

INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA DOS PULSOS DE CORRENTE SOBRE A CODEPOSIÇÃO DE BORO E TITÂNIO COM A FORMAÇÃO DO TIB₂.

Gerhard Ett^(*) e Elisabete Jorge Pessine

(*) Anod-arc Comércio e Serviços Ltda
Rua do Matão, Trav. R, 400 - CIETEC,
CEP: 05508-900 - São Paulo/SP – Brasil
Tel: (11) 3812-8466 - gett@terra.com.br

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
Tel: (11) 3816-9350/9359 - epessine@net.ipen.com.br

RESUMO

O diboreto de titânio possui distintas propriedades tais como: extremamente duro (3350Hv), quimicamente inerte, possui elevado ponto de fusão (2980°C) e boa condutividade elétrica. Estas propriedades o tornam adequados para revestimentos de alto desempenho.

O revestimento foi formado por via eletroquímica partir da co-redução do K₂TiF₆ e do KBF₄ em meio de fluoretos fundidos (FLINAK). Neste meio, obtém-se revestimentos não possíveis em meio aquoso.

A eletrodeposição por pulso de corrente produz revestimentos de melhor qualidade, com poucas trincas e boa adesão comparativamente aos obtidos por corrente contínua.

Keyword: diboreto de titânio, sais fundidos, revestimentos, deposição pulsada

ABSTRACT

The titanium diboride owns distinct properties like extremely high hardness (3350Hv), chemically inert, high melting point (2980°C) and good electric conductivity. Due to these properties, it is well suited to be coating of high performance.

The coating was produced by electrochemical route from the co-reduction of K₂TiF₆ and KBF₄ in molten fluorides (FLINAK). At ordinary temperature this process in not achieved.

The electrodeposition with pulse current plating produces coatings with better quality, showing fewer cracks and better adhesion when compared with those obtained by continuous current plating.

1. INTRODUÇÃO

Apesar dos vários trabalhos descritos na literatura sobre a preparação eletroquímica dos diboretos^[1,2,3], são inexistentes os que se direcionam ao estudo com a aplicação de corrente pulsada.

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de deposição com corrente pulsada, e verificou-se se outras fases são formadas com a alteração da frequência, muito comum ocorrer na deposição de ligas em meio aquoso.

2. PARTE EXPERIMENTAL

A mistura eutética de LiF-NaF-KF (46,5 - 11,5 - 42 mol%), Flinak (p.f.=454 °C e $\rho=1,96 \text{ g/cm}^3 / 700 \text{ °C}$) empregada como solvente, foi previamente desidratada assim como o soluto, uma mistura de K_2TiF_6 e KBF_4 nas concentrações adequadas.

Para eletrodo de trabalho utilizou-se a grafita (2,49 cm^2), utilizou-se um fio de platina como eletrodo de pseudo-referência e quando necessário o eletrodo^[4] de referência de Ni/Ni^{2+} + Flinak //BN e o cadinho de grafita como eletrodo auxiliar.

A aparelhagem eletroquímica é a usual e o equipamento o potenciostato 173/273 da EG&G da PAR acoplado a um programador PAR-175 ou a um microcomputador.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A variação da espessura do revestimento de TiB_2 com a frequência é mostrada na figura 1. Com frequências aplicadas no intervalo entre 0,5 e 1000 Hz e densidades de corrente $i_c= 0,45 \text{ A/cm}^2$, $i_{\text{off}}= 0$ com uma relação entre os tempos de duração de $t_c/t_{\text{off}}= 5/1$, durante 30 minutos.

Na região dos valores decrescentes da espessura, entre 0,1 e 0,5 Hz, o depósito exibe uma cristalização nodular, com pouca dissolução, provocada pela etapa de oxidação.

Como pode ser constatado na micrografia eletrônica de varredura (1-a), nota-se um comportamento semelhante ao observado durante a deposição contínua (1-c). A seguir, a curva passa por um mínimo em uma frequência intermediária e volta a crescer com um aumento da frequência.

