



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CO-REDUÇÃO DE KBF_4 E
 K_2TiF_6 EM MEIO DE UMA MISTURA EUTÉTICA DE LiF-NaF-KF
PARA A OBTENÇÃO DO DIBORETO DE TITÂNIO (TiB_2)**

GERHARD ETT

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de Reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

**São Paulo
1999**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CO-REDUÇÃO DE KBF_4 E K_2TiF_6 EM MEIO DE UMA MISTURA EUTÉTICA DE LiF-NaF-KF PARA A OBTENÇÃO DO DIBORETO DE TITÂNIO (TiB_2)

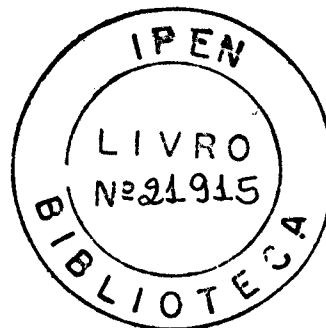
GERHARD ETT

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área: Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

SÃO PAULO

1999



**A minha família:
meus pais,
minhas avós e
meus irmãos**

Muito Obrigado.

Disciplina
Vontade
Pers/stência

AGRADECIMENTOS

À Dra. Elisabete Jorge Pessine, minha gratidão pela orientação, desde a iniciação científica até o doutoramento, pelas valiosas discussões, ensinamentos e pelo apoio durante a realização deste trabalho. Tendo certeza de a cada dia, a cada problema resolvido ou esclarecido, a cada etapa conquistada, a amizade se fortaleceu; esta é a mais nobre, a mais pura e a mais sincera.

Ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela confiança, amizade e apoio durante estes anos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, à Diretoria de Engenharia de Materiais pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

Ao CNPq e a Fapesp pelo apoio financeiro recebido.

Aos Dr. Luís Filipe C.P. de Lima e Dr. José Carlos Bressiani pela atenção, paciência, ensinamentos e conselhos.

À Dra. Sílvia Maria Leite Agostinho, pelo estímulo, ensinamentos, discussões e amizade.

Aos Dr. Jacques Bouteillon (França) e Dr. Harmut Wendt (Alemanha) pelas valiosas discussões, ensinamentos e conselhos.

À Dra Maria Inês Costa Cantagalo, agradeço pelos comentários, sugestões e ensinamentos durante tanto tempo.

Aos Dr. Reginaldo Muccillo, Dra. Isolda Costa, Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo, Dra Ana Helena Bressiani, Dr. Nelson Batista de Lima, Dr. Francisco Ambrósio Filho, Dr. Lalgudi V. Ramanathan, Dra. Vera Lúcia Ribeiro Salvador, Dr. Paulo Ernesto O. Lainetti, Dr. Stephan Wolyneec, Dra. Zehbour P. Kajimoto, Dr. Ricardo Mendes Leal e Arnaldo Homobono Paes de Andrade pelas proveitosas discussões, dicas e ensinamentos.

Ao Sr. Antônio Jorge e ao Sr. Volkmar Ett pelo árduo trabalho de revisão desta tese e de outros trabalhos relacionados e também à Msc. Daniela Moraes Ávila, à Eliana Maria Aricó e ao Msc. Edval Gonçalves de Araujo.

Aos Dr. Trulove, Dr. De Long e Dr. Stafford, pela oportunidade a mim concedida de participar do seletor Congresso de Sais Fundidos (EUA). Aos Dr. Harald A. Oye, Dr. Ishikawa, Rolf W. Berg e David J. Roha (Alcoa –EUA), pelas valiosas discussões e opiniões sobre a aplicação do diboreto de titânio durante a minha estada nos Estados Unidos.

À banca examinadora, Dra. Sílvia Maria Leite Agostinho, Dra. Isolda Costa, Dr. Stephan Wolyneec, Dr. Antônio Fernando Sartori e aos suplentes, Dra. Maria Inês Cantagalo, Dra. Idalina Vieira Aoki e Dr. Carlos V. D'Alkaine.

Ao Dr. David Mendez Soares, pelas discussões da técnica de corrente pulsada e empréstimo do equipamento.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Elisabete Jorge Pessine, minha gratidão pela orientação, desde a iniciação científica até o doutoramento, pelas valiosas discussões, ensinamentos e pelo apoio durante a realização deste trabalho. Tendo certeza de a cada dia, a cada problema resolvido ou esclarecido, a cada etapa conquistada, a amizade se fortaleceu; esta é a mais nobre, a mais pura e a mais sincera.

Ao Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pela orientação durante o doutoramento, pela confiança, paciência e apoio durante estes anos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, à Diretoria de Engenharia de Materiais pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

Ao CNPq e a Fapesp pelo apoio financeiro recebido.

Aos Dr. Luís Filipe C.P. de Lima e Dr. José Carlos Bressiani pela atenção, paciência, ensinamentos e conselhos.

À Dra. Silvia Maria Leite Agostinho, pelo estímulo, ensinamentos, discussões e amizade.

Aos Dr. Jacques Bouteillon (França) e Dr. Harmut Wendt (Alemanha) pelas valiosas discussões, ensinamentos e conselhos.

À Dra Maria Inês Costa Cantagalo, agradeço pelos comentários, sugestões e ensinamentos durante tanto tempo.

Aos Dr. Reginaldo Muccillo, Dra. Isolda Costa, Dra. Emília Satoshi Miyamaru Seo, Dra Ana Helena Bressiani, Dr. Nelson Batista de Lima, Dr. Francisco Ambrósio Filho, Dr. Lalgudi V. Ramanathan, Dra. Vera Lúcia Ribeiro Salvador, Dr. Paulo Ernesto O. Lainetti, Dr. Stephan Woly nec, Dra. Zehbour P. Kajimoto, Dr. Ricardo Mendes Leal e Arnaldo Homobono Paes de Andrade pelas proveitosas discussões, dicas e ensinamentos.

Ao Sr. Antônio Jorge e ao Sr. Volkmar Ett pelo árduo trabalho de revisão desta tese e de outros trabalhos relacionados e também à Msc. Daniela Moraes Ávila, à Eliana Maria Aricó e ao Msc. Edval Gonçalves de Araujo.

Aos Dr. Trulove, Dr. De Long e Dr. Stafford, pela oportunidade a mim concedida de participar do seletor Congresso de Sais Fundidos (EUA). Aos Dr. Harald A. Oye, Dr. Ishikawa, Rolf W. Berg e David J. Roha (Alcoa –EUA), pelas valiosas discussões e opiniões sobre a aplicação do díborreto de titânio durante a minha estada nos Estados Unidos.

À banca examinadora, Dra. Silvia Maria Leite Agostinho, Dra. Isolda Costa, Dr. Stephan Woly nec, Dr. Antônio Fernando Sartori e aos suplentes, Dra. Maria Inês Cantagalo, Dra. Idalina Vieira Aoki e Dr. Carlos V. D'Alkaine.

Ao Dr. David Mendez Soares, pelas discussões da técnica de corrente pulsada e empréstimo do equipamento.

Aos funcionários da Biblioteca "Terezine Arantes Ferraz" do Ipen, à biblioteca do Instituto de Química / USP, em especial à bibliotecária Adriana de Almeida Barreiros pela constante atenção, compreensão, eficiência e amizade.

Ao Centro de Tecnologia da Marinha em São Paulo – CTMSP pelos ensaios de microscopia eletrônica de varredura.

Aos pesquisadores em Sais Fundidos, Dr. Antonio Fernando Sartori, Dr. Achilles Junqueira Dutra, Dr. Alain Robin e Dra. Elisabete de Almeida pelos ensinamentos.

Às secretárias Marlene F.P. Marcelino, Elizabete dos Santos e Sueli Tavares Venancio.

Ao Walter Ussui pelo constante apoio e ensinamentos de informática e consultas técnicas.

Ao Hidetoshi Takiishi e ao Edson P. Soares pelos ensinamentos e contribuições no projeto do forno resistivo tipo poço.

Ao Marcos Antônio Scapin e ao Wilson Santo Scapin Júnior pelo desenvolvimento da técnica e ensaios de fluorescência de raios x, para determinação de boro.

Ao Celso Viera de Moraes (IPEN), ao Nildemar Aparecido M Ferreira (IPEN), à Marília Dias C. Soares (IPEN), à Lea Sarita Montagna (CTM), ao Msc. Edval Gonçalves de Araujo (CTM), Isaac Jamil Sayeg (DGSA-USP), pelo apoio na caracterização microestrutural por Microscopia eletrônica de varredura.

Ao Luiz Gallego Martinez e em especial à Marilene Morelli Serna pelo interesse e caracterização por Difração de raios X.

À Rosa Maria da Rocha Pasotti pela preparação das amostras e a Yone Vidotto Franca pelos ensaios de TGA.

A C.P.G. do Ipen, Ana, Eliana, Rita, Sandra, Vera e Fernando pela paciência, ajuda e constantes esclarecimentos.

A Eletrônica do Ipen (IEE), Sr. Alfredo, Paulo, Silvio e em especial ao Cláudio, pelo constante apoio, desenvolvimento de equipamentos, rapidez na manutenção, boa vontade e prontidão. O apoio de vocês foi vital.

A todos do C.P.D., em especial ao Calil Mohamed Farra Filho e Reginaldo Pereira da Silva, pela paciência, assistência e apoio nos assuntos de informática.

Aos engenheiros e técnicos do IEO/IPEN, Fábio, Mauro, pelo auxílio e sugestões durante a fabricação dos componentes da célula; ao Marcos pela atenção e dedicação na usinagem do eletrodo de referência; ao Sérgio pelo auxílio no projeto do eletrodo rotatório, ao Sr. Ivo Oliveira de Jesus pela usinagem do cadinho de grafita e em especial ao Sabino, Gildo, Mantovani pela atenção que sempre recebi.

Às empresas Quírios, Metalur, Lynx, Ecil, Casa da Boia, Cascadura, Carbono Lorena, Molinox e Anod-arc, pelo fornecimento da matéria prima e apoio.

Aos companheiros de estudo, Dr. Hernani Aranha, Dr. Lorenzo De Micheli, Msc. Célia Aparecida Lino dos Santos, Msc. Gisele Félix, Msc Maria Fernanda Caielli Penteado Lamas.

Aos amigos do Grupo de Sais Fundidos: Luis Carlos E. da Silva, Gisele Ribeiro Félix, Paulo César B. Domingues, Damaris Fernandes, Eliana Maria Aricó, Marcelo Linardi, Ricardo Montenegro, Cristiane Dias, Alessandra Mollo e em especial ao Olandir V. Corrêa pelo sempre bom humor, pela atenção, amizade, dedicação e colaboração dispensadas.

Aos amigos do Cietec: Aldalgisa Franzão, Sérgio Rissola, Maurício Valter Susteras, Carlos Alberto de Lucena, Gilberto Janólio, Ary Carlos de Oliveira, Angelo Massatoshi, Armando Ferro Patrício, Antônio Eduardo de Freitas Nicodemo, e Sr. Augustin Wöelf.

À Msc. Célia Aparecida Lino dos Santos, pela amizade, pelas longas discussões e trabalho em conjunto, pela compreensão e pela ajuda em todos estes anos.

Aos amigos do Ipen: Daniela Morais Ávila, Isaac Jamil Sayeg, Clarice Terui Kunioshi, Pedro Henrique L. Garcia, Stella Maria de Carvalho Fernandes, Marina Fuser Pillis, Thomaz Augusto Guisard Restivo, Luzinete P. Barbosa, Simone Marissol da Costa Aires e Suzana Messano Traldi pelo constante apoio e incentivo.

Aos meus amigos, Ana Cristina, Cássio, Luisão, Durval, Humberto, Issac, Michelet, Odilon, Paulão, Walter, Clarisia, Célia, Daniela, Graziela, Andréia, Fábio e outros que sempre me incentivaram.

Em especial aos meus pais, Volkmar e Luiza, aos meus irmãos Bardia e Arno, às minhas avós, Gabriela e Ursula, à minha cunhada, Ana Cristina e aos familiares pela compreensão, torcida e incentivo.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

Sem vocês, certamente não a teria finalizado, ...

Muito obrigado.

