

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODEPÓSITO DE DIBORETO DE TITÂNIO (TiB<sub>2</sub>)

Gerhard Ett e Elisabete Jorge Pessine

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN.  
Comissão Nacional de Energia Nuclear-CNEN.  
Coordenadoria de Engenharia e Ciência dos Materiais- MMM.  
Caixa Postal 11049 - São Paulo, Brasil. Fax: 55-011-816 9370.

## RESUMO

Devido as especiais propriedades físicas e químicas do TiB<sub>2</sub>, sua aplicação como revestimento é muito indicada, para ferramentas de corte, em dispositivos para resistir ao alumínio fundido, em processos sob altas temperaturas, etc. Para eletrodepositar TiB<sub>2</sub> é necessário o uso de sais fundidos. Neste trabalho foi utilizada a mistura de LiF-KF-NaF como eletrólito e como substrato o Cu e a grafita.

Palavras-chaves: diboreto de titânio, sais fundidos

## ABSTRACT

As regards to the special physical and chemical properties of TiB<sub>2</sub> it can be hard recommended as finishing for machine tools, in apparatus to resist molten aluminium and many process under high temperatures, etc. To perform the TiB<sub>2</sub> electrodeposition it is necessary the use of molten salts. In this paper we have utilized the LiF-KF-NaF mixture as electrolyte, and copper and graphite substrates

Key word: titanium diboride, molten salts

## INTRODUÇÃO

O diboreto de titânio é considerado um material potencialmente muito promissor, devido a combinação de suas propriedades. Este material por ser extremamente duro<sup>(1)</sup> (3400 HV<sub>0,05N</sub>), é forte candidato para revestir ferramentas de corte. Também possui elevado ponto de fusão (2980 °C), e quando soma-se estas duas propriedades, pode-se revestir, bocais de foguete, aletas de turbina, etc. É quimicamente inerte e insolúvel em sais fundidos<sup>(2,3)</sup>, HF e HCl, porém reage com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e solubiliza-se em misturas de: HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Por também possuir baixa resistividade elétrica (9-15 μΩcm), uma excelente resistência a oxidação ao redor de 1500°C, boa molhabilidade na criolita e no alumínio fundido e uma baixa condutividade térmica 0,058-0,062 (cal \* cm<sup>-1</sup> \* sec<sup>-1</sup> \* K<sup>-1</sup>), são fortemente indicados para serem utilizados como revestimento de cátodos para a produção do alumínio, a partir da criolita fundida.

Existem diversos métodos para preparar TiB<sub>2</sub>, o mais utilizado é o método carbotérmico, porém este pode adicionar impurezas de carbono ao boreto formado, o mesmo acontecendo com os outros métodos tais como:

- Aluminotermia,
- Reação com B<sub>4</sub>C,
- Mecano-síntese,

- Aspersão térmica,
- Síntese a partir dos elementos, Boro + Hidreto do metal,
- Deposição química da fase vapor (CVD),
- Síntese direta dos elementos,
- "Sputtering", etc.

A eletrodeposição, outro método para preparar os diboretos tem merecido mais atenção em função das boas características do seu revestimento. Devido ao fato de ser eletrodepositado em potenciais muito catódicos, próximos da reação de evolução do H<sub>2</sub>, é necessário a utilização de eletrólitos não aquosos tais como os de sais fundidos, para a sua preparação.

A eletrodeposição de TiB<sub>2</sub>, tem como vantagem o obtenção de revestimentos compactos, aderentes e isentos de impurezas ou de dendritas, com espessuras adequadas a diversos propósitos.

A eletrodeposição de TiB<sub>2</sub> em meio de sais fundidos iniciou-se em 1948, com Andrieux<sup>(4)</sup>, eletrodepositando o intermetálico em substrato de inconel, utilizando eletrólitos de MgO, MgF<sub>2</sub>, 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1/2TiO<sub>2</sub> ou CaO, CaF<sub>2</sub>, 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1/4TiO<sub>2</sub>, porém o processo apresentou baixo rendimento e o depósito a presença de impurezas. Existem diversos eletrólitos fundidos adequados, para se preparar um revestimento de TiB<sub>2</sub> com baixo teor de contaminação. Os mais empregados são:

