

# PRODUÇÃO DE REVESTIMENTOS DE DIBORETO DE TITÂNIO (TiB<sub>2</sub>) EM ELETRODOS DE COBRE E GRAFITA.

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

## ABSTRACT

The use of TiB<sub>2</sub> as surface electrode coating improves considerably their life against aggressive media. This comes as results from great and distinct properties involved with this material such as: great hardness, inert chemically, high melting point, good wettability, small solubility in liquid metals, high thermal shock resistance and a well substratum adherence. The investigation of TiB<sub>2</sub> was carried out using electrochemical methods because they lead to a small quantity of impurities and also produce a very low porosity coating. The solvent used is a fluoride mixture (LiF-NaF-KF) with the solutes K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> and KBF<sub>4</sub> and the concentration range of 0,1 to 4M to maintain a 1/3 and 1/4 relation between Ti and B. The temperature interval ranged from 550 °C to 700 °C. From the cyclic voltammetric technique the electrodeposition process occurs as a sequence of four steps reactions. X-ray analysis showed that TiB<sub>2</sub> prepared either by the potentiostatic or galvanostatic method is the major constituent.

## RESUMO

A aplicação de TiB<sub>2</sub> como revestimento de eletrodos contribui para um aumento considerável da sua vida útil em meios agressivos. Este resultado é decorrente de um amplo conjunto de propriedades distintas tais como: elevada dureza, baixa reatividade, alto ponto de fusão, boa molhabilidade, baixa solubilidade em metais líquidos, boa resistência a choques térmicos e a boa aderência ao substrato.

Neste trabalho o estudo do revestimento de TiB<sub>2</sub> foi realizado a partir de métodos eletroquímicos, por ser pequena a quantidade de impurezas introduzidas no processo e também por produzir um depósito com baixa porosidade. O solvente de trabalho consiste de uma mistura de fluoretos (LiF-NaF-KF) e dos seus solutos KBF<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> com concentração entre 0,1 e 4M, mantendo uma relação entre o Ti e B de 1/3 e 1/4, variando a temperatura entre 550 °C e 700 °C.

A técnica da voltametria cíclica permitiu estabelecer que o mecanismo da eletrodeposição ocorre em 4 etapas. A difração de raio x indicou que o TiB<sub>2</sub> é o maior constituinte dos depósitos preparados via potenciostática e galvanostática.

**Palavras-chave:** Diboreto de titânio, Voltametria cíclica, Sais fundidos.

## INTRODUÇÃO

Os diboretos de titânio possuem distintas propriedades<sup>[1]</sup> tais como: elevada dureza (3350 Hv), quimicamente inertes, possuem alto ponto de fusão (2980°C), baixa resistividade elétrica (9  $\mu$  ohm cm), boa seção de choque (1524 barns), boa molhabilidade, baixa solubilidade em metais líquidos, boa resistência a choque térmico e boa aderência sobre a grafita.

Devido a sua alta temperatura de fusão, esses materiais são ideais para revestir aletas de turbinas, bicos de foguetes, câmaras de combustão e eletrodos. Possuem a capacidade de resistir ao ataque de metais fundidos, de escórias e de sais fundidos, também têm sido utilizados como revestimento para vasos de reatores, cadinhos, impelidores de bombas e envoltórios para termopares.

Os diboretos são resistentes a elevadas variações de temperatura e por também apresentarem excelentes condutividades elétricas, podem ser empregados como cátodo nos processos industriais de produção de alumínio e suas ligas, podendo assim resultar numa melhora na eficiência do consumo de energia elétrica situando-se entre 43-60%.

Existem diversos métodos para se produzir o diboreto de titânio, por exemplo: C.V.D., aspersão térmica, aluminotermia, prensagem a quente, sais fundidos, etc. Este último método tem como qualidade de ser pequena a quantidade de impurezas introduzidas no processo e a de produzir depósitos com baixa porosidade. Andrieux<sup>[2]</sup>, considerado o precursor na eletrodeposição de boro, utilizou o óxido de boro e o óxido de titânio em meio de haictos fundidos para revestir cátodos tanto de grafite como de ferro. Schlain<sup>[3]</sup>, obteve bons resultados ao utilizar, uma mistura de NaBO<sub>2</sub>, LiBO<sub>2</sub>, NaTiO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> em vários substratos: Mo, Inconel, Ni e em aço carbono. Makita<sup>[4]</sup>, Wendl<sup>[5]</sup> e Senderoff<sup>[6]</sup> utilizaram outros eletrólitos, tais como misturas de: fluoretos, cloretos, nitratos e criolita obtendo satisfatórios resultados. Neste trabalho, foi utilizado como eletrólito uma mistura eutética de fluoretos, que tem como vantagem a de possuir uma pressão de vapor inferior aos demais, que permitem operações mais estáveis sob elevadas temperaturas.