A alteração da espessura (50 μm) durante este ensaio é pouco significativa; porém, há uma grande diminuição do número de nódulos, como pode ser observado comparando-se as micrografias obtidas com 0,2, 10 e 1000 Hz na figura 1 (a, c, e), respectivamente. Os nódulos sofreram um nivelamento, o que produz um brilho metálico. A presença mais visível de trincas é decorrente das diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica da grafita e do TiB_2 .

Nas figuras 2 e 3, pode-se observar que à medida que a frequência aumenta, os potenciais de redução e de circuito-aberto (tempo de relaxamento) se aproximam.

Em baixas frequências (0,5 Hz), a duração com que o pulso é aplicado permite fixar o potencial de deposição durante um período mais longo (2,3 s), como mostra a figura 3(a), sendo suficiente para formar os nódulos. Porém, o tempo em que ocorre a oxidação é insuficiente para eliminá-los e uniformizar a camada, apesar do potencial de pico de oxidação coincidir com o do voltamograma cíclico. Nos ensaios anteriores da voltametria cíclica do

TiB_2 , a relação entre $i_c / i_a = 0,63$ indica que a etapa de dissolução também é mais lenta.

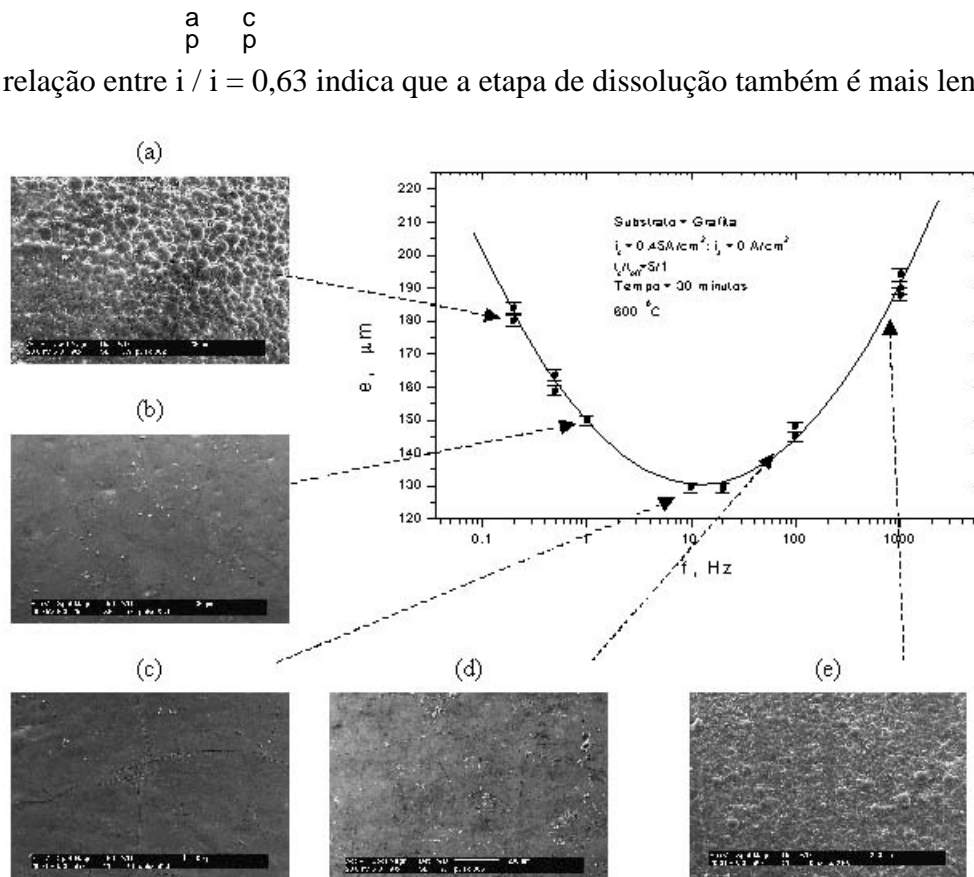


Figura 1: Variação da espessura com a frequência dos pulsos de corrente.