ESTUDO ELETROQUÍMICO DA CO-REDUÇÃO DE KBF_4 E K_2TiF_6 EM MEIO DE UMA MISTURA EUTÉTICA DE LiF-NaF-KF PARA A OBTENÇÃO DO DIBORETO DE TITÂNIO (TiB_2)

GERHARD ETT

RESUMO

Nesta tese investigou-se a formação do diboreto de titânio (TiB_2), a partir da co-redução do KBF_4 e K_2TiF_6 em meio de uma mistura eutética de fluoretos (Flinak).

O interesse pelo estudo da eletrodeposição do TiB_2 é resultado das propriedades que o destacam de outros materiais, tais como: alta dureza, alta condutividade elétrica, alta temperatura de fusão, baixa oxidação e condutividade térmica.

Por meio da técnica da voltametria cíclica, foi estudado o comportamento eletroquímico das espécies eletroativas sobre eletrodo de platina e também para comparação sobre o cobre, a prata e a grafita.

O eletrodo de referência de Ni/Ni^{2+} empregado foi confeccionado segundo um arranjo especial para a membrana permeável de BN.

A temperatura utilizada nos ensaios foi de 600 °C, pois verificou-se que acima desta ocorre a decomposição do KBF_4 com a formação de BF_3 e abaixo desta, a formação é menos favorecida.

A preparação dos revestimentos de TiB_2 sobre grafita foi estudada aplicando-se as técnicas de deposição potenciostática e galvanostática com corrente contínua e pulsada.

A redução do KBF_4 sobre a platina ocorre em apenas uma etapa envolvendo três elétrons ($\text{B}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{B}$) sob um mecanismo irreversível. A platina interfere na cinética de redução dos íons de boro, depositando-os em potenciais menos catódicos (-1,1V), do que nos outros eletrodos (-1,4V). O coeficiente de difusão do BF_4^- obtido foi de $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 600 °C.

A redução do K_2TiF_6 ocorre em duas etapas: a primeira etapa ($\text{Ti}^{4+} + 1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$) com a participação de um elétron e a segunda ($\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$) com três elétrons. Ambas as etapas apresentaram um comportamento reversível. O coeficiente de difusão do K_2TiF_6 obtido foi de $2,14 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 600 °C.

A razão molar de 4/1 entre o KBF_4 e o K_2TiF_6 é a que apresenta apenas um pico catódico dentro do espaço voltamétrico da platina, e caracterizado por Difração de Raios X como sendo a formação do TiB_2 .

Os revestimentos obtidos por corrente pulsada, analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura, apresentaram melhores propriedades, revelando menos nódulos, trincas, melhor aderência ao substrato, maior poder de nivelamento e maior eficiência de corrente se comparados aos obtidos por deposição galvanostática com corrente contínua e potenciostática.

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF THE CO-REDUCTION OF KBF_4 AND K_2TiF_6 IN LiF-NaF-KF TO OBTAINING TITANIUM DIBORIDE (TiB_2)

GERHARD ETT

ABSTRACT

This thesis shows the results of research to obtain coatings of titanium diboride (TiB_2) by the co-reduction of KBF_4 and K_2TiF_6 in the eutectic mixture of molten fluorides (Flinak).

Interest in the electrodeposition of TiB_2 is due to its outstanding combination of properties, namely, high hardness, electrical conductivity and melting point, as well as, low oxidation rate and thermal conductivity.

By cyclic voltammetry, the electrochemical behavior of the electroactive species involved was investigated on platinum electrode and, for comparison, on copper, silver and graphite.

The Ni/Ni^{2+} reference electrode was designed and built for use a permeable BN graphite membrane.

The operating temperature of 600 °C was chosen, because at higher temperatures KBF_4 decomposes with the formation of BF_3 ; below, conditions are less or unfavorable for the formation of TiB_2 .

The preparation of TiB_2 coatings over graphite was carried out by potentiostatic and galvanostatic deposition techniques using both continuous and pulsed current.

The reduction of boron ions over platinum occurs in only one irreversible step, involving three electrons ($\text{B}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{B}$). Platinum interferes in the kinetics of the reduction of boron ions, allowing for their deposition at a cathodic potential of -1.1V, in contrast to other electrodes (-1.4V). The diffusion coefficient obtained for BF_4^- was $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 600 °C.

The reduction of K_2TiF_6 occurs in two steps: the first ($\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$), with the participation of one electron, and the second ($\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$) with three electrons. Both steps show an irreversible behaviour. The diffusion coefficient obtained for K_2TiF_6 is $2.14 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 600 °C.

The molar ratio of four to one for KBF_4 and K_2TiF_6 shows only one peak in the voltammetric range of platinum. It was characterized as belonging to the formation of TiB_2 by X ray diffraction.

The coatings obtained by pulsed current showed better properties, when analyzed by scanning electron microscopy (SEM). These coatings revealed fewer nodules or cracks, better adhesion to substrate, higher leveling power and current efficiency, when compared to coatings obtained with galvanostatic direct current or potentiostatic deposition.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. DIBORETO DE TITÂNIO: PROPRIEDADES, APLICAÇÕES E PREPARAÇÃO.	1
1.1 Introdução	1
1.2 Propriedades	2
1.2.1 Propriedades físico - químicas	2
1.3 Aplicações	5
1.4 Classificação	5
1.5 Estrutura	7
1.5.1 Diagrama de fase boro- titânio.	8
1.6 Preparação	9
1.7 Conformação	11
1.8 Objetivos	13
1.9 Referências bibliográficas	14
CAPÍTULO 2. REDUÇÃO ELETROQUÍMICA EM MEIO DE SAIS FUNDIDOS	16
2.1 Introdução	16
2.2 Propriedades dos sais fundidos	16
2.3 Aplicação dos sais fundidos	18
2.4 Tipos de sais fundidos	19
2.4.1 Propriedades físicas do LiF-NaF-KF	20
2.5 Referências bibliográficas	23
CAPÍTULO 3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	25
3.1 Introdução	25
3.2 Métodos eletroquímicos	26
3.2.1 Voltametria cíclica	27
3.2.1.1 Mecanismos associados aos processos eletródicos.	32
3.2.2 Cronopotenciometria	36
3.3 Referências bibliográficas	38
CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1 Introdução	39
4.2 Metodologia	39
4.3 Equipamentos	40
4.4 Célula eletrolítica	41
4.4.1 Aquecimento da célula	42
4.4.2 Atmosfera na célula	44
4.4.3 Eletrodos	44
4.4.3.1 Eletrodo de trabalho.	44
4.4.3.2 Eletrodo de referência	46
4.4.3.3. Eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo	46
4.4.4 Cadinho	47
4.4.5 Eletrólito suporte (Flinak)	47
4.4.6 Aparelhagem experimental para a preparação dos revestimentos de TiB ₂ .	48
4.5 Considerações Gerais	50
4.6 Referências Bibliográficas	50

CAPÍTULO 5. ELETRODO DE REFERÊNCIA DE Ni/Ni²⁺//BN	51
5.1 Histórico	51
5.1.1 Características intrínsecas de um eletrodo de referência	55
5.2 Resultados	55
5.2.1 Permeabilidade	58
5.2.2 Reversibilidade	59
5.2.3 Estabilidade	61
5.2.4 Polarização	62
5.2.5 Reprodutibilidade	63
5.3 Considerações gerais	65
5.4 Referências bibliográficas	66
 CAPÍTULO 6. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS DE TRABALHO DE Cu, Pt, W E C EM FLINAK	69
6.1 Introdução	69
6.1.1 Influência da água no eletrólito	69
6.2 Resultados	70
6.2.1 Domínio de estabilidade eletroquímico do solvente	70
6.2.2 Pré-tratamento	71
6.2.3 Caracterização voltamétrica dos eletrodos de trabalho de: Cu, Pt, W e grafita.	73
6.2.3.1 Eletrodo de trabalho cobre	73
6.2.3.2 Eletrodo de trabalho de platina	74
6.2.3.3 Eletrodo de trabalho de tungstênio	75
6.2.3.4 Eletrodo de trabalho de grafita	76
6.2.2.5 Eletrodo de trabalho de Carbono vítreo	79
6.2.3.6 Eletrodo de trabalho de platina	80
6.2.3 Potencial de circuito aberto	81
6.2.4 Espaço voltamétrico dos eletrodos de grafita, Cu, Pt, W e Carbono vítreo.	82
6.3 Considerações gerais.	83
6.4 Referências bibliográficas	84
 CAPÍTULO 7. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO BORO	85
7.1. Introdução	85
7.2 Resultados	89
7.2.1 Análise termogravimétrica (TG) do KBF ₄	89
7.2.2 Estudo voltamétrico do KBF ₄ em Flinak sobre a platina.	90
7.2.2.1 Coeficiente de difusão dos íons de boro	98
7.2.3 A oxi-redução do KBF ₄ em Flinak sobre o cobre.	100
7.2.4 A oxi-redução do KBF ₄ em Flinak sobre a prata	105
7.3 Considerações gerais	107
7.4 Referências bibliográficas	108
 Capítulo 8. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO TITÂNIO.	110
8.1 Histórico	110
8.2 Resultados	113
8.2.1 Estudo voltamétrico do K ₂ TiF ₆ em Flinak sobre platina	114
8.2.2 Cálculo do coeficiente de difusão	118
8.2.3 Cálculo da Energia de ativação do processo de difusão dos íons de titânio.	119

8.3 Estudos complementares.	120
8.3.1 A oxi-redução do K_2TiF_6 em Flinak sobre o cobre	120
8.3.2 A oxi-redução do K_2TiF_6 em Flinak sobre a grafita.	121
8.3.3 A oxi-redução do K_3TiF_6 em Flinak sobre a platina.	122
8.4 Considerações Gerais	125
8.5 Referências Bibliográficas	126
CAPÍTULO 9. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO DIBORETO DE TITÂNIO	129
9.1 Histórico	129
9.2 Resultados	131
9.2.1 Escolha da relação de concentração entre os solutos K_2TiF_6 e KBF_4 .	131
9.2.2 Variação da concentração de K_2TiF_6	133
9.2.3 Sobrepotencial de nucleação	135
9.2.4 Etapa determinante do processo	137
9.2.5 Variação da polarização catódica	139
9.2.6 Influência da temperatura na deposição do TiB_2	142
9.2.7 Determinação da energia de Gibbs de formação do TiB_2	144
9.3 Considerações Gerais.	145
9.4 Referências bibliográficas.	146
Capítulo 10. ELETRODEPOSIÇÃO DO DIBORETO DE TITÂNIO	148
10.1 Introdução	148
10.2 Resultados	149
10.2.1 Deposição Potenciostática	149
10.2.1.1 Eficiência de corrente.	151
10.2.2 Deposição Galvanostática	153
10.2.2.1 Influência da temperatura na deposição galvanostática	157
10.2.2.2 Eficiência de corrente catódica	157
10.2.2.3 Influência do tempo de deposição sobre a espessura da camada.	159
10.2.2.4 Efeito anódico	161
10.2.3 Método de Deposição por Pulso de Corrente	161
10.2.3.1 Interrupção periódica de corrente (IPC).	164
10.2.3.1.1 Influência da frequência dos pulsos	164
10.2.3.1.2 Influência da variação da razão entre a aplicação de corrente e repouso (t_o/t_{off})	168
10.2.3.2 Reversão periódica de corrente (RPC)	171
10.2.3.2.1 Influência variação da razão entre (i_c/i_a)	171
10.2.3.2.2 Influência da razão (i_c/i_a) no tempo	173
10.2.4 Comparação entre as técnicas de deposição com corrente contínua (DCC) e deposição com interrupção periódica de corrente (IPC)	174
10.2.5 Poder de penetração	177
10.2.6 Ensaio de oxidação do TiB_2 eletrodepositado	178
10.3 Considerações gerais.	180
10.4 Referência bibliográficas	181
Capítulo 11. CONCLUSÕES	182
Capítulo 12. TRABALHOS FUTUROS	184
Apendice. CURRICULUM VITAE	185

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. DIBORETO DE TITÂNIO: PROPRIEDADES, APLICAÇÕES E PREPARAÇÃO

Figura 1.1 Evolução da produção científica sobre a utilização do TiB_2 .	1
Figura 1.2. Estrutura hexagonal compacta do MB_2 .	8
Figura 1.3. Diagrama de fase entre o boro e o titânio.	9

