

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

**DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E CARACTERIZAÇÃO DE
FILME FINO PRODUZIDO POR IMPREGNAÇÃO FORÇADA**

THIAGO SEQUINEL

**PONTA GROSSA
2008**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

**DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E CARACTERIZAÇÃO DE
FILME FINO PRODUZIDO POR IMPREGNAÇÃO FORÇADA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. (Campo de Pesquisa: Cerâmica)

THIAGO SEQUINEL

**PONTA GROSSA
2008**

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

S479d Sequinel, Thiago
 Determinação das propriedades mecânicas e caracterização de
 filme fino produzido por impregnação forçada. / Thiago Sequinel.
 Ponta Grossa, 2008.
 84f.
 Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais)
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.

 Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani.
 Co-orientador : Dr. Milton Domingos Michel.

 1. Filme fino. 2. Impregnação. 3. Óxidos metálicos.
 4. Propriedades mecânicas. I. Tebcherani, Sergio Mazurek
 II. Michel, Milton Domingos. III. T.

CDD: 671.3

TERMO DE APROVAÇÃO

THIAGO SEQUINEL

DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E CARACTERIZAÇÃO DE FILME FINO DE COMPÓSITO VIDRO-CERÂMICO PRODUZIDO POR IMPREGNAÇÃO FORÇADA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:



Orientador:

Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani
Departamento de Química, UEPG/PR



Prof. Dr. José Arana Varela
Departamento de Físico-Química, UNESP/SP – IQ Araraquara



Prof. Dr. Adriana Scoton Antonio Chinelatto
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Ponta Grossa, 18 de dezembro de 2008.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani

Co-orientador: Dr. Milton Domingos Michel

Agência Financiadora: CAPES

Dedico este trabalho aos meus pais
Jose Carlos e Sueli Terezinha

Agradecimentos

Deixo aqui o meu agradecimento a todos que contribuíram com a realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani por todos estes anos de orientação, paciência, companheirismo e grande responsável pela minha inserção na área da pesquisa.

Ao Dr. Milton Domingos Michel, meu co-orientador, por todas as discussões que me levaram a concluir este trabalho.

Ao pesquisador Dr. Sergio da Silva Cava por todo auxílio, suporte e colaboração durante o desenvolvimento dos trabalhos que realizamos.

Ao prof. Dr. Sergio Ricardo de Lazaro que sempre apoiou e se mostrou um grande companheiro.

A todos os professores do programa, em especial aos Professores Doutores: Sidnei Antônio Pianaro, Adriana Scoton Antonio Chinelatto e Luis Antonio Pinheiro.

Aos professores do programa de Química em destaque ao prof. Dr. Jarem Raul Garcia.

Ao programa de Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos os colegas de mestrado (Danielle, Edson, Paulo, Alexey, Elano) pelo companheirismo e amizade.

A todos os colegas de iniciação científica do grupo (Joyce, Samara, Lucas, Siara, Rosana, Cliciane, Jessica) pela colaboração.

Aos amigos da universidade (Fabinho, Cliciane, Andrea, Rodrigo, Talita, Daniele, Geisa) pelas horas de descontração.

Aos meus grandes amigos Marcelo, Anderson, Ricardo pelo apoio e amizade.

Agradecimento ao técnico Douglas, por sempre ser paciente ao realizar as caracterizações.

Ao pessoal da secretaria da Pós-Graduação, em especial a Selma pelo profissionalismo e prontidão.

A tia Ana, Jaqueline, Mari, ao seu Elias, o Luis, pelos cafezinhos e conversas na cantina.

Em especial aos meus pais e irmãos pela contribuição em todas minhas conquistas.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova técnica de impregnação forçada de óxidos utilizando pressão elevada. Através de um forno confeccionado especificamente para esta finalidade foram obtidos filmes finos de óxidos em substrato de vidro alcalino plano comercial quando impregnados com Co_3O_4 , Al_2O_3 , TiO_2 e SnO_2 , sendo este último, obtido por duas rotas diferenciadas de síntese química. Nos ensaios foram controladas três variáveis: a temperatura, o tempo e a pressão final. Os resultados foram caracterizados por técnica de difração de raios X, fluorescência de raios X e, a morfologia, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Por meio de testes de nanoindentação, utilizando ponta de Berkovich, investigaram-se as propriedades mecânicas de dureza e módulo elástico e, por ensaios de indentação Vickers, determinou-se a tenacidade a fratura dos filmes. Os resultados deste processo experimental para os diferentes óxidos utilizados foram comparados entre si onde foi possível verificar a viabilidade desta nova proposta de impregnação/deposição de óxidos na forma de filmes finos para geração de filmes finos.

ABSTRACT

In this work has been developed a new way to impregnate using high pressure. Thin film were obtained in soda-lime glass surface when it were used Co_3O_4 , Al_2O_3 , TiO_2 and SnO_2 as a oxides deposited, across a furnace confectioned for this experiment. SnO_2 was results of two different chemical methods of synthesis. It was able to control tree variable: temperature, time and final pressure of test from an initial pressure of dry synthetic air. Results were characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence of the powder and film morphology was analyzed by scan electronic microscopy. Using nanoindentation with Berkovich tip the mechanical properties were determined of the films produced, calculating the Young Modulus and hardness, and using Vickers indentation was possible to calculate the fracture toughness. Experimental process results to different oxides were compared among them and it were able to verify the viability of this new way to product a thin film.

Sumário

1. Introdução	11
2. Objetivos	12
3. Revisão bibliográfica	13
3.1 Vidros	13
3.2 Óxidos metálicos	16
3.3 Óxidos nanoparticulados	18
3.4 Vidros cerâmicos	23
3.5 Dureza	27
3.5.1 Teste Brinell (H_B)	27
3.5.2 Teste Rockwell (H_R)	28
3.5.3 Teste Knoop (H_K)	29
3.5.4 Teste Vickers (H_V)	29
3.5.5 Nanoindentação	31
3.6 Tenacidade à fratura	33
3.7 Trincas	35
3.7.1 Trinca cone	35
3.7.2 Trinca radial	36
3.7.3 Trinca mediana	36
3.7.4 Trinca semicircular	37
3.7.5 Trinca lateral	37
3.7.6 Propagação de trincas	37
4. Materiais e métodos	39
4.1.1 SnO_2 via método dos precursores poliméricos (Pechini)	39
4.1.2 SnO_2 químico via bomba calorimétrica	40
4.1.3 Caracterização dos óxidos na forma de pó	40
4.1.4 Obtenção de filme fino	41
4.1.5 Caracterização de filme fino	42
5. Resultados	45
6. Discussão geral e conclusões	67
7. Sugestões de Trabalhos Futuros	68
8. Referências	69

LISTA DE SÍMBOLOS

α	constante geométrica
β	largura a meia altura do pico (DRX)
χ_r	constante dependente de fatores geométricos
λ	comprimento de onda
ν	razão de Poisson
ν_i	razão de Poisson do indentador
θ	posição do pico (DRX)
ξ	constante geométrica
Φ	metade do ângulo entre as faces do penetrador
ξ_0	constante de proporcionalidade
A	área de contato
c	comprimento radial da trinca
c	cristal
d	diâmetro da impressão residual na superfície do material
D	módulo elástico do indentador
E_r	módulo elástico reduzido
h	profundidade do indentador
H_B	dureza de Brinell
H_K	dureza de Knoop,
H_V	dureza de Vickers
K	formato médio de cristalitos
K_c	tenacidade
L	diagonal maior da impressão
l	líquido
l_s	liquido super-resfriado
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MO	microscopia óptica
OM	óxidos metálicos
P	carga aplicada
S	rigidez
t	tempo
T_g	temperatura de transição vítrea ou temperatura vítrea
v	vidro

1. Introdução

As técnicas de deposição ou impregnação em superfícies vítreas têm levado a comunidade científica à investigação e descobrimento de inúmeras propriedades novas nesses materiais (HU, 2008; JOHNSON, 2008; LIU, 2007; MA, 2007; ZIEMATH, 2005).

Os métodos de deposição de filmes finos para óxidos podem ser classificados em método químico, físico e processos de pós-cerâmicos. Estas técnicas geram resultados diferentes devido à variável da temperatura de deposição, natureza do material depositado, equipamento e taxa de deposição.

Alguns filmes finos em superfícies vítreas podem ser preparados através das técnicas de deposição de spray eletrostático, soluções iônicas de metais ou solução química salina que, influenciados pelo efeito da temperatura, resultam em filmes contendo íons metálicos na superfície do vidro

Outra maneira de variar as propriedades de um vidro se faz através da dopagem na composição da mistura de óxidos, antes mesmo de se realizar o processo de síntese.

Juntamente com as técnicas de deposição ou obtenção de vidros dopados estão relacionadas caracterizações que comprovam as modificações químicas, físicas ou estruturais nas propriedades desses novos materiais.

As propriedades mais investigadas nos vidros têm sido as propriedades elétricas, ópticas, mecânicas, dentre outras ou uma associação delas.

As propriedades mecânicas podem ser avaliadas pela técnica de indentação. Um ramo desta técnica é a nanoindentação a qual é capaz de

fornecer informações sobre o módulo elástico, dureza e tenacidade à fratura de materiais frágeis.

Desta forma, este trabalho tem como proposta, a aplicação de uma nova metodologia na obtenção de filmes finos em substratos vítreos, caracterizado a partir das propriedades mecânicas, estruturais e morfológicas.

2. Objetivos

Considerando-se a importância da geração de vidros com propriedades funcionais, procurou-se desenvolver uma nova técnica de modificação superficial para substratos de vidros alcalinos. Diferentemente de filmes depositados na superfície vítrea e da dopagem na síntese do vidro, o objetivo deste trabalho consistiu em gerar filmes de óxidos metálicos impregnados em substrato de vidro sob o efeito de uma pressão elevada e com monitoramento da temperatura e do tempo de ensaio.

Assim foi possível comparar a aplicabilidade do método utilizado para diferentes tipos de óxidos.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Vidros

Os vidros são considerados importantes para a produção de objetos técnicos, científicos, arquitetônicos, decorativos e muitos outros artigos usados no dia a dia (JANG, 2001).

O vidro coexiste na natureza desde a formação da crosta terrestre. Os chamados vidros naturais se formaram a partir de magmas, os quais, devido às condições especiais de resfriamento não chegaram a se cristalizar.

Desta forma, o homem pré-histórico aprendeu a se servir desses vidros, muitos milênios antes da descoberta dos vidros artificiais (NAVARRO, 1991).

A descoberta dos vidros tem sido objeto de muitas controvérsias, pois os historiadores não dispõem de dados precisos sobre sua origem. Acredita-se que a origem do vidro esteja relacionada à época do rei assírio Assurbanipal (669-626 AC) (BUNDE, 1998).

Com a evolução da ciência, o conceito de vidro, aos poucos, foi sendo generalizado e, após o termo vidro ter sido empregado para definir um sólido não cristalino, as pesquisas passaram a ser direcionadas para uma compreensão do estado de agregação da matéria (NASCIMENTO, 2000).

Uma das mais antigas definições de materiais vítreos considerava como sendo o produto da fusão de materiais inorgânicos resfriados em condições que impediam a cristalização. Esta definição ainda é válida para os vidros mais comuns que são os de silicatos, porém, não é uma definição tão abrangente. Exemplo disto é que um grande número de vidros não óxidos e/ou produzidos por

técnicas que não envolvem fusão direta não são contemplados com a definição anterior. (LORENZI, 2004).

Uma definição bastante aceita é que “*um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea*” (KNISS, 2001).

Os vidros são materiais obtidos a partir de óxidos ou metais que apresentam características mecânicas de sólidos à temperatura ambiente e possuem estrutura atômica fracamente organizada (LORENZI, 2004).

Vidro, segundo a A.S.T.M (*American Society Testing Materials*), é um produto inorgânico fundido que foi esfriado até um estado rígido sem experimentar a cristalização.

Desta maneira, é perceptível a divergência na conceituação que se tem sobre o vidro. Isto se deve porque todas as definições têm seu campo de abrangência ou seus limites, mas, a definição mais aceita e utilizada para vidros está relacionada ao conceito de temperatura de transição vítrea (T_g).

Os vidros tradicionais são essencialmente à base de óxidos sendo o de óxido de silício (SiO_2) o mais comum. Suas aplicações típicas fazem parte do cotidiano e estão presentes em recipientes, janelas, lentes, fibras ópticas entre outras. A tabela 3.1 mostra a composição de alguns vidros encontrados no comércio.

Tabela 3.1 Composição (%) de alguns vidros comerciais

Tipos	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	Outras substâncias
Sílica Fundida	99,5						0,5
96% Sílica (Vycor®)	96,0				4,0		
Borosilicato(Pirex®)	79,0	5,0		2,0	13,0		1,0
Vidro alcalino	57,9	11,5	25,9	0,8		3,2	0,7
Fibra de Vidro	55,0		16,0	15,0	10,0	4,0	

Basicamente, um vidro, pode ser obtido de três maneiras diferentes (KNISS, 2001), a partir do líquido super-resfriado, a partir de um gás super-resfriado ou ainda destruindo-se a estrutura ordenada de um cristal, como por exemplo, pelo bombardeamento de um feixe eletrônico ou de laser.

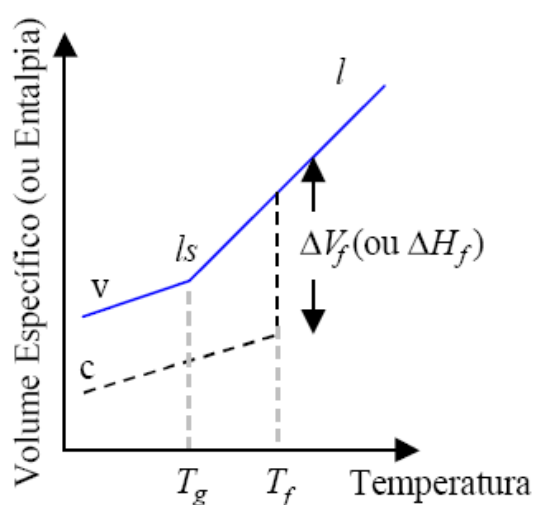


Figura 3.1 Representação gráfica do ponto de transição vítrea T_g (l: líquido, v: vidro, c: cristal, ls: líquido super-resfriado)

A figura 3.1, ilustra um processo de transição vítrea a partir do volume específico ou da entalpia. A partir de determinada temperatura (T_g), o líquido super-resfriado solidifica-se rapidamente e o coeficiente da curva decresce para

se aproximar ou se igualar a do sólido cristalizado. Esta quebra na curva de esfriamento marca a passagem de um líquido super-resfriado para vidro (KNISS, 2001; NASCIMENTO, 2000; NAVARRO, 1991). A temperatura T_g é chamada *temperatura vítrea* ou *temperatura de transição vítrea*. A viscosidade do líquido aumenta continuamente à medida que a temperatura diminui. Para exemplificar, na passagem da T_g o vidro comercial apresenta viscosidade de aproximadamente 10^3 dPa (NASCIMENTO, 2000).

3.2 Óxidos metálicos

Por outro lado, também é de interesse da comunidade científica o estudo das propriedades intrínsecas dos óxidos metálicos (OM). São as propriedades intrínsecas que diferenciam nas aplicações que os óxidos metálicos possuem, como por exemplo, em catalisadores (DONGA, 2006), baterias (LUO, 2006), supercondutores (ROBERTS, 1993) e sensores (ISAAC, 2006). Esses estudos demonstraram que, muitas vezes, o método de síntese e a escolha dos precursores possuem grande influência na morfologia e, como consequência, nas propriedades dos OM obtidos.

O óxido de estanho, SnO_2 , é um semicondutor do tipo n que cristaliza na estrutura do rutilo (tetragonal) e, devido à natureza das ligações altamente covalentes, apresenta propriedades únicas tais como, adsorção seletiva de gases (YAMAZOE, 1979) e resistência à corrosão química. Desta forma, possui muitas aplicações tecnológicas, tanto na forma de cerâmica densa em aplicativos de varistores (BUENO, 2000; DUVIGNEAUD, 1980), eletrodos para fornos de vidro e

componentes eletro-eletrônicos como também na forma de cerâmicas porosas, onde sua aplicação fundamental tem sido em sensores de gases.

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um material tecnologicamente importante, largamente utilizado como catalisadores e adsorventes ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (BARBIER-JR, 1994, LIPPENS, 1970), ou como matérias-primas para a Indústria Cerâmica ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), incluindo a fabricação de precursores para a produção de cerâmicas avançadas (SANTOS, 1986). Além disso, óxidos simples como a alumina, estão sendo responsáveis pelas principais aplicações de materiais nanoparticulados (JANEWAY, 2003). Pesquisas intensivas já foram realizadas para compreender e identificar as várias fases no sistema Al_2O_3 , relacionando-as com as transformações cinéticas entre essas fases. Acredita-se que a alumina existe em mais de 15 fases cristalográficas (DAS, 2001; LEVIN, 1998), e estas fases podem passar por várias transições até formar a estrutura coríndon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), que é mais estável.

Duas fases estáveis de cobalto com diferentes propriedades químicas e físicas são encontradas, a estrutura do spinel (Co_3O_4) e a estrutura cúbica (CoO) (VARGHESE, 2008). O Co_3O_4 é um material semi-condutor tipo p com alta dureza Vickers e tenacidade à fratura, com importância tecnológica em diversas áreas, incluindo superligas, materiais magnéticos, catálises químicas, baterias (NULLI, 2009), supercapacitores (ZHOU, 2009) e nanopigmentos cerâmicos (CAVALCANTE, 2009).

Titânio é um metal encontrado na forma de dióxido como rutilo e tem sua principal aplicação na área de nanopigmentos (CAVALCANTE, 2009) onde apresenta alta reflexão de luz ultravioleta. O TiO_2 é um material que pode ser usado como um revestimento óptico dielétrico, células ativas em sensores de gás

químicos, devido a sua estrutura nanocristalina e porosa, e é amplamente usado em catalises (AARIK, 2000). Também tem sido estudado com aplicações em células fotoeletroquímicas (KALE, 2009), células solares (LEE, 2009) e cerâmicas com características piezelétricas (KANTHA, 2009).