Em altas frequências (1000 Hz), os períodos entre os processos de oxidação e redução (1 ms) são menores, o potencial de deposição é alcançado (-1,50 V), não acontecendo o mesmo para o de oxidação apresentado na voltametria. O depósito obtido é mais espesso e também apresenta mais nódulos (figura 1-e). Em frequências elevadas (acima de 1000 Hz), o potencial de redução e oxidação permanecem praticamente idênticos, como pode-se observar na linha tracejada da figura 2 (c), assemelhando-se muito à deposição com corrente contínua.

Em médias frequências (100Hz), o potencial de deposição chega a se estabilizar; porém, o tempo (0,01s) em que este é aplicado é menor em relação à baixa frequência, além de possuir um pico de oxidação o que não ocorre com a alta frequência.

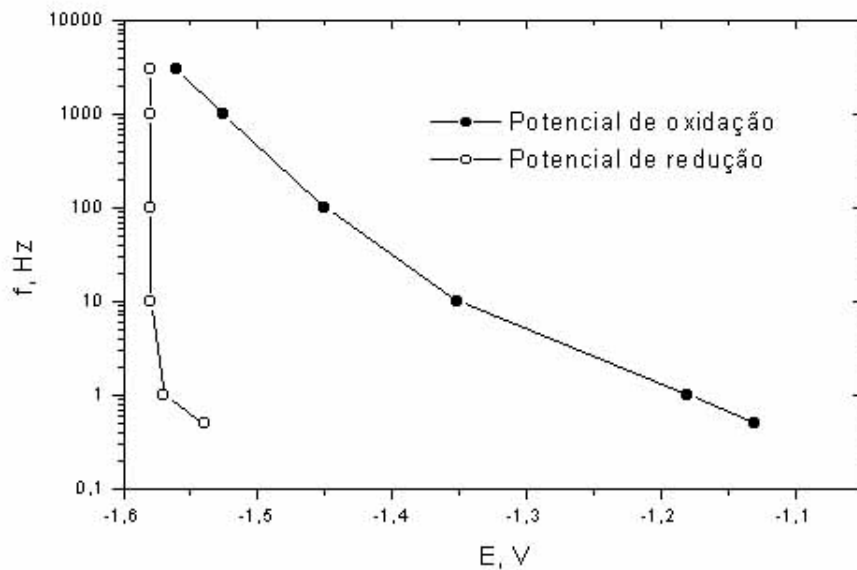


Figura 2: Variação da frequência em relação ao potencial de oxidação e redução resultante da fixação de uma corrente.

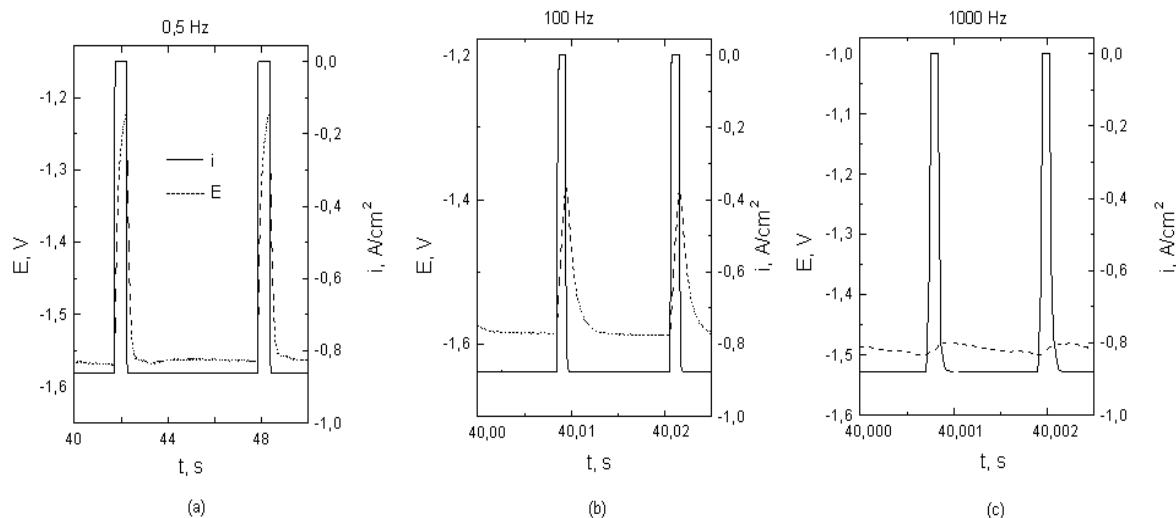


Figura 3: Efeito da deposição pulsada de corrente sobre o potencial.