CAPÍTULO 2. REDUÇÃO ELETROQUÍMICA EM MEIO DE SAIS FUNDIDOS

Figura 2.1. Diagrama de fase do LiF-KF-NaF.	20
Figura 2.2: A condutividade específica em relação a temperatura.	21
Figura 2.3: Tensão superficial em relação a temperatura.	22
Figura 2.4: Densidade do eutético em relação a temperatura.	22

CAPÍTULO 3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Figura 3.1: Métodos eletroquímicos.	27
Figura 3.2. Forma de aplicação do potencial na voltametria cíclica.	28
Figura 3.3. Curva (a): E em relação ao tempo, Curva (b): I em relação ao tempo.	29
Figura 3.4: Voltamograma cíclico padrão.	31
Figura 3.5. Cronopotenciograma padrão.	37

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

Figura 4.1: Ilustração frontal da tampa.	42
Figura 4.2. Vista da célula eletrolítica.	43
Figura 4.3. Esquema da montagem experimental.	43
Figura 4.4: Porta-eletrodo.	45
Figura 4.5: Visão esquematizada do eletrodo de $Ni/Ni^{2+}/BN$.	46
Figura 4.6: Aparelhagem experimental utilizada	48
Figura 4.7. Desenho da célula eletrolítica para a preparação dos revestimentos.	49

CAPÍTULO 5. ELETRODO DE REFERÊNCIA DE $Ni/Ni^{2+}/BN$

Figura 5.1a: Visão esquematizada do eletrodo de $Ni/Ni^{2+}/BN$	56
Figura 5.1b: Fotografia do eletrodo de $Ni/Ni^{2+}/BN$.	56
Figura 5.2. Permeabilidade do BN em Flinak (600°C)	58
Figura 5.3 Comportamento Nernstiano do Ni/Ni^{2+}	59
Figura 5.4. Variação da corrente de pico em relação ao tempo de imersão do BN no eletrólito após a aplicação de uma tensão de 0,5V. (600°C)	60
Figura 5.5a. Estabilidade do eletrodo $E_{trab} = Ni/Ni^{2+}$, $E_{ref} = Pt$, 600°C.	61
Figura 5.5b. Estabilidade do eletrodo $E_{trab} = Ni/Ni^{2+}$, $E_{ref} = Ni/Ni^{2+}$, 600°C.	61
Figura 5.6. Ensaio de polarização do eletrodo de referência de $Ni/Ni^{2+}/BN$ em relação ao eletrodo de Pt a 600 °C.	62
Figura 5.7: Ensaio de polarização (0,4 V; 2,8 s; 0,79 cm ² ; $E_{trab} = Ni/Ni^{2+}$, $E_{ref} = Pt$, 600°C).	63
Figura 5.8. Voltamogramas cíclicos da redução do K_2TiF_6 ; 0,5 mol/L; 200 mV/s; 64 600 °C, $E_{trab} = Pt$, com um intervalo de 24 horas.	64

CAPÍTULO 6. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS DE TRABALHO DE Cu, Pt, W E C EM FLINAK

Figura 6.1. Voltamograma cíclico do Cu em Flinak. (a) eletrólito hidratado e (b) eletrólito desidratado.	72
--	----

Figura 6.2. Voltamograma cíclico do Cu em Flinak.	73
Figura 6.3. Diminuição do espaço voltamétrico em relação ao aumento da temperatura	74
Figura 6.4. Voltamograma cíclico da platina em Flinak.	75
Figura 6.5. Voltamograma cíclico do W em Flinak.	76
Figura 6.6. Voltamograma cíclico da grafita.	77
Figura 6.7. Voltamograma cíclico típico da grafita em Flinak	78
Figura 6.8. Voltamograma cíclico da grafita em Flinak. Curva 'a': voltamograma cíclico; curva 'b': voltamograma cíclico após fixar por 2 segundos um potencial catódico de -1,8 V.	79
Figura 6.9. Voltamograma cíclico do carbono vítreo em Flinak.	80
Figura 6.10. Voltamograma cíclico da prata em Flinak.	81
Figura 6.11. Potencial de circuito aberto após a aplicação de corrente por um segundo. 700 °C, (A) grafita, (B) Cu e (C) Pt.	82

CAPÍTULO 7. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO BORO

Figura 7.1. Curva TGA/DTA para o KBF_4 .	90
Figura 7.2. Voltamogramas cíclicos de 1 mol/L KBF_4 em Flinak.	91
Figura 7.3: Voltamograma cíclico do x mol/L KBF_4 em Flinak. (a) 0,15 mol/L, (b) 0,25 mol/L, (c) 0,5 mol/L, (d) 1 mol/L.	92
Figura 7.4. Influência da temperatura sobre a corrente de pico de redução	92
Figura 7.5: Voltamogramas cíclicos de 0,25 mol/L KBF_4 em Flinak para o par R_1/O_1 .	93
Figura 7.6: Variação da corrente de pico catódico (i_p) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para várias concentrações.	94
Figura 7.7. Variação das correntes de pico catódica de R_1 e R_2 em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura	95
Figura 7.8: Voltamogramas cíclicos alterando-se o limite catódico	96
Figura 7.9: Oxidação do eletrodo de trabalho de platina	96
Figura 7.10. Voltamograma cíclico: (a) Flinak + 0,25 mol/L KBF_4 e (b) Flinak puro.	97
Figura 7.11. Cronopotenciograma de 1 mol/L KBF_4 em Flinak.	99
Figura 7.12: Voltamograma cíclico de x mol/L KBF_4 em Flinak sobre cobre (a) 0,5 mol/L, (b) 1 mol/L, (c) 1,5 mol/L, (d) 2 mol/L.	100
Figura 7.13: Voltamograma cíclico do Flinak + 1 mol/L KBF_4 ,	101
Figura 7.14. Dependência entre $v^{1/2}$ e a corrente de pico catódica.	103
Figura 7.15. Variação do logaritmo do coeficiente de difusão em relação ao inverso da temperatura	105
Figura 7.16. Voltamograma cíclico para distintas concentrações de KBF_4 .	106
Figura 7.17: Voltamograma cíclico de 0,25 mol/L KBF_4 em Flinak.	106

Capítulo 8. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO TITÂNIO.

Figura 8.1: Voltamograma cíclico de 2mol/L K_2TiF_6 em Flinak	114
Figura 8.2: Corrente de pico de redução em relação à concentração de K_2TiF_6 .	115
Figura 8.3. Variação da corrente de pico R_1 ($\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$) com a raiz quadrada da velocidade de varredura dos potenciais.	116
Figura 8.4: Variação da corrente de pico catódica e anódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$)	117
Figura 8.5: Variação do logaritmo do coeficiente de difusão em relação ao inverso da temperatura.	119
Figura 8.6. Voltamograma cíclico de 1mol/L K_2TiF_6 em Flinak	120
Figura 8.7: Voltamograma cíclico de 1mol/L K_2TiF_6 em Flinak	122

Figura 8.8. (a) Tarugo de titânio antes de sua imersão no eletrólito; (b) após a 123
imersão com a formação do sal K_2NaTiF_6 na superfície e (c) tarugo corroído,
após a remoção do sal.

Figura 8.9. Voltamograma cíclico do K_2TiF_6 após a adição de uma barra de 124
titânio por 30 minutos. $E_{ref}=Ni/Ni^{2+}$, $E_{trab}=Pt$

Figura 8.10. Difratoograma de raio X do K_2NaTiF_6 125

CAPÍTULO 9. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO DIBORETO DE TITÂNIO

Figura 9.2: Voltamograma cíclico de 0,50 K_2TiF_6 e diferentes concentrações de 132
 KBF_4 sobre platina (600°C, 200 mV/s). (A) 0 mol/L KBF_4 ; (B) 0,25 mol/L KBF_4 ;
(C) 0,5 mol/L KBF_4 ; (D) 2,00 mol/L KBF_4 .

Figura 9.2: Voltamograma cíclico de 0,50 KBF_4 e diferentes concentrações de 134
 K_2TiF_6 sobre platina (600°C, 200 mV/s). (A) 0 mol/L K_2TiF_6 ; (B) 0,02 mol/L
 K_2TiF_6 ; (C) 0,08 mol/L K_2TiF_6 ; (D) 0,12 mol/L K_2TiF_6

Figura 9.3: Voltamograma cíclico do TiB_2 136

Figura 9.4: Variação da corrente de pico catódica e anódica em relação a raiz 138
quadrada da velocidade de varredura

Figura 9.5: Dependência do potencial de formação do TiB_2 em relação a 138
velocidade de varredura

Figura 9.6: Aumento da polarização no voltamograma de 2 mol/L KBF_4 e 0,5 139
mol/L K_2TiF_6

Figura 9.7: Voltamograma cíclico do TiB_2 . 141

Figura 9.8: Relação entre a razão entre as corrente de pico catódica (i_p^c) e 142
anódica (i_p^a) e a velocidade de varredura.

Figura 9.9: Voltamograma cíclico de 0,5 mol/L KBF_4 e 0,12 mol/L K_2TiF_6 sobre 143
platina em diferentes temperaturas (100 mV/s).

Figura 9.10: Variação da corrente de pico de formação do TiB_2 em relação a 143
temperatura.

Capítulo 10. ELETRODEPOSIÇÃO DO DIBORETO DE TITÂNIO

Figura 10.1. Variação da espessura de camada do TiB_2 em função do potencial 150
aplicado.

Figura 10.2: Aspectos dos depósitos. (a) 0,5 V; (b) 1,45 V; (c) 1,2 V; (d) 1,7 V e 151
(e) 2,0V.

Figura 10.3: Eficiência de corrente em relação ao potencial de redução aplicado. 153

Figura 10.4: Variação da espessura da camada eletrodepositada em relação a 154
densidade de corrente aplicada (30 min, 600 °C, substrato= grafita).

Figura 10.5: Macrofotografias dos depósitos obtidas em correntes de: (a) 155
0,15A/cm²; (b) 0,25 A/cm²; (c) 0,35 A/cm² e (d) 0,45 A/cm²

Figura 10.6: Eletrodepósito do TiB_2 da região central do corpo de prova 156

Figura 10.7: Mesmo eletrodepósito da figura 10.6, porém em uma região mais 156
próxima da ponta.

Figura 10.8: Estrutura hexagonal do TiB_2 (0,3 A/cm², 15 min, 600 °C) 156

Figura 10.9: Variação da espessura de camada em relação à densidade de 157
corrente aplicada para distintas temperaturas

Figura 10.10: Eficiência de corrente em relação a densidade de corrente, para 158
várias temperaturas. (tempo de deposição igual a 30 minutos)

Figura 10.11: Variação da espessura do revestimento com o tempo de 160
deposição, (600°C, 0,45A /cm² (DCC). As micrografias (a) e (b) obtidas no MEV
apresentam as características microestruturais das etapas apontadas.