Óxidos na forma de pós podem ser obtidos pelo processo francês de evaporação e oxidação de estanho metálico, pelo processo sol-gel ou pelo processo Pechini (LESSING, 1989).

Uma das vantagens da síntese através do método Pechini ou processo via precursores poliméricos está na melhor distribuição de dopantes na rede cristalina, também porque, essa distribuição é homogênea e pode ser feita com concentrações muito reduzidas (EGASHIRA, 1983; KATYAR, 1971; GOUVEA, 1995). Outra propriedade observada está na facilidade de se controlar o tamanho médio de grãos (TEBCHERANI, 2007).

Atualmente as pesquisas estão bem direcionadas na produção e caracterização dos óxidos nanoparticulados bem como a investigação de suas aplicações.

3.3 Óxidos nanoparticulados

Normalmente é definido como nanopartícula as partículas menores que 10 nm de diâmetro (ICHINOSE, 1992; EL-SHALL, 1996; EDELSTEIN, 1996). Devido a esse pequeno tamanho as nanopartículas possuem uma grande área de superfície atômica e uma alta relação superfície/volume. Isto faz aumentar a energia de superfície quando comparado com materiais de tamanho convencionais. A alta relação superfície/volume, junto com tamanho, gera o efeito

quantum para as nanopartículas, proporcionando diferentes propriedades, sendo elas: química, eletrônica, óptica, magnética e mecânica (KRUIS, 1998) e também em bio-análises (PENN, 2003)

Sensores oriundos de nanopartículas de semicondutores exibem sensibilidades mais altas, permitindo que se possa abaixar as temperaturas operantes (BARATON, 2004). As nanopartículas podem ser essencialmente preparadas por 3 métodos diferentes: atrito mecânico, fase líquida ou método de fase gasosa.

No atrito mecânico, o material será reduzido de tamanho por processo de cominuição. Esta é uma técnica simples e barata, porém, os equipamentos produzem partículas com uma distribuição diferenciada de tamanho e o material é freqüente contaminado pelo efeito da moagem (ICHINOSE,1992; EDELSTEIN, 1996; TJONG, 2004).

Nos métodos de fase líquida, existem quantidades bem definidas de uma mistura de soluções iônicas. As condições de temperatura e de pressão são rigorosamente controladas para promover a formação de combinações insolúveis que precipitam fora da solução. Estes precipitados são filtrados e/ou se utiliza a técnica de “*spray-dry*”, para se produzir um pó seco. Com este método, pode-se fabricar uma grande variedade de combinações, porém, o equipamento desprende moléculas, solventes e o rendimento é muito baixo (ICHINOSE,1992; EDELSTEIN, 1996; TJONG, 2004; PITKETHLY, 2003).

Outro método para produção de partículas é o método do aerossol. O método do aerossol pode ser dividido em rota da partícula obtida pelo gás ou rota da partícula obtida por líquido/sólido. Usando este método é possível produzir um único material, bem como materiais multicomponentes com dopagem bastante

controlada. Com este método pode-se chegar a composições químicas bastante homogêneas, porém, esta é uma técnica complicada, haja visto que, muitos fenômenos físicos e químicos diferentes podem acontecer simultaneamente, como por exemplo, a evaporação dos reagentes, dos solventes e as reações químicas secundárias. (GURAV, 1993; KODAS, 1999).

A rota de obtenção de partícula através do método gasoso normalmente é utilizada quando as nanopartículas são produzidas por métodos de aerossol. Nesta rota as partículas se formam por nucleação de um vapor supersaturado. A supersaturação pode ser alcançada por processo físico, como por exemplo, resfriar um vapor quente ou ainda por reações químicas de precursores gasosos que resultam na formação da espécie através do processo da condensação.

Desta forma, pode-se produzir partículas sólidas esféricas ou quase esféricas com distribuição de tamanho homogêneo. Essas partículas podem chegar a ser muito pequenas, na ordem de nanômetros, e o produto final é freqüentemente de altíssima pureza.

Porém, as taxas de produção também são baixas e algumas ligações de materiais multicomponentes são de difícil obtenção. É comum também que os reagentes e os subprodutos sejam altamente perigosos (GURAV, 1993; KODAS, 1999).

O grau de aglomeração das nanopartículas sintetizadas pode ser controlado através do ajuste das condições do processo. Considera-se condições do processo: a concentração inicial do precursor, a temperatura, o tempo de residência e a taxa de resfriamento (TSANTILIS, 2004).

A formação de partículas de espécie gasosa é normalmente dividida em duas rotas: física e química.

Na rota física, o precursor sólido e o produto final apresentam a mesma composição. Isto torna a rota simples, desde que, nenhuma reação química aconteça na fase gasosa. Como é necessário temperatura muito elevada para vaporizar o precursor, esta rota torna-se limitada às algumas espécies químicas (GURAV, 1993; KODAS, 1999).

A síntese de evaporação-condensação das nanopartículas costuma apresentar um baixo rendimento (SINGH, 2002).

Na rota química, as taxas de produção podem ser significantes se for utilizado um precursor com alta volatilidade. Então, substâncias químicas como cloreto de um metal ou combinações organometálicas são freqüentemente usados. Exemplo disso é o titânio, que é produzido em escala industrial a partir do TiCl_4 .

Todavia, usando o cloreto do metal ou composto organometálico, existirá um possível risco de contaminação no produto final. A partir do vapor químico poderão ser formadas incrustações nas paredes do sistema que diminuirá o rendimento de produção das partículas (GURAV, 1993; KODAS, 1999). Por outro lado, a rota química permite a produção de partículas compostas.

Também é possível modificar as estruturas no interior das partículas a serem produzidas, visto que, estas dependem apenas da ordem de mistura dos reagentes (LEE, 2002).

O precursor pode afetar as propriedades do produto final devido às diferenças existentes nas espécies químicas envolvidas (YOON, 2003).

Uma vez que a supersaturação (suficientemente alta) é alcançada, deverá resultar na condensação e nucleação das espécies. Após a nucleação, é possível ocorrer o crescimento das partículas por dois modos diferentes: condensação ou

coagulação (HINDS, 1999). O crescimento por condensação acontece nas colisões com baixas concentrações de partículas. Neste caso é possível que os monômeros das partículas já existentes se condensem resultando em partículas esféricas. Pode ocorrer ainda o crescimento pelas reações na superfície (KODAS, 1999). As altas concentrações das partículas favorecem o crescimento por coagulação. Este é o efeito em que as partículas se colidem e se fundem. Se ocorrer a coalescência, que é uma fusão rápida, as partículas esféricas serão produzidas, porém, se as colisões se completarem antes de uma coalescência lenta então serão formados aglomerados e o crescimento do grão ficará limitado (LEHTINEN, 2003; LEHTINEN, 1996).

Em condições experimentais, raramente os sistemas serão somente de colisões ou coalescência limitada, mas também, de um intermediário a estes dois fenômenos originando partículas com sinterização parcial não esférica (WU, 1993).

É importante entender o mecanismo de transporte de massa na fase gasosa. Este mecanismo diminui o rendimento de produção e controla a geometria das partículas. Também se deve considerar que todas as partículas na fase gasosa sofrem difusão Browniana, que é um movimento aleatório devido a colisões existentes nas moléculas gasosas. Embora o movimento seja aleatório, resultará no transporte de partículas líquidas para regiões de maior concentração. As partículas também colidem entre si devido à difusão.

A velocidade de difusão dependente do tamanho das partículas. Partícula menor possui maior velocidade de difusão. O processo de difusão é essencialmente importante quando se têm partículas nanométricas e quando a

distância entre essas partículas é muito pequena (HINDS, 1999; FRIEDLANDER, 2000).

Partículas de aerossol também são influenciadas através de campos externos. Ao término de um experimento, as partículas apresentam um gradiente de força por termoforese e depositam-se nas regiões mais frias do sistema. A velocidade da termoforese quase independe do tamanho das nanopartículas, mas, é diretamente proporcional, ao gradiente térmico (HINDS, 1999; FRIEDLANDER, 2000).

O transporte das partículas carregadas em um campo elétrico é chamado eletroforese. A velocidade da eletroforese é inversamente proporcional ao tamanho de partícula e diretamente proporcional ao campo elétrico e a carga da partícula. Quando se processa materiais nanoparticulados, normalmente tem-se o processamento completo em menos de 1 minuto (HINDS, 1999; FRIEDLANDER, 2000).

Quando as partículas são maiores que 1 μm , normalmente são afetadas pelo impacto inercial no sistema quando se passa por tubos curvos (HINDS, 1999; FRIEDLANDER, 2000).

3.4 Vidros cerâmicos

São vários os estudos que tratam da relação entre os substratos vítreos e suas propriedades. Tem destaque aquelas relações capazes de modificar essas propriedades por adição de dopante ou pela deposição de óxidos em sua superfície.

As propriedades dos vidros-cerâmicos são conhecidas pela sua dependência nas propriedades físico-químicas do crescimento de grãos durante sua formação e da quantidade de cristais formados na composição média do vidro (TAGANTSEV, 2001).

Das propriedades estudadas estão às propriedades ópticas de fotoluminescência (KIM, 2009; LAKSHMINARAYANA, 2009; LI, 2007; PUNPAI, 2008; ZHANG, 2007), propriedades elétricas (BHATTACHARYA, 2001; LIU, 2007; PARK, 2006; SEM, 2000; SHARMA, 2005; UEDA, 2001) e propriedades mecânicas (LISNYAK, 2008; MICHEL, 2004; XIE 2008; WANG 2008; ZENG, 2008; ZIEMATH, 2005).

A cristalização em novas composições de vidro leva a um amplo estudo das propriedades do material. BAHRAMI e co-autores (2008) relataram as propriedades elétricas de vidro-cerâmico a partir da composição $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x) \cdot \text{TiO}_3][(2\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3)][\text{K}_2\text{O}]$ com x variando de 0,1 a 0,5%, obtendo uma resposta dielétrica na faixa de 10 a 20 KV.

A alteração na propriedade elétrica dos vidros de composição $(100-x)\text{BaO} \cdot x\text{V}_2\text{O}_5$ foi estudada por SEM (2000), bem como a variação desta propriedade em relação a temperatura. À medida que a temperatura diminuía, a condutividade também reduzia, sendo este um comportamento característico de semicondutores amorfos. Todavia, quando utilizado vidro com composição maior que 70% de V_2O_5 não ocorreu nenhuma variação significativa na condutividade.

Também existem estudos referentes às propriedades do vidro que estão relacionados à estrutura de superfície (HOWELL, 2008; MA, 2008; ZHANG, 2007). As propriedades de superfície do vidro podem ser modificadas a

partir de diversas técnicas de deposição capazes de formar filmes finos. Algumas dessas técnicas são descritas a seguir.

Filmes finos em substrato vítreo podem ser produzidos por deposições de soluções salinas através do efeito da temperatura. Um exemplo desta obtenção é descrito por ZHANG e seus colaboradores (2007) que realizaram estudos da deposição de íons Ag^+ na superfície de vidros a partir de solução de Ag_2SO_4 , CuSO_4 , Na_2SO_4 , em presença de compostos orgânicos, dispersos em óleo, formando filmes quando aplicados numa das superfícies do vidro. Este material foi tratado nas temperaturas de 300 °C, 320 °C e 350 °C, com tempo que variou entre 1 e 48 h. Com isso analisaram a variação da coloração do vidro, o aumento da intensidade de absorção na região visível do espectro e a oscilação da fotoluminescência conforme o tempo e a temperatura de tratamento.

O óxido de zinco, devido a sua aplicabilidade em dispositivos fotoeletrônicos, é estudado na aplicação de filmes em substrato vítreo. MA e colaboradores (2008) depositaram filme de ZnO em substrato vítreo e, devido a propriedade elétrica do material, obtiveram um aumento significativo na fotocondutividade.

Para estudar as propriedades físicas de filmes finos de [Al/Zn], GOMEZ-POZOS e colaboradores (2007) depositaram o filme por spray eletrostático, enquanto que AYADI e co-autores (2007) e PARK e colaboradores (1997) utilizaram a técnica de “*rf-magnetron sputtering*” (método de pulverização catódica). Neste último trabalho verificou-se que a adição de Al diminui a resistividade elétrica até um mínimo compreendido entre 2 e 3%, mas um adicional de Al na razão [Al/Zn] permitiu aumentar a resistividade.

Outro método para depositar ZnO em substrato vítreo foi a partir da aplicação de um campo elétrico e as propriedades elétricas e ópticas de filmes puderam ser avaliadas (LIU 2007).

A técnica de plasma com arco catódico filtrado e fluxo de oxigênio também foi aplicada para depositar filmes finos de óxido de zinco em superfície vítrea. Usando uma temperatura de 200 °C e variando o fluxo de oxigênio, percebeu-se a diminuição na resistividade elétrica com o aumento do fluxo de oxigênio o que resultou na alteração da emissão de fotoluminescência (LI 2007).

Outro meio de alterar as propriedades dos vidros está na adição direta de dopantes durante a síntese vítrea. Usualmente os vidros dopados são investigados em relação às propriedades mecânicas. ZIEMATH e colaboradores (2005) doparam vidro alcalino com quantidades de até 5% em peso de dióxido de estanho tendo um aumento da dureza do material devido à formação de uma rede vítrea.

A adição dos óxidos: CaO, MgO e TiO₂ em vidro-cerâmico de lítio aluminosilicato alteraram as propriedades mecânicas de tenacidade, modo elástico e dureza (HU 2008)

Normalmente os resultados das propriedades mecânicas nas cerâmicas têm valores muito próximos entre si. Desta maneira, aumentando-se a precisão e refinando-se as técnicas pode-se chegar a caracterizações de compostos vítreos que são bem aceitas pela comunidade científica.

Para avaliar as propriedades físicas nos materiais vítreos pode-se determinar a dureza, o modulo elásticos e a tenacidade a fratura. Estes processos são fundamentados a seguir.

3.5 Dureza

Na ciência dos materiais, dureza é a propriedade característica de um material sólido onde a resistência as deformações permanentes estão diretamente relacionadas com a força de ligação dos átomos.

Outra forma de avaliar a dureza é verificar a capacidade de um material penetrar no outro. Na engenharia e na metalurgia utiliza-se o chamado ensaio de penetração para a medição da dureza a partir de um referencial intermediário. Existem várias técnicas para determinação experimental da dureza e seus princípios podem ser conferidos a seguir.

3.5.1 Teste Brinell (H_B)

Este método consiste em comprimir lentamente uma esfera de aço temperado ou de carbeto de tungstênio, com diâmetro D (10mm), na superfície plana da amostra, com uma carga aplicada P (de 500 a 3000 kg), no tempo de 10 a 30 segundos (figura 3.2) (VLACK, 1973).

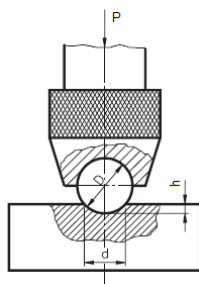


Figura 3.2 Ilustração do teste Brinell

Assim, a dureza de Brinell, pode ser calculada pela equação 3.1.

$$H_B = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d})} \quad 3.1$$

Onde P é a carga aplicada, D é o diâmetro do penetrador e d é o diâmetro da impressão residual na superfície do material.

A principal desvantagem do ensaio Brinell é o tamanho do penetrador, que muitas vezes causa danos consideráveis à peça analisada (CALLISTER, 2002).

3.5.2 Teste Rockwell (H_R)

Os penetradores utilizados neste método incluem esferas fabricadas em aço de elevada dureza, com diâmetros de 1/16, 1/8, 1/4 e 1/2 in, assim como cones de diamante (com tamanho fixo, com ângulo entre as faces de 120°), utilizados nos materiais de elevada dureza (figura 3.3).

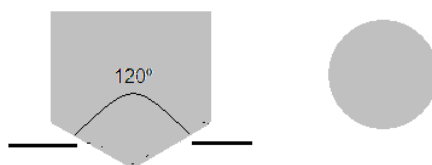


Figura 3.3 Ilustração dos tipos de penetradores Rockwell

Neste sistema, para se determinar a dureza, calcula-se a diferença entre a profundidade de penetração resultante da aplicação de uma pequena carga, seguida por outra de maior intensidade, seja para penetradores tipo cone como esférico. A carga inicial aplicada é 10 kgf, seguida por uma carga de 60, 100 ou 150 kgf, conforme a escala utilizada (VIDAKIS, 2003).

3.5.3 Teste Knoop (H_K)

O penetrador utilizado no teste de Knoop apresenta um formato geométrico piramidal com a ponta em diamante. Em relação às duas técnicas anteriores, este método aplicada cargas menores variando entre 1 e 1000g, o que habilita o indentador para ser usado em metais ou em materiais cerâmicos (CHICOT, 2008; VLACK, 1984). A figura 3.4 mostra a forma geométrica do penetrador utilizado, a impressão e a relação entre as diagonais da impressão.



Figura 3.4 Forma geométrica do penetrador Knoop

Para o cálculo da dureza de Knoop, utiliza-se uma relação entre a carga P em Newton, e a diagonal maior da impressão L em metros, de acordo com a equação 3.2.

$$H_K = \frac{14,2P}{l^2} \quad 3.2$$

3.5.4 Teste Vickers (H_V)

Neste método utiliza-se uma pirâmide de diamante com base quadrada cujo ângulo entre as faces opostas do penetrador é de 136° (figura 3.5). Este indentador é comprimido contra a superfície do material com uma carga P , durante um tempo t , gerando uma impressão com a forma de um losango (CHICOT, 2008; MEDEIROS, 2006; MICHEL, 1998, VLACK, 1984).

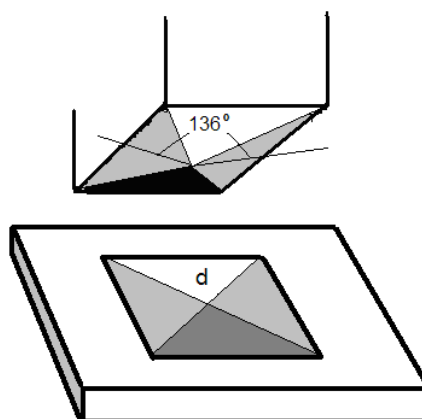


Figura 3.5 Formato do penetrador Vickers e sua impressão residual

A dureza de Vickers é calculada pela razão entre a carga aplicada e a área da impressão (equação 3.3)

$$H_v = \frac{P}{A} \quad 3.3$$

onde A é a área da impressão residual (MICHEL, 1998; OLIVER, 1992).