Em todas as frequências, a composição do intermetálico foi praticamente a mesma, como pode ser observado na tabela 10.2, utilizando-se a técnica de fluorescência de raios X.

<u>Tabela 1:</u>	<u>B (%)</u>	<u>Ti (%)</u>	<u>F (%)</u>	<u>K (%)</u>	<u>Na (%)</u>	<u>Li (%)</u>
<u>Análise</u>						
<u>quantitativa</u>						
<u>do</u>						
<u>intermetálico</u>						
<u>em função</u>						
<u>da</u>						
<u>frequência</u>						
<u>aplicada</u>						
<u>(% peso)</u>						
<u>F (Hz)</u>						
0,5	30,33	69,54	0,05	0,01	0,03	0,04
1	30,41	69,44	0,06	0,01	0,04	0,04
10	31,62	68,31	0,02	0,00	0,02	0,03
100	30,54	69,40	0,01	0,02	0,00	0,03
1000	30,32	69,50	0,07	0,02	0,03	0,06
teórico	31,10	68,90	-	-	-	-

O diagrama⁽⁵⁾ de fase B/Ti, mostra que na formação do TiB_2 é possível uma variação de sua composição de 30,1 a 31,1% em peso de boro, estando os valores obtidos dentro dos resultados esperados.

Observou-se em todos os depósitos a presença da fase de TiB_2 , detectada pela difração de raios X (JCPDS nº 35-0741), como mostra a figura 4. A estrutura observada dos depósitos é hexagonal⁽⁶⁾.

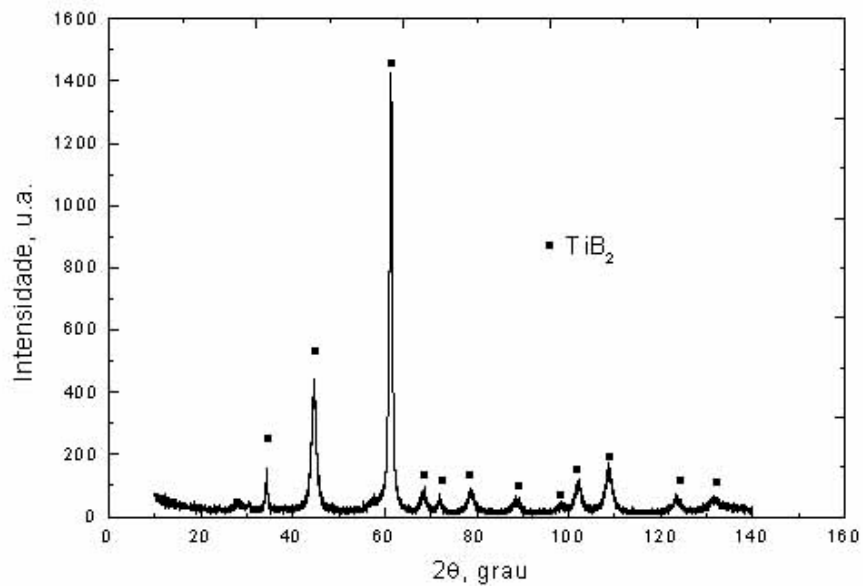


Figura 4: Difratograma de raios X do TiB_2 .

Na figura 5, são mostradas as fotografias dos eletrodos de grafita revestidos com TiB_2 para diferentes frequências.

Entre 1 e 100 Hz, obteve-se depósitos mais lisos, isentos de nódulos. Porém, à 100 Hz, a relação espessura de camada e qualidade foi mais satisfatória. Desta forma, esta foi a frequência escolhida para os próximos experimentos.

