

## Desempenho físico-químico de filmes hidrofóbicos de AlN e de Ti nanoestruturado crescidos por plasma frio sobre superfícies de isoladores cerâmicos de porcelana tipo pino

*(Physicochemical performance of nanostructured Ti and AlN hydrophobic films grown by cold plasma on surfaces of pin type porcelain insulators)*

M. M. Mazur<sup>1,2</sup>, M. D'O. G. P. Bragança<sup>2</sup>, K. F. Portella<sup>2</sup>,  
S. Ribeiro Jr.<sup>2</sup>, J. S. S. de Melo<sup>3</sup>, D. P. Cerqueira<sup>3</sup>, S. A. Pianaro<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Paraná, Jd. das Américas, Centro Politécnico, Curitiba, PR, Brasil 81531-980

<sup>2</sup>Institutos LACTEC, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Centro Politécnico da UFPR, BR 116, km 98, 8813, Curitiba, PR, Brasil 81531-990

<sup>3</sup>COELBA, Companhia de Eletricidade do Estado da Bahia, Av. Edgard Santos 300, Salvador, BA, Brasil 41181-900

<sup>4</sup>Universidade Estadual de Ponta Grossa, Departamento de Engenharia de Materiais, LIMAC, Av. Carlos Cavalcanti, 4748, Uvaranas, Ponta Grossa, PR, Brasil 84030-900

### Resumo

A resistência mecânica e a propriedade dielétrica de isoladores cerâmicos são características fundamentais para o suporte das redes de distribuição de energia elétrica. Porém, tanto a umidade quanto o teor de poluentes na atmosfera podem vir a ser prejudiciais e causar falhas na entrega de energia por elevação da sua corrente elétrica de fuga. O vidro do isolador tem grande afinidade com a água resultante da interação da superfície do vidro com a atmosfera. No presente trabalho, foi realizada a deposição de filmes de nitreto de alumínio sobre o vidro de amostras de isoladores elétricos cerâmicos, via plasma “magnetron sputtering” pulsado, de corrente contínua, e com uma mistura dos gases argônio e nitrogênio e de Ti sobre isoladores tipo pino para classes de tensão de 15 kV. A morfologia dos filmes e o desempenho dos isoladores foram medidos por MEV-FEG/EDS, AFM, máxima corrente de fuga RMS e grau de hidrofobicidade. O comportamento dos filmes depositados medido pelo grau de hidrofobicidade reduziu nas amostras de CM6 para CM4, com AlN, e de CM7 para CM3 quando foi depositado o Ti. A máxima corrente de fuga RMS medida nos isoladores sem e com filme nanométrico à base de Ti foi superior nos dispositivos sem a proteção, alcançando valores medidos de 5 mA e com desligamento do sistema computadorizado de medida (após 3 dias em Sauípe e 3 meses em Pituba) em consequência desta ter superado o intervalo de segurança de curto circuito estabelecido nos dispositivos eletrônicos de proteção (surto superiores a 300 mA). Com a deposição dos filmes em 7 isoladores, foram verificadas alterações de comportamento em dois destes, com picos de máxima corrente de fuga atingindo 2,4 mA no campo. A maioria dos isoladores analisados teve como variações de correntes de fuga RMS, no período de medida, entre 0,2 e 2 mA, em condições adversas de clima (com chuva e diferentes velocidades de vento).

**Palavras-chave:** isolador elétrico de porcelana, plasma a frio, hidrofobicidade, ângulo de contato, AlN, Ti, desempenho físico-químico.

### Abstract

The mechanical strength and the dielectric properties of ceramic insulators are essential properties to support the electricity distribution networks. However, both the moisture and the pollutant content in the atmosphere may become harmful and cause failures in the power supply by increasing its electrical current leakage. The insulating glazing has high affinity with the resulting water from the interaction of the glass surface with atmosphere. In this study, the deposition of aluminum nitride films was carried out on the glazed samples of ceramic electrical insulators, via pulsed DC magnetron sputtering plasma, and with a mixture of argon and nitrogen gas and Ti on pin type insulators for 15 kV voltage class. The morphology of the films and the performance of insulators were measured by SEM-FEG/EDS, AFM, maximum RMS leakage current and degree of hydrophobicity. The performance of deposited films by the degree of hydrophobicity measured in samples reduced from CM6 to CM4 with AlN, and CM7 to CM3 with Ti layer. The maximum RMS leakage current measured with and without the insulating film based on nanometric Ti was higher in devices without the protection, reaching measured values of 5 mA and with shutdown of computerized measuring system (after 3 days in Sauípe and 3 months in Pituba) as a consequence of having overcome the short circuit withdrawal period laid down in software (surges exceeding 300 mA). With the deposition of the films in 7 insulators, changes in two of these, with peaks of maximum leakage current achieving 2.4 mA, in the field were observed. Most insulators analyzed had the variations in RMS leakage current between 0.2 and 2 mA in the measurement period, in adverse conditions of weather (rain and different wind speeds).

**Keywords:** porcelain electrical insulator, cold plasma, hydrophobicity, contact angle, AlN, Ti, physicochemical performance.

## INTRODUÇÃO

Isoladores cerâmicos elétricos são dispositivos amplamente utilizados em sistemas de distribuição e de transmissão de energia elétrica para diferentes faixas de tensão. Suas estruturas, no geral, além das ferragens, são compostas por um corpo cerâmico denso e com elevada área superficial específica. Sua superfície é normalmente recoberta por uma camada vítrea que tem por função dar mais resistência ao dispositivo e eliminar a porosidade do corpo do isolador, evitando-se com isto a absorção de umidade e a consequente ruptura do dielétrico quando energizado, cujo dano é irreversível, havendo a necessidade de seu descarte. Quando a superfície do isolador fica exposta ao ambiente externo e úmido, esta tem a propensão de acumular contaminantes e de formar uma fina camada de água que, por sua vez, propicia uma corrente elétrica de fuga superficial que flui ao aterramento e cuja amplitude é dependente das suas condições de operação (tensão elétrica da rede de energia, RDE, teor de contaminante, espessura da camada úmida, etc.) [1-3]. Considerando-se que o Brasil possui dimensões continentais, a variedade de contaminantes é muito diversificada. Em regiões litorâneas, a contaminação é devida à maresia que carrega sais para a superfície dos isoladores. Outros exemplos são os isoladores próximos às regiões industriais, os quais podem ser contaminados com ácidos, bases e/ou íons alcalinos, ou mesmo, por excrementos de pássaros. Independentemente da natureza destes contaminantes, estes artefatos são os principais responsáveis por causar falhas no sistema elétrico de distribuição e de transmissão de energia. O procedimento mais utilizado para a retirada destes poluentes da superfície dos isoladores, além da deposição de filmes orgânicos protetores, como o de silicone, é a sua lavagem com jatos de água pulsados, os quais nem sempre são eficazes, por causa da sua resistência de contato ou aderência ao vidro, necessitando-se, então, de limpeza adicional química e esfregação manual. Neste último procedimento tem-se a questão dos custos envolvidos, da falta de certeza do procedimento adequado e, principalmente, quando executada em linhas energizadas, a necessidade de ser precedida de mecanismos adicionais de segurança dos operadores, como o seu próprio isolamento elétrico [1, 2, 4-7]. Com o objetivo de minimizar tais problemas elétricos, o desenvolvimento de uma superfície isolante e com caráter repelente à água apresenta-se como uma alternativa promissora, uma vez que, tanto a água condensada na superfície quanto a da chuva poderão torná-la autolimpante, devido ao seu caráter hidrofóbico e, também, de maior vida útil em serviço [8, 9].