- Mistura de cloretos e fluoretos

preparar um revestimento de  $TiB_2$  com baixo teor de contaminação. Os mais empregados são:

- Mistura de cloretos e fluoretos  
 $KCl-KF-K_2TiF_6-KBF_4$ ,  
 $NaCl-KCl-NaF-TiCl_3-NaBF_4$ ;
- Cloretos  
 $NaCl-KCl-K_2TiF_6-KBF_4$
- Fluoretos<sup>(5,6)</sup>  
 $LiF-KF-B_2O_3-TiO_2$ ,  
 $LiF-KF-K_2TiF_6-KBF_4$ ,  
 $KF-K_2TiF_6-KBF_4$ ,  
 $LiF-KF-NaF-K_2TiF_6-KBF_4$ ,  
 $LiF-KF-K_2TiF_6-KBF_4-TiF_3$ ;
- fluorossilicatos<sup>(7)</sup>  
 $Na_3AlF_6-K_2TiF_6-KBF_4$ ,  
 $Na_3AlF_6-B_2O_3-TiO_2$ ,  
 $Na_2AlF_6-B_2O_3-TiO_2-Na_2CO_3-NaCl$ ;
- óxidos<sup>(8)</sup>  
 $Na_2B_4O_7-LiBO_2-Na_2TiO_3-Li_2TiO_3-TiO_2$ ,  
 $Li_2B_4O_7-TiO_2$ ,

Dentre estes eletrólitos, os que resultam em melhores depósitos, são os de fluoretos e as misturas de fluoretos+cloretos. Os eletrólitos de cloretos têm algumas vantagens em relação aos fluoretos: são mais baratos, os materiais utilizados na confecção da aparelhagem são mais duráveis e o sal é mais facilmente removido dos depósitos. Entretanto, os depósitos obtidos em meio de eletrólitos contendo misturas de fluoretos fundidos, apresentam não só melhor rendimento como também, camadas mais espessas e uniformes.

## PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi empregado como eletrólito suporte uma mistura eutética de  $LiF-NaF-KF$ , denominada de Flinak, (temperatura de fusão é  $454^\circ C$ ). O eletrólito sofre um cuidadoso tratamento, sendo desidratado a  $140^\circ C$  sob vácuo, durante 24 horas e depois fundido, sob atmosfera de argônio, não é aconselhável a utilização de nitrogênio, pois reage facilmente com o depósito de titânio podendo dificultar a deposição da liga  $TiB_2$ . Após a fusão é feita uma pré-eletrólise, para remoção de eventuais impurezas presente no eletrólito. O boro e o titânio são adicionados ao eletrólito na forma de  $K_2TiF_6$  e  $KBF_4$ .

## RESULTADOS

Para determinar os melhores parâmetros para a eletrodeposição potencioestática ou galvanostática do  $TiB_2$ , e também estudar os possíveis mecanismos deste processo foram empregados os métodos voltamétrico (cíclico) e cronopotenciométrico. Foram utilizados como eletrodos de trabalho o cobre e a grafita, como eletrodo de referência o par  $Ni/Ni(II)$ , com uma membrana de nitrato de boro e como eletrodo auxiliar o próprio cadinho de grafite.

Estudando<sup>5</sup> as espécies eletroquímicas individualmente foi possível observar que há apenas

uma etapa de transferência de cargas envolvida na redução do boro, enquanto que para o titânio há duas. Quando as duas espécies eletroativas B e Ti estão presentes no eletrólito foi observado apenas uma etapa de transferência de cargas seguida de uma reação química, relacionada com a formação do diboreto de titânio. Verifica-se também, que a adição de pequenas concentrações de boro ao eletrólito contendo cátions de titânio, altera significativamente o potencial de redução do titânio de  $-1,90V$  para  $-1,45V$ , figura 1. Para a situação inversa ocorre o mesmo, só que não tão intensamente. Outros autores<sup>5</sup> observaram que esta despolarização pode ser explicada pelo elevado valor negativo da energia de Gibbs para a formação química do  $TiB_2$  ( $\Delta G^\circ 1000K = -264kJ/mol$ ).