3.5.4.1 Medida da tenacidade pela técnica de microindentação

Para os materiais frágeis, a partir de trincas obtidas por microindentação Vickers pode-se chegar à tenacidade do vidro. Para o cálculo da tenacidade é necessário identificar a constante geométrica α , determinada pela equação 3.4.

$$P = \alpha \cdot c^{3/2} \quad 3.4$$

onde c é o comprimento da trinca radial e P é a carga aplicada (MARSHALL, 1986; MEDEIROS, 2006; OLIVER, 1992; SAHIN, 2008). Através do α , é possível encontrar a constante χ_r , constante que depende de fatores geométricos e da relação entre o modo elástico e a dureza $(E/H)^{1/2}$ (equação 3.5).

$$K_r = \chi_r \frac{P}{c^{3/2}} \quad 3.5$$

Com a constante χ_r torna-se possível identificar o valor de ξ_0 , que é uma constante adimensional e Φ é o valor da metade do ângulo entre as faces do penetrador.

$$\chi_r = \xi_0 \cdot \cot g(\Phi) \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \quad 3.6$$

Desta forma, torna-se possível chegar a tenacidade K_c pela seguinte equação:

$$K_c = \xi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad 3.7$$

onde o termo geométrico ξ é equivalente a $\xi_0(\cot\Phi)^{2/3}$. O termo ξ também pode ser obtido pelo gráfico da carga versus a profundidade (MARSHALL, 1986).

3.5.5 Nanoindentação

Na nanoindentação é possível operar com cargas na ordem de microNewtons, o que torna-se necessário para evitar a formação de trincas nos materiais frágeis. A nanoindentação utiliza o penetrador Berkovich, que corresponde a uma pirâmide de base triangular. Este indentador é preferido em relação ao de Vickers devido imperfeições que existem entre os quatros lados da ponta Vickers qe deveriam terminar em um ponto único.

A dureza é obtida pela relação da carga aplicada (P) com a área de contato projetada (A).

$$H_v = \frac{P}{A} = \frac{P_{\max}}{24,5h_c^2} \quad 3.8$$

onde A é a área da impressão residual e h é a profundidade desta impressão (MICHEL, 1998; OLIVER, 1992).

Antes de determinar o módulo elástico é necessário medir a rigidez S . A rigidez é dada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade (figura 3.6b) no ponto de carga máxima (KUROMOTO).

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad 3.9$$

onde E_r é o módulo reduzido. Pela expressão 3.10, calcula-se o módulo elástico do material (SNEDDON, 2002).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad 3.10$$

onde ν é a razão de Poisson da amostra e E_i e ν_i são os módulo elástico e razão de Poisson do indentador (BALLARRE, 2008; HAINSWORTH, 1996; HOWELL, 2008; KUROMOTO).

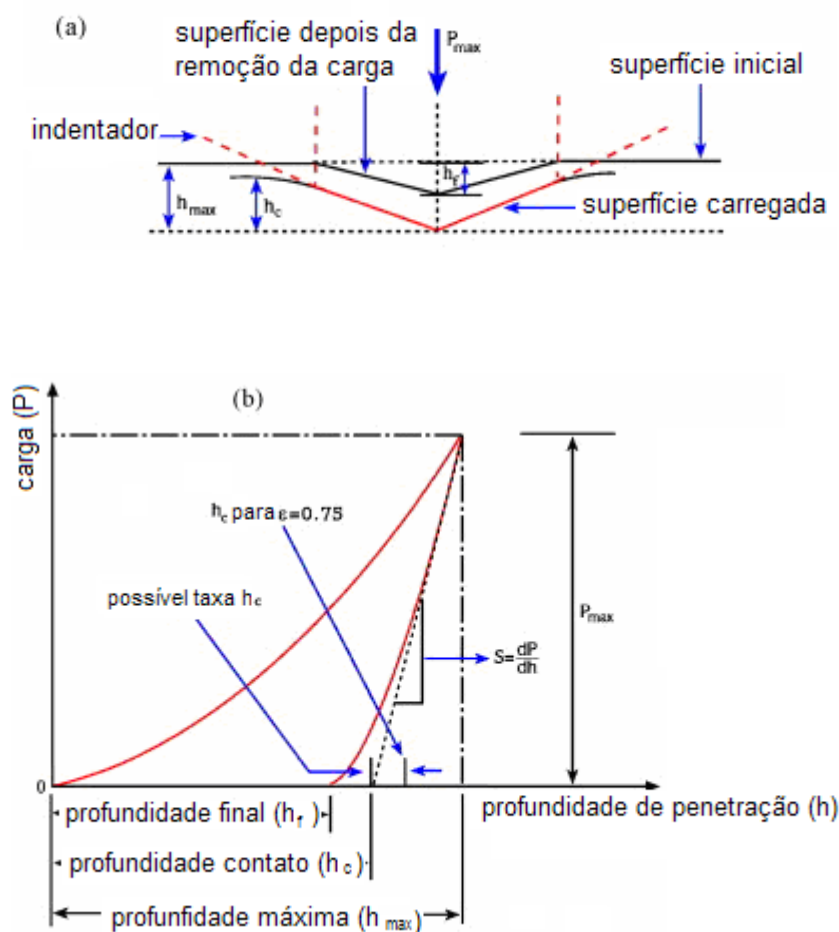


Figura 3.6 (a) Representação da superfície após a indentação e (b) curva típica de carga (P) versus a profundidade de penetração (h).

3.6 Tenacidade à fratura

Fratura nada mais é que a divisão de um material em duas ou mais partes em resposta a uma tensão estática que pode ser constante ou carregada lentamente com o tempo. A tensão estática sofre influência de uma temperatura relativamente baixa quando comparado à temperatura de amolecimento desses materiais. Baseado na deformação plástica do material a fratura pode ocorrer de duas maneiras, a frágil e a dúctil (CALLISTER, 2002).

Qualquer fratura é dependente da nucleação e da propagação. O modo da fratura é altamente dependente do mecanismo de propagação. Enquanto que, fratura dúctil é caracterizada pela grande deformação plástica nas redondezas de uma trinca avançada, na fratura frágil a trinca se propaga rapidamente sem muita deformação plástica.

Fratura frágil acontece de maneira repentina e catastrófica ao material, sem qualquer aviso, em consequência da rápida propagação das trincas. Por outro lado, devido à deformação plástica presente na fratura dúctil, o defeito pode ser avistado anteriormente para reparos ou troca da peça. A figura 3.7 mostra exemplos dos tipos de fraturas.

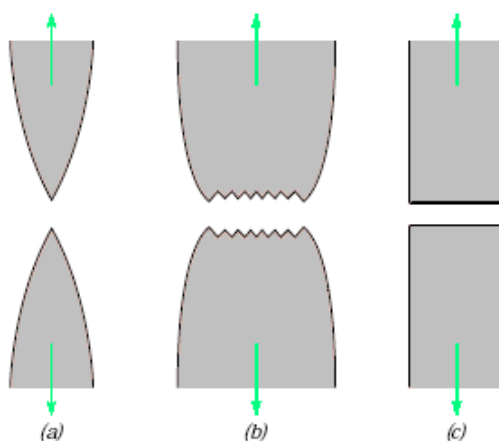


Figura 3.7 Representação esquemática de: (a) Fratura altamente dúctil com formação de pescoço, b) fratura dúctil com pequeno empescoçamento e c) fratura frágil.

3.7 Trincas

Geralmente, no ensaio de indentação em materiais frágeis surgem pequenas trincas superficiais próximas aos contornos da impressão do penetrador.

As trincas da indentação dependem do material, meio, indentador, e carga de contato da ponta (ANSTIS, 1981; COOK, 1990; KEULEN, 1993; LAWN, 1975; MICHEL, 1998).

Existem cinco tipos de trincas demonstradas na figura 3.8.

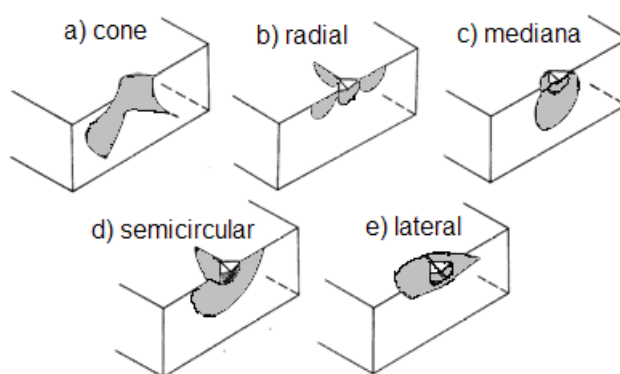


Figura 3.8 Representação dos tipos de trincas a) cônica; b) radial; c) mediana; d) semicircular; e) lateral

3.7.1 Trinca cone

Tipicamente gerada pelo carregamento elástico de um indentador esférico ou de ponta lisa, espalhado pela superfície com um ângulo característico ao longo do eixo, seguido de nucleação de uma trinca em anel no campo de contato periférico (COOK, 1990).

3.7.2 Trinca radial

O carga aplicada por um indentador (como o de Vickers ou o de diamante de Knoop), ou excessivos carregamentos de indentadores, desde que sem cortes, conduz para uma geração de impressão plástica na superfície, conhecido como impressão elástico-plástico. Nestes casos a trinca radial (figura 3.8b) pode ser gerada paralelamente ao eixo da carga, desprendendo-se do canto do contato plástico (usualmente no canto da indentação) e o restante perto da superfície.

Existe uma variação da trinca radial para a trinca radial secundária. A trinca radial secundária desprende-se do canto do contato de indentação e propaga-se aos arredores do material no ângulo da carga, permanecendo muito perto da superfície (COOK, 1990; KEULEN, 1993).

3.7.3 Trinca mediana

A trinca mediana (figura 3.8c) também se propaga paralelamente ao eixo da carga podendo ser gerada abaixo da zona de deformação plástica num contato elástico-plástico. Confere a forma de círculos cheios ou segmentos circulares truncados no limite da zona de deformação ou superfície do material.

Esta trinca também apresenta uma variação, as trincas laterais superficiais são geradas nos cantos do contato da impressão e se propagam no material quase que paralelamente à superfície, freqüentemente limitada pela trinca radial ou radial secundária (COOK, 1990; KEULEN, 1993).

3.7.4 Trinca semicircular

A morfologia final da trinca é semicircular (figura 3.8d) embora muitas vezes o semicírculo não seja visível. O crescimento da trinca mediana em direção a superfície é oriundo da propagação radial ou da união dos dois conjuntos de trincas (radial e mediana) (COOK, 1990).

3.7.5 Trinca lateral

As trincas laterais (figura 3.8e) também são geradas abaixo da zona de deformação, movendo-se paralelamente a superfície ou aproximando-se da forma circular (COOK, 1990; KEULEN, 1993).

3.7.6 Propagação de trincas

Existem três modos de propagação de trincas que estão ilustradas na figura 3.9. O modo de abertura (figura 3.9a) corresponde uma separação das paredes da trinca sob aplicação de uma ação de tração. O modo deslizante (figura 3.9b) implica em um cisalhamento longitudinal da parede da trinca numa direção normal a face da trinca. O modo de rasgamento (figura 3.9c) é um cisalhamento lateral paralelo a face da trinca (APEL; MEDEIROS, 2006; MICHEL, 1998).

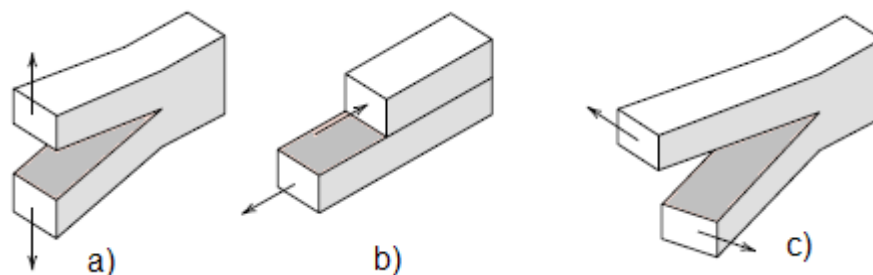


Figura 3.9 Três modos de propagação de fratura a) abertura; b) deslizante; c) rasgamento.

O modo de abertura é o maior responsável pela propagação de trinca em materiais frágeis, isto porque, as trincas frágeis sempre têm a tendência de reduzir a energia que é maior na carga de cisalhamento.

As aplicações das técnicas anteriormente descritas bem como suas particularidades, definem as propriedades mecânicas, que por sua vez, vão de encontro à caracterização de vidros, vidros modificados ou filmes depositados em substratos vítreos.

Algumas rotas diferenciadas na preparação de vidros modificados ou filmes depositados em substratos vítreos foram descritas, bem como, as caracterizações desses materiais, porém, é de se esperar que uma série de outras técnicas para preparação de vidros dopados possam ainda ser criadas e avaliadas.

Desta maneira, este trabalho tem como propósito desenvolver uma técnica inovadora na deposição de filmes em substratos de vidros quando se parte de óxidos constituídos. Os materiais resultantes foram caracterizados comprovando a eficiência do método.

4. Materiais e métodos

Para este trabalho utilizou-se diferentes óxidos com objetivo de verificar a eficiência do método de deposição de filmes em substratos vítreos que está se propondo. Foram eles: Al_2O_3 (ALCOA), Co_3O_4 , TiO_2 (SYNTH) e dois tipos de dióxido de estanho. Um SnO_2 preparado via método químico dos precursores poliméricos ou método Pechini e o outro método via síntese química utilizando uma bomba calorimétrica modificada. As deposições e impregnações de filmes nos vidros foram realizadas em forno desenvolvido para atender exclusivamente esta finalidade.

4.1.1 SnO_2 via método dos precursores poliméricos (Pechini)

Para preparar o SnO_2 pelo método Pechini modificado foi misturado cloreto de estanho diidratado $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ com ácido cítrico $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Nesta mistura, adicionou-se hidróxido de amônio $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, gota a gota, a temperatura ambiente até que a solução obtida atingisse pH igual a 4, valor necessário para a precipitação de um sal branco insolúvel, o citrato de estanho.

O citrato de estanho foi lavado várias vezes com água destilada para eliminação de todo íon cloreto.

Depois da remoção dos íons cloretos, foi adicionado à solução Pechini a proporção de 1 íon metálico : 3 ácido cítrico : 6 etilenoglicol. Esta mistura foi realizada sob agitação e aquecimento entre $80 - 100^\circ\text{C}$. Após, aqueceu-se o citrato de estanho a 170°C para a formação do poliéster. O ácido cítrico apresenta uma estrutura ramificada, que permite a formação de um polímero de

cadeia longa resultando em maior homogeneização da rede cristalina (CAVA, 2006; CAVA, 2007a; CAVA, 2007b; TEBCHERANI 2007). O pó do óxido de estanho foi obtido através da queima deste polímero em temperatura compreendida entre 300 – 500 °C, por 4 horas. Nesta fase eliminou-se a matéria orgânica restando apenas o dióxido de estanho. Em seguida, tratou-se o óxido na temperatura de 500 °C por 15 horas.

4.1.2 SnO₂ químico via bomba calorimétrica

O dióxido de estanho foi preparado a partir de uma solução sulfúrica contendo íons Sn⁺² na concentração de 0.25 mol.L⁻¹, com pH controlado entre 3 e 4. Esta solução foi arrastada através de uma bomba calorimétrica para um forno tubular com atmosfera controlada em 2 atm de gás oxigênio, capaz de atingir a temperatura necessária para a formação do SnO₂ de 900 °C. O óxido produzido foi coletado em solução alcoólica a temperatura ambiente e secado a 80 °C.

4.1.3 Caracterização dos óxidos na forma de pó

Os óxidos utilizados para a formação de filmes nos substratos vítreos foram caracterizados por difração de raios X (Shimadzu – XRD6000), com ângulo 2θ na faixa de 20° a 80° com varredura de 0,02°/min, para determinação da pureza e das fases formadas. Dos difratogramas obtidos para os dióxidos de estanho, foram calculados os tamanho médio de cristalitos pela equação de Scherrer (equação 4.1) (PATTERSON, 1939).

$$\text{tamanho médio de cristalitos} = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad 4.1$$

Onde K é o formato médio de cristalitos, valor considerado 0,9 devido ao formato dos cristais não serem perfeitamente esféricos, λ é o comprimento de onda, β é a largura a meia altura do pico e θ é a posição do pico.

A densidade real e a área superficial específica foram determinadas pela técnica de picnometria de Helio (Quantachrome – Ultrapycnometer 1000) e pela técnica de adsorção-desorção de gás N₂, método BET (Quantachrome – BET Nova 1220), respectivamente.

A análise química dos pós foi determinada por fluorescência de raios X (Shimadzu - EDX 700) e sua morfologia foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o equipamento Shimadzu – SSX-550 Superscan.

4.1.4 Obtenção de filme fino

Para deposição do filme em substratos de vidros, utilizaram-se vidros planos comerciais (Saint-Gobain) com as seguintes dimensões (20x20x2) mm, de acordo com a figura 4.1:

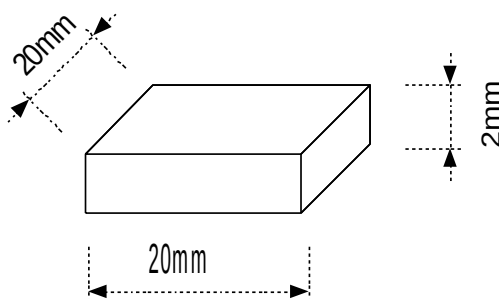


Figura 4.1 Representação das lâminas de vidro, com suas respectivas dimensões.

Inicialmente os vidros foram lavados com soluções específicas para eliminação de matéria orgânica (solução de potassa alcoólica) e também de matéria mineral (solução sulfonítrica).