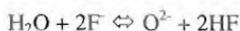
## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para se estudar a preparação de eletrodos<sup>[2-6]</sup> de  $TiB_2$  de boa qualidade, é importante inicialmente verificar o comportamento eletroquímico individual dos elementos Ti e B sob as mesmas condições experimentais da liga. Este estudo pode ser executado empregando-se o método da cronopotenciometria, voltametria cíclica ou linear. No presente trabalho, a técnica escolhida foi a da voltametria cíclica. As medidas voltamétricas foram realizadas com um potenciostato PAR-173 acoplado a um programador PAR-175 e a um registrador XY da Hudson.

O eletrólito suporte (solvente) utilizado para a eletrodeposição foi uma mistura eutéctica de LiF-NaF-KF ( 46,5 - 11,5 - 42 mol% ), comumente denominada por Flinak, cujo ponto de fusão é 454 °C com densidade de 1,96 g/cm<sup>3</sup> ( 700 °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. A seguir a mistura de sais foi homogenizada, em uma turbula por 30 minutos, em seguida acondicionada em um cadinho de grafita com 97% de pureza.

A presença de impurezas no eletrólito é indesejável pois interfere não só na qualidade do eletrodos, como também colabora para o aumento da corrosão na aparelhagem utilizada. Assim, o eletrólito deve estar isento de impurezas tais como: íons  $H^+$ ,  $H_2$ , HF, íons  $OH^-$ ,  $H_2O$  e  $O^{2-}$  que permitem que ocorram algumas reações indesejáveis do tipo:



O boro e o titânio foram adicionados ao eletrólito como  $KBF_4$  e  $K_2TiF_6$ , respectivamente e compactados na forma de pastilhas para minimizar suas perdas e facilitar o próprio manuseio. Para eliminar as eventuais impurezas presentes no eletrólito, foi realizado uma pré-eletrólise sob um potencial fixo num eletrodo de grafita durante 24 horas. A seguir, traçou-se um voltamograma cíclico com um novo eletrodo, para constatar a ausência de impurezas.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Os materiais empregados na confecção dos eletrodos, porta-eletrodos, cadinhos e para isolação de termopares são compatíveis com o ambiente experimental reinante no interior da célula eletrolítica.

Os eletrodos utilizados foram:

Os eletrodos de trabalho: Cu, C, W.

O eletrodo de referência<sup>[9]</sup>: Ni/Ni(II).

O eletrodo auxiliar: o próprio cadinho de grafite.

A platina foi utilizada como pseudo-referência.

A célula de eletrólise, construída em aço inoxidável é constituída por duas partes: tampa e corpo (fig.1). A tampa é refrigerada, para manter a integridade dos eletrodos, medidores de temperaturas e sistema de alimentação das espécies eletroativas e o corpo abriga o eletrólito dentro de um cadinho de grafita. A atmosfera da célula é de argônio e este sofre um criterioso tratamento, para evitar a presença de umidade no interior da célula e também minimizar a presença de impurezas.

As temperaturas no forno são mantidas com o auxílio de um controlador da ECIL em  $\pm 5^\circ\text{C}$  e acompanhadas com um indicador digital.