A análise da característica hidrofóbica surgiu na metade do século XX com estudos de Thomas Young, Wenzel e Cassie-Baxter. Posteriormente, diversos trabalhos avaliaram as características superficiais presentes na natureza (biomimética), indicando que a chave para a hidrofobicidade é a micro ou a nanoestruturação, assim como a utilização de materiais de baixa energia superficial. Para se conseguir modificações superficiais nesta escala, processamentos a

plasma estão entre os mais indicados [10-12]. Existem hoje, no mercado, diversos tipos e modelos de reatores e fontes de plasma, variando o tipo de energia de trabalho, tamanho do reator, modelo de catodo/anodo, etc. [13-15]. Neste trabalho, foi utilizado um plasma “magnetron” com fonte de corrente contínua (CC) pulsada (PMS), o qual apresenta uma taxa de deposição superior a outros modelos de fontes. Esta técnica apresenta versatilidade na modalidade de ataque sobre a superfície (*etching*) ou de pulverização catódica para a deposição de material (*sputtering*) [15]. Pode-se definir *sputtering* como um processo de bombardeamento de partículas energéticas em um sólido, promovendo um desarranjo e a retirada dos átomos da superfície do alvo. Este processo normalmente altera as propriedades superficiais do material, pois a remoção não é uniforme e controlável. Inicialmente, há décadas, o *sputtering* era indesejado uma vez que havia a destruição do catodo. Entretanto, atualmente, vem sendo largamente utilizado na indústria de processamento de materiais com este objetivo [16]. Existem diversos modelos e geometrias para a geração de *sputtering*, sendo que radiações eletromagnéticas, rádio frequência (RF) e CC são as mais empregadas. No geral, há um catodo que é bombardeado por íons em um plasma de descarga luminescente, o qual causa a remoção de seus átomos superficiais e a sua condensação sobre a superfície do substrato a ser modificado em forma de um filme fino [15, 17, 18].

As fontes de plasma baseadas no magnetron são importantes para o fornecimento de um fluxo de íons com boa reprodutibilidade e com possibilidades de dimensionamento industrial. Os alvos podem ter mais de um metro de comprimento e a qualidade do produto ou filme fino passa a ser consequente da geometria ou montagem do sistema e do controle da fonte emissora, que define a “pista” ou a área em que os íons mais energéticos irão colidir com o alvo [14]. Os magnetrons podem atuar como anodo ou catodo e os átomos liberados destes serão depositados no substrato. Alguns tipos mais comuns de magnetrons são: i) *magnetron sputtering conventional and unbalance*, o qual apresenta uma geometria magnética diferente, com o fornecimento de uma maior densidade de corrente de íons e, por isso, vem sendo utilizado na última década na área industrial, devido à alta qualidade dos filmes, podendo oferecer maiores espessuras com aplicações em diversificadas áreas; para a indústria de revestimentos, a técnica é interessante para aplicações onde o substrato precisa de resistência ao desgaste, a intempéries e à corrosão específica, como vidros para telas de televisão, revestimentos decorativos ou alterações de propriedade elétricas; ii) *magnetron sputtering pulsado*, PMS, cuja técnica tem contribuído na produção de filmes isolantes, principalmente para óxidos; revestimentos óxidos são produzidos pelo *sputtering* reativo de um alvo metálico em uma atmosfera controlada de oxigênio; os filmes são produzidos utilizando um reator com fonte de RF, em geral com frequências da ordem de 13 MHz ou CC; um dos problemas desses dois processos é a baixa taxa de deposição e o alto custo do equipamento; e iii) os magnetrons

lineares, os quais são projetados nas mais diversas formas, do tipo planares, catodo simples ou duplo e o substrato pode ser movido ou não para a deposição. Os magnetrons foram desenvolvidos principalmente para a pulverização de um material em um alvo, mas como forma um plasma o mesmo pode ser usado na reação para formação de filmes finos. Dependendo da técnica utilizada, diversos tipos de interações entre a superfície do material e o plasma podem ocorrer, como nitretação, oxidação, arrancamento iônico, etc. Assim, por exemplo, a superfície do vidro de um isolador cerâmico apresenta heterogeneidades químicas devido à composição do vidro e os radicais livres, os quais são do tipo Si-O-, Si- e de outros elementos químicos. Quando esta superfície é colocada em contato com a atmosfera, grupos OH<sup>-</sup> aderem a estas ligações pendentes, reduzindo a sua energia de ligação, tornando-a, por consequência, hidrofílica. Para amenizar estes efeitos, que são causadores de falhas elétricas por corrente de fuga nestes dielétricos, foi empregada a técnica de plasma de forma a alterar o grau desta hidrofobicidade, com um processo de *etching* ou de arrancamento de íons, como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup>, com rearranjo do local com ligações complementadas com radicais de baixa energia de superfície [4]. Adotando-se como princípio a modificação estrutural da superfície vidrada de isoladores de porcelana para as classes de até 15 kV [4], neste trabalho foi estudada e aplicada a técnica de plasma CC pulsado magnetron *sputtering* para a deposição de filmes de Ti nanoestruturados e de AlN, com propriedades hidrofóbicas, utilizando taxas fixas de argônio e de nitrogênio ultrapuro, sendo o crescimento do filme condicionado ao tempo de exposição no interior do equipamento [19].

## EXPERIMENTAL

Os estudos de deposição foram desenvolvidos com isoladores cerâmicos de porcelana comercial tipo pino e comumente denominados saia baiana (de 15 kV), de 132,8 mm de altura e 182,6 mm de diâmetro de base, com distância de escoamento de 360 mm (Fig. 1). Os isoladores foram previamente preparados, mediante lavagem com água e detergente, seguida de limpeza com acetona e álcool isopropílico (ambos em padrão analítico, P.A.). A secagem foi realizada em estufa a 100 °C por 1 h. Após a secagem, o substrato foi alocado na região central do reator de plasma, sendo realizadas as deposições a partir de um dos alvos selecionados (titânio ou alumínio). Após a deposição, o dispositivo foi caracterizado e submetido a ensaios de hidrofobicidade e de corrente de fuga, em laboratório. As deposições foram realizadas também em amostras de isoladores tipo saia de baiana (partes do isolador), a partir de alvo de titânio, e em amostras de partes de isoladores tipo roldana, com alvo de alumínio (Fig. 2). Para o corte das partes do elemento, fez-se o uso do equipamento de corte Techcut 4, com rotações de 290 rpm, utilizando um disco de corte diamantado de dimensões 12,50 mm x 0,40 mm x 1,25 mm.

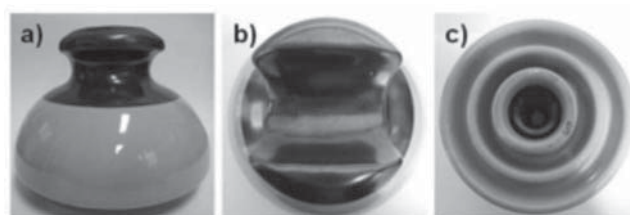


Figura 1: Fotografias do isolador cerâmico utilizado como substrato: a) vista lateral, b) vista superior, c) vista inferior. [Figure 1: Photography of the ceramic insulator used as a substrate: a) side view, b) top view, c) bottom view.]

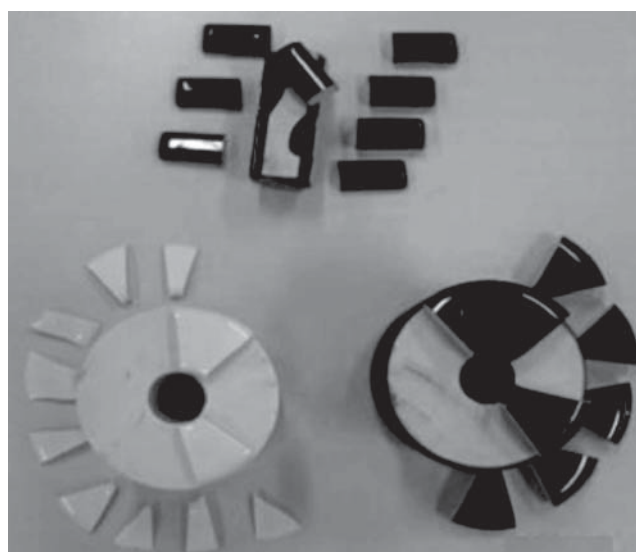


Figura 2: Fotografia dos corpos de prova de porcelana extraídos por corte com disco diamantado de isoladores tipo roldana. [Figure 2: Photography of porcelain specimens extracted by cutting with diamond disc from insulators type pulley.]