Em seguida, o vidro foi lavado com solução contendo de 2 até 4 % de Extran que é um concentrado de tensoativos que, diluído, possui um elevado poder de detergência, garantindo a limpeza total e sem deixar resíduos no material. As lâminas permaneceram submersas em água por 24 horas e foram secas naturalmente a temperatura ambiente.

Para a impregnação dos óxidos na lâmina de vidro alcalino foi confeccionado um forno onde foi possível controlar a temperatura, o tempo e a pressão.

A influência da temperatura foi feita em ensaios de 32 horas e 1,72 MPa. As temperaturas foram de 315 °C, 345 °C, 435 °C e 485 °C, temperaturas estas sempre abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), que é de aproximadamente 550 °C. Após os ensaios, os vidros foram lavados em banhos ultrassônicos com álcool isopropílico, repetindo o processo com água destilada, em um período total de 30 minutos.

4.1.5 Caracterização de filme fino

Os filmes resultantes deste tratamento térmico foram caracterizados por difração de raios X com baixo ângulo (Shimadzu – XRD6000) e fluorescência de raios X (Shimadzu - EDX 700) com colimador padrão do equipamento e abertura de feixe de 3 mm e na potência de 15 keV para análise da composição do filme

formado na superfície do vidro. A morfologia dos filmes foi verificada através da microscopia eletrônica de varredura (Shimadzu – SSX-550 Superscan).

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas por testes de indentação. Devido ao vidro ser um material frágil, sua dureza e módulo elástico foram obtidos pela nanoindentação usando ponta de Berkovich (Nano Indenter IIs), onde foram realizados 45 ensaios em cada filme com variando na carga em: 3, 6, 12, 25 e 50 mN. Para determinação da dureza (H) utilizou-se a equação 4.2.

$$H_v = \frac{P}{A} = \frac{P_{\max}}{24,5h_c^2} \quad 4.2$$

O módulo elástico reduzido pode ser determinado a partir do início da curva de descarregamento obtida durante o ensaio de nanoindentação. Baseado nos trabalhos de Sneddon (SNEDDON, 2002), foi derivada uma equação para o módulo elástico reduzido, E_r :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} + \frac{S_{\max}}{\sqrt{A}} \quad 4.3$$

onde β é uma constante que depende da geometria do indentador, $S_{\max}$ é a rigidez (equação 3.9) obtida experimentalmente da parte superior da curva de descarregamento indicada na Figura 3.6b. A é a área de contato projetada, P é a carga e h é o deslocamento do indentador. E_r é o módulo elástico reduzido, o qual inclui efeitos de indentadores não rígidos, isto é, está relacionado com o módulo elástico da espécime e do indentador através da equação 4.4.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad 4.4$$

A tenacidade a fratura, K_c das amostras vítreas com superfícies modificadas foram calculadas a partir das medidas do comprimento da trinca

radial c, formadas durante os ensaios de indentação Vickers (Shimadzu HMV 2T) através da equação 4.5 (MARSHALL, 1986).

$$K_c = \xi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad 4.5$$

A carga aplicada para a formação de trincas foi de 4,9 N e o tempo para cada indentação foi de 30 segundos. Foram realizados sete indentações para cada amostra. Para evitar o crescimento das micro-trincas pré-existentes na superfície dos vidros utilizados como substratos e como referencial (sem filme), as amostras foram colocadas em água destilada à temperatura ambiente por um período de 24 h. Este procedimento permite a propagação total de todas as microtrincas pré-existentes na superfície dos vidros. Os testes de indentação foram realizados em local apropriado onde se pode manter a temperatura em condições ambiente e a umidade controlada em 50 %. As trincas radiais foram observadas através de microscopia óptica e medidas imediatamente após a realização de cada teste. Desta maneira foi possível minimizar o possível efeito quimiomecânico na propagação das micro-trincas.

5. Resultados

A constituição da fase dos pós e a pureza foram determinadas por difração de raios X, e o difratograma padrão é mostrado na figura 5.1.

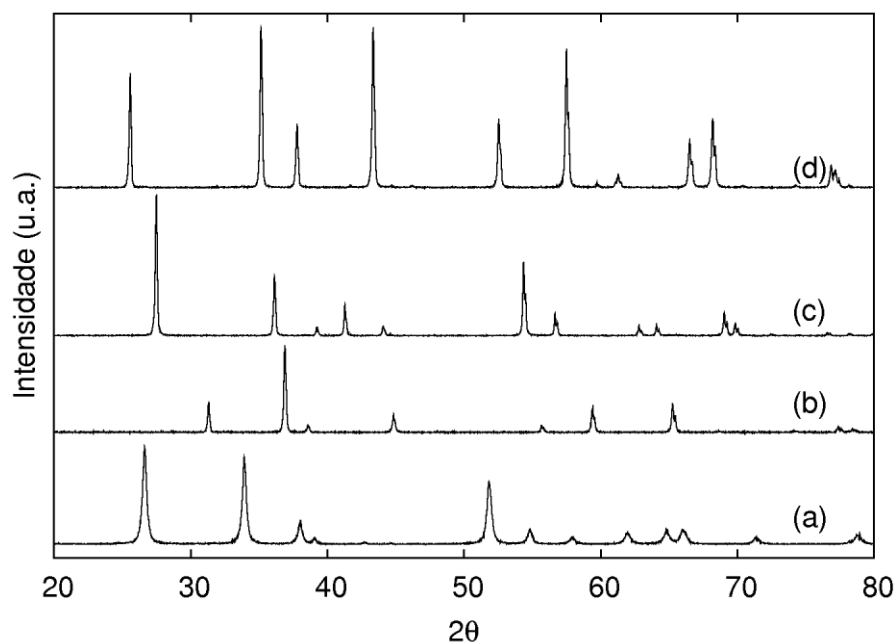


Figura 5.1 Difração de raios X padrão dos pós depositados e impregnados na superfície vítrea para a) SnO_2 , b) Co_3O_4 , c) TiO_2 e d) Al_2O_3 .

Os difratogramas ilustrados na figura 5.1, serviram para caracterizar a composição monofásica para os diferentes óxidos utilizados, sendo eles, o SnO_2 (figura 5.1a), o Co_3O_4 (figura 5.1b), o TiO_2 (figura 5.1c) e o Al_2O_3 (figura 5.1d), com base nos cartões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

O difratograma da figura 5.2 representa a análise do óxido de estanho quando obtido por duas técnicas diferentes de síntese. Ambos difratogramas são característicos da fase cassiterita, porém, a intensidade dos picos pelo método químico Pechini (figura 5.2b), possuem maior intensidade na altura dos picos ao

mesmo tempo em que são mais estreitos quando comparados aos picos do dióxido de estanho via bomba calorimétrica (figura 5.2a). Este fenômeno é indicativo que, no método Pechini, a cristalinidade dos pós é superior a cristalinidade do óxido obtido através da bomba calorimétrica.

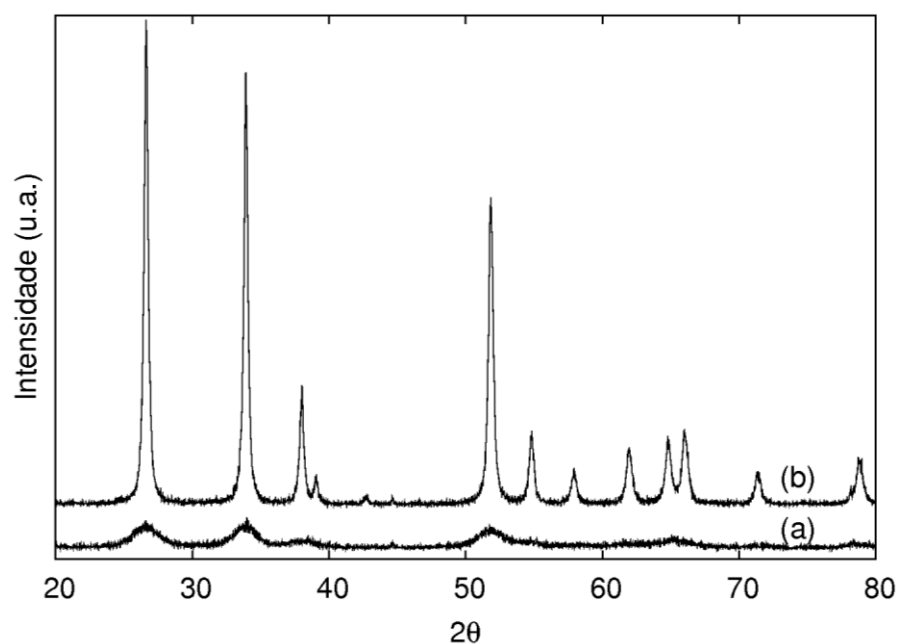


Figura 5.2 Difração de raios X para SnO₂ via: a) bomba calorimétrica, b) Pechini

Pelos difratogramas (figura 5.1 e figura 5.2) pode-se calcular o tamanho médio de cristalito dos pós pela equação de Scherrer (equação 4.1). A tabela 5.1 mostra as diferenças estruturais entre os óxidos depositados em substrato vítreo.

Tabela 5.1 Propriedades dos pós usados para o método de impregnação

	SnO ₂ Pechini	SnO ₂ nano	Co ₃ O ₄	TiO ₂	Al ₂ O ₃
Densidade (g.cm ⁻³)	4,7	4,6	7,3	4,1	4,1
BET (m ² .g ⁻¹)	18,7	203	2,4	12,8	0,9
Tamanho médio de partícula	67,6	4,2	347,5	114,0	1615,6
2θ	26,6	26,6	36,9	27,5	35,2
Largura a meia altura do pico	0,36	2,19	0,17	0,17	0,18
Tamanho médio de cristalito	22,6	3,7	48,7	49,2	46,3

Os óxidos apresentam diferentes tamanhos médios de partículas, partindo de um óxido nanoparticulado, como no caso do SnO₂ via bomba calorimétrica (4,2 nm), até óxidos com elevado tamanho médio partícula, como no caso do Al₂O₃ (1615,6 nm). Por outro lado, os óxidos comerciais de titânio, cobalto e alumínio apresentam valores próximos entre si, sendo: 49, 49 e 46 nm, respectivamente. Já para os óxidos de estanho, tiveram como tamanho médio de cristalito 22,6 nm para o SnO₂ via Pechini e 3,7 nm para o SnO₂ via bomba calorimétrica.

A figura 5.3 é representativa da morfologia dos óxidos de estanho na forma de pós quando obtido através da técnica da bomba calorimétrica (figura 5.3a) e também via Pechini (figura 5.3b) quando caracterizado por MEV com ampliação de 1000X. Este comparativo ilustra a diferença da morfologia para dióxido de estanho quando se utiliza métodos diferentes de síntese. Essa variação na morfologia também altera o tamanho médio de cristalitos e a geometria granulométrica.

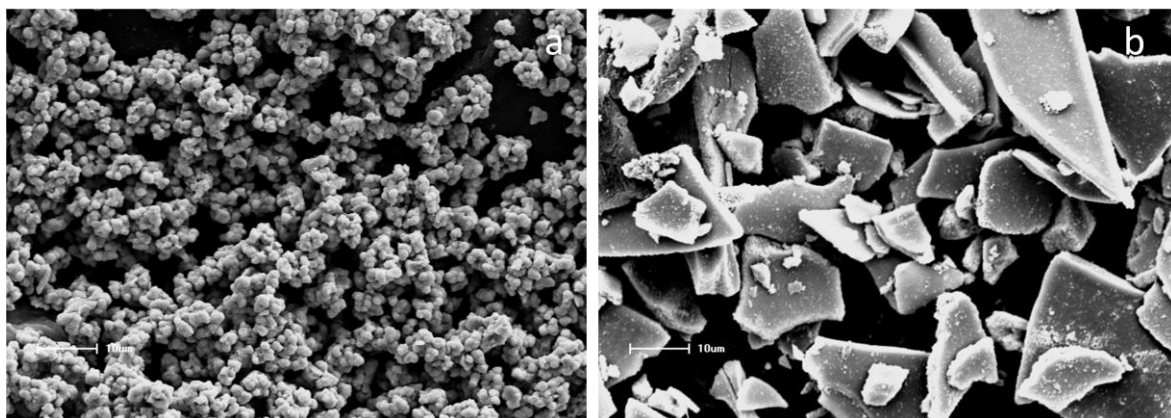


Figura 5.3 MEV dos pós de SnO₂ via: a) bomba calorimétrica, b) Pechini.

As micrografias da figura 5.4 também ilustram as caracterizações por MEV com 1000X para os óxidos comerciais onde tem-se, em (a) o Co₃O₄, em (b) o TiO₂ e em (c) o Al₂O₃. Desta forma, o óxido de titânio, foi aquele que apresentou o menor tamanho médio de partícula, na ordem de 114 nm (figura 5.4b), enquanto que o óxido de alumínio apresentou tamanho médio de partícula de 1615,6 nm (figura 5.4c).

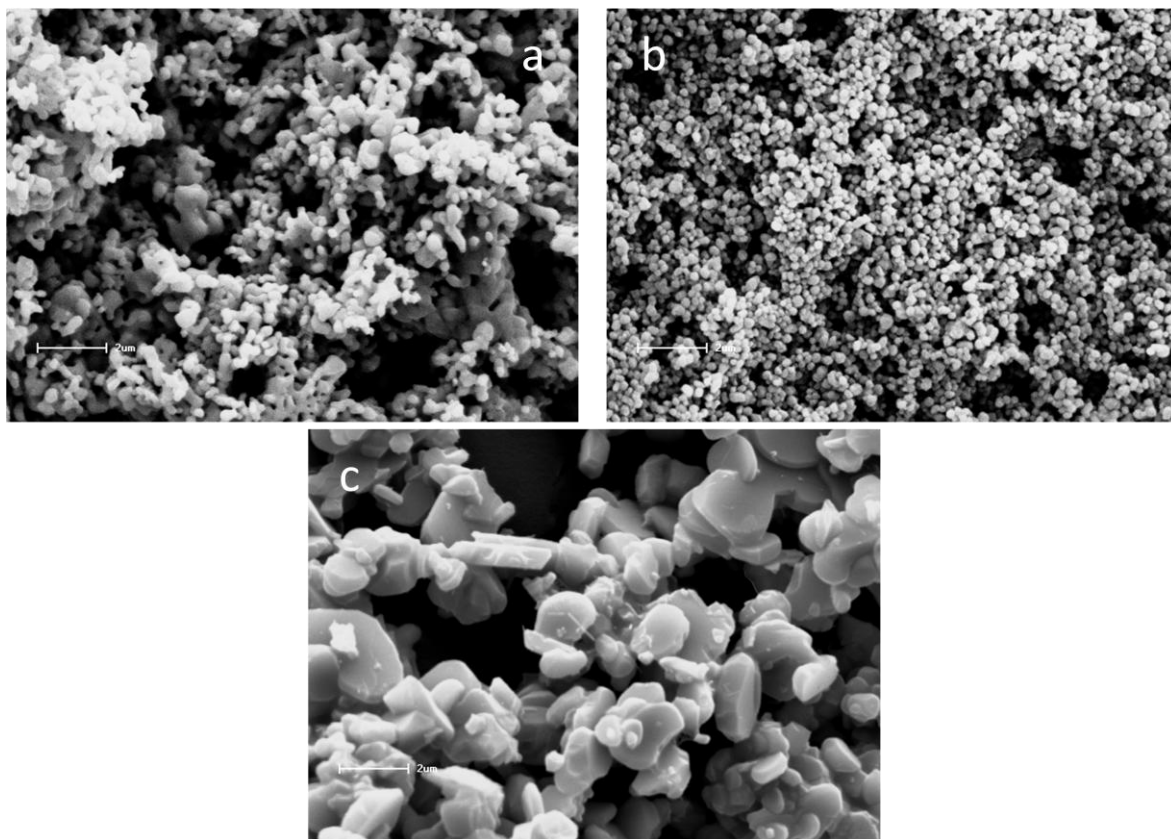


Figura 5.4 MEV dos pós de: a) Co_3O_4 , b) TiO_2 e c) Al_2O_3 .

Após caracterização dos óxidos na forma de pós, preparou-se o filme dos óxidos na superfície vítrea conforme já descrito em materiais e métodos (item 4.1.4 obtenção de filme fino).

Assim, a composição química determinada pela técnica de fluorescência de raios X, tanto para substrato vítreo como para o filme de óxidos depositado sobre a superfície do vidro, para as condições de ensaio de 485°C durante 32 horas e 1,72 MPa de pressão é apresentada na tabela 5.2.

Tabela 5.2 Composição química em porcentagem do substrato vítreo e do filme depositado à 485 °C, durante 32 horas e com pressão de 1,72 MPa

	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SnO ₂	Co ₃ O ₄	TiO ₂
Vidro alcalino	57,9	25,9	11,5	3,2	0,7	0,8			
SnO ₂	57,6	25,5	7,0	3,0	0,7	0,8	5,4		
Co ₃ O ₄	56,9	24,5	11,3	3,0	0,7	0,8		2,8	
TiO ₂	57,2	25,3	10,8	3,1	0,7	0,8			2,1
Al ₂ O ₃	57,7	25,2	11,5	3,1	0,7	1,8			

Observando-se a tabela 5.2 verifica-se que a formação dos filmes variam quantitativamente conforme a natureza do óxido depositado. Para filme de SnO₂ a quantidade deste óxido foi detectada na ordem de 5,4 %, enquanto que, o Co₃O₄ foi de 2,8 %, o TiO₂ foi 2,1 % e o Al₂O₃ foi de 1 %.

Por outro lado, pode-se perceber que não houve alteração significativa na composição do vidro antes e depois da impregnação do óxido, exceto uma acentuada queda da porcentagem para o Na₂O. Percebe-se que este óxido diminuiu de 11,5 % no vidro puro para 7,9 %, 7,5 % até 7% quando se variou a temperatura para 315 °C, 435 °C até 485 °C (temperaturas estas sempre abaixo da T_g do vidro), respectivamente, durante a deposição do filme de SnO₂. Por contrapartida, a quantidade de dióxido de estanho aumenta de 0%, para 4,2 %, 5,1 % até 5,6 % nas mesmas condições de temperatura já mencionada. A substituição de óxido de sódio e por dióxido de estanho está ilustra no gráfico da figura 5.5. Esta troca deve-se à volatilidade do átomo de sódio na superfície vítrea (JANG, 2001).