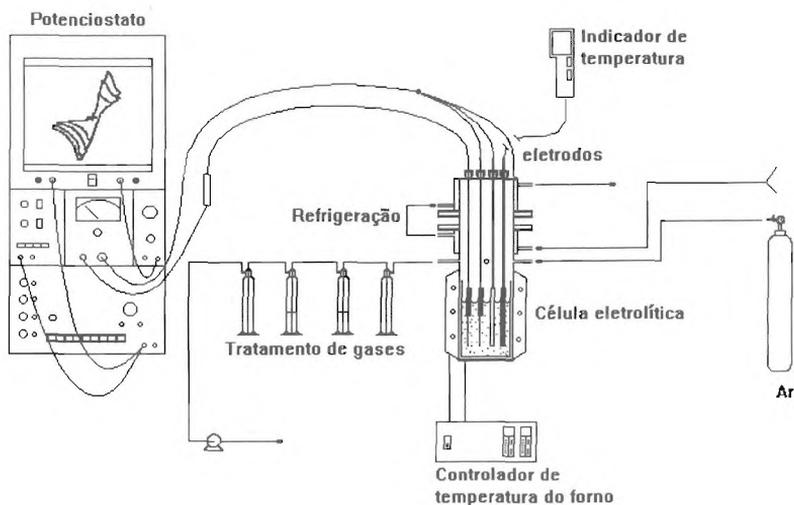


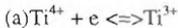
Figura 1. Esquema da célula eletrolítica.

## RESULTADOS

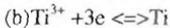
### O estudo do comportamento eletroquímico do titânio<sup>(7-10)</sup>.

Com a adição do  $K_2TiF_6$  ao eletrólito suporte, o voltamograma que se obtém para cada condição experimental estudada ( temperatura, concentração e velocidade de varredura de potenciais ), e que coloca em evidência as principais etapas de redução do sal de titânio, é do mesmo aspecto do voltamograma apresentado na figura 2, para  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2M$  de  $K_2TiF_6$ , sobre Cu com uma velocidade de varredura  $v = 100\text{ mVs}^{-1}$ .

Na figura 2 identifica-se a presença dos picos de corrente (  $A/A'$  ) e (  $B/B'$  ) nos potenciais  $-0,20\text{ V}$  e  $-1,95\text{ V}$ , de acordo com a equação de Randles-Sevcik<sup>(11)</sup>, equação [I], foi possível verificar, que a eletrodeposição do titânio ocorre segundo um processo de transferência de elétrons em duas etapas<sup>(8)</sup> consecutivas do tipo:



relacionada com o par (  $B/B'$  )



relacionada com o par (  $A/A'$  )

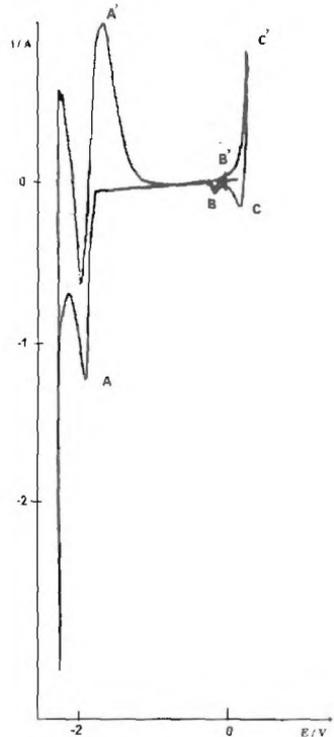


Figura 2 Voltamograma cíclico com  $2M$  de  $K_2TiF_6$ ,  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ , sobre Cu com uma velocidade de varredura  $v = 100\text{ mVs}^{-1}$

Foi possível observar em alguns voltamogramas um segundo pico que aparece após a etapa de reoxidação do  $Ti \rightarrow Ti^{3+}$ , este pico está relacionado com a dissolução da liga  $CuTi$  que se forma antes do  $Ti$  puro, dentro de uma faixa estreita de potenciais. Segundo Lepinay<sup>[10]</sup> o titânio metálico forma uma liga com o substrato de  $Cu$ , composta de várias camadas sucessivas de outras ligas que vão desde a solução sólida  $Cu-Ti$  até as de  $Cu_4Ti$ ,  $Cu_3Ti_2$ ,  $TiCu$ ,  $Ti_2Cu$ , etc.

O voltamograma cíclico encontrado para a redução do  $TiF_6^{2+}$  e que descreve um processo de transferência de carga em duas etapas consecutivas, pode ser tratado como ondas independentes, uma vez que os potenciais de meia onda de cada etapa ocorrem em valores bem superiores ao valor mínimo necessário ( $T/298$ ) / (118/n) mV ou seja em processos verdadeiramente reyersíveis<sup>[11]</sup>.