*Reator de plasma, PMS:* o equipamento PMS foi desenvolvido nesta pesquisa de forma a poder ser operado em vácuo da ordem de  $10^{-1}$  Pa, utilizando apenas a bomba de vácuo mecânica, sendo que, para pressões mais baixas, utilizou-se uma bomba difusora que opera até  $10^{-4}$  Pa. Para uma descrição detalhada dos parâmetros considerados na produção do plasma, foi elaborado o desenho esquemático mostrado na Fig. 3, em conjunto com a foto do próprio reator fabricado, sendo resumidamente listados os principais componentes na Tabela I.

*Deposição de nitreto de alumínio em corpos de prova de isoladores tipo roldana:* um alvo de alumínio com 99,999% de pureza foi utilizado no magnetron do sistema para a deposição de filmes finos. A distância entre o alvo e o substrato foi de, aproximadamente, 135 mm. Seis amostras retiradas de isoladores cerâmicos foram confeccionadas e tratadas com taxas variadas de argônio e de nitrogênio, conforme os dados listados na Tabela II. A pressão total foi referente ao bombeamento prévio do sistema de vácuo, antes da entrada dos gases, sendo posteriormente inseridos argônio e nitrogênio nas taxas indicadas. A tensão aplicada nos seis experimentos foi de 400 V, com ciclo de trabalho de 15 s.



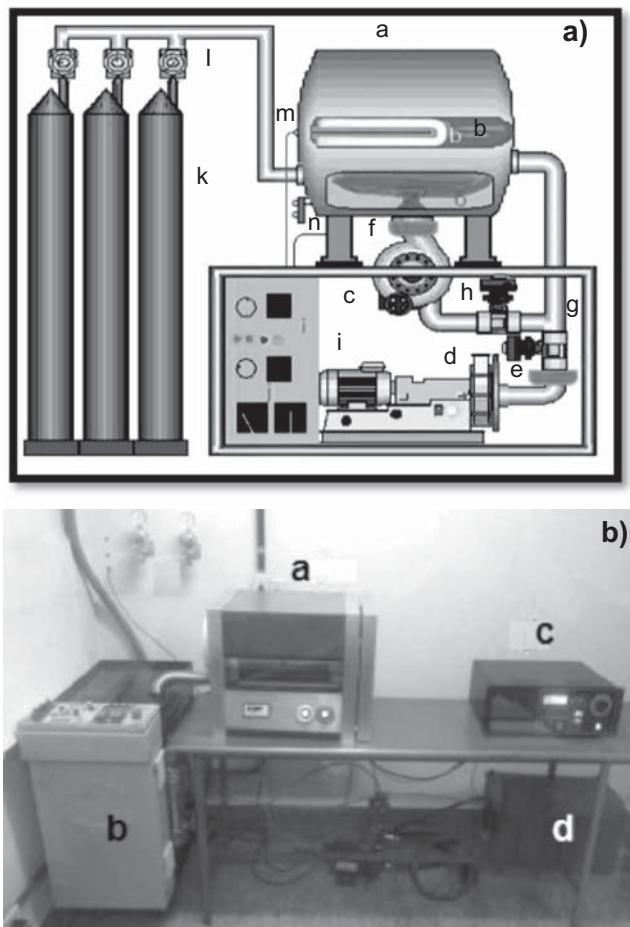


Figura 3: A) Desenho esquemático ilustrando as partes constituintes do reator de plasma PMS, sendo: a) reator; b) magnetron; c) bomba difusora; d) bomba mecânica; e, f) adsorvedores de óleo; g, h) válvulas de controle de vácuo; i) fonte de tensão pulsada; j) potenciômetro da corrente elétrica; k, l) conjunto de cilindros e manômetros de gases; m, n) conexões do aterramento elétrico do sistema; B) Foto do reator PMS, sendo: a) câmara de reação; b) sistema de vácuo; c) fonte de alta tensão; e d) sistema de controle de refrigeração do magnetron.

[Figure 3: A) Schematic drawing illustrating the constituent parts of PMS plasma reactor, as follows: a) reactor; b) magnetron; c) diffusion pump; d) mechanical pump; e, f) oil sorbents; g, h) vacuum control valves; i) pulsed voltage source; j) electric current potentiometer; k, l) set of cylinders and gas pressure gauges; m, n) system electrical ground connections; B) PMS reactor photograph, as follows: a) reaction chamber; b) vacuum system; c) high-voltage source; d) magnetron cooling system control.]

*Deposição de titânio na superfície do vidro de isoladores cerâmicos tipo pino:* no catodo, foi posicionado um alvo de titânio de 99,999% de pureza. O anodo constituiu a região interna da câmara. O sistema de alimentação consistiu em uma fonte de corrente contínua, com um sinal de tensão modulado por largura de pulso. A corrente final de trabalho foi de 1,2 A. A deposição no isolador foi feita em quatro etapas: duas na parte superior e duas na parte inferior, sendo que girou-se o isolador 90° lateralmente após a primeira deposição. Em cada etapa, a pressão final obtida,

Tabela I - Principais componentes do reator de plasma fabricado para a formação de filmes nanométricos sobre a parte vidrada dos isoladores cerâmicos, para classes de tensão de até 15 kV.

[Table I - Major components of fabricated plasma reactor for the formation of nanometric thin films over the portion of glazed ceramic insulators for voltage classes of up to 15 kV.]

Indicação	Componente	Descrição
a	Reator	Confinamento do vácuo
b	Magnetron	Cátodo ou ânodo dependendo da polarização da fonte
c	Bomba difusora	Segundo gerador de vácuo
d	Bomba mecânica	Primeiro gerador de vácuo
e	Armadilha da bomba mecânica	Armadilha para evitar que o óleo da bomba mecânica contamine o sistema
f	Armadilha da difusora	Armadilha para evitar que o óleo da difusora contamine o sistema
g	Válvula mecânica	Válvula responsável por isolar a linha mecânica
h	Válvula difusora	Válvula responsável por isolar a linha difusora
i	Fonte de tensão	Fonte de alimentação pulsada para o magnetron
j	Manômetro	Controle de pressão do vácuo dentro da câmara
k	Cilindros	Gases para reação (Ar, Ne, N, O)
l	Manômetro dos cilindros	Controle de pressão de entrada de gases
m	Conexão magnetron	Isolado do reator
n	Conexões	Entrada externa de material para deposição
o	Porta amostra	Bandeja em alumínio para suporte

após a geração de vácuo, foi de  $5,5 \times 10^{-3}$  Pa e a pressão de trabalho, após a inserção do gás argônio, foi de 0,82 Pa. O tempo de deposição, após o acionamento da fonte de energia, foi de 20 s.

*Técnicas de caracterização dos isoladores e dos filmes finos:* as caracterizações dos materiais (isoladores elétricos de porcelana) foram realizadas em seu estado original, bem como em amostras após a deposição de filmes finos via plasma. Para a análise das características morfológicas superficiais do isolador elétrico, foram obtidas as micrografias por meio de microscópio eletrônico de varredura (MEV-FEG), Tescan Mira 3, com microsonda

Tabela II - Parâmetros de operação do reator PMS para a deposição de filmes de AlN, em amostras de isoladores cerâmicos.

[Table II - PMS reactor operating parameters for the deposition of AlN films on ceramic insulator samples.]