Figura 10.12: Eletrodeposição de TiB_2 (substrato=W, $0,45 A/cm^2$, 60 minutos)	160
Figura 10.13: Forma de onda da interrupção periódica de corrente (IPC)	162
Figura 10.14: Forma de onda da reversão periódica de corrente (RPC)	163
Figura 10.15: Variação da espessura com a frequência dos pulsos de corrente.	165
Figura 10.16: Variação da frequência em relação ao potencial anódico e catódico resultante da fixação de uma corrente.	166
Figura 10.17: Efeito da deposição pulsada de corrente sobre o potencial.	166
Figura 10.18: Difratoograma de raios X do TiB_2	167
Figura 10.19: 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	168
Figura 10.20: Cronopotenciograma da eletrodeposição do TiB_2 .	169
Figura 10.21: Influência da duração dos pulsos de corrente sobre a espessura da camada. As micrografias (a), (b), (c), (d), (e) obtidas no MEV apresentam as características microestruturais das etapas apontadas.	170
Figura 10.22: Aspectos dos eletrodepósitos de TiB_2 . Para as relações de t_c/t_{off} a) 0,15; (b) 1; (c) 5; (d) 10; (e) 7 e (f) 11	170
Figura 10.23: Influência da variação dos pulsos das densidades de corrente sobre a espessura do revestimento de TiB_2 e as respectivas micrografias obtidas em MEV dos pontos indicados no gráfico.	172
Figura 10.24: Micrografia (MEV) do TiB_2 de uma secção transversal da amostra.	172
Figura 10.25: Aspecto dos depósitos, nos quais foi alterado a relação entre i_c e i_a : (a) 9/1; (b) 5/1; (c) 2,5/1; (d) 2; (e) 1,5/1 (f) 1/1.	173
Figura 10.26: Influência do tempo de deposição sobre a espessura do revestimento de TiB_2 ao se aplicar a técnica RPC e as respectivas micrografias obtidas em MEV dos pontos indicados no gráfico.	174
Figura 10.27: Comparação entre as espessuras da camada aplicando-se as técnicas de densidades de corrente médias contínua e pulsada ($600^\circ C$) e as respectivas micrografias obtidas em MEV dos pontos indicados no gráfico.	176
Figura 10.28: Efeito da densidade de corrente média contínua e pulsada sobre a eficiência de corrente. ($600^\circ C$)	177
Figura 10.29: Poder de penetração.	178
Figura 10.30: Termogravimetria do TiB_2 comparando três ensaios de oxidação. A curva (a) está relacionada com o TiB_2 em pó (Aldrich), (b) TiB_2 depositado + grafita (substrato), (c) grafita (substrato).	179

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1. DIBORETO DE TITÂNIO: PROPRIEDADES, APLICAÇÕES E PREPARAÇÃO

Tabela 1.1. Propriedades físicas de alguns materiais e boretos.	4
Tabela 1.2. Classificação periódica dos Boretos	6
Tabela 1.3. Classificação estrutural dos Boretos ⁽¹⁸⁾ .	7

CAPÍTULO 2. REDUÇÃO ELETROQUÍMICA EM MEIO DE SAIS FUNDIDOS

Tabela 2.1. Algumas propriedades físicas dos sais fundidos comparadas com líquidos na temperatura ambiente.	18
---	----

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

Tabela 4.1. Características dos eletrodos de trabalho.	45
--	----

CAPÍTULO 5. ELETRODO DE REFERÊNCIA DE Ni/Ni²⁺//BN

Tabela 5.1. Composição e Propriedades do Nitreto de Boro	57
--	----

CAPÍTULO 6. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS DE TRABALHO DE Cu, Pt, W E C EM FLINAK

Tabela 6.1. Domínio teórico da estabilidade eletroquímico do eletrólito suporte	71
Tabela 6.2: Domínio prático da estabilidade eletroquímica dos eletrodos estudados em Flinak	83

CAPÍTULO 7. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO BORO

Tabela 7.1. Fase entre o boro e a platina	98
Tabela 7.2. Fase entre o eletrólito suporte e a platina	98
Tabela 7.3. Fase entre o boro e o eletrólito suporte	98
Tabela 7.4: Parâmetro cinético de redução do KBF ₄ sobre o Cu	102
Tabela 7.5: Potenciais de equilíbrio (E _{eq}) do boro em relação ao Ni/Ni ²⁺ .	107

Capítulo 8. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO TITÂNIO.

Tabela 8.1. Dados relacionados com a primeira etapa de redução K ₂ TiF ₆	117
Tabela 8.2. Dados relacionados com a segunda etapa de redução do K ₂ TiF ₆	118

CAPÍTULO 9. ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO DIBORETO DE TITÂNIO

Tabela 9.1: Potencial e corrente dos picos dos voltamogramas da figura 9.1	133
Tabela 9.2: Análise de Fluorescência de raios X do TiB ₂	134
Tabela 9.3: Cálculo teórico e experimental da porcentagem em peso de TiB ₂	135
Tabela 9.4: Potencial e corrente de pico catódico dos pontos da figura 9.2.	135
Tabela 9.5: Resultado da análise Semiquantitativa, pela técnica de Fluorescência de Raios X do TiB ₂	140
Tabela 9.6: Potenciais e corrente de oxi-redução de pico do TiB ₂ .	140

Capítulo 10. ELETRODEPOSIÇÃO DO DIBORETO DE TITÂNIO

Tabela 10.1: Análise semiquantitativa dos depósitos por Fluorescência de raios X para quatro potenciais de deposição (% peso).	150
Tabela 10.2: Análise quantitativa do intermetálico em função da frequência aplicada (%peso)	167

Capítulo 1. DIBORETO DE TITÂNIO: PROPRIEDADES, APLICAÇÕES E PREPARAÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

A divulgação de trabalhos relacionados ao desenvolvimento dos compostos classificados como boretos dos metais de transição teve início no começo deste século.

Após a década de 50, o *Chemical Abstract*^(*), registra um crescimento logarítmico do número de trabalhos publicados relacionados ao diboreto de titânio, isto devido ao desenvolvimento de novos processos para a sua produção, da conseqüente melhoria dos já existentes e principalmente de novas aplicações. Na última década, alcançou a marca de 8.000 trabalhos, como mostra a figura 1.1.

Dentre os trabalhos publicados dedicados ao diboreto de titânio (TiB_2), a maior parcela está voltada aos vários métodos de preparação, caracterização, e à sua utilização como elemento de adição em ligas, compósitos e como principal constituinte.

Na preparação, por eletrodeposição, são poucos os grupos de pesquisa, não ultrapassando 8 grupos até hoje e acumulando cerca de 20 trabalhos.

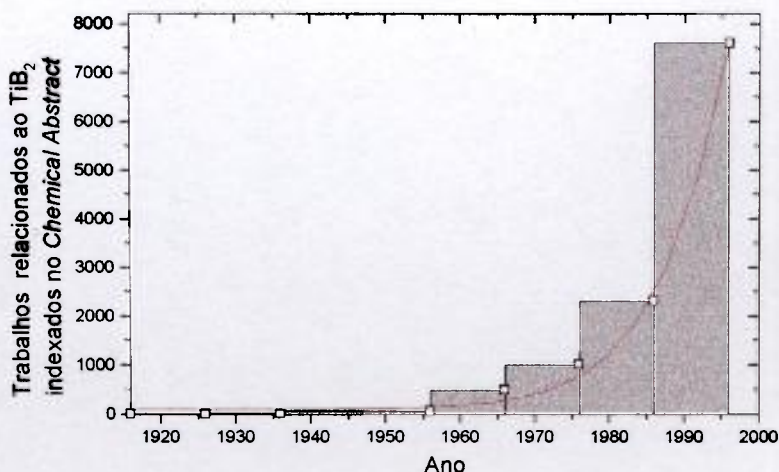


Figura 1.1 Evolução da produção científica sobre a utilização do TiB_2 .

(*): Algumas referências bibliográficas citadas no *Chemical abstract* (7:2359; 27:2360; 25:4481; 50:P10579b; 47:11106b; 50:3122b; 42:8089i; 25:3920; 24:1590; 55:15191a; 71:87079v; 82:2373w; 77:171974q; 94:33550; 92:223343; 93:122405b; 99:78975k; 101:100240; 110:143491m; 107:26809y; 113:13669b; 116:240366f; 118:89426u; 118:243286g; 120:249828y; 122:40870c; 122:324803h; 84:24819j; 122:34478q).

1.2 PROPRIEDADES

O conjunto especial das propriedades físico - químicas do diboreto de titânio e suas possíveis aplicações tem incentivado o desenvolvimento de novos processos de preparação e também para sua caracterização.

Alto ponto de fusão, alta dureza e alta condutividade elétrica são três das propriedades que os distinguem da maioria dos outros materiais. Também são resistentes à oxidação em temperaturas elevadas, resistentes à corrosão, mesmo se submetidos ao ataque de ácidos oxidantes, metais e sais fundidos.

1.2.1 Propriedades físico - químicas

- Temperatura de fusão:

Na tabela 1.1, pode-se observar a temperatura de fusão⁽¹⁾ de alguns boretos. Devido à dificuldade de medir com precisão temperaturas acima de 2000°C, os dados citados possuem uma precisão de aproximadamente 20°C.

A temperatura de fusão dos boretos de metais de transição é maior do que a de seus respectivos metais, sendo mais altos para os elementos do grupo IV.

O diboreto de háfnio é o que apresenta a maior temperatura de fusão (3250 °C).

- Coeficiente de expansão térmica:

O coeficiente de expansão térmica⁽²⁾ é muito pequeno, tanto para os diboretos, hexaboretos e dodecaboretos. Para comparação, a liga de Fe-36Ni desenvolvida para padrões de medida de comprimento atinge coeficiente de 1 a 3 $\mu\text{m/m}\cdot\text{K}$ e aço carbono cerca de 11 $\mu\text{m/m}\cdot\text{K}$. Já os boretos têm:

$$\alpha (\text{MB}_2): (4-8) \cdot 10^{-6} \mu\text{m/m}\cdot\text{K}$$

$$\alpha (\text{MB}_6): (6-8) \cdot 10^{-6} \mu\text{m/m}\cdot\text{K}$$

$$\alpha (\text{MB}_{12}): \approx 3 \cdot 10^{-6} \mu\text{m/m}\cdot\text{K}$$

- Dureza:

A maioria dos boretos apresenta dureza elevada⁽³⁾, que varia conforme a sua estrutura cristalina: monoboretos (2000-3600 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$); diboretos (2000-3400 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$) e hexaboretos (2000-3000 $\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$). Outros materiais mais conhecidos, para efeito

comparativo, possuem dureza de: cobre ($50\text{-}160\text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$); aço ferramenta temperado até ($800\text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$); diamante ($8000\text{-}10000\text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$), alumina ($2300\text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$).

- Propriedades elétricas:

A resistividade elétrica⁽⁴⁾ dos boretos de titânio, zircônio e háfnio à temperatura ambiente, está relacionada na tabela 1.1, e é da mesma ordem de grandeza da do alumínio, 2,8; cobre, 1,7 e do ferro, $10\mu\Omega\cdot\text{cm}$.

- Propriedades térmicas:

A condutividade térmica⁽²⁾ dos boretos metálicos à temperatura ambiente está entre $0,062$ e $0,259\text{ J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$ dependendo do boreto e do método de fabricação, pois esta propriedade varia conforme a porosidade obtida no processo.

- Estabilidade térmica:

Os boretos, em especial os diboretos dos metais de transição, possuem um alto grau de estabilidade térmica. Entretanto, conforme *Ransen*⁽⁵⁾, ocorre o desproporcionamento por exemplo com o TiB, que aquecido a 2060°C forma Ti_3B_4 e Ti_2B .

- Resistência à oxidação:

Os diboretos dos metais de transição podem ser aquecidos sozinhos a $1200\text{-}1400^{\circ}\text{C}$, sem que haja oxidação significativa. *Irving* e *Worsley*⁽⁶⁾ observaram uma pequena oxidação do TiB_2 para temperaturas inferiores a 950°C , devido à formação de um filme protetor de B_2O_3 . Acima de 1000°C , ocorre a vaporização do filme de B_2O_3 , mas ainda permanece a presença de um filme protetor de TiO_2 .

- Nitrogênio:

A maioria dos diboretos dos metais de transição e titânio reage com nitrogênio sob temperaturas acima de 400°C .

- Componentes sulfurosos:

Carbeto de boro, ferro-boro, magnésio-boro e alguns boretos reagem com sulfeto e ácido sulfúrico a altas temperaturas, com a formação de sulfeto de boro, B_2S_3 .

- Vidros, escórias e sais fundidos:

Todos os boretos são atacados por hidróxidos fundidos, carbonatos, nitratos, bissulfatos e peróxidos. Óxido de chumbo e peróxido de sódio atacam o ZrB_2 e reagem

violentamente com VB₂. Resistem entretanto a fluoretos fundidos e às escórias metalúrgicas.

• Ácidos:

O TiB₂ é insolúvel⁽⁴⁾ em HF e HCl, soluções em geral utilizadas na limpeza dos eletrodos para remoção do eletrólito solidificado, porém reage em meio de H₂SO₄ e solubiliza-se⁽⁷⁾ em misturas de HNO₃-H₂O₂, HNO₃-H₂SO₄, HNO₃-HF- HCl (1:1:1) e de HNO₃ - HF a 150 °C.

