

## ELETRODEPOSIÇÃO DE DIBORETO DE TITÂNIO (TiB<sub>2</sub>), EM MEIOS SE SAIS FUNDIDOS

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 55-011-8169370.

Os diboretos de titânio<sup>1</sup> por serem extremamente duros (3350HV), quimicamente inertes, possuírem elevado ponto de fusão (2980°C) e boa condutividade elétrica tornam-se atraentes, sendo elaborados para revestimentos, quando necessita-se aumentar a vida útil de componentes expostos a ambientes ao mesmo tempo agressivos e sob temperaturas elevadas.

Para se preparar eletrodos<sup>2</sup> de TiB<sub>2</sub> sobre alguns substratos, é importante verificar a contribuição individual dos elementos formadores da liga Ti e B, sob as mesmas condições experimentais, estudando-se assim, a etapa eletroquímica de geração da liga. Para viabilizar este estudo foi empregado o método da cronopotenciometria e da voltametria cíclica.

Para o estudo do mecanismo deste processo, foram utilizados como eletrodo de trabalho cobre, platina, tungstênio e uma barra de grafita. A escolha dos eletrodos de cobre e grafita está relacionada com a possibilidade de se trabalhar com superfícies que permitem a formação de ligas com as espécies eletroativas presentes no eletrólito: os metais alcalinos, o boro e o titânio.

O eletrólito suporte<sup>24</sup> utilizado foi uma mistura eutética de LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol%), (Flinak) com ponto de fusão de 454°C. O eletrólito foi mantido em uma câmara de desidratação à 140°C, durante 48 horas sob vácuo, com a finalidade de eliminar a água presente no KF. O boro e o titânio foram adicionados ao eletrólito na forma de KBF<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> em concentrações que variaram entre 0,1 a 2M. As temperaturas de estudo estão entre 550 e 700°C.

O eletrodo de referência<sup>5</sup> é representado pelo par Ni/Ni(II), foi construído com uma membrana de nitrato de boro e 1M de NiF<sub>2</sub> em Flinak. Este eletrodo foi utilizado, quando necessário para verificar os potenciais referidos ao eletrodo de Pt. O próprio cadinho de grafite foi utilizado como eletrodo auxiliar.

A eletrodeposição do boro ocorre em apenas uma etapa de transferência de carga<sup>6</sup>: B(II) → B e a do titânio em duas etapas consecutivas e correspondentes às espécies metálicas presentes<sup>7</sup>: Ti(IV) → Ti(III) → Ti, no voltamograma do TiB<sub>2</sub> (fig. 1) observam-se além dos picos de corrente presentes na eletrodeposição do boro e do titânio isoladamente (memos potenciais), um novo pico relacionado com a formação do diboreto de titânio.

Foi verificado que ao se adicionar pequenas concentrações de boro ao eletrólito contendo cátions de titânio, ocorre uma significativa alteração do potencial de redução do titânio, que passa de -1,90V para -1,45V enquanto que o comportamento eletroquímico do boro permanece praticamente inalterado.

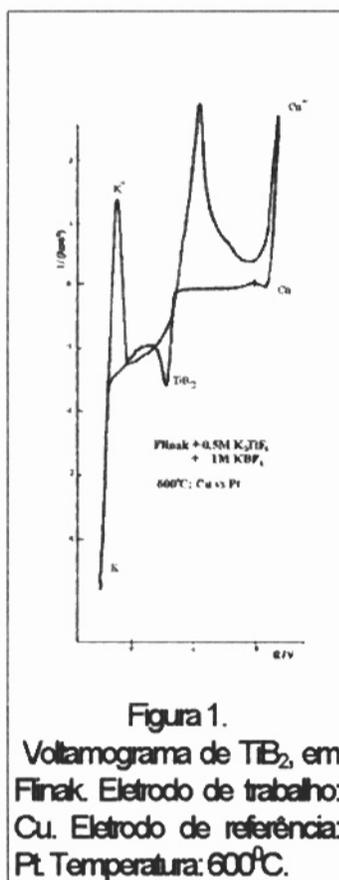
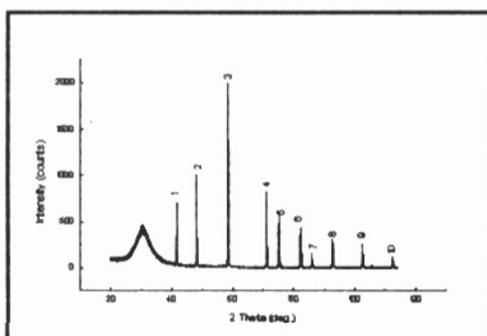