Na figura 3 foi utilizado como eletrodo de trabalho e como pseudo referência a platina. O voltamograma refere-se a oxi-redução do par  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$  a diferentes velocidades de varredura, nestes voltamogramas é possível verificar o aumento da corrente de pico catódico e anódico com o aumento da velocidade de varredura. Aplicando-se a equação de Randles-Sevcik<sup>[11]</sup>, equação [I], ao voltamograma obtido para o processo do par  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ , foram construídas as curvas das densidades de corrente de pico em função da variação da velocidade de varredura

$$i_p = 0,452(nF)^{3/2}(RT)^{-1/2}AC(Dv)^{1/2} \quad [I]$$

onde:

$i_p$  = corrente faradaica (mA),  
 $F$  = Faraday (96487 Coulomb),  
 $A$  = área do eletrodo ( $cm^2$ ),  
 $D$  = coeficiente de difusão ( $cm^2/s$ ),

$n$  = número de elétrons envolvidos,  
 $R$  = 8,315 Joule/mol grau,  
 $C$  = concentração (M),  
 $v$  = velocidade de varredura (V/s).

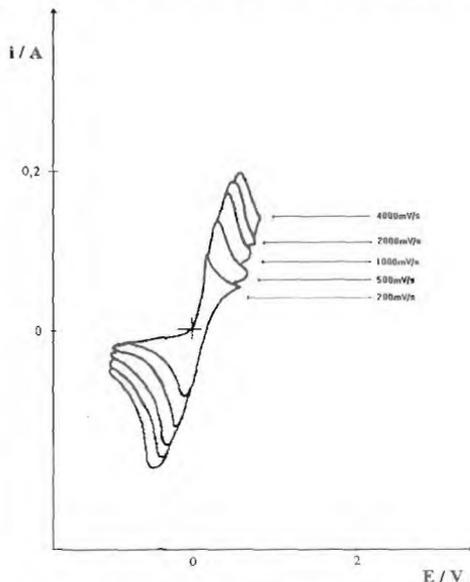


Figura 3: Voltamograma cíclico do par  $Ti(III)/Ti$ , Et=Pt, Er=Pt, 550 °C

Para o primeiro pico de redução correspondente a etapa  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  à 550 °C sobre eletrodo de trabalho de cobre, verifica-se na fig.4 que a variação da densidade de corrente de pico catódica e anódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura é linear. Este é comportamento típico de um processo controlado pela difusão das espécies eletroativas.

O mesmo comportamento reversível foi verificado para a etapa do  $Ti^{3+} \rightarrow Ti$ , pico (A) sobre o Cu dentro do intervalo de temperaturas 550 - 700 °C e, em todas as concentrações dos íons de titânio empregadas.

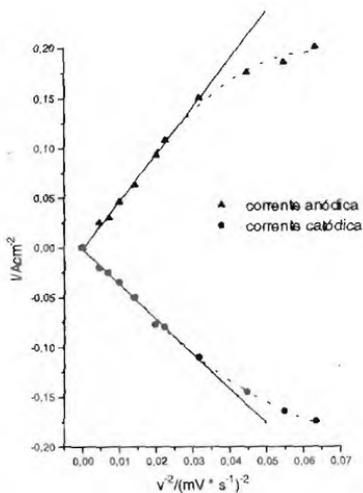


Figura 4  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$  Etrab=Pt, Eref=Pt,  $K_2TiF_6$ , 550 °C 2M.

#### O estudo do comportamento eletroquímico do boro<sup>[12,13]</sup>

O processo de eletrodeposição do boro em Flinak foi investigado utilizando como eletrodo de trabalho e como de referência a platina. A este sistema foi adicionado 0,1M de  $KBF_4$  e pode-se observar na figura 5 os picos de redução B(-0,8V) e os de oxidação B' (-0,4V) referentes ao par  $B/B^{3+}$  e os picos A/A' referentes ao par  $K/K^+$  à 600 °C.