Na tabela 1.1, pode-se comparar propriedades distintas^(1,3,4,5,8,9,10) entre alguns boretos, boro, titânio e outros materiais utilizados neste trabalho.

Tabela 1.1. Propriedades físicas de alguns materiais e boretos.

Propriedades	TiB ₂	ZrB ₂	HfB ₂	B ₄ C	B	Ti	C (grafita)	W	Cu
Temperatura de fusão (°C)	2980	3040	3100	2540	2300	1800	3550 (d)	3680	1084
Densidade (*) (Kg/m ³)	4,50	6,09	11,20 0	2,52	2,39	4,51	3,51	19,29	8,92
Resistividade elétrica (μ Ω cm)	8,7	7	10	0,3-0,8	1,8 10 ⁶	11	140	5,29	1,67
Dureza (H _v) _{0,5N}	3350	2250	2900	2400	9,5 mohs	100	1,5 mohs	3430	163
Secção de choque de nêutrons (barns)	1524	1518	1623	3076	759	6,1	0,0034	-	3,8
Coefficiente de expansão térmica (μ °C ⁻¹)	4,6	5,69	5,54	4,5	8,3	8,41	4,5	4,5	16,5
Estrutura	H	H	H	Os	H	H	H	Ccc	Cfc
Condutividade térmica (J s ⁻¹ °C.cm) (25 °C)	0,26	0,24	0,06	5,08	0,26	3,83	1,25	0,42	70

(d) decomposição; (HC) hexagonal compacto; (O) ortorômbico; (Cfc) cúbico de face centrada; (Ccc) cúbico de corpo centrado

(*) Para transformar g/cm³ em Kg/m³ (S.I.) multiplicar por 1000.

1.3 APLICAÇÕES

A alta temperatura de fusão⁽¹¹⁾ torna o diboreto de titânio adequado para revestir aletas de turbinas, bicos de foguetes, câmaras de combustão e também por sua baixa resistividade elétrica⁽¹²⁾, servem para revestir eletrodos. Possuem a propriedade de resistir ao ataque de metais fundidos, escórias e sais fundidos, sendo utilizados como revestimento para vasos de reatores químicos, cadinhos, aletas de bombas e envoltórios para termopares e, por sua alta dureza, podem ser utilizados como revestimentos de ferramentas de corte.

O TiB_2 por ser resistente a variações elevadas de temperatura⁽¹³⁾ e apresentar excelente condutividade elétrica⁽¹⁴⁾ passou a ser empregado no revestimento de cátodos nos processos industriais de produção de alumínio e suas ligas, o que pode proporcionar uma redução do consumo de energia elétrica entre 43 até 60%.

Devido ao alto valor da secção de choque de nêutrons térmicos⁽¹⁵⁾, o TiB_2 é muito indicado para uso na área nuclear.

1.4 CLASSIFICAÇÃO

São denominados boretos os compostos binários que o boro forma com os elementos menos eletronegativos, geralmente os metais. Com base em sua composição, os boretos são classificados⁽¹⁶⁾ segundo os tipos MB, MB_2 , MB_4 , MB_6 , M_2B , M_3B , M_3B_2 e M_3B_4 , porém, alguns dos compostos não são estequiométricos⁽¹⁷⁾.

Na tabela 1.2, pode-se observar os vários tipos de boretos⁽⁷⁾ existentes. Os compostos entre parênteses são classificados como não estáveis.

Tabela 1.2. Classificação periódica dos Boretos

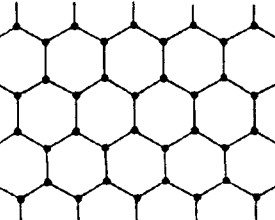
	1	2	3	4	5	6	7	8, 9, 10	11	12	13	14	15	16
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	VIIIA	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA
2° período	LiB ₄ (LiB ₆)	Be ₂ B Be ₄ B BeB ₆									B	B ₄ C	BN	O
3° período	NaB ₆	MgB ₂ MgB ₄ MgB ₆									AlB ₂ AlB ₁₀	B ₄ Si B ₆ Si	BP B ₁₃ P	S
4° período	(KB ₆)	(CaB ₂) CaB ₄ CaB ₆	ScB ₂ ScB ₆	(TiB) Ti ₃ B ₄ TiB ₂	V ₃ B ₂ VB V ₃ B ₄	Cr ₂ B CrB CrB ₆	Mn ₂ B MnB ₂ Mn ₃ B ₄	FeB Fe ₂ B CoB Co ₂ B NiB Ni ₂ B	CuB ₂₂	Zn	Ga	Ga	BA ₅ B ₁₃ As ₂	Se
5° período	RbB ₆	SrB ₆	YB ₂ YB ₆	ZrB ₂ ZrB ₁₂	Nb ₃ B ₂ NbB NbB ₂	Mo ₂ B MoB ₄ MoB	Tc ₃ B Tc ₇ B ₃ TcB ₂	Ru ₇ B ₃ Ru ₁₁ B ₈ Rh ₇ B ₃ RhB ₁₁ Pd ₃ B Pd ₅ B ₂	AgB ₂	Cd	In	Sn	(BSb)	Te
6° período	CsB ₆	BaB ₆	Lantanídeos	HfB ₂	Ta ₂ B TaB TaB ₂	W ₂ B WB WB ₄	Re ₃ B Re ₇ B ₂ ReB ₂	OsB ₂ Os ₂ B ₅ IrB ₁₁ PtB	AuB ₂	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
Lantanídeos	LaB ₄ LaB ₆	CeB ₄ CeB ₆	PrB ₄ PrB ₆	NdB ₄ NdB ₆	Pm	SmB ₄ SmB ₆	EuB ₄ EuB ₆	GdB ₄ GdB ₆	TbB ₄ TbB ₆	DyB ₄ DyB ₁₂	HoB ₂ HoB ₄	ErB ₂ ErB ₄	TmB ₄ TmB ₆	YbB ₄ YbB ₆ ⁴ LuB ⁶ LuB
Actinídeos	Ac	ThB ₄ ThB ₆	Pa	UB ₂ UB ₄	NpB ₄ NpB ₆	PuB ₂ PuB ₄	AmB ₄ AmB ₆	Cm	Bk	Cf	Es	Md	No	Lr

1.5 ESTRUTURA

Os átomos de boro nos boretos possuem a forte tendência de formar várias ligações⁽¹⁸⁾, inclusive entre eles próprios. Nos boretos ricos em metal, o boro está muito diluído, estando muito afastado para ligarem entre si, permanecendo o boro como átomo isolado.

Com o aumento da concentração⁽¹⁹⁾ de boro, o tamanho da molécula se torna maior, os átomos unem-se em pares sucessivos podendo formar diversas cadeias do tipo: zig-zag simples, cadeias duplas, camadas bi-dimensionais e finalmente, estruturas tri-dimensionais, que estão apresentadas na tabela 1.3.

Tabela 1.3. Classificação estrutural dos Boretos⁽¹⁸⁾.

Classificação	Estrutura Atômica	Exemplos	B-B distância (nm)	
Átomos de B isolados	M_4B	Mn_4B ;	Acima de	
	M_3B	Co_3B ;	0,210	
	M_2B	Ni_3B	0,330	
		Be_2B		
Par de átomos de boro	M_3B_2	V_3B_2	0,179	
Cadeia simples	MB	FeB	0,177	
Cadeia dupla	M_3B_4	Ta_3B_4	0,175	
		Cr_3B_4		
Cadeias bi-dimensionais (Rede hexagonal)	MB_2	TiB_2	0,175	
		YB_2	0,190	
Cadeias tri-dimensionais	MB_4	UB_4	0,17	
	MB_6	CaB_6	0,174	
	MB_{12}	ZrB_{12}	0,175	

Na proporção do boro para MB_2 , os átomos de boro se ligam e as cadeias se ligam umas às outras, formando uma estrutura hexagonal (Figura 1.2). A estrutura é compacta com as redes de boro formando um sanduíche entre as camadas

hexagonais compactas dos átomos metálicos, estando cada boro no centro de um prisma trigonal dos átomos metálicos.

No composto AlB_2 , por exemplo, os átomos de boro se dispõem em camadas, semelhantes às de átomos de carbono na grafita, entre as quais se situam os átomos de alumínio. Cada átomo de boro é equidistante de três outros de boro (0,173nm) e tem como vizinhos mais próximos um conjunto de seis átomos de alumínio dispostos nos ápices de um prisma trigonal. As estruturas dos boretos, TiB_2 , ZrB_2 , VB_2 , NbB_2 e TaB_2 consistem de camadas alternadas de átomos do metal e de boro, com os átomos metálicos formando redes hexagonais simples.

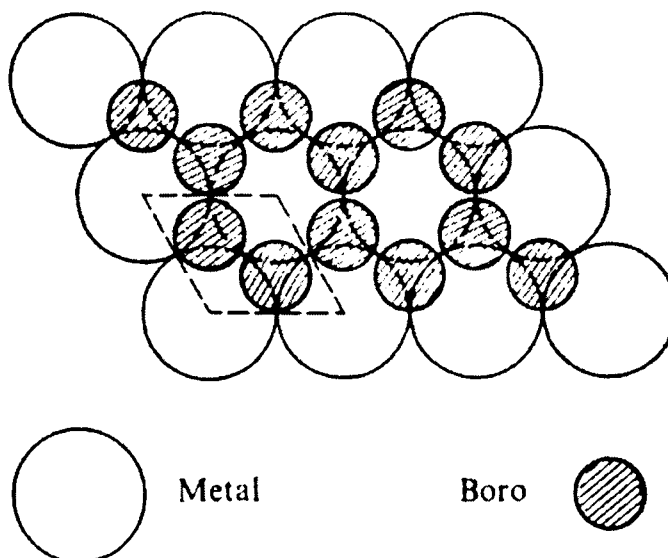


Figura 1.2. Estrutura hexagonal compacta do MB_2 .

1.5.1 Diagrama de fase boro- titânio

Na figura 1.3, pode-se observar no diagrama de fases⁽²⁰⁾ entre o boro e o titânio e as diversas fases existentes, em atenção especial à fase TiB_2 , cuja porcentagem em peso de boro pode variar de 30,1 a 31,1%.

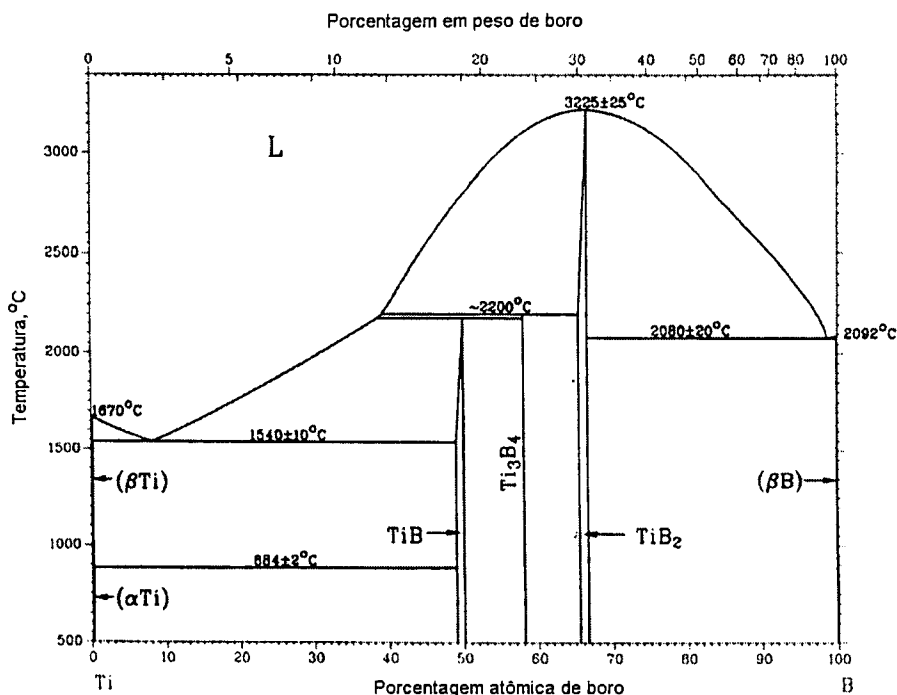


Figura 1.3. Diagrama de fase entre o boro e o titânio.