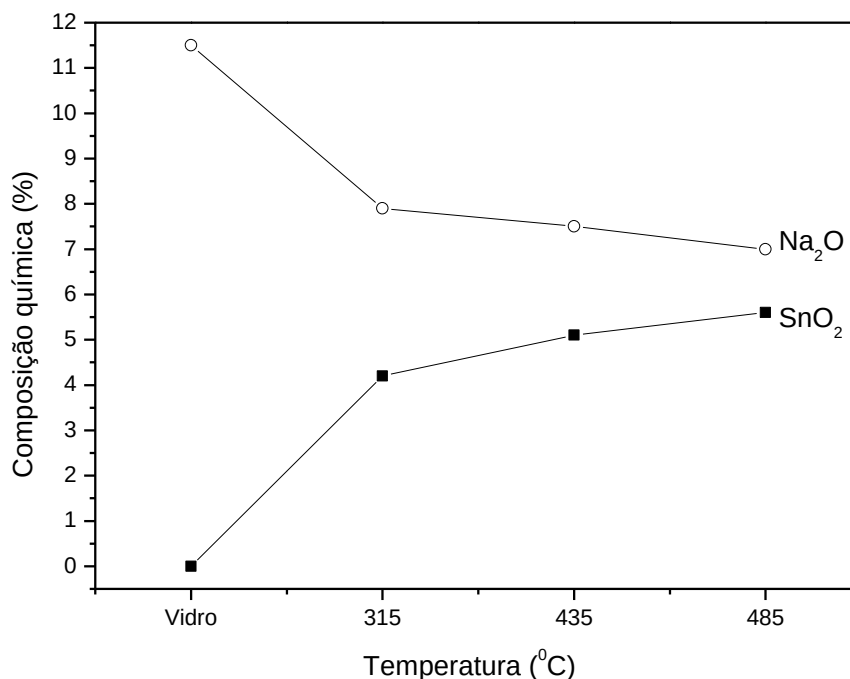


Figura 5.5 Composição química de óxidos de estanho e sódio em relação a variação de temperatura durante tratamento térmico na formação do filme.

Desta forma, percebe-se que a troca iônica pode ser induzida, gerando um aumento na cristalização vítrea se o íon dopante alcali substituir um átomo presente na rede do vidro em concentrações apropriadas, que por sua vez, resultam no aumento da solubilidade em relação aos cristais formadores do vidro. Isto afeta o equilíbrio termodinâmico do sistema formador do vidro, o qual, acima da T_g é considerado um equilíbrio metaestável (solução líquida), levando a uma solução supersaturada, provocando a precipitação dos cristais correspondentes (KARAPETYAN, 2001). Neste caso, o vidro fundido e a formação de sais de sódio solúveis facilitam a impregnação de pós na superfície vítrea (ANDRADE, 2005). O controle da volatilidade de Na_2O para alta concentração de íons alcalis pode ser uma explicativa para a evolução das curvas da figura 5.5 (PIVOVAROVA, 2004).

Conforme resultados da tabela 5.2, verifica-se que o fator determinante para uma boa impregnação é o baixo tamanho de partícula associado à alta área superficial. Já o tamanho médio de cristalito não exerce uma influência direta na cristalinidade do pó depositado/impregnado.

A figura 5.6 representa o difratograma da difração em baixo ângulo dos filmes de óxidos metálicos nas superfícies dos vidros.

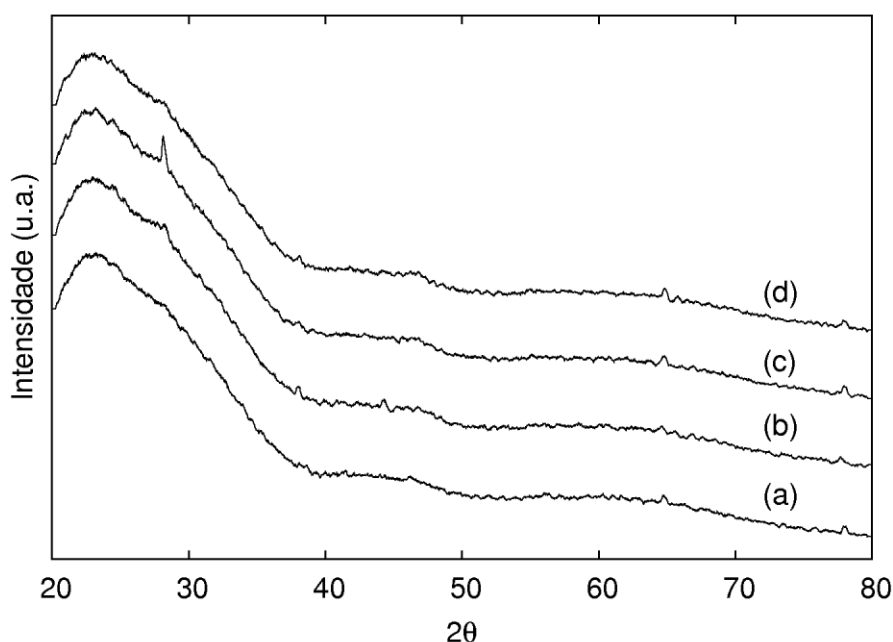


Figura 5.6 Difração de raios X em baixo ângulo para o composto de: a) SnO_2 , b) Co_3O_4 , c) TiO_2 e d) Al_2O_3 .

Apesar da baixa concentração (~1,5 %) do pó impregnado na superfície do vidro, alguns picos caracterizam a presença do filme na forma de óxido para os pós utilizados. Na figura 5.6 apresenta picos característicos para SnO_2 em (a); Co_3O_4 em (b); TiO_2 em (c) e Al_2O_3 em (d), onde, a intensidade dos picos está relacionada com o pó precursor, correspondendo a um aumento em fração de volume da fase mais cristalina.

A figura 5.7 mostra a difração padrão para filme obtido pela impregnação de pós de SnO_2 via Pechini (a) e bomba calorimétrica (b) com 1,72 MPa de pressão de ar na superfície vítrea.

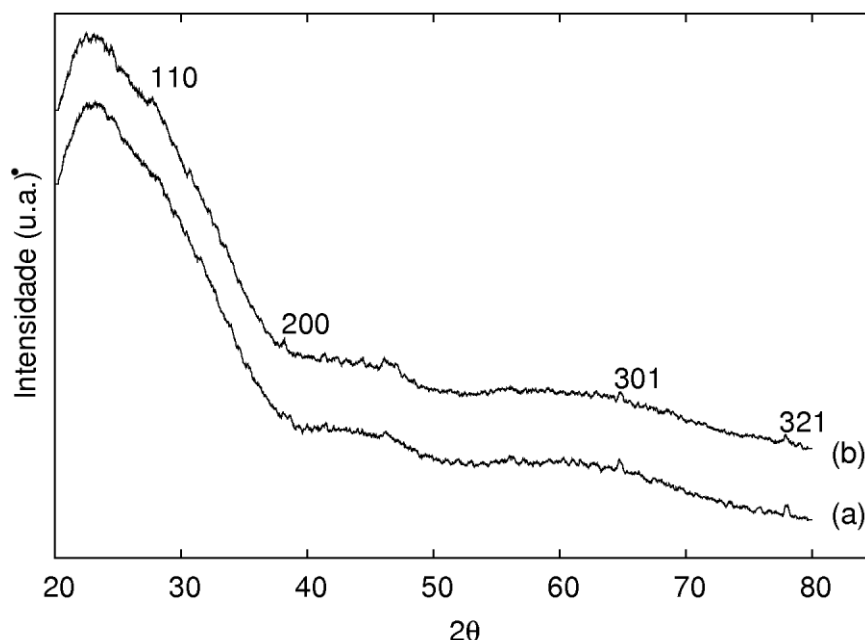


Figura 5.7 DRX padrão para filme para SnO_2 via: a) Pechini, b) bomba calorimétrica.

Mesmo com a baixa concentração de pós de SnO_2 impregnados (~5,5%) na superfície vítrea, alguns picos podem ser indicativos da fase tetragonal do rutilo do SnO_2 . Nesta figura pode ser visto que a intensidade dos picos é semelhante nos diferentes filmes e correspondem a um aumento da fração volumétrica da fase cristalina. Isto mostra que independentemente da morfologia do dióxido de estanho depositado na superfície do vidro, o resultado após o tratamento térmico sobre o efeito de alta pressão fornece filme com estrutura semelhante, com os picos apresentando a mesma intensidade em ambos os casos.

A diferença morfológica dos pós reflete na textura da superfície do compósito obtido, como mostra as micrografias de MEV com ampliação de 3000X (figura 5.8). Observa-se que, os filmes obtidos, acompanham as diferentes morfologias dos óxidos impregnados. O aparecimento dos pequenos grãos de óxidos na superfície do vidro está em conformidade com as dimensões dos óxidos de origem. Desta forma, é de se acreditar que, ao mesmo tempo em que a pressão exerceu a função de gerar o contato da interface, a temperatura e o tempo foram facilitadores da difusão dos grãos de óxidos na superfície do vidro.

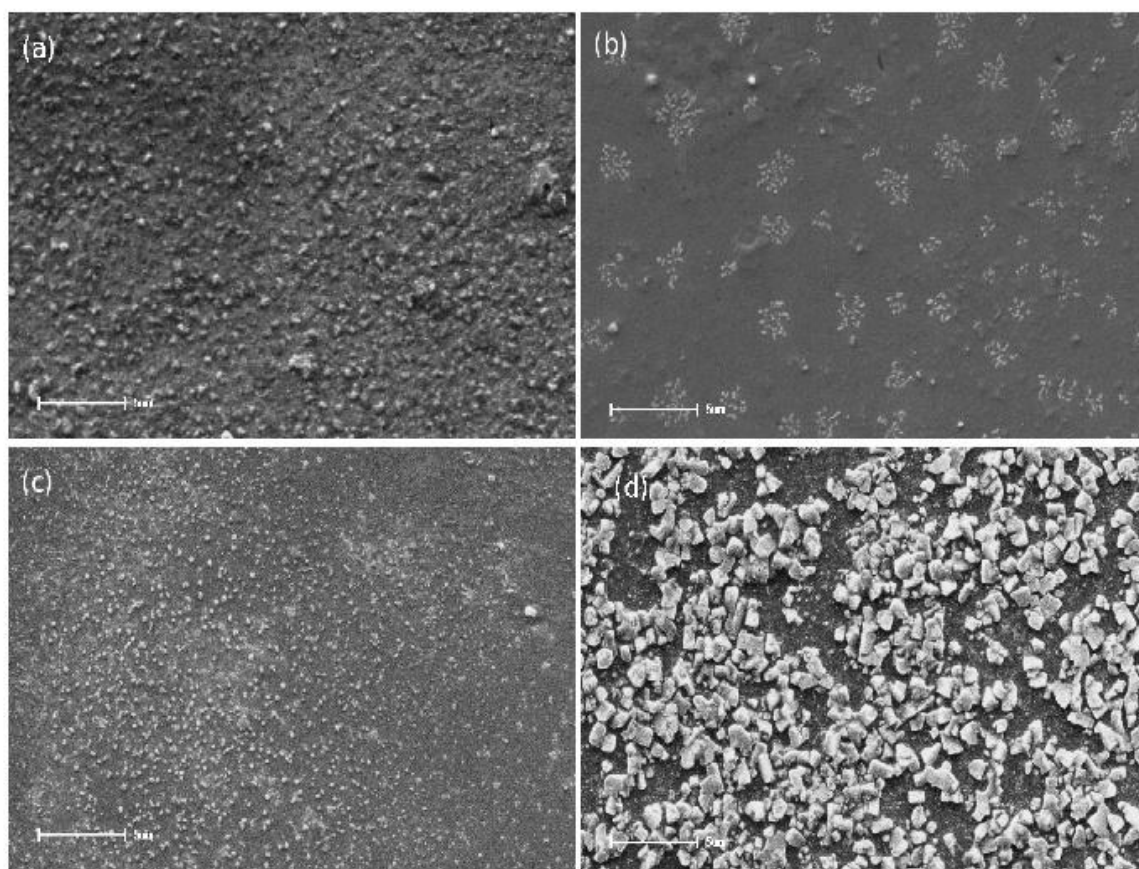


Figura 5.8 MEV dos filmes com ampliação de 3000X para: a) SnO_2 , b) Co_3O_4 , c) TiO_2 e d) Al_2O_3 .

As micrografias apresentadas na figura 5.8 são indicativas do efeito de troca iônica já descrita neste trabalho. Na figura 5.8a, o SnO_2 via Pechini, dá início ao surgimento de poros na superfície do vidro que, pode ter sido ocasionado pela saída do óxido de sódio. Nos outros casos não se percebe esta porosidade, porém, o aparecimento de algumas regiões de nucleação, provavelmente pelo fato da temperatura e/ou tempo não terem sido suficiente para formação do filme (figura 5.8b, c e d).

Para avaliar o efeito da temperatura nesta metodologia de formação de filmes foram comparadas as deposições do dióxido de estanho na superfície vítrea. Assim para filme de SnO_2 via Pechini, pode-se verificar na figura 5.9a, que, nas condições de trabalho, não ocorre formação de filme na superfície do vidro à temperatura de 435 °C. Quando a temperatura é de 485 °C, nota-se na figura 5.9b o início de nucleações de filmes de SnO_2 , na superfície do vidro.

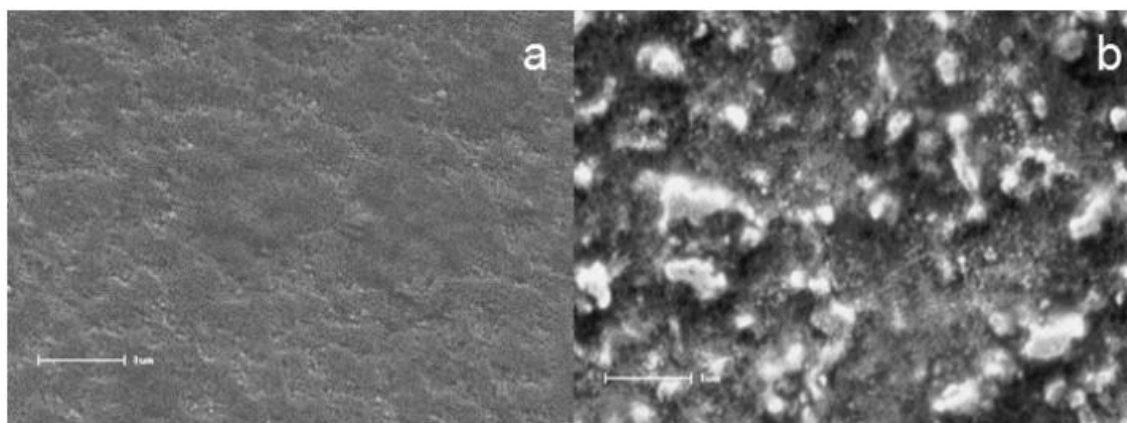


Figura 5.9 Micrografias de MEV nos filmes finos com ampliação de 15000X para SnO_2 via Pechini: a) à 435⁰C, b) à 485⁰C.

Quando se trata de filmes de SnO_2 via bomba calorimétrica, tem-se que à 435 °C (figura 5.10) as nucleações são intensificadas ocorrendo maior interação

na interface de óxido-substrato que é o meio facilitador da volatilização do componente Na_2O do vidro através do processo de troca iônica (TAGANTSEV, 2001). Desta maneira, os poros gerados na superfície do vidro começam a ser ocupados pelas nanopartículas do SnO_2 que se difundem no sentido do grãos para o substrato. Este processo não é somente por deposição superficial, observa-se a incrustação do óxido que, por sua vez, é formador do filme fino.

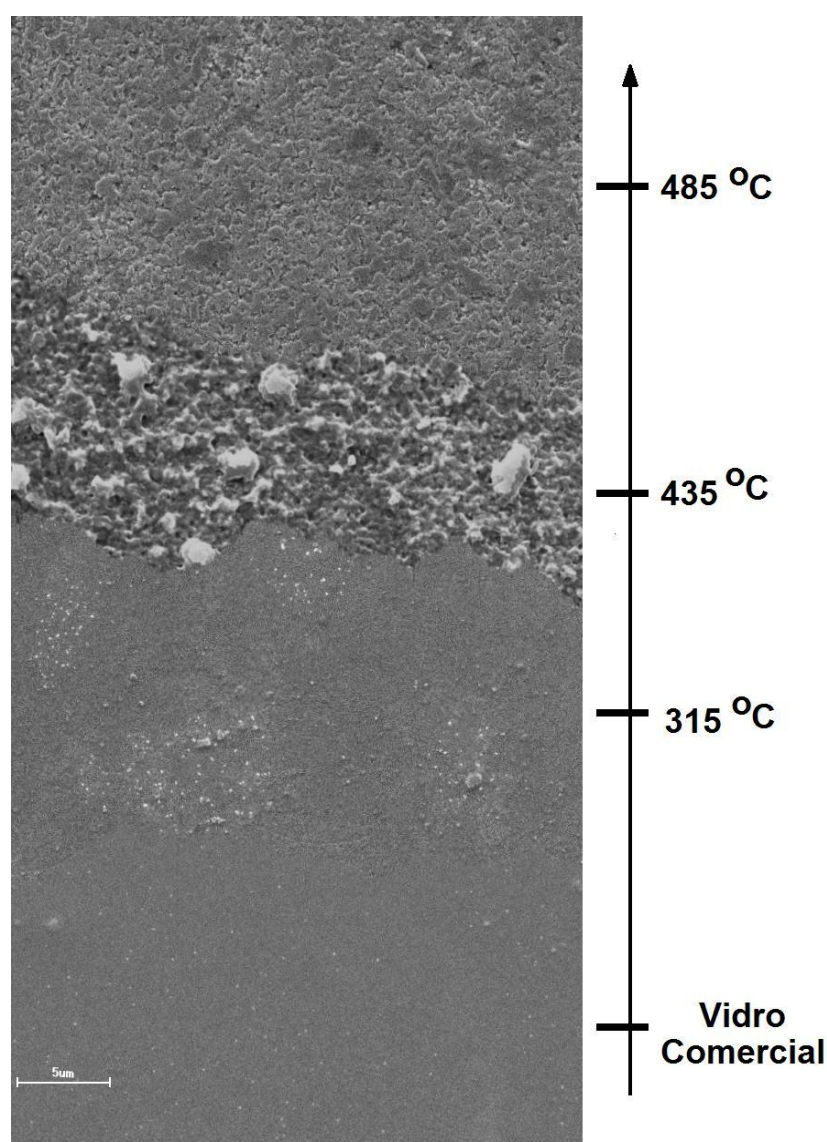


Figura 5.10 Seqüência de micrografias por MEV com 3000 X, representando o vidro comercial puro na base e 485°C no topo da figura conforme legenda a direita.