Na figura 6, utilizando como eletrodo de trabalho o cobre e como referência a platina, numa concentração de

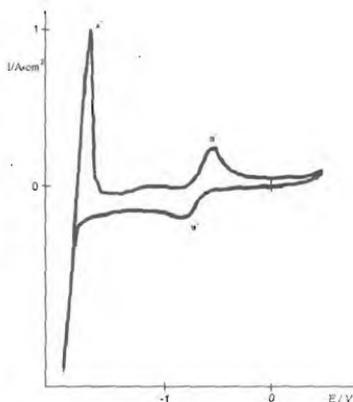


Figura 5 Voltamograma cíclico de 1,5M  $KBF_4$  Et=Pt, Er=Pt, 600 °C

1,5M de  $KBF_4$ , observa-se nos voltamogramas obtidos os picos A/A' correspondentes a deposição/dissolução do boro e um outro pico A''. A formação do pico A'' não é observada quando se emprega um eletrodo de grafita, além disso, sobre o cobre, também foi verificado

por meio do mesmo voltamograma que a redução do boro ocorre em apenas uma única etapa. Desta forma, não é possível considerar a formação de espécies de boro com valências intermediárias, logo a presença deste pico pode ser atribuído à dissolução das eventuais combinações intermetálicas entre o boro e o cobre.

De acordo com Brookes<sup>[13]</sup> nenhum composto de boro é estável a altas temperaturas ( $\pm 600^\circ\text{C}$ ). A altas temperaturas a dissociação do  $\text{KBF}_4$  ocorre segundo a reação:  $\text{KBF}_4 \rightarrow \text{KF} + \text{BF}_3$ . Os eletrólitos contendo  $\text{KBF}_4$  exercem uma pressão de vapor finita devido ao  $\text{BF}_3$  e certamente diminuirá a concentração de  $\text{KBF}_4$  no eletrólito no decorrer do tempo. Este fato foi por nós confirmado, pois verificou-se a presença de boro na saída de argônio da célula, confirmando a constatação acima.

Por meio dos dados obtidos pelos voltamogramas e aplicados a equação 1, verificamos que a redução do boro ocorre em apenas uma etapa ( $\text{B}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{B}$ ) em um potencial de  $E=0.8 \pm 0.05\text{V}$

Pode-se verificar a dependência linear da variação da raiz quadrada da velocidade de varredura para 0,5M de B(III), tanto utilizando eletrodo de cobre como de platina, como é mostrado na figura 7 e 8. Na figura 9, pode-se observar esta dependência a diferentes concentrações de boro em um eletrodo de grafita, desta forma é possível concluir que o processo é controlado por difusão nos três eletrodos utilizados.

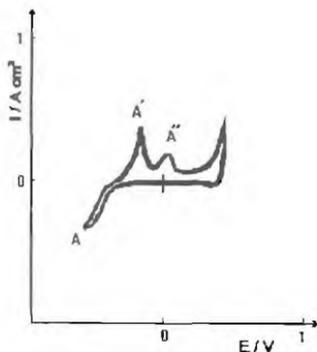


Figura 6 Voltamograma cíclico de 1,5M  $\text{KBF}_4$ , Et=Cu, Er=Pt,  $600^\circ\text{C}$ .

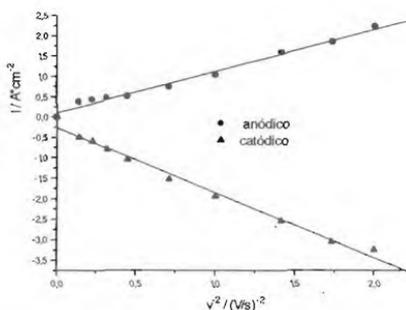


FIGURA 7: Densidade de corrente anódica e catódica em relação a raiz quadrada da velocidade de varredura. Eletrodo de trabalho de Cu e referência de Pt.  $600^\circ\text{C}$ , 0,5M  $\text{KBF}_4$ .

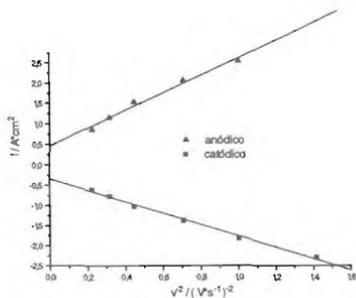


FIGURA 8: Densidade de corrente anódica e catódica em relação a raiz quadrada da velocidade de varredura. Eletrodo de trabalho de Pt e referência de Pt. 600°C, 0,5M KBF<sub>4</sub>.