Substrato: amostras	Pressão total (Pa)	Pressão de Ar (Pa)	Pressão de N <sub>2</sub> e trabalho (Pa)	Tempo (s)
VMa	3,5 10 <sup>-3</sup>	8,0 10 <sup>-2</sup>	3,0 10 <sup>-1</sup>	600
VMb	3,0 10 <sup>-3</sup>	-	2,7 10 <sup>-1</sup>	600
1i	3,5 10 <sup>-3</sup>	7,5 10 <sup>-2</sup>	3,0 10 <sup>-1</sup>	600
2i	3,5 10 <sup>-3</sup>	-	3,5 10 <sup>-1</sup>	600
1ia	3,5 10 <sup>-3</sup>	8,3 10 <sup>-2</sup>	3,2 10 <sup>-1</sup>	10
2ib	3,0 10 <sup>-3</sup>	8,4 10 <sup>-2</sup>	2,5 10 <sup>-1</sup>	20
3ic	3,4 10 <sup>-3</sup>	8,1 10 <sup>-2</sup>	2,5 10 <sup>-1</sup>	30
4id	3,8 10 <sup>-3</sup>	7,2 10 <sup>-2</sup>	2,4 10 <sup>-1</sup>	40
5ie	4,3 10 <sup>-3</sup>	8,0 10 <sup>-2</sup>	2,5 10 <sup>-1</sup>	50
6if	3,8 10 <sup>-3</sup>	8,6 10 <sup>-2</sup>	2,3 10 <sup>-1</sup>	60

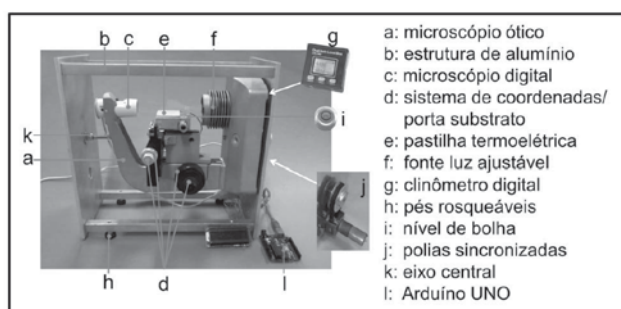


Figura 4: Equipamento goniométrico desenvolvido para a obtenção e armazenamento de uma imagem do ângulo de contato de uma gota de água com o substrato e a indicação de suas principais partes [21].

[Figure 4: Goniometric equipment developed for obtaining and storing an image of the contact angle of a water droplet on the substrate with the indication of main components [21].]

analítica de raios X, Oxford X Max N 50. Para analisar a topografia das amostras e para a obtenção da rugosidade superficial do filme produzido foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica (AFM), de forma não destrutiva. O equipamento utilizado foi o Shimadzu SPM 9600, com sistema de varredura de máxima resolução (30  $\mu\text{m}$  x 30  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$ ), que possui o modo de operação em regimes de contato, não contato e de semi contato da agulha sobre a superfície. Por meio da varredura, foi possível verificar as irregularidades, como picos e vales em poros abertos, com reconstrução de imagens tridimensionais.

**Classificação da hidrofobicidade das amostras:** para as medidas do grau de hidrofobicidade dos corpos de prova extraídos dos isoladores de porcelana tipo roldana, foi desenvolvido um equipamento constituído por uma mesa de suporte do substrato, uma placa Peltier para a variação da temperatura no local, uma câmara de vídeo e uma interface computadorizada para a coleta e o armazenamento da imagem projetada, de forma a se medir a partir da imagem

projetada e gravada o ângulo de contato  $\theta$  entre o objeto de análise ou substrato e uma gota de água aspergida no momento do ensaio. O equipamento e suas principais componentes encontram-se mostrados na Fig. 4 [20-22].

#### *Grau de hidrofobicidade e medida da corrente de fuga dos isoladores cerâmicos de porcelana*

Foram realizados ensaios de hidrofobicidade antes e após a exposição à névoa salina em isoladores de porcelana original e modificado, a fim de verificar a eficácia do protótipo desenvolvido frente ao intemperismo artificial, bem como de forma a compará-lo com outros isoladores com características semelhantes de isolamento. O ensaio de hidrofobicidade foi realizado com referência à norma IEC/TS 62073 [22], sendo utilizado o método C para a medição das propriedades de molhabilidade. O procedimento do ensaio foi realizado utilizando os seguintes parâmetros: i) frasco pulverizador que produz uma fina névoa com vazão de 10 a 30 mL, durante 20 a 30 s; ii) água destilada com condutividade de 10  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ; iii) máquina fotográfica com zoom de lente ótica; iv) cronômetro digital; e v) temperatura ambiente (23  $\pm$  2)  $^{\circ}\text{C}$ . A região de análise no isolador foi entre 50 a 100  $\text{mm}^2$ , com uma relação entre o comprimento e a largura da área de ensaio na ordem de 1:3. A aplicação da névoa foi realizada a uma distância de (25  $\pm$  10) cm. A superfície ficou exposta à névoa por um tempo de 30 s com aspersão de 15 mL. As medidas da molhabilidade foram realizadas no período máximo de até 10 s após a aplicação. Os isoladores ensaiados foram limpos com álcool isopropílico, antes do ensaio. Também foi realizado ensaio comparativo de isoladores em névoa salina. Como não é previsto em norma o ensaio de trilhamento e de erosão em névoa salina para isoladores tipo pino, foi realizado o ensaio tomando como referência a norma NBR 15122 [23], no qual foram definidos os seguintes parâmetros: a) condutividade da névoa salina de 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; b) taxa do fluxo de água de

( $0,4 \pm 0,1$ ) L/(m<sup>3</sup>.h); c) tamanho das gotas de 5  $\mu$ m a 10  $\mu$ m; d) temperatura ambiente de ( $20 \pm 5$ ) °C; e) proteção de corrente de fuga de 1 A; e f) tensão de aplicação, definida pela menor distância de escoamento entre os isoladores, como 15 kV.

Para o desenvolvimento da ferramenta computacional, utilizou-se o LabVIEW 2009 Student Edition em versão demonstrativa. Esta se delimitou ao processo de captura dos dados de corrente de fuga em laboratório, nos quais foram levados em consideração os parâmetros de aquisição. A velocidade e a taxa de amostragem foram determinadas na aquisição de 6 ondas senoidais durante 1 s, com taxa de aquisição de 30 kS/s, por canal. Com relação à análise estatística, a ferramenta computacional foi provida de cálculo da corrente RMS instantânea, da corrente RMS máxima em tempos de 300 s e da ocorrência de harmônicas. A corrente de fuga dos isoladores com e sem filme depositado a partir de um alvo de Ti, por PMS, foi medida no campo em duas estações de corrosão montadas para testes reais, em linhas energizadas. Ambas as estações foram montadas na Bahia, na região de Pituba (taxas de sulfatação expressas em SO<sub>2</sub> de  $25 \pm 15$  mg/(m<sup>2</sup>.dia) e de cloreto, expressas em Cl<sup>-</sup> de  $89 \pm 119$  mg/(m<sup>2</sup>.dia) [24]) e de Saúipe (SO<sub>2</sub> =  $14 \pm 9$  mg/(m<sup>2</sup>.dia) e Cl<sup>-</sup> =  $138 \pm 139$  mg/(m<sup>2</sup>.dia) [24]). Estes valores médios foram obtidos em cerca de 2 anos de análise mensal. Ambas as estações de coletas de dados estão mostradas na Fig. 5, e encontram-se localizadas



Figura 5: Fotos ilustrativas das redes energizadas para testes de agressividade ambiental sobre materiais da RDE, sendo: a) estação de Pituba, centro de Salvador, BA; b) detalhe de um isolador cerâmico com depósito de filme fino instalado; c) estação de Saúipe, BA; e d) detalhe de dois isoladores cerâmicos com e sem depósito de filme fino instalados [24].

