKHERJEE S.; CHARI, K. S. *Effects of nitrogen and argon plasma-immersion ion implantation on silicon and its oxidation. Surface & Coatings Technology*, p. 253-257, 2002.

ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N.; NEWTON, M. I. *Progress In Superhydrophobic Surface Development. Soft Matter*, p. 224-240, 2008.

ROTH, J. R. *Industrial Plasma Engineering. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia*, 2001.

SCHIMIDT, W. Materiais elétricos: Isolantes e magnéticos. 3. Ed. São Paulo: Edgar Blücher Ltda, p.166, 1986

SILLARS, R. W. *Electrical Insulating Materials and Their Application. Londres: Peter Peregrinus*, 1973.

SOUZA, F. J.; NEVES, W. F.; ALARCON, O. E. Estudo da Viabilidade de Obtenção de Isoladores Elétricos a partir de Resíduos de Esmaltação. *Cerâmica*, p. 217-224, 2004.

TATSCH, P. J. Disponível em: <www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf> Acesso em: 01 abr. 2013.

TAYLOR, H. F. *Cement Chemistry*. Estados Unidos: Academic Press, 1990.

THOMAZINI, D. Classificação da Hidrofobicidade em Isoladores Elétricos Poliméricos de Alta Tensão. Tese de Doutorado da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

TU, D.; LIU, X.; GAO, L.; LIU, Q. *The Dielectric Behavior Of Plasma-Treated Insulator Surfaces*. *IEEE*, p. 96-99, 1990.

VACANDIO, F.; MASSIANI, Y.; GRAVIER, P.; GARNIER, A. *A study of the physical properties and electrochemical behavior of aluminium nitride films*. *Surface and coatings technology*, 92, p. 221-229, 1997.

VENKATARAJ, S.; SEVERIN, D.; DRESE, R.; KOERFER, F.; WUTTING, M. *Structural, optical and mechanical properties of aluminium nitride films prepared by reactive DC magnetron sputtering*. *Thin Solid Films* 502, p. 235-239, 2006.

VICTORIA, L.R.; GOCKENBACH, E.; BORSI, H.; NEGLE, H.; LUNDING, A. *Effects of Roughness on Surface Flashover Voltages under DC Stress*. *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, p. 576-579, 2007.

WENZEL, R. N. *Resistance of solid surfaces to wetting by water*. *Industrial and engineering chemistry*, vol.28, n.8, p.988-994, 1936.

YANAGUIZAWA, J. A.; SHINOHARA, A. H.; LEITE, L. R. P.; XAVIER, G. J. V.; MACIEL, D. A. *Study of electrical breakdown voltage in a partially damaged glass insulators chain with polycarbonate protectors*, *Transmission & Distribution Conference & Exposition: Latin America*. *IEEE*, p.727-730, 2004

ZAN, H-W. YEN, P-K. LIU, P-K. KU, K-H. CHEN, C-H. HWANG, J. *Low-voltage organic thin film transistor with hydrophobic aluminium nitride film as gate insulator*. *Organic electronics*, vol: 8, p. 450-454, 2007.

ZHANG, J; LI, J.; HAN, Y. *Superhydrophobic PTFE surfaces by Extension*. *Macromolecular Rapid Communications*, p. 1105-1108, 2004.