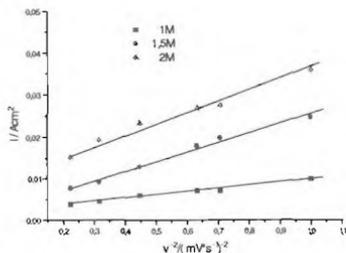


FIGURA 9: Densidade de corrente catódica em relação a raiz quadrada da velocidade de varredura. Eletrodo de trabalho de C e referência de Pt. 600°C, 0,5M KBF<sub>4</sub>.

### O estudo do comportamento eletroquímico do diboreto de titânio

Para melhor visualizar a influência do boro sobre a eletrodeposição do titânio durante a etapa de formação do intermetálico TiB<sub>2</sub> foram superpostos na fig.10 os voltamogramas individuais das espécies envolvidas no processo. Assim é possível observar a variação do perfil dos voltamogramas na região catódica entre os sistemas LiF-NaF-KF-KBF<sub>4</sub> (curva 1), LiF-NaF-KF-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (curva 2) e LiF-NaF-KF-KBF<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> (curva 3).

Na curva 1, verifica-se que há apenas uma etapa de transferência de três cargas atribuída ao processo de redução, B<sup>3+</sup>→B. Na curva 2 observa-se duas etapas envolvidas e que correspondem a redução do Ti<sup>4+</sup>→Ti<sup>3+</sup>→Ti, na curva 3 nota-se a presença os mesmos picos presentes nas curvas 1 e 2.

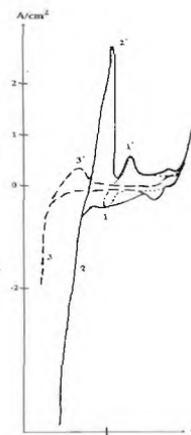


Figura 10. Voltamogramas cíclicos para o B, Ti e TiB<sub>2</sub>, T=650 °C, eletrodo de trabalho de Cu, A=1cm<sup>2</sup> e v=100mV/s.

Comparando-se a curva 2 com a 3 fica evidenciado que com a adição do boro, ocorre uma significativa alteração do potencial de redução do titânio, que passou de -1,90V para -1,45V enquanto que o comportamento do boro permanece inalterado.

Matiasovsky<sup>[4]</sup> observou também esta despolarização em meio de LiF-KF e que ela pode ser explicada pelo elevado valor negativo da energia de Gibbs que favorece a formação do  $TiB_2$  ( $\Delta G_r^{\circ} 1000K = -264kJ/mol$ ).

O mesmo comportamento observado na justaposição dos voltamogramas individuais, fig.10, das espécies envolvidas na preparação do  $TiB_2$  é também constatado para quando as espécies são adicionadas ao mesmo tempo ao Flinak, fig. 11, sob as mesmas condições experimentais (1M  $KBF_4$  e 0,5M  $K_2TiF_6$ ).

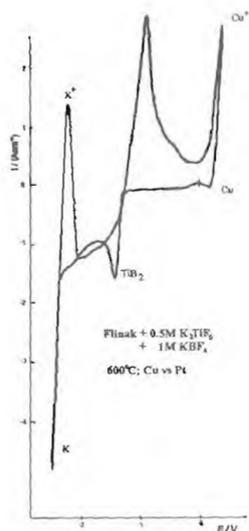


Figura 11. Voltamogramas cíclicos para o  $TiB_2$ ,  $T=650\text{ }^{\circ}C$ , eletrodo de trabalho de Cu,  $A=1cm^2$  e  $v=100mV/s$ .

### Eletrodeposição de $TiB_2$

Para se aplicar revestimentos sobre alguns substratos por rota eletroquímica, estão disponíveis dois métodos que conduzem a bons resultados experimentais. O método potencioestático, em que se aplica um potencial constante ao longo do tempo e o método galvanostático em que se aplica uma densidade de corrente constante ao longo do tempo. O potencial aplicado para o método potencioestático variou entre 0,3-1,6V e o melhor rendimento foi obtido com 0,9V em relação ao eletrodo de referência de Pt. A densidade de corrente aplicada no método galvanostático variou entre 0,2-0,9  $A/cm^2$  e o melhor rendimento foi obtido com 0,5 $A/cm^2$ . Por intermedio da difração de raio x, figura 12, foi possível identificar que o eletrodepósito preparado pelos dois métodos é composto pelo  $TiB_2$  (hexagonal). (P.D.F.-Ficha nº 8 121)

A partir do diagrama de fase do  $TiB_2$ , fig.13, pode-se identificar as várias fases possíveis ( $TiB_2$ ,  $TiB$ ,  $Ti_3B_4$ ...) de formação dos intermetálicos, entretanto através da difração de raio x foi observado que a fase obtida por meio da eletrodeposição foi o  $TiB_2$ .