[Figure 5: Illustrative photos of energized networks for environmental aggressiveness tests on the RDE materials: a) Pituba station, center of Salvador, BA; b) detail of an installed ceramic insulator with thin film deposition; c) Saúipe station, BA; d) detail of two ceramic insulators with and without deposit of thin film [24].]

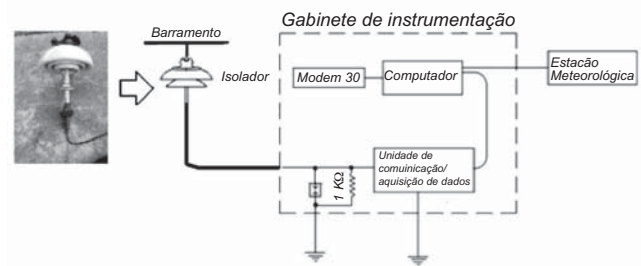


Figura 6: Diagrama simplificado da medição de corrente de fuga de isoladores cerâmicos de porcelana, tipo pino, e registro de dados ocorridos nas estações de Pituba e de Saúipe, de forma *on-line* e *in-situ* [24].

[Figure 6: Simplified diagram of leakage current measurement of ceramic porcelain insulators, pin type, and data logging in the Pituba and Saúipe stations online and in-situ [24].]

em regiões de média a alta agressividade ambiental, C<sub>3</sub> a C<sub>4</sub>, respectivamente. A partir da configuração mostrada na Fig. 6 [24], foram medidos os valores de corrente de fuga RMS (*root meter square*) dos isoladores cerâmicos com e sem filme fino, por meio de um resistor de potência, por cerca de 1 ano de exposição. O circuito permitiu, também, a proteção com um centelhador e um varistor. Os registros de corrente de fuga RMS dos isoladores, ocorrência de desligamentos e dados meteorológicos foram armazenados na memória física de um computador *in loco* e enviados para estações remotas, via internet 3G.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a caracterização química, por fluorescência de raios X (XRF), da parte interna e do vidro do isolador estão apresentadas na Tabela III. Os valores indicados nos resultados corroboraram com os encontrados na literatura [25]. A análise morfológica dos isoladores novos trabalhados mostrou a ocorrência de defeitos superficiais (vidrado) e volumétricos (porcelana) como poros não comunicantes, vazios e riscos do processo de fabricação, os quais foram revelados, principalmente, sobre as diferentes espessuras de filmes finos depositados [21]. Na imagem apresentada na Fig. 7, está mostrada a espessura em corte do filme fino depositado a partir do alvo de Al em atmosfera de N<sub>2</sub> sobre a superfície das amostras de porcelanas com vidro superficial trabalhadas, em diferentes ampliações. O filme apresentou-se como contínuo, sendo inferida a sua forma epitaxial e amorfa, seguindo indicações de outros trabalhos da literatura, os quais citam que a cristalinidade de filmes finos pode ser dependente da orientação do substrato [26, 27]. Após a análise das microestruturas dos diferentes filmes finos depositados, foram trabalhadas outras amostras com tempo reduzido, com o intuito de se conseguir um filme não contínuo. Uma imagem da superfície de um destes filmes, após 60 s pode ser vista com a técnica AFM na Fig. 8. Conforme pode ser observado, a preferência de nucleação manteve-se sobre as imperfeições e porosidades do corpo do isolador elétrico. Pela técnica de espectroscopia Raman foram avaliados os grupos funcionais presentes no substrato



Tabela III - Resultados da análise química semiquantitativa, por XRF, do isolador nas regiões consideradas como porcelana e vidrado.

[Table III - Results of semi-quantitative chemical analysis by XRF of insulator in the regions considered as porcelain and glaze.]

Composição química	Porcelana (% em massa)	Vidrado (% em massa)
SiO <sub>2</sub>	49,39	59,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,05	23,57
K <sub>2</sub> O	11,58	9,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47	1,09
TiO <sub>2</sub>	0,40	--
ZnO	0,04	0,75
ZrO <sub>2</sub>	0,03	--
Rb <sub>2</sub> O	0,02	--
CaO	--	5,39
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	0,72
NiO	--	0,17

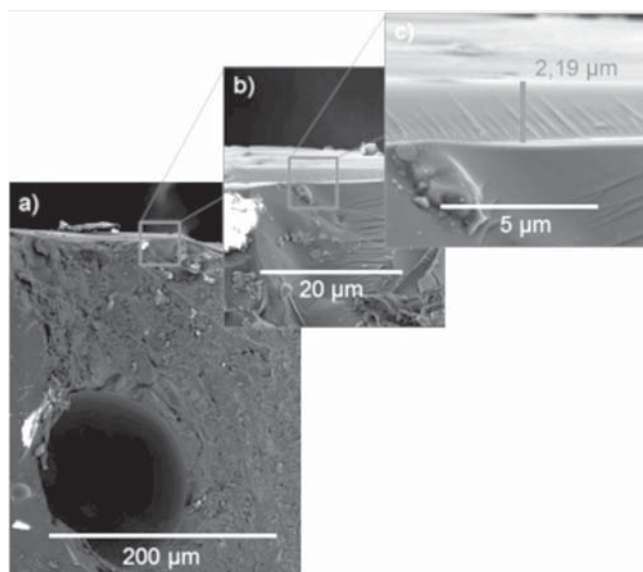


Figura 7: Imagens de MEV do filme 1i (de espessura ao redor de 2 µm) depositado sobre uma amostra de substrato de porcelana com cobertura vítrea retirada de um isolador tipo roldana, a partir de um alvo de Al.

[Figure 7: SEM images of film 1i (thickness around 2 µm) deposited on a glazed porcelain substrate sample taken from a pulley type insulator, using an Al target.]

original e nos filmes de AlN, utilizando o método de banda induzida, que permite avaliar e comparar, por simetria, os deslocamentos atômicos específicos da célula primitiva. Por comparação com a literatura [28], a posição dos picos do espectro Raman [21] sugeriu a presença de AlN nos filmes depositados. No entanto, a dificuldade de análise das bandas está diretamente ligada com a quantidade de grupos

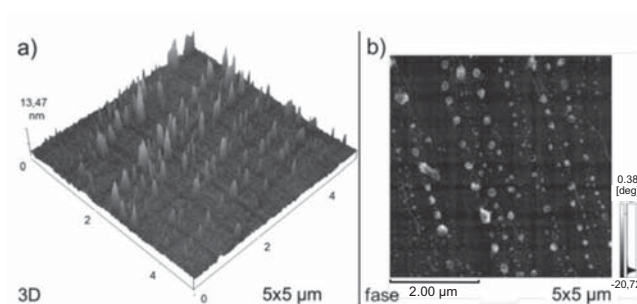


Figura 8: Imagens de AFM 3D (a) e 2D (b) de um filme fino depositado por 60 s sobre uma amostra de substrato de porcelana com cobertura vítrea retirada de um isolador tipo roldana, a partir de um alvo de Al.

[Figure 8: AFM images 3D (a) and 2D (b) of a thin film deposited for 60 s using an Al target on a glazed porcelain substrate sample taken from a pulley type insulator.]

funcionais. Conforme foi observado na morfologia do filme pela técnica de AFM, o filme não é contínuo e no espectro houve a formação de *background* na região de indicação do pico referente ao AlN.