Figura 1.  
 Voltamograma de  $TiB_2$ , em  
 Fluak. Eletrodo de trabalho:  
 Cu. Eletrodo de referência:  
 Pt. Temperatura:  $600^\circ C$ .

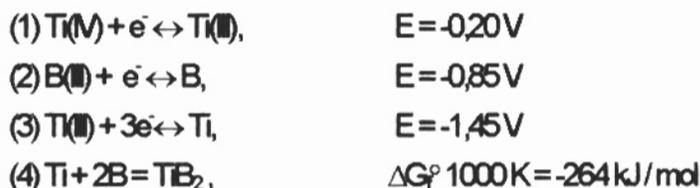


Picos	Amostra	Padrão*
1	3,2235	3,229
2	2,6219	2,625
3	2,0343	2,037
4	1,6120	1,615
5	1,5134	1,515
6	1,3729	1,375
7	1,3111	1,312
8	1,1049	1,105
9	1,0760	1,077
10	1,0184	1,018

Figura 2.  
 Difratoograma de  
 raio x do  $TiB_2$ .

Wendt<sup>8</sup> observou que esta despolarização pode ser explicada pelo elevado valor negativo da energia de Gibbs para a formação do  $TiB_2$  ( $\Delta G^\circ_{1000K} = -264 kJ/mol$ ).

Por intermédio da técnica da voltametria cíclica foi possível propor que a codeposição de Ti e B sobre eletrodos de cobre e grafite, ocorre segundo um mecanismo do tipo:



Os eletrodepósitos foram preparados sobre vários substratos por meio das técnicas potencioestática e galvanostática. Os potenciais aplicados no método potencioestático variaram entre 0,3-2,2 V e foi obtido melhor rendimento com 0,9V em relação ao eletrodo de referência de Pt.

Os potenciais aplicados no método galvanostático variaram entre 0,2-1,0 A/cm<sup>2</sup> e o melhor rendimento com uma densidade de corrente de 0,6 A/cm<sup>2</sup>.

Por intermédio da difração de raio x, figura 2, foi possível identificar que o eletrodepósito é constituído pelo  $TiB_2$  (hexagonal), P.D.F.-Ficha nº8 121, considerada como o padrão de identificação.

### Referências Bibliográficas

1. Materials Handbook, *Ceramic Industry*, (1993), 37.
2. LAndrieux, Thesis; *Ann.Chem.*, 12, (1929), 423.
3. G.W. Mellors and S. Senderof, *J. Electrochem. Soc.*, 112, (1965), 266.
4. F.R. Clayton and G. Mamanlov, *J. Electrochem. Soc.*, 20, (1973), 1193.
5. J. De Lepinay et P.Pallere, *Eletrochimica Acta*, 29, (1984), 1243.
6. J. Pessine and G. Eit, *Ninth International Symposium on Molten Salts, San Francisco, EJA*, 558, (1994).
7. Eit e J. Pessine, trabalho apresentado no *Congresso Internacional de Tecnologia metalurgica e de Materiais, São Paulo* (1994).
8. H.Wendt, K.Reuhl and V.Schweiz, *Eletrochimica Acta*, 37, nº 2, p. 237

Agradecemos ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro recebido.