1.6 PREPARAÇÃO

A escolha do processo para a síntese do TiB_2 é um fator preponderante, pois pode interferir de uma forma significativa nas propriedades físico-químicas do produto obtido, com a incorporação de impurezas ao produto.

Os diversos métodos utilizados para a preparação dos diboretos de titânio, descritos abaixo, vão da escala laboratorial até a industrial:

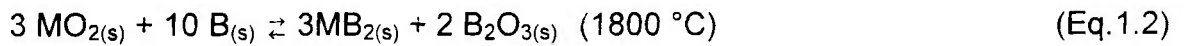
- Síntese direta a partir dos elementos B e Ti:

Pela síntese direta^(21,22,23) a partir dos elementos, muito aplicada em escala laboratorial, é possível preparar boretos com uma estequiometria exata. Esta técnica é muito atrativa para a determinação da temperatura de fusão e na preparação de fases para posterior estudo cristalográfico.



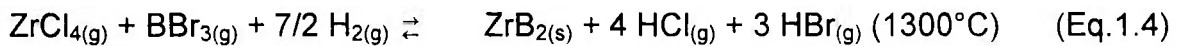
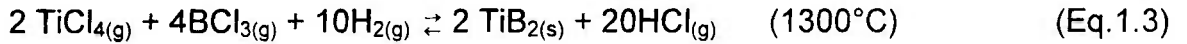
- Redução do óxido do metal de transição com boro⁽¹⁸⁾

Diboretos dos metais de transição são preparados por redução do óxido do metal com boro.



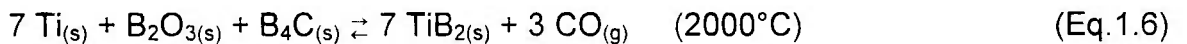
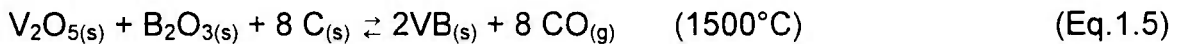
- Deposição química da fase vapor (C.V.D.):

A deposição química da fase vapor^(24,25,26) é um processo aplicável somente para se preparar pequenas quantidades de boretos puros. Este método consiste essencialmente da mistura de haletos de boro com haletos metálicos aquecidos até a temperatura entre 1000 e 1300 °C, na presença de hidrogênio.



- Redução carbotérmica

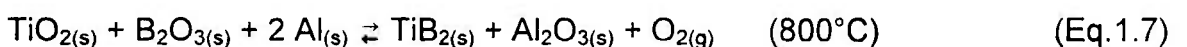
É um método⁽²⁷⁾ muito indicado quando se deseja preparar diboretos em grande quantidade. A maioria destes boretos podem ser preparados desta forma, necessita-se aquecimento e a partir de uma mistura do óxido do metal, do composto de boro e carbono sob temperatura elevada.



O carbono auxilia a redução, porém traz como desvantagem a adição de impurezas (carbetos). Na purificação do produto, o carbono residual e o oxigênio contidos nos boretos metálicos podem ser eliminados sob vácuo a temperaturas elevadas (1400°C).

- Redução aluminotérmica:

Redução de uma mistura de óxidos do metal de transição e de boro com alumínio ou magnésio. O método⁽²⁸⁾ é considerado barato, porém tem o inconveniente de incorporar impurezas:



- Redução eletroquímica em meio a sais fundidos:

A redução eletroquímica ocorre somente em temperaturas elevadas (700 °C), com a co-redução de cátions de boro e titânio.

Existem diversos eletrólitos de sais fundidos que podem ser aplicados. Esta técnica tem como vantagem a obtenção de revestimentos compactos de alta pureza ou depósitos pulverulentos, facilmente removíveis para posterior conformação. No capítulo 2 será mais detalhado este método.



1.7 CONFORMAÇÃO

Devido aos processos de fabricação, e suas distintas propriedades, os boretos necessitam técnicas especiais para a sua conformação, pois em sua maioria são produzidos na forma de pós refratários.

Os métodos de C.V.D. e eletrodeposição por sais fundidos têm como vantagem a fabricação e a conformação em uma única etapa, porém, normalmente, não é possível a fabricação de uma peça apenas de boreto, principalmente devido a tensões internas na camada.

Levando-se esses problemas em consideração, uma forma de se obter os resultados desejados é via metalurgia do pó. Todos os métodos são adaptados e baseados na sinterização de pequenas partículas de pós. A seguir algumas das técnicas disponíveis:

- Prensagem a frio seguida de sinterização:

É considerada uma operação simples. O pó de um tamanho apropriado é compactado sob pressão à temperatura ambiente no molde.

Por não serem dúcteis, as partículas dos boretos não atingem deformação plástica. Ceras e lubrificantes são incorporados no processo para a obtenção de peças compactas com baixa porosidade, e uma boa resistência a verde, que permita sua transferência da prensa de compactação para o forno de sinterização.

A sinterização é feita em atmosfera controlada. A temperatura empregada não deve ser inferior à metade da temperatura de fusão do respectivo boreto. É recomendável fazer uma pré-sinterização a baixas temperaturas se for preciso usar as peças e em seguida a sinterização.

- Prensagem a quente:

A prensagem a quente^(29,30) é considerada uma técnica com a qual se obtém boretos mais compactos e densos se comparada à técnica anterior. Para uma mesma porosidade, a pressão requerida é de 34 MPa, se a temperatura for 1500 °C. Densidade acima de 99,9% tem sido obtida a altas pressões (1034 MPa) a 2000 °C.

- “Slip-casting”, seguida de sinterização:

É uma técnica desenvolvida na fabricação de cerâmica para conformar a peça antes da sinterização. Esta é muito utilizada para a formação de cadinhos.

O processo denominado colagem por barbotina (slip-casting) consiste em uma suspensão de boretos e espessante numa mistura aquosa ou não aquosa, suficientemente fluida para ser vertida em moldes secos de gesso, os quais retiram a água da barbotina, elevando seu limite de resistência acima do necessário para que a peça moldada a verde suporte o manuseio. Durante a sinterização ocorre retração do produto, e devido a evaporação da solução torna-o muito poroso.

- Aspersão térmica a plasma

A indústria aero-espacial abriu um campo extraordinário para o desenvolvimento dos revestimentos aplicados por aspersão térmica, começando pelos cones do escapamento de foguetes que necessitam de materiais extremamente resistentes a altas temperaturas.

Neste processo^(31,32) se introduz o material a ser depositado, na forma de pó ou arame.

No equipamento, o plasma é gerado pela passagem de gás através de um arco elétrico formado entre um eletrodo de tungstênio (cátodo) e o orifício de um bico de cobre (ânodo). O gás é aquecido e ionizado nesse arco elétrico até temperatura muito acima do que se conseguiria na combustão (pode-se atingir temperaturas superiores a 20.000°C).

A velocidade do gás acelera as partículas a velocidades altas (controláveis) permitindo a formação da camada.

- Sinterização reativa:

Sinterização reativa⁽³³⁾ é o termo usado para descrever processos de sinterização que ocorrem simultaneamente a reações químicas exotérmicas, isto é, a composição das fases após a sinterização não é a mesma que antes. As reações

podem ser no estado sólido ou líquido, mas pode haver reações na fase gasosa. Os exemplos clássicos são a formação de intermetálicos: Ni-Al, Ti-Al, etc.

A preparação das amostras de boretos metálicos por este método é muito utilizada para pesquisa. São usadas as técnicas de prensagem a frio seguidas de sinterização, ou a prensagem a quente. Esta etapa deve ser executada com cuidado por ser uma reação exotérmica.

- **Boretação:**

O termo⁽³⁴⁾ refere-se à conversão da superfície de uma peça com um processo envolvendo a difusão de boro, frequentemente sem alteração da dimensão original. A camada dura resultante pode ser um boreto formado com o material base ou partículas de boro no metal, que resulta em uma maior resistência à abrasão e corrosão, porém o uso, como com todas as camadas, fica limitado a pressões e temperaturas inferiores às da deformação do substrato metálico. Utiliza-se normalmente como eletrólito sais fundidos.

Quando o método é bem aplicado não há a formação de uma camada lamelar, mas a conversão em boreto da camada externa de 0,05 a 1 mm de espessura com a diminuição gradual de concentração para o centro da peça.

1.8 OBJETIVOS

Os objetivos propostos para o presente trabalho subdividem-se em duas partes:

Na primeira, investiga-se a cinética eletroquímica da co-redução das espécies eletroativas boro e titânio necessárias para a formação do diboreto de titânio sobre vários substratos, por intermédio da técnica da voltametria cíclica.

Na segunda parte, investiga-se a formação do revestimento de diboreto de titânio quando são aplicados os métodos: potenciostático e galvanostático contínuo (DCC) e pulsado (DCP). O estudo galvanostático com corrente pulsada (DCP) está subdividido em: interrupção periódica de corrente (IPC) e reversão periódica de corrente (RPC).

1.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1)LIDE, R. D. **C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press ed., Boston, 12-131, 1991.
- (2)BAILAR, J.C.; EMELEÚS, H. J.; NYHOLM, S. R.; DICKENSON, A.F.T. **Comprehensive Inorganic Chemistry**, Pergamon Press ed., Oxford, 1991.
- (3)Materials Handbook, **Ceram. Ind.**, p. 37, 1993.
- (4)SHACKELFORD, J.F. **The CRC Materials Science and Engineering Handbook**. London, CRC press, p.174, 707, 1995.
- (5)HANSEN, M., **Constitution of Binary Alloys**. New York, McGraw Hill, p.112-113, - 1958.
- (6)IRVING, R. J.; WORSLEY, I. G. The oxidation of titanium diboride and zirconium diboride at high temperatures. **J. Less. Comm. Met.**, v.16, p.103-112, 1968.
- (7)GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. New York, Pergamon Press. pg163-171, pt.1., 1993.
- (8)FERBER, M. K.; BECHER, P. F.; FINCH, C. B. Effect of Microstructure on the Properties of TiB₂ Ceramics. **Comm. Am. Ceram. Soc.**, January, p. C2-C4, 1983.
- (9)SAMSONOV, G.V. **Handbook of the Physicochemical properties of the elements**. New York, 1968.
- (10)SANDERSON, R.T. **Chemical Periodicity**. Reinhold Physical and Inorganic Chemistry Textbook Series, Reinhold Publishing Corporation, N.Y. 1962.
- (11)GACHON, J. Advanced Material for High Temperature Application. New Ways of Elaboration. **Pure & Appl. Chem.**, v.66, n.9, p. 1823-1830, 1994.
- (12)McLEOD, A.D.; HAGGERTY, J.S.; SADOWAY, D.R. Electrical Resistivities of Monocrystalline and Polycrystalline TiB₂. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.67, n.11, Nov. 1984.
- (13)SKAAR, E.C.; CROFT, W. Thermal Expansion of TiB₂. **Comm. Am. Ceram. Soc.**, January, p. C45, 1973.
- (14)POWELL, R.W., TYE, R.P. The Thermal Conductivities of Some Electrically Conducting Compounds *in* **Special Ceramic Proceedings** of a Symposium held by the British Ceramic Research Association, p. 243, 1964.
- (15)SECKER, J.R.; PRITCHETT, J.E.; CHUNG, D.Y.; KELLER, H.W. Design and Operation Experience with Westinghouse ZrB₂ Integral Fuel Burnable Absorbers in Advanced PWR, Proceeding of the 1988. **International reator physics conf.**, v.1, American Nuclear Soc.
- (16)KIESSLING, R. **Acta Chem. Scand.**, v.4, p.209, 1950.
- (17)LEE, J.D. **Química Inorgânica Concisa**, Editora Edgard Bluhcer Ltda, 1984.
- (18)THOMPSON, R. **Borides: Their Chemistry and Applications**, Lecture Series, n° 5. The Royal Institute of Chemistry, 1965.
- (19)BAILAR, J.C.; EMELEÚS, H.J.; NYHOLM, R.; TROTMAN-DICKENSON, A.F. **Comprehensive Inorganic Chemistry**. Pergamon Press, Oxford, 1991.
- (20)MURRAY, J.L.; LIAO, P.K.; SPEAR, K.E. **Binary Alloy Phase Diagram**, ASM Handbook, v.3, 1987.