Após a aferição do ângulo de contato do goniômetro com uma gota de mercúrio, foi realizada a medida das gotas de água sobre os substratos com e sem filme de AlN. Na Fig. 9, estão mostradas diversas imagens provenientes da medida de molhabilidade das superfícies dos isoladores de porcelana com cobertura vítrea, sem e com os depósitos de filmes finos em diversos tempos de exposição ao plasma. Na Fig. 9a está mostrada uma gota de água em contato com a superfície original da amostra de isolador de porcelana com cobertura vítrea, mostrando que a mesma não teve forma circular e que tal característica é típica de superfícies hidrofílicas. Pela forma apresentada, não foi possível determinar a molhabilidade do substrato original. Nas imagens 1i até 6if, da Fig. 9, pode-se observar que houve alteração do ângulo de contato da gota de água sobre o substrato. Os resultados analisados destes ângulos de contato estão apresentados na Tabela IV, demonstrando que a partir dos parâmetros adotados nas amostras de substratos 2i, os filmes produzidos apresentaram valores suficientes para serem classificados como hidrofóbicos, de acordo com a classificação recomendada na ASTM D7334-08 [20]. Em trabalho reportado na literatura, filmes finos de AlN depositados por plasma apresentaram ângulo de contato de 72,9° [29]. Assim, pode-se considerar que os valores de  $\theta$  obtidos foram próximos aos resultados deste trabalho, com exceção dos substratos 1ia e 2ib. A hidrofobicidade tanto dos filmes contínuos quanto dos nanoestruturados, exceto 1ia e 2ib, com tempos inferiores a 30 s de exposição ao plasma, apresentaram características adequadas. Entretanto, além da referida análise, há a necessidade da avaliação dielétrica destes filmes, uma vez que a mesma é fundamental para a aplicação a qual se destinam. A resistividade elétrica superficial dos filmes finos depositados foi medida, demonstrando que a amostra do isolador com filme fino 1i foi de 656 Ω, ou seja, de alta condutividade não podendo ser usada em isoladores de baixa a alta tensão. As outras

amostras apresentaram valores acima de  $10^{12} \Omega$ , sendo superiores ao limite máximo de medida do equipamento utilizado. Testes finais realizados com o AlN depositado sobre um isolador de porcelana tipo pino para a classe de tensão de 15 kV foram realizados, submetendo-se o isolador com filme de AlN depositado à exposição à névoa salina em câmara de intemperismo artificial. Os resultados mostraram uma característica de hidrofobicidade mínima CM4, segundo a ABNT IEC/TS 62073 [22], e que tais características deveriam ser melhoradas a partir da variação dos parâmetros de produção do filme fino pelo PMS. Pela referida norma pode-se classificar a superfície de isoladores dentro de uma escala de classes de molhabilidade que se inicia com a classe CM1 (superfície completamente

Tabela IV - Resultados das aferições dos ângulos de contato estático dos seis substratos de isolador elétrico tratados com AlN.

[Table IV - Results of measurements of static contact angles of the six electrical insulator substrates treated with AlN.]

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

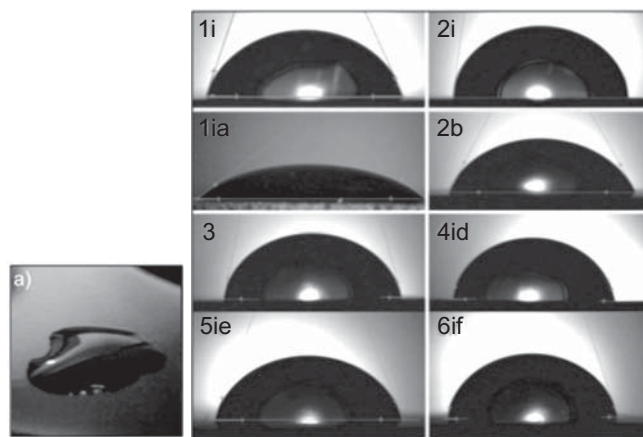


Figura 9: Imagens das gotas de água sob os substratos não tratado (a) e tratados: 1i, 2i, 1ia, 2ib, 3ic, 4id, 5ie e 6if. As gotas possuíam volume de 20  $\mu\text{L}$ .

[Figure 9: Images of the water drop on the not treated (a) and on the treated (b) substrates: 1i, 2i, 1ia, 2ib, 3ic, 4id, 5ie and 6if. The drop volume was 20  $\mu\text{L}$ .]

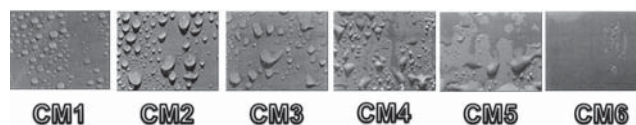


Figura 10: Imagens ilustrativas da classificação da hidrofobicidade para isoladores, segundo a norma ABNT IEC/TS 62073 [22].

[Figure 10: Illustrative images of the hydrophobicity rating for insulators, according to ABNT IEC/TS 62073 [22].]

hidrofóbica, isto é, repelente à água) e termina com a classe CM7 (superfície completamente hidrofílica, isto é, facilmente umidificada pela água). A classe CM7 é uma superfície que é completamente molhável sem a observação de pontos secos. Uma imagem ilustrativa desta classificação está mostrada na Fig. 10.

Em função destes resultados e da observação de que os filmes nanométricos de  $\text{TiO}_2$  têm características hidrofóbicas e autolimpantes, partiu-se para a produção dos mesmos, levando-se em consideração um alvo de Ti em atmosferas de Ar. A análise química elementar, por microsonda analítica de raios X (EDS) acoplado ao MEV, da superfície de amostras dos isoladores tipo saia de baiana, com o filme fino produzido a partir do alvo de Ti, mostrou teores médios deste elemento químico de  $(0,6 \pm 0,1)\%$  em massa, nas regiões analisadas. Mesmo assim, tal concentração não foi atribuída somente ao filme depositado, já que a porcelana e o vidro também continham traços deste óxido. A espessura do filme não pode ser medida pelo MEV-FEG. Por AFM, Fig. 11, foram efetuadas medidas em tempos de até 120 s, observando-se, tal como para o filme de AlN, uma tendência do mesmo seguir a morfologia do vidro original e que, a partir de 120 s, houve a formação de um filme de aspecto contínuo mas pouco uniforme, devido às irregularidades observadas na amostra original. A hidrofobicidade do filme fino obtido, mostrada qualitativamente na Fig. 12, pode ser classificada como CM3 antes e após a exposição do mesmo em névoa salina produzida em câmara de intemperismo artificial [22].

Os resultados das medidas da máxima corrente elétrica de fuga RMS de amostras de isoladores pino tipo saia de baiana executadas no laboratório, sem e com o filme nanométrico de Ti, podem ser verificados na forma gráfica na Fig. 13. Na Fig. 13a é mostrado o comportamento da corrente de fuga medida por 580 s no isolador sem cobertura de filme nanométrico à base de Ti, quando seco (valor médio em torno de 100  $\mu\text{A}$ ) e após molhado (105  $\mu\text{A}$ ), onde se observa uma elevação desta quando molhada. Na Fig. 13b pode ser observado que o filme fino nanométrico de Ti sobre o vidro do isolador ocasionou uma diminuição na corrente de fuga medida, em tempos similares de 580 s, em cerca de 25% (85  $\mu\text{A}$ ), não havendo variação desta com a presença de uma película de água. Tal comportamento pode ser atribuído ao baixo grau de molhabilidade superficial ou alta hidrofobicidade do filme.