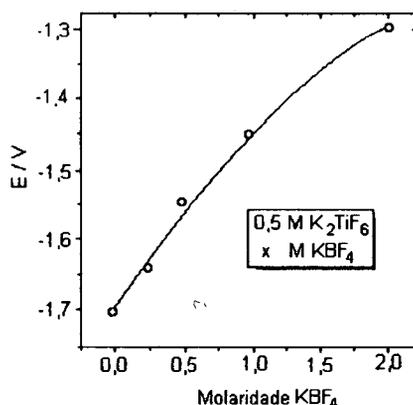


Figura 1: Despolarização do titânio por adição do  $KBF_4$

A partir dos resultados obtidos<sup>6</sup>, determinou-se quais são os melhores parâmetros ( $j$ ,  $E$ ,  $T$ , relação  $Ti/B$  e substrato) para a eletrodeposição do  $TiB_2$ .

A relação de concentração que proporciona os melhores depósitos é a de  $1/4$  em  $Ti/B$ .

Parâmetros estabelecidos para os métodos:

- potencioestático - potenciais aplicados ( $E$ ), entre  $0,3V$  e  $2,2V$  e,
- galvanostático - densidades de corrente aplicadas ( $j$ ), entre  $0,2$  e  $1,0 A/cm^2$ .

Na figura 2, pode-se observar que ao se aplicar uma densidade de corrente constante durante 30 minutos, a espessura de camada cresce linearmente para valores de até  $0,4A/cm^2$ , seguindo desta forma a 1ª lei de Faraday, porém com valores superiores a  $0,6A/cm^2$ , o desvio desta linearidade, pode ser explicado pela formação de dendritas no depósito.

A estrutura dos depósitos foram identificadas através da microscopia eletrônica de varredura e em alguns casos foi utilizado o Edax, acoplado a este, para uma análise quantitativa dos elementos, com exceção do B, que não pode ser determinado.

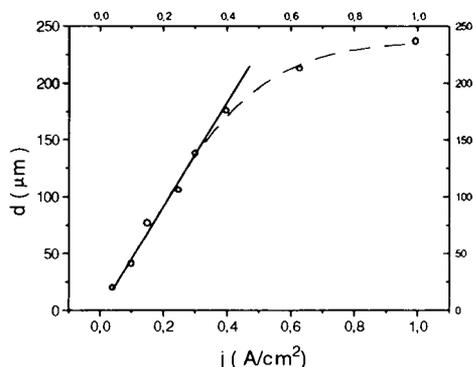


Figura 2: Espessura da camada eletrodepositada ( $d$ ), em relação ao aumento da densidade de corrente ( $j$ ), tempo de eletrólise 30min.

Para esta densidade de corrente aplicada durante 30 minutos a  $700\text{ }^{\circ}C$ , sobre Cu, este crescimento dendrítico no eletrodepósito, pode ser visto na micrografia da figura 3.

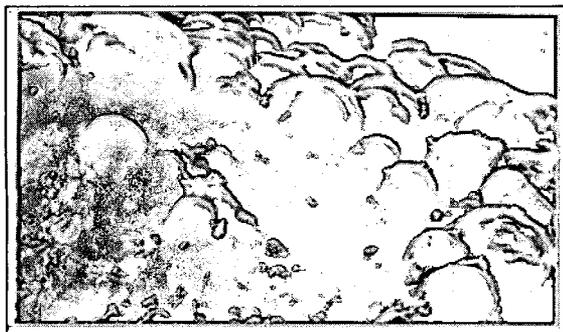


Figura 3: Micrografia de um depósito de  $TiB_2$  formado a partir de uma densidade de corrente de  $0,6A/cm^2$  durante 30minutos a  $700\text{ }^{\circ}C$  em um substrato de Cu.

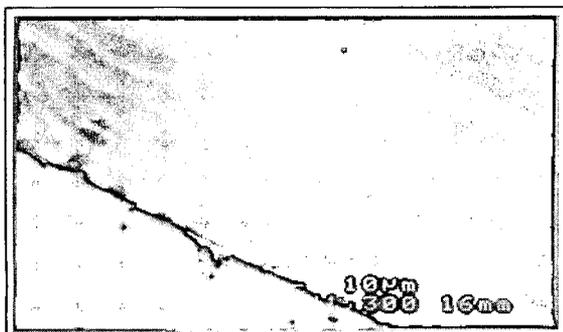


Figura 4: Micrografia de um depósito de  $TiB_2$  formado a partir de uma densidade de corrente de  $0,1A/cm^2$  durante 30minutos a  $600\text{ }^{\circ}C$  em um substrato de Cu.