- (21)CALCA, A.; RADLINSKY, K. Formation of TiB_2 by Mechanical Alloying. **J. Less. Comm. Met.**, v. 161, p.L23-L26, 1990.
- (22)RIVIERE, J.P.; GUESDON, P.H.; DELAFOND, J.; DENANOT, M.F. Structure of TiB_2 produced by Dynamic Ion Mixing. **J. Less. Comm. Met.**, v. 145, p. 477, 1988.
- (23)BRYNESTAD, J.; BAMBERGER, C.E.; HEATHERLY, D.E.; LAND, J.F. Synthesis of Submicron Titanium Diboride Powders. **High Temp. Sci.**, v. 19, p. 41, 1985.
- (24)PIERSON, H.; RANDICH, E.; MATTOX, D.M. The Chemical Vapor Deposition of TiB_2 on Graphite. **J. Less. Comm. Met.**, v. 36, p. 381, 1979.
- (25)BAUMGARTNER, H.R.; STEIGER, R.A. Sintering and Properties of Titanium Diboride Made from Powder Synthesized in a Plasma - Arc Heater. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 67, n. 3, p. 207, 1984.
- (26)BESMANN, T. M.; SPEAR, K. E. Analysis of the chemical vapor deposition of titanium diboride, **J. Electrochem. Soc.**, v. 124, p. 4, 1977.
- (27)BRYNESTAAD, J.; BAMBERGER, C.E.; LAND, J.F.; FINCH, C.B. Removal of Oxide Contamination from TiB_2 Powders. **Comm. Am. Ceram. Soc.**, January, p. C215-216, 1983.
- (28)PASCHOAL, J.A.; MONZANI, D. Redução de Tetracloreto de Zircônio por Magnésio. **Metalurgia**, v. 45, n. 381, 1980.
- (29)HOFMANN, H.; PETZOW, G. Structure and Properties of Reaction Hot-Pressed $B_4C-TiB_2-W_2B_5$ Materials. **J. Less. Comm. Met.**, v. 117, p. 121, 1986.
- (30)JACKSON, J.S.; PALMER, P.F. Hot Pressed Refractory and Materials, in **Special Ceramic Proceedings** of a Symposium held by the British Ceramic Research Association, p. 303, 1964.
- (31)WILLIAMS, L.M. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Titanium Diboride Films. **Appl. Phys. Lett.**, v. 46, n. 1, January, 1985.
- (32)NECHEPURENKO, A.; KLINSKAYA, V.; POZNENSKY, S. Chromium Diboride Powder as the Material for Plasma Spraying. **Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conf.**, 20-24, June, Boston, 1994.
- (33)FHÜMLER, F e OBERACKER, R. N. **A Introduction to Powder Metallurgy**. Ed. Jenkins, I e WOOD, J. V., p. 228, 1993.
- (34)STEWART,K. Boretação: protege metais contra desgaste. **Metalurgia & Materiais**, p.307-310, Junho de 1998.

2.1 INTRODUÇÃO

Os primeiros trabalhos⁽³⁵⁾ sobre a aplicação dos sais fundidos são de 1807, quando *Sir Humphrey Davy*, a partir de hidróxidos fundidos, isolou os metais alcalinos (K, Na). Em 1834, *Michael Faraday* estabeleceu as leis da eletrólise empregando haletos de chumbo fundido. Ambos são considerados os precursores da ciência eletroquímica para aplicação em qualquer meio: aquoso, orgânico ou fundido.

Em 1886, *Hall e Heroult*, trabalhando independentemente, estabeleceram um método⁽³⁶⁾ eletroquímico para a produção de alumínio em meio de sais fundidos, ainda hoje utilizado que se tornou a base para a produção de outros metais.

Após a segunda Guerra Mundial, o interesse no emprego dos eletrólitos de sais fundidos apresentou um crescimento substancial, devido principalmente ao desenvolvimento dos reatores nucleares regeneradores refrigerados a sal fundido (Molten Salt Fast Breeder Reactor – MSFBR).

Senderoff et col.⁽³⁷⁾ em 1965, otimizaram um processo eletroquímico para obter, a partir de fluoretos fundidos, depósitos sobre diferentes substratos dos metais refratários Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo e W.

Os processos eletroquímicos para a preparação de revestimentos dos metais refratários ainda não conseguiram se impor industrialmente, apesar de serem considerados uma rota promissora e poderem ser preparados isentos de impurezas.

2.2 PROPRIEDADES DOS SAIS FUNDIDOS

Na fusão dos sais⁽³⁵⁾, a ação do calor rompe as forças coesivas e permite a liberação das unidades estruturais individuais do cristal iônico produzindo um líquido iônico puro. Os sais fundidos representam então uma ampla classe de líquidos, que sob temperaturas elevadas são constituídos por íons simples, complexos e uma quantidade razoável de vazios (volumes livres). Esta constituição permite que sejam designados de líquidos iônicos puros, pois possuem como unidade estrutural apenas íons livres.

Estudos realizados⁽³⁵⁾ por meio da difração de raios X e de nêutrons permitiram estabelecer que, após a fusão do sal e apesar das distâncias cátion-ânion sofrerem uma diminuição, ocorre um aumento de volume no sistema entre 10 e 25%.

Esta aparente contradição pode ser explicada por meio do próprio processo de fusão dos sais pois, ao fundir-se, os íons liberam-se das posições rígidas do retículo cristalino, deslocando-se e, desta forma, altera-se a distância entre as partículas. Durante a fusão há a formação de "espaços vazios" na estrutura do líquido iônico, auxiliando a migração iônica. Isto é muito benéfico, pois é responsável por ser o sal fundido um bom condutor eletrônico.

Existem dois modelos para explicar a origem destes espaços vazios: o modelo das vacâncias e o modelo de vazios.

O modelo das vacâncias considera o sal como um cristal com defeitos de Schottky, os quais aumentam quando os íons posicionados no retículo cristalino movem-se, deixando para trás uma posição desocupada, que pode ser preenchida por outro íon que está em uma posição interna do cristal. Este processo, repetindo-se muitas vezes, leva à formação de uma região não ocupada no interior do retículo, gerando o aumento do volume.

O modelo de vazios considera a localização e o tamanho dos espaços vazios aleatórios e que são formados como resultado da flutuação local do número de íons por unidade de volume gerada durante o processo de fusão dos sais. Quando os íons afastam-se, os espaços vazios aumentam e, quando se aproximam, estes diminuem. Desta forma, eles são continuamente formados e destruídos, podendo até coalescer formando grandes espaços vazios.

As propriedades físicas exibidas pelos sais fundidos são da mesma ordem de grandeza dos outros líquidos à temperatura ambiente. A tabela 2.1 apresenta valores de tensão superficial⁽³⁸⁾, viscosidade, densidade e índice de refração para alguns sais fundidos em comparação à água e benzeno.

A condutividade específica é a diferença mais acentuada entre os sais fundidos e a água, cujos valores são respectivamente: LiF fundido a 900 °C é de $8,50 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Flinak a 700 °C é de $1,63 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e para a H₂O a 25 °C é de $1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 2.1. Algumas propriedades físicas dos sais fundidos comparadas com líquidos na temperatura ambiente.

Propriedade	NaCl	KCl	H ₂ O	C ₆ H ₆
Temperatura, °C	850	800	25	25
Índice de refração	1,408	1,385	1,332	1,501
Tensão superficial, dina·cm ⁻¹	111,8	96,8	72	28,2
Densidade, g·mL ⁻¹	1,539	1,510	0,997	0,87
Viscosidade, cP	12,5	11,0	8,95	6,14

Outras propriedades importantes dos sais fundidos são:

- Alta solubilidade de gases
- Alta solubilidade de metais: Os sais fundidos são excelentes solventes para os metais. Em geral, o metal é solúvel em seus próprios sais.
- Solubilidade de óxidos: A solubilidade de óxidos nos sais fundidos em geral é baixa, com exceção de alguns fluoretos (criolita e alumina).
- Baixa pressão de vapor: Os fluoretos possuem pressão de vapor⁽³⁵⁾ inferior aos cloretos sendo assim mais indicados para operações sob temperaturas elevadas.
- Boa molhabilidade (com ângulos de contato baixos).
- Opticamente transparentes, quando puros.
- Estabilidade termoquímica sob um amplo intervalo de temperatura, podem ser utilizados em diversas temperaturas sem que ocorra uma significativa alteração de suas propriedades.

2.3 APLICAÇÃO DOS SAIS FUNDIDOS

A eletrólise⁽³⁷⁾ em meio de sais fundidos é muito empregada na produção mundial do Al, Na, K e “mischmetal” e, em uma escala menos significativa, há a obtenção dos metais refratários (Zr, Ta, Mo e W) e dos metais reativos, os lantanídeos e actinídeos.

Outras possíveis aplicações⁽³⁶⁾ dos sistemas de sais fundidos são: células de combustível; reprocessamento de elementos combustíveis de reatores rápidos; baterias: sistema Li-LiCl; tratamentos térmicos; etc.

No Brasil, vários materiais já foram produzidos em meio de sais fundidos, tais como: nióbio^(39,40), tântalo^(41,42), titânio⁽⁴³⁾, carbetos⁽⁴⁴⁾, neodímio⁽⁴⁵⁾, cério^(46,47), etc.

Enfim, toda vez que um determinado metal/liga metálica tiver seu potencial de eletrodeposição próximo ao da evolução de hidrogênio nos eletrólitos aquosos e a sua obtenção em eletrólitos orgânicos apresentar um baixo rendimento, os sais fundidos responderão por um melhor desempenho.

2.4 TIPOS DE SAIS FUNDIDOS

Como mistura eletrolítica, considera-se o sistema formado por um solvente e um soluto, cuja principal propriedade que deve ser mantida é a sua estabilidade química e térmica durante a variação de todos os parâmetros experimentais que serão utilizados.

Alguns sais fundidos⁽⁴⁸⁾ são específicos para cada processo e os mais utilizados são:

- Fluoretos (ex: NaF-LiF-KF)
- Cloretos (ex: NaCl-KCl)
- Cianetos (ex: NaCN-KCN)
- Sulfatos (ex: Li₂SO₄-K₂SO₄)
- Acetatos (ex: H₃CCOOLi-H₃CCOONa)
- Tiocianatos (ex: NaSCN-KSCN)
- Metafosfatos (ex: NaPO₃-KPO₃)
- Carbonatos (ex: Li₂CO₃-Na₂CO₃)
- Hidróxidos (ex: NaOH-KOH)
- Cloroaluminatos (ex: AlCl₃-NaCl)
- Nitratos (ex: NaNO₃-KNO₃).

Os eletrólitos formados por misturas eutéticas de cloretos possuem algumas vantagens em relação às de fluoretos: são menos corrosivo aos silicatos (Pyrex) e são mais facilmente removidos dos depósitos, por serem mais solúveis.

Os eletrólitos constituídos por misturas eutéticas de fluoretos e fluoretos-cloretos proporcionam a obtenção de revestimentos mais espessos e uniformes além de se obter um melhor rendimento.

2.4.1 Propriedades físicas do LiF-NaF-KF

Existem diversas misturas eletrolíticas adequadas para se preparar um revestimento de TiB_2 com baixo teor de contaminação. As mais empregadas são misturas eletrolíticas eutéticas de cloretos e fluoretos, cloretos, fluoretos, fluoraluminatos e óxidos.

O solvente escolhido como eletrólito suporte/solvente para o desenvolvimento deste trabalho é uma mistura de fluoretos alcalinos com uma composição de LiF (46,5% mol) – NaF(11,5 %mol) – KF(42 %mol) denominado Flinak, cuja temperatura de fusão é de 454 °C, como mostra o diagrama de fase⁽⁴⁹⁾ da figura 2.1.