A medida da máxima corrente de fuga RMS dos isoladores sem e com filme nanométrico à base de Ti no



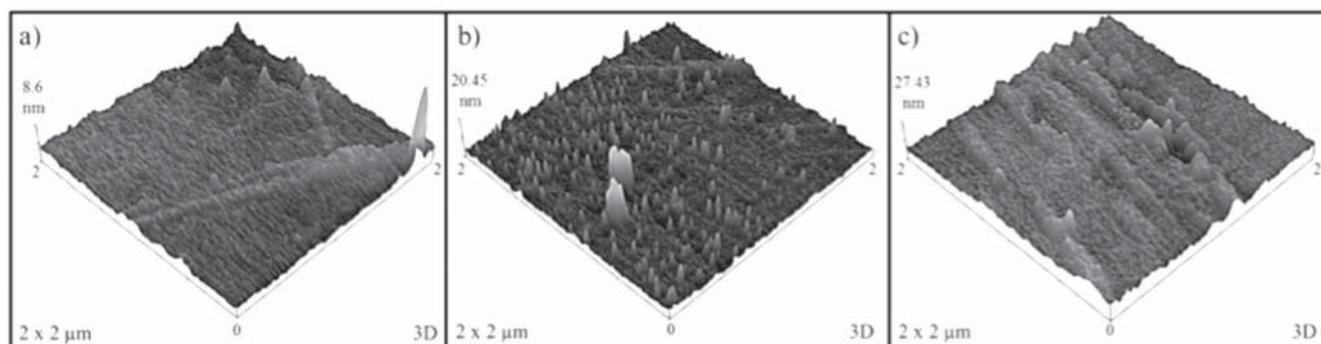


Figura 11: Imagens de AFM das superfícies das amostras de isoladores de porcelana tipo pino, sendo: (a) amostra sem deposição, (b) amostra com 30 s de deposição e (c) amostra com 120 s de deposição.

[Figure 11: AFM images of surfaces of pin type porcelain insulator samples: (a) sample without deposition, (b) sample after 30 s of deposition and (c) sample after 120 s of deposition.]

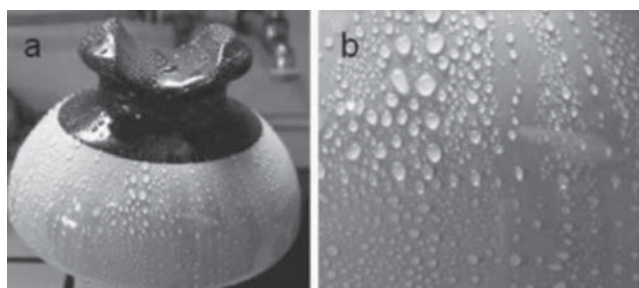


Figura 12: Imagem mostrando hidrofobicidade (CM3) no isolador cerâmico tipo pino “saia baiana” com deposição de Ti, nas condições de vácuo de  $5,5 \times 10^{-3}$  Pa e pressão de trabalho para a inserção do gás Ar de 0,82 Pa, com tempo de deposição da camada de filme fino de 20 s após a ativação da energia do reator.

[Figure 12: Image showing the hydrophobicity (CM3) in the ceramic insulator, pin type “saia baiana”, with deposition of Ti in conditions of vacuum at  $5.5 \times 10^{-3}$  Pa, pressure for insertion of Ar gas of 0.82 Pa, and deposition time of thin film layer of 20 s after energy activation of the reactor.]

campo, nas estações Pituba (Fig. 14) e de Costa do Sauípe, BA, mostrou que a camada protetora reduziu a amplitude da corrente medida em todos os casos analisados. Das sete amostras avaliadas na estação Pituba e em Sauípe, em apenas duas foram verificados picos de corrente em relação ao tempo de exposição e em função das condições climáticas de precipitações pluviométricas periódicas, sendo que tal fato foi atribuído a uma deficiência no processo de deposição do filme no reator, estas com camadas menores e não homogêneas nas superfícies das saias dos isoladores. As amostras de isoladores sem a cobertura do filme fino foram desligadas automaticamente dos sistemas de medidas das duas estações (Pituba e Sauípe), após cerca de 2 meses de exposição em Pituba e de 3 dias em Costa do Sauípe (maior agressividade por íons cloreto pela sua proximidade à zona de arrebentação das marés), por apresentar amplitudes acima do grau de segurança estabelecido no software, com surtos superiores a 300 mA. A intensidade dos distúrbios elétricos causados foi elevada e provocou vários desligamentos

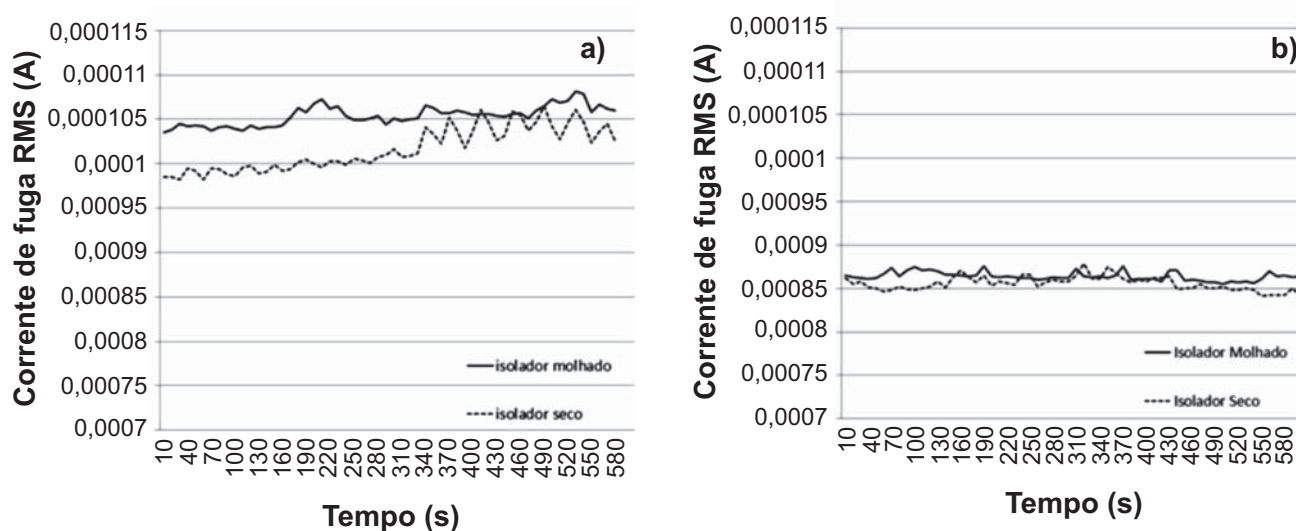


Figura 13: Resultados da máxima corrente de fuga RMS, durante 580 s, de (a) isolador 1 sem cobertura com filme fino e (b) isolador 2 com cobertura, ambos medidos na forma seca e úmida.

[Figure 13: Results of the maximum RMS leakage current, during 580 s, of (a) insulator 1 without thin film coating, and (b) insulator 2 with coating, both measured in dry and wet condition.]

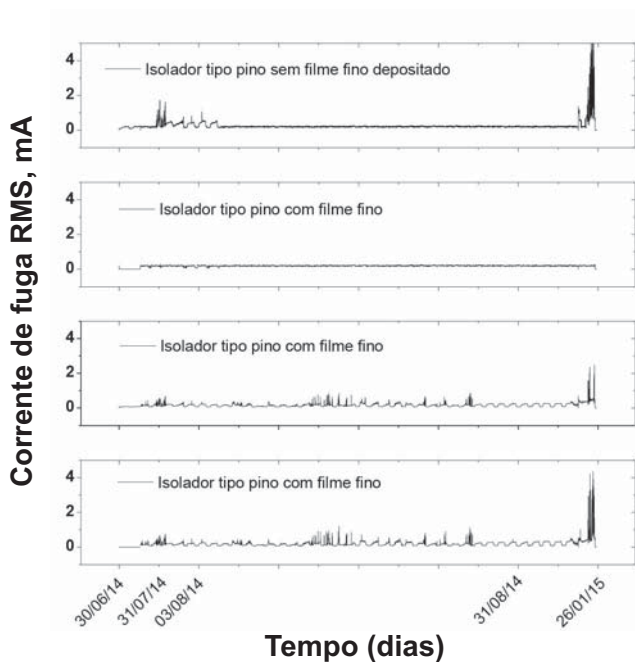


Figura 14: Corrente de fuga versus tempo de exposição ao meio ambiente de isoladores de porcelana tipo saia baiana sem e com filme fino, instalados na estação de Pituba, classe 15 kV.