O aumento da temperatura no tratamento térmico (485 °C) é observado na figura 5.10. Nestas condições fica evidente que a troca iônica atingiu um estágio de equilíbrio e o SnO_2 formou um filme muito bem distribuído em toda superfície vítrea.

Existem dois mecanismos possíveis para a formação de filme em substrato de vidro: uma nucleação inicial e uma orientação final de crescimento, ambos resultantes da nucleação na interface filme/substrato. A nucleação inicial é favorecida em superfície lisa com a tendência de nuclear a partir de uma menor energia livre. A orientação final de crescimento é o resultado da nucleação residual a partir de um plano energeticamente instável paralelo a superfície do substrato e também aleatoriamente orientado por uma nucleação randômica devido à diferença da taxa de crescimento entre eles (PIVOVAROVA, 2004).

A cinética de nucleação superficial em muitos vidros silicatos é fortemente dependente de certo número de partículas primárias adicionadas que serão precursoras do crescimento dos cristais (MÜLLER, 2000; FUJIHARA, 2001; ZANOTTO, 1990).

A figura 5.11 é esquemática de como ocorre o processo de deposição, onde tem início no tempo “ t_0 ” sobre a influência da pressão a qual é representada pela seta. Com o passar do tempo “ t_1 ” pode ser visto que o óxido, inicialmente acomodado na superfície do vidro, penetra no substrato até atingir o limite do coeficiente de difusão superficial.

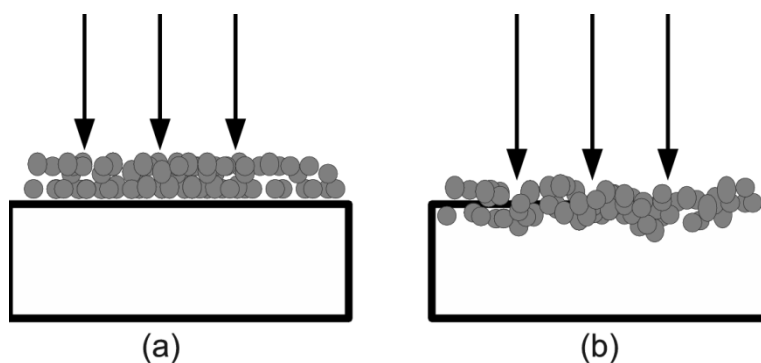


Figura 5.11 Mecanismo do processo de impregnação de óxido usando alta pressão em baixa temperatura em função do tempo, a) t_0 , b) t_1

Os resultados apresentados até agora de microscopia eletrônica de varredura e das técnicas de difração de raios X e fluorescência de raios X serviram para mostrar a morfologia, bem como a composição dos filmes formados, mas nenhuma destas técnicas foram capazes de fornecer a espessura dos filmes.

Uma estimativa da espessura pôde ser realizada através da determinação das propriedades mecânicas deste produto através de testes de nanoindentação com ponta de Berkovich e microindentação de Vickers.

A técnica de nanoindentação serviu para determinar tanto o módulo elástico (figura 5.12) como a dureza (figura 5.13) dos filmes finos formados pelos óxidos comerciais e o SnO_2 via Pechini. Os resultados foram comparados com os do vidro alcalino puro.

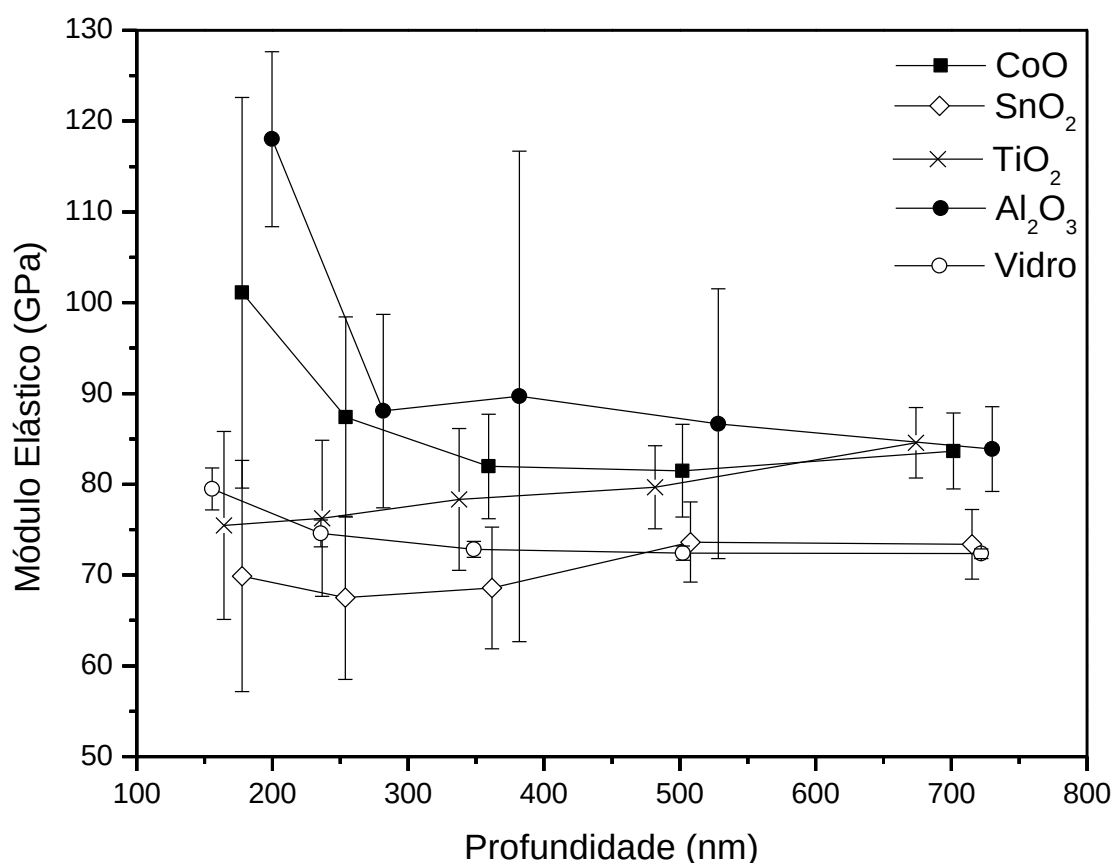


Figura 5.12 Módulo elástico dos filmes finos formados a 485 °C de (a) Co_3O_4 (desvio padrão médio $\pm 7,21$), (b) SnO_2 Pechini (desvio padrão médio $\pm 3,64$), (c) TiO_2 (desvio padrão médio $\pm 2,73$), (d) Al_2O_3 (desvio padrão médio $\pm 8,44$) e (e) vidro comercial puro (desvio padrão médio $\pm 0,71$).

Os resultados da figura 5.12 mostram que os óxidos de alumínio e de cobalto alteraram o módulo elástico até uma profundidade de aproximadamente 250 nm. Em profundidades superiores a 250 nm o módulo elástico aproxima-se do valor apresentado para o vidro alcalino comercial. Os outros óxidos não apresentaram grandes alterações nesta propriedade.

Comparando-se estes resultados com as micrografias dos filmes (figura 5.8b e d) percebe-se que o óxido de cobalto apresentou algumas áreas de

nucleações, e no caso do óxido de alumínio, grosseiros grãos foram observados na superfície vítrea. Estas regiões de nucleação do Co_3O_4 e os grãos de Al_2O_3 na superfície foram responsáveis por este aumento do módulo elástico em pequenas profundidades. Para o SnO_2 via Pechini (figura 5.8a) teve-se o início da formação do filme na superfície do vidro, porém, a quantidade não foi suficiente para alterar os resultados do módulo elástico. Já o TiO_2 (figura 5.8c) apresentou uma superfície bastante irregular com pequena formação de filme, o que também não influenciou os resultados do módulo elástico.

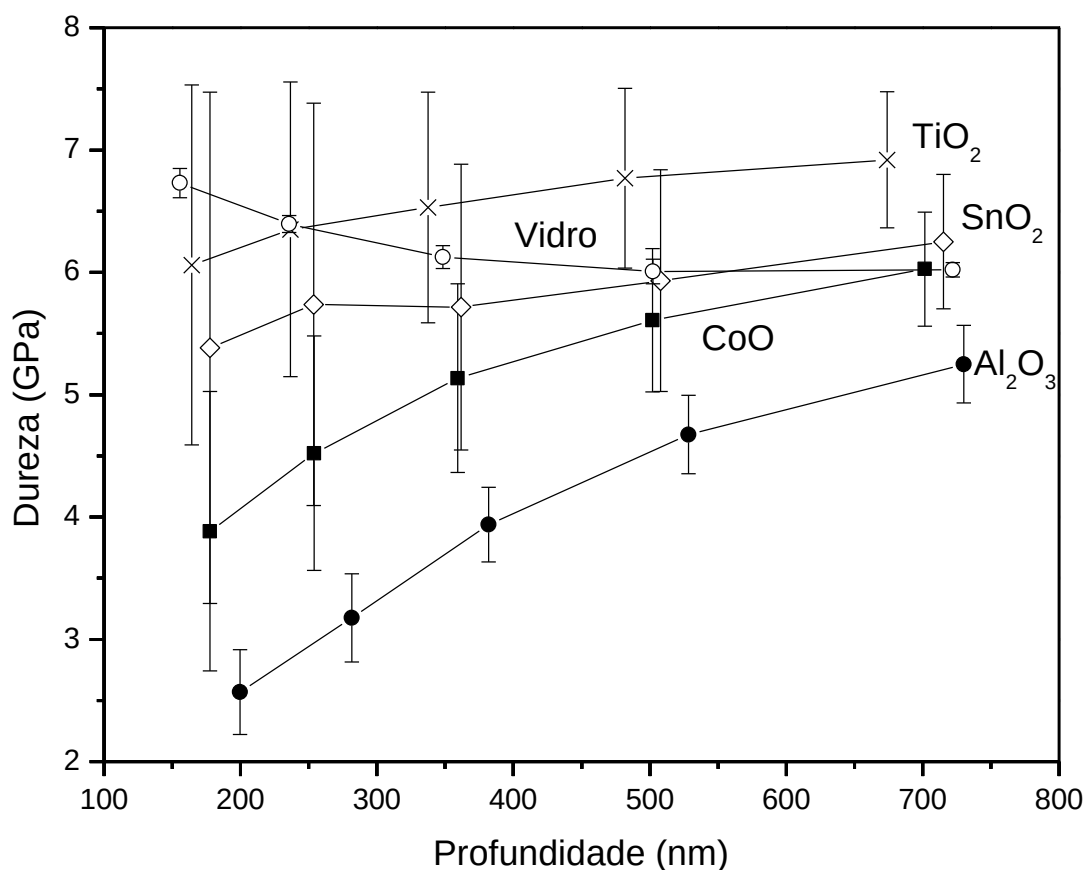


Figura 5.13 Dureza dos filmes finos formados a 485 °C de (a) Co_3O_4 (desvio padrão médio $\pm 0,27$), (b) SnO_2 Pechini (desvio padrão médio $\pm 0,61$), (c) TiO_2 (desvio padrão médio $\pm 0,36$), (d) Al_2O_3 (desvio padrão médio $\pm 0,02$) e (e) vidro comercial puro (desvio padrão médio $\pm 0,02$).

Outra propriedade mecânica associada à nanoindentação é a dureza. Na figura 5.13 observa-se uma relação semelhante ao módulo elástico. Devido às superfícies dos filmes (figura 5.8) apenas os óxidos de alumínio e cobalto resultaram na redução da dureza quando comparados com o vidro alcalino puro.

Usando a indentação de Vickers, calculou-se a tenacidade à fratura (equação 3.7) dos filmes finos e os resultados são mostrados no gráfico da figura 5.14.

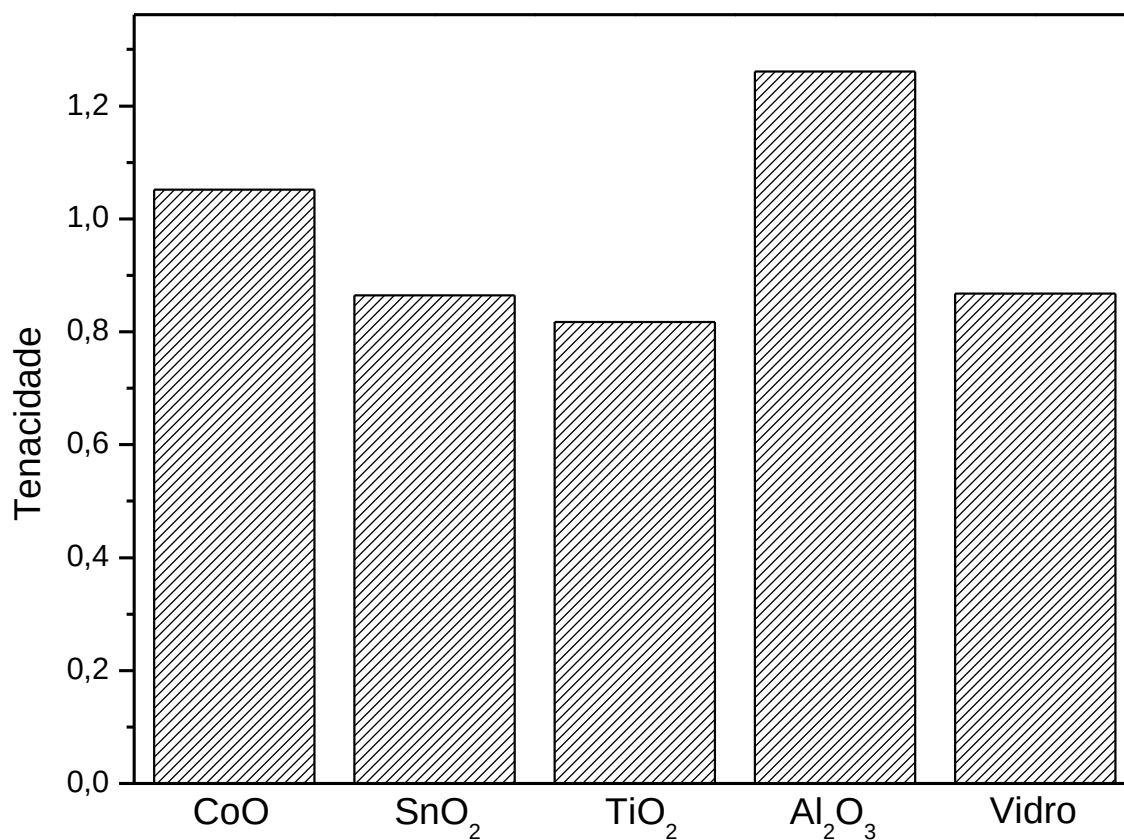


Figura 5.14 Tenacidade dos filmes finos formados a 485 °C de (a) Co₃O₄, (b) SnO₂ Pechini, (c) TiO₂, (d) Al₂O₃ e (e) vidro comercial puro.

Os resultados de tenacidade (figura 5.14) variaram significativamente apenas para os óxidos Co_3O_4 e Al_2O_3 , devido a a existência de grandes concentrações destes óxidos nas superfícies dos substratos.

Por outro lado, pode-se avaliar também a influência da temperatura nas propriedades mecânicas dos filmes formados pelo dióxido de estanho quando sintetizados pelos diferentes métodos já descritos.

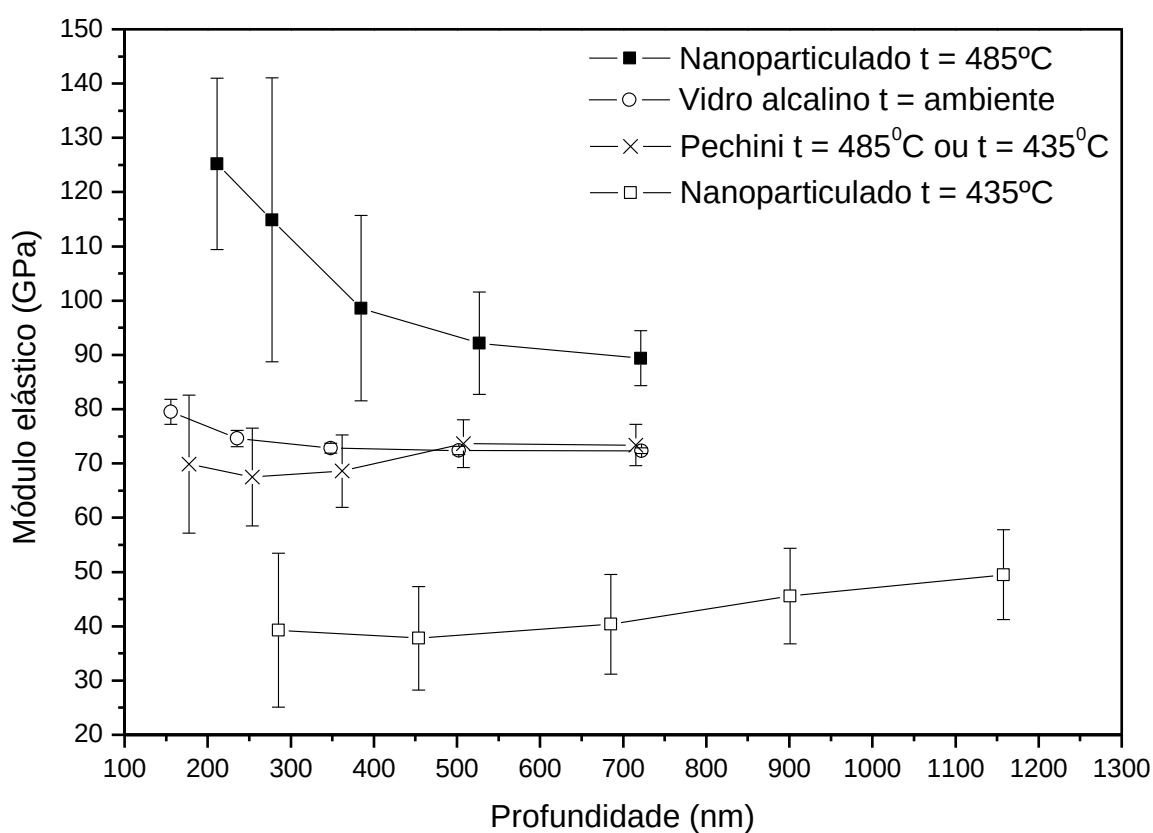


Figura 5.15 Módulo elástico dos filmes finos de SnO_2 nas condições de (a) via bomba calorimétrica 485 °C (desvio padrão médio $\pm 8,05$), (b) vidro comercial puro (desvio padrão médio $\pm 0,71$), (c) via Pechini 435 °C (desvio padrão médio $\pm 4,51$) e 485 °C (desvio padrão médio $\pm 3,65$) e (d) via bomba calorimétrica 435 °C (desvio padrão médio $\pm 2,39$).