O eletrólito obtido apresentou boa aderência ao substrato de cobre, com uma espessura de camada em média de 80µm para um tempo de deposição de 30 minutos

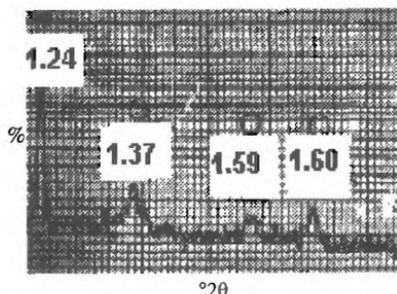


Figura 12: Difração de raio x do eletrodeposição de  $TiB_2$ .

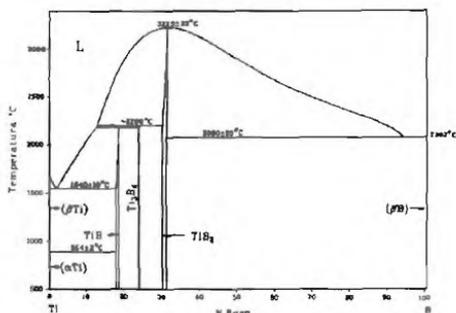


Figura 13 Diagrama defase do  $TiB_2$

## CONCLUSÕES

A técnica da voltametria cíclica permitiu estabelecer que a codeposição de Ti e B a partir do  $K_2TiF_6$  e do  $KBF_4$ , dissolvidos em Flinak, sobre eletrodos de trabalho de Cu e C, entre 550 e 700 °C ocorre segundo um mecanismo do tipo:

- |  |  |
|--|--|
| (1) $Ti^{4+} + e \leftrightarrow Ti^{3+}$ , $E = -0,20V$ | (3) $Ti^{3+} + 3e \leftrightarrow Ti$ , $E = -1,45V$                       |
| (2) $B^{3+} + e \leftrightarrow B$ , $E = -0,85V$        | (4) $Ti + 2B = TiB_2$ , $\Delta G_f^{\circ}_{1000K} = -264 \text{ kJ/mol}$ |

Dentre as possíveis fases existentes para a formação de intermetálicos entre o Ti e o B, a difração de raio x identificou a presença significativa de apenas  $TiB_2$

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *Materials Handbook, Ceramic Industry*, 37, 1993.
- [2] ANDRIEUX, L., Thesis; *Ann. Chem.*, 12: 423, 1929.
- [3] SCHLAIN, David; Mcawley, F.X.; SMITH, G.R., *Bureau of Mines Report of Investigation -8146*, 1976
- [4] MATIASOVSKY, K.; GRJOTHEIM, O.; MAKITA, M. *Metall* 42(12):1196, 1988
- [5] WENDT, H.; REUHL, K.; HORN, T.; *Third International symposium on molten salts. Chemistry and Technology*, July 15-19, 1991, Paris, France.
- [6] SENDEROF, S., MELLORS, G. W., REINHART W. I., *J. Electrochem. Soc.*, 112: 840, 1965.
- [7] ROBIN, A., LEPINAY, J., BARBIER, M.J., *J. Electroanal. Chem.*, 230:125-141, 1987
- [8] ETT, G & PESSINE, E.J. ABMM-Congresso Internacional de Tecnologia Metalurgica e de Materiais, São Paulo, 1994.
- [9] CLAYTON, F. R. & MAMANTOV, G., *J. Electrochem. Soc.*, 20:1193, 1973.
- [10] LEPINAY, J. & PAILLERE, P. *Electrochem. Acta*, 29:1243, 1984.
- [11] BARD, A. J. & FAUKNER, L. R., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Plenum Press, 1980.
- [12] PESSINE, E. J. & ETT, G., Ninth International Symposium on Molten Salts, San Francisco, EUA, 558, 1994.
- [13] BROOKES, H.C.; GIBSON, P.S.; HILLS, G.J.; NARAJAN, N.; *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 54:191-195, 1976