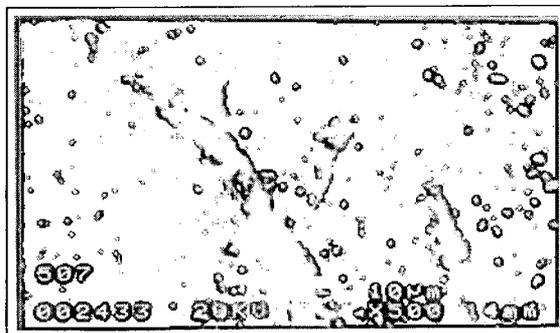


Figura 5: Micrografia de um depósito de  $TiB_2$  formado a partir de uma densidade de corrente de  $0,18A/cm^2$  durante 30minutos a  $600\text{ }^{\circ}C$  em um substrato de Cu.

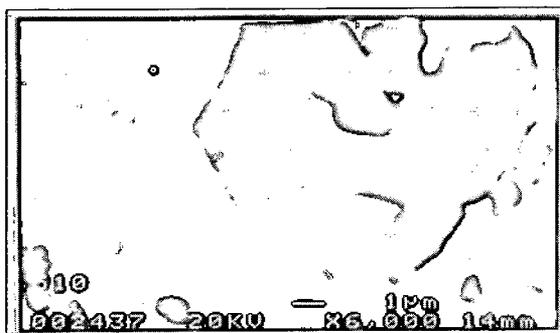


Figura 6: Micrografia de um depósito de  $TiB_2$  formado a partir de uma densidade de corrente de  $0,3A/cm^2$  durante 30minutos a  $600\text{ }^{\circ}C$  em um substrato de Cu.

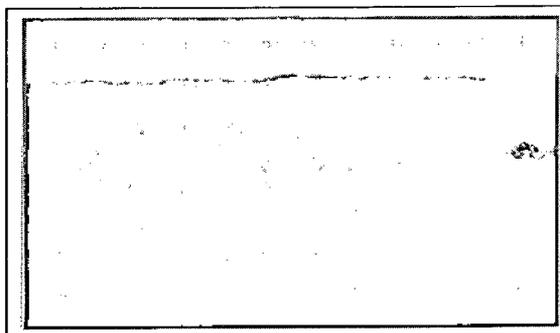


Figura 7: Micrografia de um depósito de  $TiB_2$  formado a partir de uma densidade de corrente de  $0,25A/cm^2$  durante 30minutos a  $600\text{ }^{\circ}C$  em um substrato de Cu.

A camada eletrodepositada apresenta uma estrutura típica laminar, que pode ser observada na micrografia da figura 4. A densidade de corrente aplicada foi de  $0,1A/cm^2$  durante 30 minutos a  $600\text{ }^{\circ}C$

em um substrato de Cu, proporcionando um depósito aderente.

O substrato de Cu e o depósito de  $TiB_2$  por apresentarem valores distintos de dilatação térmica  $4,6-8,1 \cdot 10^{-6}$  ( $^{\circ}C^{-1}$ ) e  $16,5 \cdot 10^{-6}$  ( $^{\circ}C^{-1}$ ), respectivamente, faz com que ao se retirar o cátodo do interior da célula eletrolítica, este sofra contração, ocasionando trincas no revestimento. Quando se utiliza a grafita como substrato, isto não ocorre pois a dilatação térmica é próxima ao  $TiB_2$ . Este fenômeno pode ser observado na micrografia da figura 5. Neste depósito aplicou-se uma densidade de corrente de  $0,18A/cm^2$ , durante 30 minutos., além de estar praticamente isento de dendritas.