[Figure 14: Leakage current versus exposure time in natural environment of porcelain insulators, “saia baiana” type, with and without titanium coating, installed in Pituba station, 15 kV class.]

totais do sistema, tanto que somente em agosto foi possível medir durante praticamente o mês inteiro nas regiões. Neste período, foram constatadas correntes de fuga RMS da ordem de 5 mA, em Pituba, nos isoladores sem cobertura e em um dos isoladores com cobertura de filme de Ti. Para esta amostra testada, foi observada uma corrente de fuga RMS máxima ao redor de 4 mA. A maioria dos isoladores analisados com filme fino teve variações de correntes de fuga RMS no período de medida entre 0,2 e 2 mA, em condições adversas de clima (com chuva e diferentes velocidades de vento). Ao longo do tempo de exposição, foi percebido que todos os dispositivos com superfície modificada por plasma frio com deposição de titânio continuaram apresentando valores de corrente de fuga RMS inferiores aos dos isoladores sem deposição e, principalmente, sem desligamentos ocasionados pela máxima corrente de fuga RMS, ou seja, que a camada nanométrica depositada vem a ser uma solução viável para a extensão da vida útil destes dispositivos em regiões de maior agressividade ambiental.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nos testes de desempenho em máxima corrente de fuga, tanto no laboratório com câmaras climáticas quanto no campo (exposição natural), de isoladores cerâmicos tipo pino, comumente chamados na região da Bahia como “saia de baiana”, demonstraram que a técnica de deposição de filmes finos por PMS ou plasma a frio, com alvos de Ti e de Al pode ser viável para

a extensão da vida útil destes dispositivos quando instalados em regiões de elevada agressividade ambiental, em redes de energia elétrica de classe 15 kV. O comportamento físico dos filmes depositados medido pelo grau de hidrofobicidade reduziu nas amostras de ambas as deposições (AlN e de Ti) de CM6 para uma classe de CM4, com AlN, e de CM6 a CM7 para CM3 quando o alvo foi o Ti. A corrente de fuga RMS medida nos isoladores sem e com filme nanométrico à base de Ti foi superior nos dispositivos sem a proteção, alcançando valores medidos de 5 mA e com desligamento do sistema computadorizado de medida (após 3 dias em Sauípe e de 3 meses em Pituba) em consequência desta ter superado o intervalo de segurança de curto circuito estabelecido nos dispositivos eletrônicos de proteção (surtos superiores a 300 mA). Com a deposição dos filmes em sete isoladores, foram verificadas alterações de comportamento em dois destes, com picos de máxima corrente de fuga atingindo 2,4 mA no campo. A maioria (75%) dos isoladores com filme fino analisados teve variações de corrente de fuga RMS no período de medida entre 0,2 e 2 mA, em condições adversas de clima (com chuva e diferentes velocidades de vento).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro, em infraestrutura, recursos humanos em IT e fomento da COELBA P&D 0047-0047/2011, LACTEC, ANEEL, CNPq/PIBIT e CNPq Lei 8010/90, DI 14/2190047-7, LI 14/4271063-7, para a realização desta pesquisa. Agradecem também ao LNNano/CNPEM pelas análises de microscopia e ao C-LABMU/PROPESP pelas análises de AFM.

## REFERÊNCIAS

- [1] J.S.T. Loom, *Insulators for High Voltage*, Peter Peregrinus, London, UK (1990) 3-23.
- [2] J. Mamede Filho, *Manual de Equipamentos Elétricos*, Rio de Janeiro, LTC (2005) 686.
- [3] K.F. Portella, F. Piazza, M.S. Cabussú, P.C. Inone, D.P. Cerqueira, C.S. Chaves, “Estudo dos efeitos da poluição atmosférica em isoladores de distribuição e métodos alternativos para minimizá-los”, Relatório final de projeto, Curitiba, LACTEC/COELBA (2007).
- [4] D. Tu, X. Liu, L. Gao, Q. Liu, *IEEE* (1990) 96-99.
- [5] D.R. Mello, R.T.D. Costa, T. Batista Jr., M.E. Melo, Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/biblioteca/Citenel2001/trabalhos%5C33.pdf>>.
- [6] C.A. Fontanella, A.P.N. de Oliveira, D. Hotza, *Revista Matéria* **13** (2008) 624-635.
- [7] G. Montoya-Tena, R. Hernández, J.I. Montoya, *Electr. Power Syst. Res.* **80** (2010) 716-722.
- [8] J.G. Castaño, E. Velillab, L. Correaa, M. Gómez, F. Echeverría, *Electric Power Systems Res.* **116** (2014) 182-186.
- [9] L. Graziani, E. Quagliarini, F. Bondioli, M. D’Orazio, *Building Environment* **71** (2014) 193-203.
- [10] R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **28** (1936) 988-994.

- [11] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* **40** (1944) 546.
- [12] M. Ma, R. M. Hill, *Curr. Opin. Colloid. In.* **11** (2006) 193-202.
- [13] A. Anders, *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, New York, John Wiley and Sons (2000) 1893.
- [14] A. Anders, *Surf. Coat. Tech.* **200**, 5-6 (2005) 1893-1906.
- [15] M. Lieberman, A. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharge and Materials Processing*, John Wiley & Sons, (1994) 572.
- [16] M. Hudis, *J. Appl. Phys.* **44** (1973) 1489-1496.
- [17] P. Kelly, R. Arnell, *Vacuum* **56** (2000) 159-172.
- [18] R.W. Berry, P.M. Hall, M.T. Harris, *Thin Film Technology*, Princeton (1968) 706.
- [19] K.F. Portella, D.P. Cerqueira, G. Capobianco, J.M. Silva, J.S.S. de Melo, M.O.G. Portella, M. Mazur, P.C. Inone, P.A.M. Pereira, S. Ribeiro Jr., S.A. Pianaro, *Revestimento nanométrico para isoladores de redes aéreas de energia elétrica em regiões de agressividade ambiental*, Patente PI1020120315351, INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Brasil (2012).
- [20] American Society for Testing and Materials, D7334-08, *Standard practice for surface wettability of coatings, substrates by advancing contact angle measurement*, Pensilvânia (2013).
- [21] M.M. Mazur, Diss. Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Paraná (2014) 88.
- [22] Associação Brasileira de Normas Técnicas, IEC/TS 62073, *Guia de medição da hidrofobicidade nas superfícies de isoladores*, Rio de Janeiro (2010).
- [23] Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT 15122, *Isoladores para linhas aéreas - Isoladores compostos tipo suspensão e tipo ancoragem, para sistemas em corrente alternada com tensões nominais acima de 1000 V - Definições, métodos de ensaio e critério de aceitação* (2013).
- [24] K.F. Portella, M.O.G.P. Portella, S. Ribeiro Jr., J.S. S. Melo, D.P. Cerqueira, S.A. Pianaro, M.M. Mazur, In 20º Relatório Técnico de Pesquisa LACTEC/COELBA/ANEEL, P&D 0047-0047/2011, Curitiba (2014).
- [25] F.J.P. Souza, W.F. Neves, O.E. Alarcon, *Cerâmica* **50** (2004) 217-224.
- [26] S. Venkataraj, D. Severin, R. Drese, F. Koerfer, M. Wutting, *Thin Solid Films* **502** (2006) 235-239.
- [27] M.A. Auger, L. Vázquez, M. Jergel, O. Sánchez, J.M. Albella, *Surf. Coat. Technol.* **180-181** (2004) 140-144.
- [28] V. Yu. Davydov, Y. E. Kitaev, I.N. Goncharuk, A.N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, R.A. Evarestov, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 890-907.
- [29] H.-W. Zan, P.-K. Yen, P.-K. Liu, K.-H. Kuchen, J.C.-H. Hwang, *Org. Electron.* **8** (2007) 450-454.  
(*Rec. 27/04/2015, Rev. 16/10/2015, Ac. 22/10/2015*)