Considerando-se o desvio padrão médio dos ensaios, o módulo elástico para o filme fino de SnO_2 via Pechini permaneceu inalterado à temperatura de 435°C e 485°C em relação ao substrato (figura 5.15), porém, os filmes de SnO_2 via bomba calorimétrica, sofreram grandes alterações no valor do módulo elástico nas temperaturas de 435°C e 485°C (figura 5.15).

Em região mais próxima a superfície do vidro (200 nm), o filme do óxido nanoparticulado tratado à 485°C teve o módulo elástico aumentado em torno em 55 %. Já na profundidade de 400 nm, o módulo elástico reduz para 33 % e para 20 % quanto à profundidade passa a ser de 700 nm.

Desta forma, a influência do filme de SnO_2 nanoparticulado é percebido até uma profundidade de 700 nm o que leva a acreditar que houve a formação do filme fino.

O filme de SnO_2 nanoparticulado tratado a 435°C apresentou uma redução no módulo elástico em aproximadamente 50 % em relação ao vidro puro na faixa de 300 nm até 700 nm.

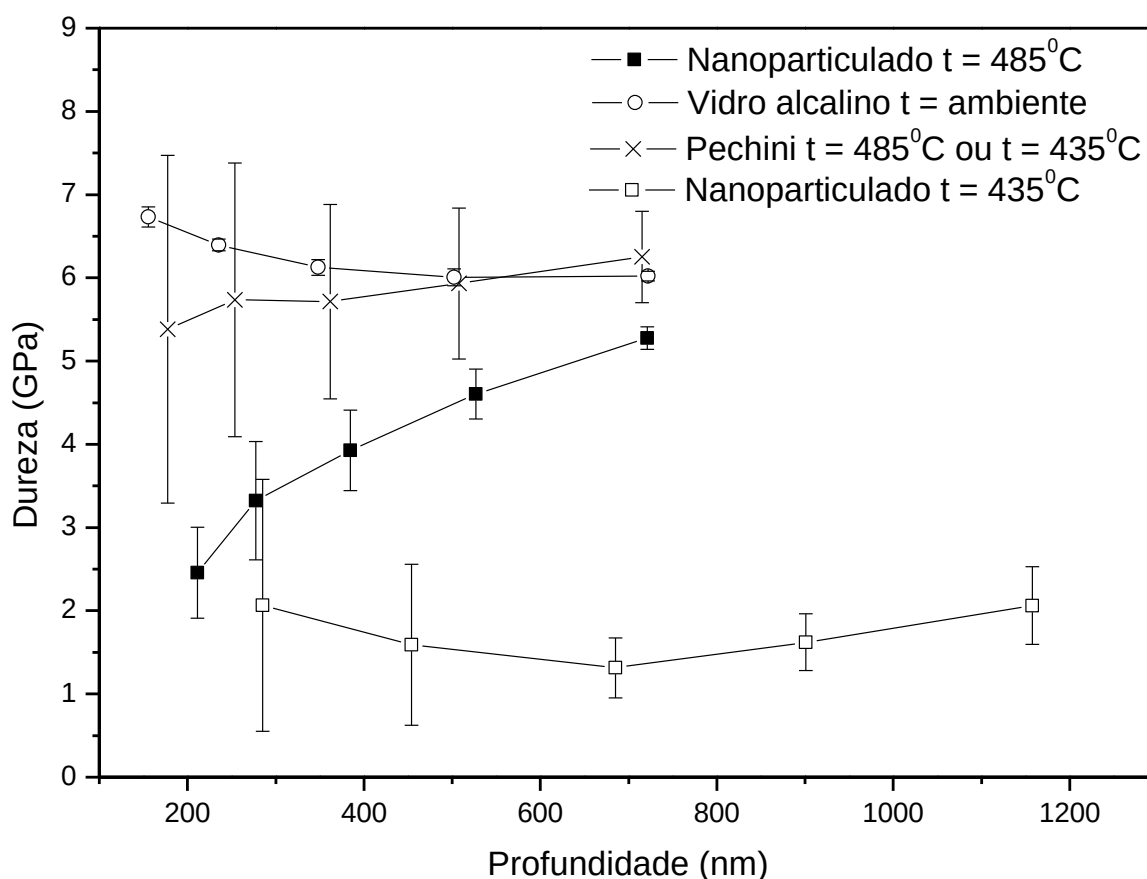


Figura 5.16 Módulo da dureza por nanoindentação dos filmes de SnO₂ (a) via bomba calorimétrica 485 °C (desvio padrão médio $\pm 0,22$), (b) vidro comercial puro (desvio padrão médio $\pm 0,02$), (c) via Pechini 435 °C (desvio padrão médio $\pm 0,29$) e 485 °C (desvio padrão médio $\pm 0,61$) e (d) via bomba calorimétrica 435 °C (desvio padrão médio $\pm 0,51$).

Quanto aos valores da dureza, novamente, o filme preparado com SnO₂ via Pechini, não apresentou alteração significativa em relação ao vidro alcalino puro (figura 5.16). Já com o filme de SnO₂ nanoparticulado percebeu-se uma grande variação da dureza em relação ao vidro alcalino e também uma alteração em relação aos filme tratados a diferentes temperaturas.

A tenacidade à fratura dos filmes finos formados pelos dois tipos de SnO_2 são mostrados no gráfico da figura 5.17.

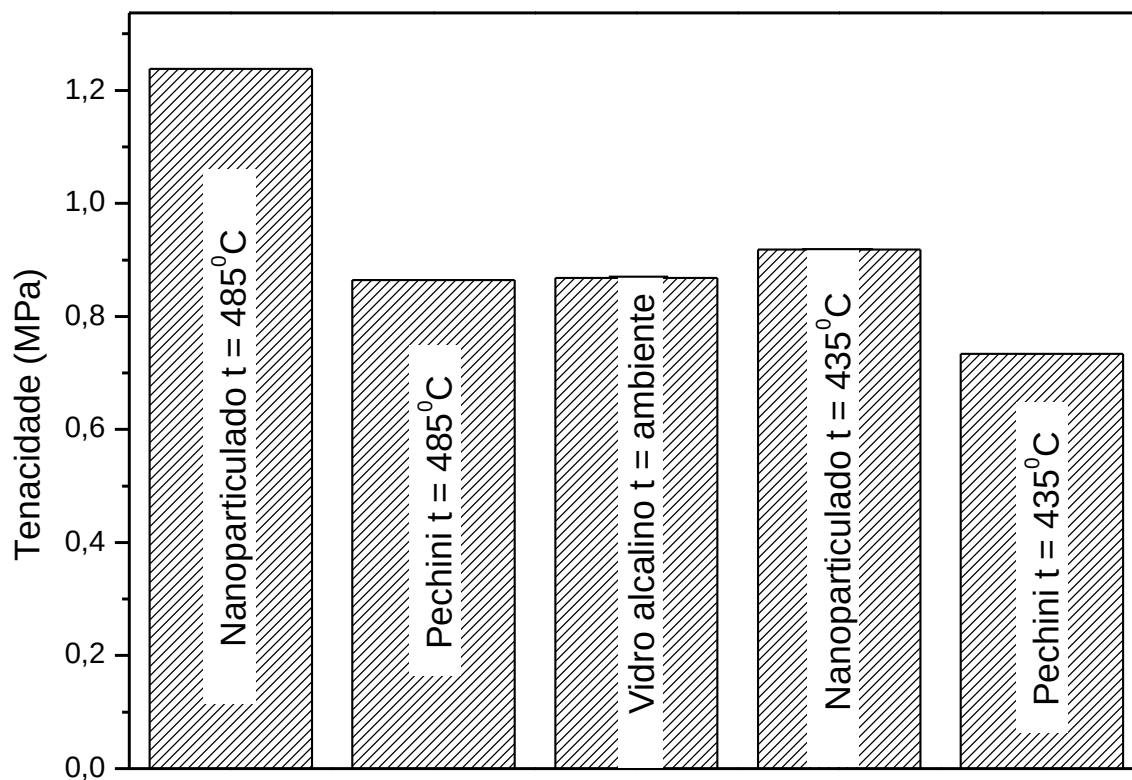


Figura 5.17 Tenacidade obtida pela indentação de Vickers para os filmes de SnO_2 (a) via bomba calorimétrica 485 °C, (b) via Pechini 485 °C, (c) vidro comercial puro, (d) via bomba calorimétrica 435 °C e (e) via Pechini 435 °C.

Em se tratando do filme contendo SnO_2 nanoparticulado verificou-se em 435 °C um ligeiro aumento de resistência a fratura. Na temperatura de 485 °C filme de SnO_2 nanoparticulado elevou significativamente a tenacidade da superfície em relação ao vidro puro.

Filmes formados por SnO_2 via Pechini apresentaram tenacidade inferior a do vidro alcalino puro na temperatura de 435 °C.

Estas variações nas propriedades mecânicas do vidro com os filmes de SnO_2 pelos diferentes métodos de síntese, pode ser investigado a partir da morfológica de suas superfícies (figura 5.9 e figura 5.10). A 435 °C, o SnO_2 via bomba calorimétrica propicia o efeito da troca iônica, devido a grande porosidade em sua superfície (figura 5.10). Isto acarreta uma redução no módulo elástico e na dureza do filme. A 485 °C o SnO_2 nanoparticulado formou um filme homogêneo em toda a superfície vítrea (figura 5.9), sendo responsável pelo aumento nestas propriedades.

6. Discussão geral e conclusões

Diferentemente de outros métodos relatados na literatura, esta metodologia mostra-se perfeitamente capaz de formar filmes finos por incrustação/deposição a temperatura abaixo da temperatura de T_g .

Os óxidos nanoparticulados de SnO_2 , já constituídos, quando tensionados sobre a superfície vítrea, são capazes de difundir suas partículas no substrato. O efeito da difusão gerado na interface do SnO_2 nanoparticulado com o substrato vítreo resultou na formação de um filme fino quando se manteve a temperatura constante 485°C em 32 horas.

Com o passar do tempo e sob efeito da temperatura aplicada, essas partículas interagiram entre si e com a superfície vítrea, formando nucleações capazes de se chegar até um preenchimento total da superfície do substrato formando um filme homogêneo. O filme formado na superfície foi responsável pela alteração dos valores na medida da dureza e no módulo elástico em camada superficial até espessura de 700 nm.

Para os outros óxidos (Co_3O_4 , TiO_2 e Al_2O_3), a nucleação ocorreu necessariamente na superfície do vidro em um estágio inicial de deposição e depois adsorção dos pós cristalinos. Em processos convencionais, os filmes são formados através de precursores amorfos em substratos antes da cristalização. Neste caso, a força direcionada para a nucleação é relacionada com uma redução da energia livre devido à transformação em equilíbrio do estado amorfo metaestável para o cristalino. Para a nucleação ocorrer na superfície, a energia de ativação deve ser menor do que na interface filme/substrato.

7. Sugestões de Trabalhos Futuros

Visto que, a proposta deste trabalho consistiu em desenvolver uma nova metodologia de preparação de filmes por impregnação/deposição de óxidos metálicos, previamente constituídos, em superfície vítrea, torna-se evidente que a viabilização desta proposta cria uma linha de pesquisa com inúmeras possibilidades de aplicações. Desta forma, sugere-se como alguns trabalhos futuros o estudo:

1. da impregnação de filmes em superfície vítrea para estudos de células combustíveis.
2. de catálise a partir de filme formado com óxidos condutores.
3. da fotoluminescência dos filmes.
4. da formação de eletrodos seletivos.
5. da geração de filmes com memória fotocromática.
6. de sensores eletrolíticos
7. da substituição do substrato vítreo por outras matérias.

8. Referências

AARIK, J., AIDLA, A., MÄNDAR, H., SAMMELSELG, V. Anomalous effect of temperature on atomic layer deposition of titanium dioxide. **Journal of Crystal Growth**, vol. 220, issue 4, pp. 531-537, 2000

ANDRADE, R. M., CAVA, S., SILVA, S. N., SOLEDADE, L. E. B., ROSSI, C. C., LEITE, E. R., PASKOCIMAS, C. A., VARELA, J. A., LONGO, E. Foundry sand recycling in the troughs of blast furnaces: a technical note. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 159, n° 1, pp. 125–134, 2005.

ANSTIS, G. R., CHANTIKUL, P., LAWN, B. R., MARSHALL, D. B. A critical evolution of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 64, (9), pp. 533-538, 1981.

APEL, E., DEUBENER, J., BERNARD, A., HÖLAND, M., MÜLLER, R., KAPPERT, H., RHEINBERGER, V., HÖLAND, W. Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass ceramics. **Journal of de Mechanical behavior of Biomedical Materials**. 2007.

AYADI, Z. B., ELMIR, L., DJESSAS, K. ALAYA, S. Electrical and optical properties of aluminum-doped zinc oxide sputtered from an aerogel nanopowder target. **Nanotechnology**, vol. 18, n° 445702, 2007.

BAHRAMI, A., ALI NEMATI, Z., ALIZADEH, P., BOLANDI M. Crystallization and electrical properties of $[(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\cdot\text{TiO}_3][(\text{2SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3)][\text{K}_2\text{O}]$ glass-ceramics.

Journal of Materials Processing Technology, volume 206, Issues 1-3, pp. 126-131, 2008.

BALLARRE, J., LÓPEZ, D. A., CAVALIERI, A. L. Nano-indentation of hybrid silica coatings on surgical grade stainless steel. **Thin solid films**, vol. 516, issue 6, pp. 1082-1087, 2008.

BARATON, M.I., MERHARI, L. Advances in air quality monitoring via nanotechnology. **Journal of Nanoparticle Research**, vol. 6, pp. 107-117, 2004.

BARBIER-JR., J., DUPREZ, D.. Steam effects in 3-way catalysis. **Applied Catalysis B**, vol. 4, issue 2-3, pp.105–140, 1994.

BHATTACHARYA, S., MODAK, D. K., PAL, P. K., CHAUDHURI, B.K. Electrical transport and small polaron hopping conduction in Mn-doped $\text{Bi}_3\text{PbSr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_{4-m}\text{Mn}_m\text{O}_x$ glasses: precursors for high temperature superconductors. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 68, pp. 239–245, 2001.

BUENO, P.R.; OLIVEIRA, M.M.; CASSIA-SANTOS, M.R.; LONGO, E.; TEBCHERANI, S.M.; VARELA, J.A. Varistores à base de SnO_2 : estado da arte e perspectivas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 299, n. 46, p. 124-130, 2000.

BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM, M.D. Ionic Glasses: History and Challenges. **Solid State Ionic**, v.105, pp. 1-13, 1998.

CALLISTER, W. D. Jr., Ciência e Engenharia de Matérias: Uma Introdução. Quinta edição, Livros Técnicos e Científicos. Ed. SA, Rio de Janeiro. Pp 36-39, 2002.

CAVA, S. , TEBCHERANI, S. M., SOUZA, I. A., PIANARO, S. A., PASKOCIMAS, C. A., LONGO, E. , VARELA, J. A. Structural characterization of phase transition of AlO nanopowders obtained by polymeric precursor method. **Materials Chemistry & Physics**, vol. 103, n° 2-3, pp. 394–399, 2007.

CAVA, S., TEBCHERANI, S. M., PIANARO, S. A., PASKOCIMAS, C. A., LONGO, E., VARELA, J. A. Structural and spectroscopic analysis of γ -AlO to α -AlO-CoAlO phase transition. **Materials Chemistry & Physics**, vol. 97, n° 1, pp. 102–108, 2006.

CAVA, S., BENINCÁ, R., TEBCHERANI, S.M., SOUZA, I. A., PASKOCIMAS, C. A., LONGO, E., VARELA, J. A. Structural and spectroscopic characterization of AlCrO powders obtained by polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 43, n° 1, pp. 131–136, 2007.

CAVALCANTE, P. M. T., DONDI, M., GUARINI, G., RAIMONDO, M., BALDI, G. Colour performance of ceramic nano-pigments **Dyes and Pigments**, vol. 80, issue 2, pp. 226-232, 2009.

CHICOT, D., BEMPORAD, E., GALTIERI, G., ROUDET, F., ALVISI, M., LESAGE, J. Analysis of data from various indentation techniques for thin films intrinsic hardness modeling. **Thin Solids Films**, vol. 516, issue 8, pp. 1964-1971. 2008.

COOK, R. F., PHARR, G. M. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, vol. 73, pp 787-817, 1990.