A estrutura hexagonal do  $TiB_2$  pode ser identificada no cristal isolado, na micrografia da figura 6. Para este depósito foi aplicada uma densidade de corrente de  $0,3A/cm^2$ , a  $600^{\circ}C$ , durante 30 minutos

Os depósitos de  $TiB_2$  obtidos, normalmente são rugosos, necessitando uma posterior usinagem, apesar de serem densos e isentos de porosidade. Estas propriedades representam características muito importantes, para revestir os cátodos empregados para a produção de alumínio. Na figura 7, pode-se observar o revestimento com  $TiB_2$  de um tarugo de cobre. Neste depósito foi aplicado uma densidade de corrente de  $0,25A/cm^2$ , a uma temperatura de  $600^{\circ}C$ .

A estrutura final do depósito depende da nucleação, pois o crescimento da camada ocorre por epitaxia. Por este motivo o pré-tratamento do substrato é muito importante para se obter bons depósitos.

Os melhores depósitos obtidos a partir do método potenciostático, foram entre  $-1,4$  e  $-1,6V$  em relação a um eletrodo de referência de platina. A potenciais mais negativos que  $-2,0V$ , pode ocorrer a codeposição dos metais alcalinos do eletrólito, identificados no depósito de  $TiB_2$ .

A única técnica capaz de identificar o depósito de  $TiB_2$  é a difração de raios-X. Na figura 8, pode-se observar a difração de raios-X do eletrodepósito de  $TiB_2$  (hexagonal), obtidos nas mesmas condições experimentais da figura 3.

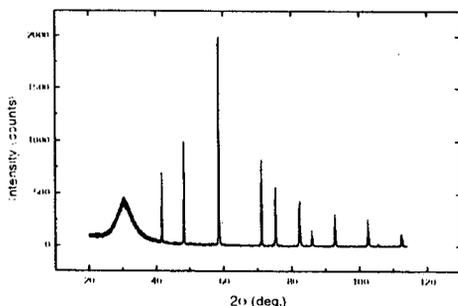


Figura 3. Difração de raios-X do eletrodepósito de  $TiB_2$

## CONCLUSÕES

Os depósitos obtidos a partir da eletrodeposição em meio de sais fundidos, apresentaram-se aderentes, para qualquer método de eletrodeposição, tanto potenciostático como galvanostático.

No método galvanostático, a melhor densidade de corrente aplicada foi de  $0,6A/cm^2$  para todas as temperaturas estudadas.

A acentuada presença das dendritas no eletrodepósito é a responsável pelo afastamento da linearidade observada na curva da variação da relação entre a espessura de camada e da densidade de corrente aplicada.

No método potenciostático, o melhor potencial aplicado, foi de  $-1,4V$  em relação ao eletrodo de platina, acima de  $-2,0V$ , ocorre uma contaminação do depósito com metais alcalinos, provenientes do eletrólito.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, Ipen, Fapesp e Copesp

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHACKELFORD, J.F. & ALEXANDER, W. "The CRC Materials Science and Engineering Handbook" CRC press. 1995
2. "Materials Handbook" Ceramic Industry. Jan. p.111 1993.
3. BLOOR, D.; FLEMINGS, M.C.; BROOK, R.J.; MAHAJAN, S.; CAHN, R.W. "The Encyclopaedia of Advanced Materials" p287-291, 1994
4. ANDRIEUX, M.L. "Recherches sur l'electrolyse des oxydes métalliques dissous dans l'anhydride borique ou dans les borates fondus" Ann.Chim.,12,p:423, 1929.
5. MAKYTA, M. & UTIGARD, T. "Electrochemical synthesis of titanium diboride" Light Metals p:1137-1144, 1993.
6. ETT, G. & PESSINE, E.J. "Eletrodeposição de diboreto de titânio ( $TiB_2$ ) em meio de sais fundidos" VIII ENCONTRO BRASILEIRO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE, São Paulo, p331-341, 1994.
7. DEVIATKIN, S.V.; KAPTAY, G.; BERECZ, E. "High-temperature electrochemical synthesis of  $TiB_2$  from cryolite-alumina melts containing oxides of boron and titanium" PROCEEDINGS OF THE NINTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MOLTEN SALTS E.U.A., 1994.
8. BOGACZ, A; LOS, P.; SZKLARSKI, W; JOSIAK, J. "Elektrolityczne otrzymywanie" Rudy Metale R 28(4)p:134-139, 1983.