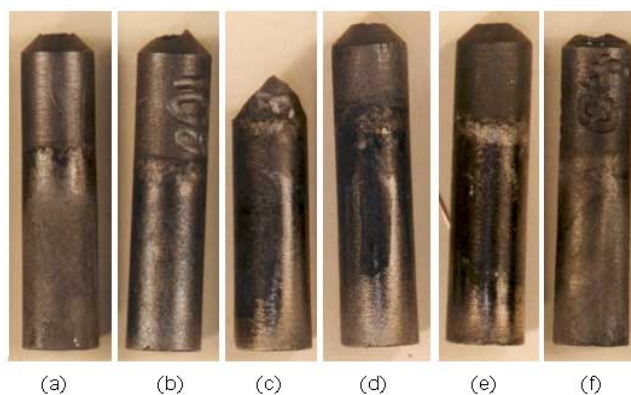


Figura 5: Aspecto dos eletrodepósitos de TiB_2 em função da frequência:

(a) 0,2Hz; (b) 0,5Hz; (c) 1 Hz; (d) 10Hz; (e) 100Hz e (f) 1000Hz

($i_c=0,45 \text{ A/cm}^2$, $i_a=0$; $t_c/t_{off}= 5/1$, 30 min).

4. CONCLUSÕES:

Verificou-se que a composição do intermetálico formado não varia em relação as distintas frequências aplicadas, porém na morfologia do revestimento exerce uma forte influência.

Notou-se a presença de nódulos tanto para baixas frequências (100Hz), assim como para altas frequências (1000Hz). Em frequências intermediárias foi obtido um revestimento mais liso, mais aderente e com menos trincas.

Os melhores revestimentos de TiB_2 obtidos por deposição com corrente pulsada forma para os seguintes parâmetros: $f= 100 \text{ Hz}$; $t_c/t_{off}= 5/1$ e $i_c/i_a=2,20$

As melhores eficiências de corrente na preparação de revestimentos de TiB_2 forma obtidas por deposição com corrente pulsada, que também proporciona um maior poder de nivelamento.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro aos técnicos do IPEN por terem viabilizado muitas das nossa idéias.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

¹[] BOUTIN, J.; MIRTCHI, A. Surface characterization of titanium diboride-aluminum composite. **Microstrutural science**, v. 22, p. 223-236, 1996.

²[] RANSLEY, C.E. Refractory carbides and borides for aluminum reduction cells. **Journal of Metals**, fev. p.129-135, 1962.

³[] KASHERMAN, D.; KAZACOS, M.S. Effect of anode-cathode distance on the cell potential and electrical bath resistivity in an aluminium electrolysis cell with a sloping TiB₂ composite cathode. *J. Appl. Electrochem.*v.18, p. 863-868, 1988.

⁴[] Ett, G.; Pessine, E. J. **12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBECIMAT**, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil, 1996.

⁵[] MURRAY, J.L.; LIAO, P.K.;SPEAR, K.E. **Alloy phase diagrams**, ASM Handbook, v.3, ASM International. The Material Information Society.

⁶[] BOUTIN, J.; MIRTCHI, A. Surface characterization of titanium diboride-aluminum composite. **Microstrutural science**, v. 22, p. 223-236, 1996.

[] RANSLEY, C.E. Refractory carbides and borides for aluminum reduction cells. **Journal of Metals**, fev. p.129-135, 1962.

[] KASHERMAN, D.; KAZACOS, M.S. Effect of anode-cathode distance on the cell potential and electrical bath resistivity in an aluminium electrolysis cell with a sloping TiB₂ composite cathode. *J. Appl. Electrochem.*v.18, p. 863-868, 1988.

[] Ett, G.; Pessine, E. J. **12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBCIMAT**, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil, 1996.

[] MURRAY, J.L.; LIAO, P.K.;SPEAR, K.E. **Alloy phase diagrams**, ASM Handbook, v.3, ASM International. The Material Information Society.