DAS, R. N., BANDYOPADHYAY, A., BOSE, S. Nanocrystalline α -Al₂O₃ using sucrose. **Journal American Ceramic Society**, vol. 84, pp. 2421–23, 2001.

DONGA, X. F., ZOUB, H. B., LINA, W. M. **Interntional Journal Hydr. Energy**, vol. 31, pp. 2337, 2006.

DUVIGNEAUD, P.H.; REIGHARD, D. Activated sintering of tin oxide. In: VICENZINI, Ed. **Science of sintering**. Ceramurgia Srl, Faenza, v. 12, p. 287-292, 1980.

EDELSTEIN, A. S., CAMMARATA, R. C. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. **Bristol, Institute of Physics Publishing**, vol. 596, 1996.

EGASHIRA, M.; NAKASHIMA, N.; KAWASUMI, S. Influence of coadsorbed water on the reactivity of oxygen adsorbates on noble metal doped tin (IV) oxides. **Proc.Int.Meeting on Chemical Sensors**, Kodansha, p. 41-44, 1983.

ELIDRISSI, B., ADDOU, M., REGRAGUI, M., MONTY, C., BOUGRINE, A., KACHOUANE, A. Structural and optical properties of CeO thin films prepared by spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, vol. 379, issue 1-2, pp. 23–27, 2000.

EL-SHALL, M. S., EDELSTEIN, A. S. Formation of clusters and nanoparticles from supersaturated vapor and selected properties. In: Edelstein, A. S. and Cammarat, R. C. Nanomaterials: synthesis, properties and applications. **Bristol, Institute of Physics Publishing**, pp. 13-54, 1996.

ELSHENNAWI, A. W. A., OMAR, A. A., ELGHANNAM, A. R. Expansion characteristics of some LiO-MgO-AlO-SiO₂ glasses and glass-ceramics. ***Ceramics International***, vol. 17, issue 1, pp. 25-29, 1991.

FRIEDLANDER, S. K. Smoke, dust and haze: fundamentals of aerosol dynamics. Second Edition. **Oxford University Press**, New York. 42, 2000

FUJIHARA, S., SASAKI, C., KIMURA, T. Crystallization behavior and origin of c-axis orientation in sol-gel-derived ZnO: Li thin films on glass substrates. **Applied Surface Science**, vol. 180, issue 3-4, pp. 341-350, 2001.

GÓMEZ-POZOS, H., MALDONADO, A., OLVERA, M. de la L. Effect of the [Al/Zn] ratio in the starting solution and deposition temperature on the physical properties of sprayed ZnO:Al thin films. **Materials Letters**, vol. 61, pp. 1460-1464, 2007.

GOUVÊA, D. Efeito da segregação do manganês na morfologia dos pós e na sinterização do SnO₂. **Tese (Doutorado em Físico-Química)** - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.

GURAV, A., KODAS, T., PLUYM, T., XIONG, Y. Aerosol processing of materials. **Aerosol Science and Technology**, vol. 19, pp. 411-452, 1993.

HAINSWORTH, S. V., CHANDLER, H. W., PAGE, T. F. Analysis of nanoindentation load-displacement loading curves. **Journal of Materials Research Society**, vol. 11, issue 8, pp. 1987-1995, 1996.

HINDS, W. C. Aerosol technology: properties, behavior and measurement of airborne particles, Second edition. **New York, John Wiley & Sons**. 483, 1999.

HOWELL, J. A., HELLMANN, J. R., MUHLSTEIN, C. L. Nanomechanical properties of commercial float glass. **Journal of Non-Crystalline solids**, vol. 354, pp. 1891–1899, 2008.

HU, A. M., LI, M., MAO, D. L. Growth behavior, morphology and properties of lithium aluminosilicate glass ceramics with different amount of CaO, MgO and TiO₂ additive. **Ceramics international**, vol. 34, pp. 1393-1397, 2008.

ICHINOSE, N., OZAKI, Y., KARSU, S. Superfine particle technology. **London, Springer-Verlag**, vol. 223, 1992.

ISAAC, A.; LIVINGSTONE, C.; WAIN, A.J.; COMPTON, R.G.; DAVIS, J. **Trends Analytical Chemistry**, vol. 25, pp. 589, 2006.

JANEWAY, P. A. Nanotechnology - it's more than size. **American Ceramic Society Bulletin**, vol. 82, issue 4, pp.31–38, 2003.

JANG, H. K., WHANGBO, S.W., CHOI, Y. K., JEONG, K., WHANG, C. N., WANG, C. H., CHOI, D. J., LEE, S. Effects of thermal annealing a glass surface in air. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 296, issue 3, pp.182–187, 2001.

JOHNSON, J.A., URQUIDI, J., HOLLAND, D., JOHNSON, C.E., APPELYARD P.G. Strontium environment transition in tin silicate glasses by neutron and X-ray diffraction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 353, pp. 4084–4092, 2007.

KALE, S.S., MANE, R. S., GANESH, T., PAWAR, B.N., HAN, S. Multiple band gap energy layered electrode for photoelectrochemical cells. **Current Applied Physics**, vol. 9, issue 2, pp. 384-389, 2009.

KANTHA, P., PENGPAT, K., JARUPOOM, P., INTATHA, U., RUJIJANAGUL, G., TUNKASIRI, T. Phase formation and electrical properties of BNLT–BZT lead-free piezoelectric ceramic system. **Current Applied Physics**, vol. 9, issue 2, pp. 460-466, 2009.

KARAPETYAN, G. O., LOBODA, V. V., TAGANTSEV, D. K. Glass crystallization by ion exchange: formation of NaNbO in thick films at the glass surface. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 283, issue 1-3, pp.114–118, 2001.

KATYAR, R.; DAWSONB, P.; HARGREAVE, M.M.; WILKINSON, G.R. Dynamics of the rutile structure III-lattice dynamics infrared and raman spectra of SnO₂. **Journal Physics C. Solid State Physics**, vol. 4, p. 2421, 1971.

KEULEN, N. M., DISSEL, M. Temperature dependence of indentation cracking in soda-lime-silicate glass. **Glass Technology**, vol. 34, n° 5, pp. 200-205, 1993.

KIM, M.S., KIM, E.S. Green luminescence from Si_{1-x}C_x nanoparticles synthesized by laser annealing of Si nanoparticles and C₆₀ thin films. **Current Applied Physics**, vol. 9, pp. S54-S57, 2009.

KNIESS, C. T. Utilização de Cinzas Pesadas de Carvão Mineral com Adição de Óxido de Lítio na Obtenção de Materiais Vitrocerâmicos. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Química**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2001.

KODAS, T. T., HAMPDEN-SMITH, M. J. Aerosol processing of materials. **Wiley-VCH. New York**. 680 p. 43, 1999.

KRUIS, F. E., FISSAN, H., PELED, A. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications: a review. **Journal of Aerosol Science**, vol. 29, issue 6, pp. 511-535, 1998.

KUROMOTO, N. K., ODO, G. Y., LEPIENSKI, C. M. Utilização das técnicas de nanoindentação e de resistência ao risco no estudo de propriedades mecânicas de filmes finos e superfícies. **Manual do Nano Indeter IIs**.

LAKSHMINARAYANA, G., YANG, H., TENG, Y., QIU, J. Spectral analysis of Pr^{3+} -, Sm^{3+} - and Dy^{3+} - doped transparent $\text{GeO}_2\text{--BaO--TiO}_2$ glass ceramics. **Journal of Luminescence**, vol. 129, pp. 59–68, 2009.

LAWN, B. R., SWAIN, M. V. Microfracture beneath point indentations in brittle solids. **Journal of Materials Science**, vol. 10, pp. 113-122, 1975.

LEE, B., KIM, J. Enhanced efficiency of dye-sensitized solar cells by UV- O_3 treatment of TiO_2 layer. **Current Applied Physics**, vol 9, issue 2, pp. 404-408, 2009.

LEE, S.-K., CHUNG, K. W., KIM, S.-G. Preparation of various composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ultrafine particles by vapor-phase hydrolysis. **Aerosol Science and Technology**, vol. 36, pp. 763-770, 2002.

LEHTINEN, K. E. J., KULMALA, M. A model for particle formation and growth in the atmosphere with molecular resolution in size. **Atmospheric Chemistry and Physics**, vol. 3, pp. 251-257, 2003.

LEHTINEN, K. E. J., WINDELER, R. S., FRIEDLANDER, S. K. Prediction of nanoparticle size and the onset of dendrite formation using the method of characteristic times. **Journal of Aerosol Science**, vol. 27, pp. 883-896, 1996.

LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, v. 5, n. 68, p. 1002-1007, 1989.

LEVIN, I., BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: Crystal structure and transition sequences. **Journal American Ceramic Society**, vol. 81, issue 8, pp.1995–2012, 1998.

LI, C., LI, X.C., YAN, P.X., CHONG, E.M., LIU, Y., YUE, G.H., FAN, X.Y. Research on the properties of ZnO thin films deposited by using filtered cathodic arc plasma technique on glass substrate under different flow rate of O₂. **Applied Surface Science**, vol. 253, Issue 8, pp. 4000-4005, 2007.

LIPPENS, B. C., STEGGERDA, J. J. **Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts**, p. 171. Academic Press, New York, 1970.

LISNYAK, V.V., DUB, S.N., STRATIICHUK, D.A., STUS, N.V. Nanoindentation study on viscoelasticity in cesium tungstophosphate glasses. **Materials Letters**, vol. 62, pp. 1905-1908. 2008.

LIU, M., HUANG, F., CHEN, L., WANG, Y. *p*-type transparent conductor: Zn-doped CuAlS₂. **Applied Physics Letters**, vol. 90, n° 072109, 2007.

LORENZI, E. S. de. Vidros bactericidas no tratamento microbiológico da água. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Química**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2004.

LUO, X.; WANG, X.; LIAO, L.; GAMBOA, S.; SEBASTIAN, P.J. **Journal Power Sources**, vol.158, pp. 654, 2006.

MA, X., LIU, A., XU, H., LI, G., HU, M., WU, G. A large-scale-oriented ZnO Rod array grown on a glass substrate via an in situ deposition method and its photoconductivity. **MaterialsResearch bulletin**, vol. 43, pp. 2227-2277. 2008.

MARSHALL, D. B., LAWN, B. R. Indentation of Brittle Materials. **Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering**. ASTM STP 889. BLAU, P. J., LAWN, B. R., Eds., **American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, pp. 26-46, 1986.

MEDEIROS, E. E., DIAS, A. M. S., MODENESI, P. Simulação numérica dos ensaios de indentação de Vickers. **Anais do 12º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA**. São José dos Campos - SP. Outubro, 16 a 19, 2006.

MICHEL, M D., MIKOWSKI, A., LEPIENSKI, C. M., FOERSTER, C.E., SERBENA, F.C. High temperature microhardness of soda-lime glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 348, pp. 131-138, 2004.

MICHEL, M. D. Efeito da temperatura em propriedades mecânicas de vidro e fractografia de trincas geradas por ponta Vickers. **Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 1998.

MÜLLER, R., ZANOTTO, E. D., FOKIN, V. M. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 274, issue 1-3, pp. 208–231, 2000.

NASCIMENTO, M.L.F. Condutividade Elétrica de Vidros Boratos, Silicatos e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos. **Dissertação de Mestrado em Física**. Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2000.

NAVARRO, J.M.F. El vidrio. **Consejo Superior de Investigaciones Científicas**, 2ª Ed, Madrid, 1991.

NULI, Y., ZHANG, P., GUO, Z., LIU, H., YANG, J., WANG, J. Nickel–cobalt oxides/ carbon nanoflakes as anode materials for lithium-ion batteries. **Materials Research Bulletin**, vol. 44, issue 1, pp. 140-145, 2009.

OLIVER, W. C. E PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, vol. 7, nº 6, pp. 1564-1583, 1992.

PARK, J., LEE, E., LEE, K. W., LEE, C. E. Electrical transport and quasipersistent photocurrent in vanadium oxide nanowire networks. **Applied Physics Letters**, vol. 89, nº 183114. 2006.

PARK, K. C., MA, D. Y., KIM, K. H. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, vol. 305, pp. 201-209, 1997.

PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X-Ray particle size determination. *PHYSICAL REVIEW*, vol. 56, pp. 978-982, 1939.

PENN, S. G., HE, L., NATAN M. J. Nanoparticles for bioanalysis. **Current Opinion in Chemical Biology**, vol. 7, pp. 609-615, 2003.

PITKETHLY, M. J. Nanoparticles as building blocks. **Nanotoday**, pp. 36-42, 2003.

PIVOVAROVA, A. P. Investigation of the phase formation in the NaNbO-LaNbO system. **Glass Physics and Chemistry**, vol. 30, n° 3, pp. 274–279, 2004.

PUNPAI, P., MORIMOTO, S., KHONTHON, S., ARAI, Y., SUZUKI, T., OHISHI, Y. Effect of carbon addition and TeO₂ concentration on NIR luminescent characteristics of TeO₂-doped soda-lime–silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 354, pp. 5529-5532, 2008.

ROBERTS, G.L.; KAUZLARICH, S.M.; GLASS, R.S., ESTILL, J.C. **Chemistry. Materials**, vol. 5, pp.1645, 1993.

SAHIN, O., UZUN, O., LIZER, M. S., GOCMEZ, H., KOLEMEN, U. Dynamic hardness and elastic modulus calculation of porous SiAlON ceramics using depth-sensing indentation technique. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 28, issue 6, pp 1235-1242, 2008.

SANTOS, P. S. Matérias primas para cerâmica avançada. In **1º Encontro Nacional de Cerâmica Avançada**, PP. 6–43, São Paulo, 1986. Associação Brasileira de Cerâmica.

SEN, S., GHOSH, A. Electrical properties of semiconducting barium vanadate glasses. **Journal of Applied Physics**, vol. 87, pp. 3355-3359, 2000.

SHARMA, B. I., SRINIVASAN A. Electrical properties of V₂O₅-CaO-P₂O₅ glasses exhibiting majority charge carrier reversal. **Journal of Materials Science**, vol. 40, pp. 5125-5131, 2005.

SINGH, Y., JAVIER, J. R. N., EHRMAN, S. H., MAGNUSSON, M. H., DEPPERT, K. Approaches to increasing yield in evaporation/condensation nanoparticle production. **Journal of Aerosol Science**, vol. 33, pp. 1309-1325, 2002.

SNEDDON, I. N. Proc. Cambridge Philos. Soc. 44, (1948) em: MALZBENDER, J. Et AL, **Mat. Sci. and Eng. R**, 36, 47, 2002

TAGANTSEV, D.K., KARAPETYAN, G.O., LIPOVSKII, A.A., LOBODA, V.V. Formation of thick glass-ceramics films by ion-exchange. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 21, pp. 2015-2018, 2001.

TEBCHERANI, S. M., CAVA, S., VARELA, J. A., LEITE, E. R., LONGO, E. Surface equilibrium angle for anisotropic grain growth in SnO₂ systems. **Journal of Materials Science**, vol. 42, issue 19, pp. 8088–8092, 2007.

TJONG, S. C., CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering R**, vol. 45, pp. 1-88, 2004.

TSANTILIS, S., PRATSINIS, S. E. Soft- and hard-agglomerate aerosols made at high temperatures. **Langmuir**, vol. 20, pp. 5933-5939, 2004.

UEDA, K., TABATA, H., KAWAI, T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, vol. 79, pp. 988-990, 2001.

VARGHESE, B., ZHANG, Y., DAI, L., TAN, V. B. C., LIM, C. T., SOW, C. Structure-Mechanical Property of Individual Cobalt Oxide Nanowires. **Nano Letters**, vol. 8, issue 10, pp 3226–3232, 2008.

VIDAKIS, N., ANTONIADIS, A., BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, issue 143–144, pp. 481–485, 2003.

VLACK, V., HALL, L. Propriedades dos Materiais Cerâmicos; São Paulo, USP, pp. 55-56, 1973.

VLACK, V.; HALL, L. Princípio de ciências e tecnologia dos materiais. Rio de Janeiro: Campus, pp. 32-33, 1984.

WANG, K., RÜSSEL, C., LIU, C. Preparation, mechanical properties and corrosion behaviors of oriented $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ glass ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 111, pp. 106-113. 2008.

WU, M. K., WINDELER, R. S., STEINER, C. K. R., BÖRS, T., FRIEDLANDER, S. K. Controlled synthesis of nanosized particles by aerosol processes. **Aerosol Science and Technology**, vol. 19, pp. 527-548, 1993.

XIE, H., LIN, J., LI, Y., YAN, W., HODGSON, P., WEN, C. E. Plastic deformation in $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ bulk metal glass under Vickers indenter. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 461, pp.173-177. 2008.

YAMAZOE, N.; FUGHIGAMI, T.; KISHIKAMA, N.; SEIYAMA, T. Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂. **Surface Sci.**, North-Holland, n. 86, p. 335-340, 1979.

YOON, J. D., PARK, K. Y., JANG, H. D. Comparison of titania particles between oxidation of titanium tetrachloride and thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide. **Aerosol Science and Technology**, vol. 37, pp. 621-627, 2003.

ZANOTTO, E. D. Surface crystallization kinetics in soda–lime–silica glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 129(1), pp. 183–190, 1990.

ZENG, K., PANG, Y., SHEN, L., RAJAN, K. K., LIM, L. Elastic modulus, hardness and fracture behavior of Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃–PbTiO₃ single crystal. **Materials Science and Engineering A**, vol. 472, pp. 35-42. 2008.

ZHANG, A. Y., SUETSUGU, T., KADONO, K. Incorporation of silver into soda-lime silicate glass by a classical staining process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 353, pp. 44-50. 2007.

ZHOU, W., XU, M., ZHAO, D., XU, C., LI, H. Electrodeposition and characterization of ordered mesoporous cobalt hydroxide films on different substrates for supercapacitors. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 117, issues 1-2, pp. 55-60, 2009.

ZIEMATH, E. C., SAGGIORO, B. Z., FOSSA, J. S. Physical properties of silicates glasses doped with SnO₂. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 351, issues 52-54, pp. 3870-3878, 2005.