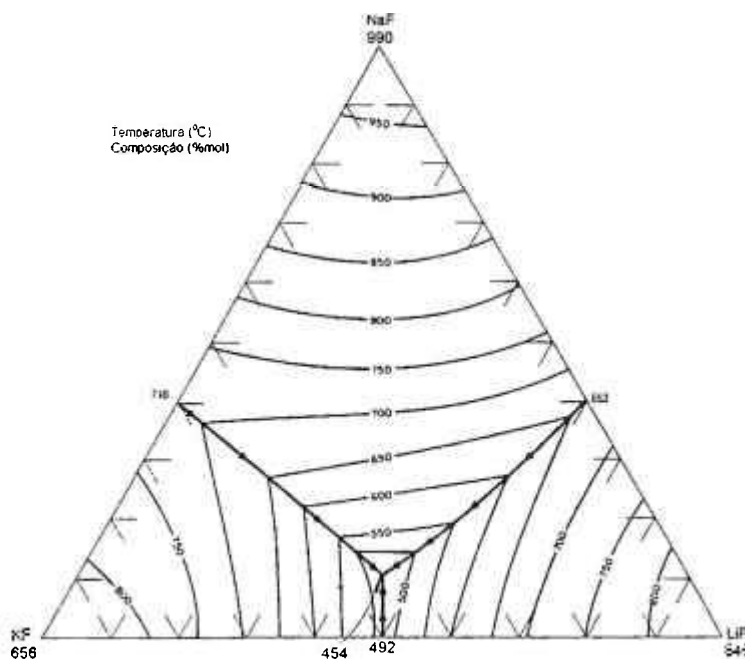


Figura 2.1. Diagrama de fase do LiF-KF-NaF.

(*J. Chem. Phys.*, v. 103, n. 14, p. 6300, 1959)

Comparando-se os eletrólitos de cloretos e de fluoretos (Flinak), os fluoretos podem ser empregados em várias temperaturas sem que ocorra a sua solidificação ou decomposição (500 ~ 800 °C), possuem um grande intervalo de potencial de estabilidade físico-químico (espaço voltamétrico), e é mais fácil de desidratar.

A seguir, observa-se algumas de suas principais propriedades:

- Volume molar⁽⁵⁰⁾:

O volume molar é dado pela equação 2.1, onde a temperatura está em graus Kelvin (K).

$$V_m = 15,08 + 5,68 \cdot 10^{-3} T \text{ (m}^3/\text{mol)} \quad (\text{Eq.2.1})$$

- Condutividade^(51, 52):

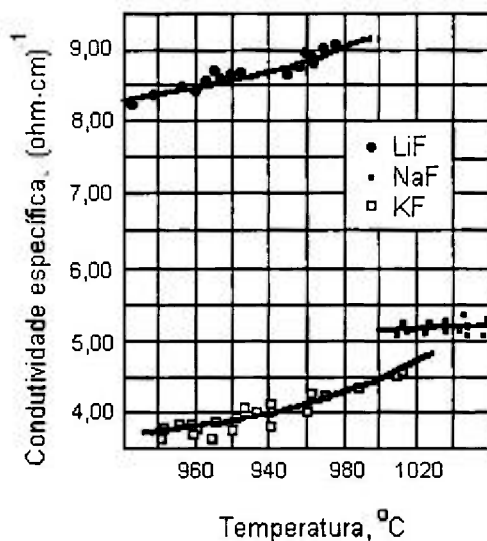


Figura 2.2: A condutividade específica em relação a temperatura.

(*J. Electrochem. Soc.*, v. 104, n. 10, p. 622-630, 1957)

- Aumento do volume após a fusão⁽⁵³⁾

Após a fusão há um aumento significativo do volume dos sais de 29,4% para o LiF; 27,4 % para o NaF e 17,2% para o KF.

• Tensão superficial⁽³⁸⁾.

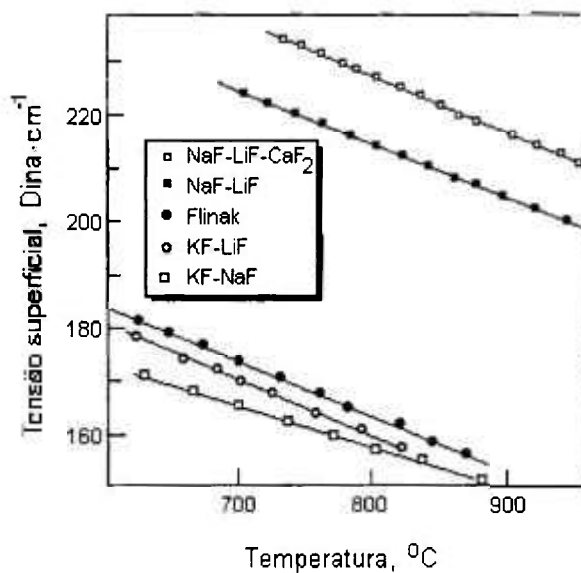


Figura 2.3: Tensão superficial em relação a temperatura (175 dinas/ cm a 700 $^{\circ}\text{C}$).

(Proc. First Australian Conf. Electrochemistry, p. 578, Sidney, 1963)

• Densidade⁽⁵⁴⁾

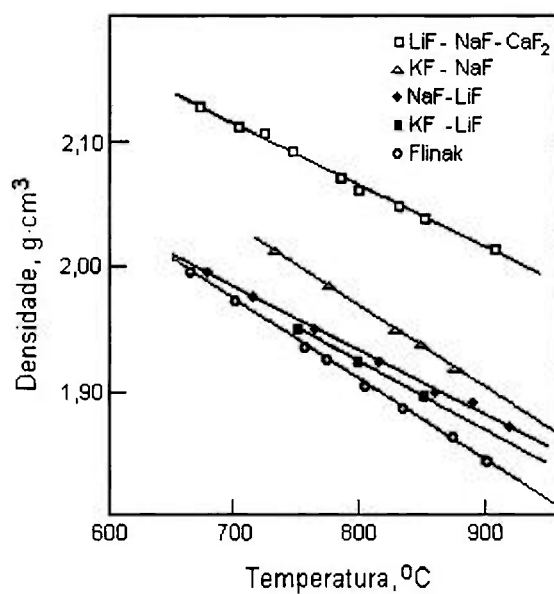


Figura 2.4: Densidade do eutético em relação a temperatura.

(Proc. First Australian Conf. Electrochemistry, p. 578, Sidney, 1963)

2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (35)BOCKRIS, J.O'M; REDDY, A.K.N., **Modern Electrochemistry**, v.1, Ed. Plenum/Rosseta, p. 526-598, 1970.
- (36)SETHI, R.S. Electrocoating from molten salts, **J. of Applied Electrochem.** v.9, p. 411-426, 1979.
- (37)SENDEROF, S.; MELLORS, G.W. and REINHART, W.I. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals **J. Electrochem. Soc.**, v. 112, n. 8, p. 840-845, 1965.
- (38)MELLORS, G.W.; SENDEROF, S. The density and Surface Tension of Molten Fluoride. **Proc. Of the First Australian Conf. on Electrochemistry**, p. 578, Sidney, 1963.
- (39)TRAVALLONI, A.; BROCC, M.; CHAUVIN, G.; CORIOU, H. Niobium Coatings Obtained by Electrolysis of Fused Salts to Protect Soft Steel. 7º Congresso Internacional de Corrosão Metálica, Rio de Janeiro, outubro, 1978.
- (40)SARTORI, A.F.; SANTOS, C.; SCHULZE, K. Electrolytic Niobium and Molten Salts Pilot Plant. **Status Seminar-Niobium Technology**. Guaratinguetá, S.P., Brazil, 11-15 março, 1984.
- (41)ESPINOLA, A. DUTRA, A. J. B. Influência da concentração do Ta_2O_5 na eletrorrecuperação de tântalo em fluoretos fundidos. **VI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, 28-30 março, 1988, Brasil.
- (42)PINTO, D. V. B. S.; SARTORI, A.F.; AGOSTINHO, S. M. L. Revestimento de aço carbono com tântalo por eletrorredução em meio de fluoretos fundidos. **XI Simpósio Brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica**, p. 691-693, Lindóia, S.P. Brasil, 1994.
- (43)ROBIN, A. Estudo eletroquímico dos íons TiF_6^{3-} sobre ferro no eutético LIF-NAF-KF a 800°C e 900°C. **XI Simpósio Brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica**, p. 775-777, Lindóia, S.P. Brasil, 1994.
- (44)SARTORI, A.F. Eletorrevestimento de carbetos de molibdênio em meio de fluoretos fundidos. **XI Simpósio Brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica**, p. 689-690, Lindóia, S.P. Brasil, 1994.
- (45)SANTOS, CÉLIA A.L. Estudo Voltamétrico do íon Nd^{3+} em meio de NaCl-KCl (1:1) fundido, **Dissertação de Mestrado**, Ipen – CNEN/S.P., USP, (1997), São Paulo, Brasil.
- (46)RESTIVO, T. A. G. Desenvolvimento de processo de eletrólise em meio de sais fundidos para a produção de metais de terras raras leves. A obtenção do cério metálico. **Dissertação de Mestrado**. Ipen – CNEN/S.P., USP, (1994), São Paulo, Brasil.
- (47)PESSINE, E. J. Aspectos eletroquímicos do sistema Ce^{+3}/Ce em Flinak. 10º **CBECIMAT**, p. 812-815, Águas de Lindóia, S.P., 1992.
- (48)BARD, A.J. Fused Salts as solvent System, in **Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements**, Chapter 1, v.10. Marcel Dekker, Inc. N.Y., 349-371, 1986.

-
- (49)IWADATE, Y; FUKUSHIMA, K. Electronic polarizability of a fluoride ion estimated by refractive indexes and molar volumes of molten eutectic LiF-NaF-KF. **Journal Chem. Phys.**, v. 103, n. 14, p. 6300, 1959.
- (50)BLANDER, M.; GRIMES, W.R.; SMITH, N.V.; WATSON, G.M. Solubility of Nobles Gases in Molten Fluorides. II. In the LiF-KF-NaF Eutectic Mixture. **Journal Phys. Chem.**, v. 63, p. 1164,1959.
- (51)JANZ, G.J.; REEVES, R.D. Molten-Salt Electrolytes – Transport Properties **Advances in Electrochemistry and Electrochemistry Engineering**, v. 5,p. 137, 1973.
- (52)YIM, E. W.; FEINLAB, M. Electrical conductivity of molten fluorides. **Journal of the Electrochem. Soc.**, v. 104, n. 10, p. 622-630, 1957.
- (53)INMAN, D.; WHITE, S.H. **Molten Salt Electrolysis in Metal Production**. The Institution of Mining and Metallurgy, London, p. 51, 1977.
- (54)PORTER, B.; MEAKER, R.E. Density and Molar Volumes of Binary Fluoride Mixture, **Bureau of Mines**, v. 6836, 1966.

3.1 INTRODUÇÃO

O estudo cinético dos processos de eletrodo é realizado durante a passagem de corrente elétrica através do sistema eletrodo-eletrólito. Portanto, os processos de eletrodo são processos heterogêneos que se compõem de diversos estágios ou processos parciais. Destes, pelo menos um deve ser a reação de transferência de carga, mediante a qual ocorre o transporte de cargas entre a fase metálica do eletrodo e a solução eletrolítica, através da dupla camada.

Um outro estágio é o representado pelo processo de transporte de massa. Para que este ocorra é necessário que as espécies eletroativas locomovam-se do seio da solução até a superfície do eletrodo.

Este transporte ocorre devido aos fenômenos de convecção, migração e difusão.

A convecção pode advir da agitação (convecção forçada) ou de diferenças de temperatura, densidades ou pressão na solução (convecção natural).

A migração é devida aos efeitos do campo elétrico que exerce uma força eletrostática sobre os íons da solução e os transporta para a interface eletrodo/solução.

Numa solução podem existir íons que não participam de uma reação eletrolítica, mas que são capazes de transportar corrente. Estes íons, provenientes de um eletrólito suporte, passam a ser responsáveis pela condução da corrente na solução, de modo que o transporte de corrente pela espécie eletroativa deixa de ser significativo. Assim, na presença de uma grande quantidade de eletrólito suporte, durante a eletrólise, o movimento da espécie eletroativa em direção à superfície do eletrodo não será por migração.

A difusão é o transporte de íons causado por um gradiente de concentração existente na solução eletrolítica adjacente ao eletrodo. Quando começa a ocorrer a reação de transferência de elétron da superfície do eletrodo para a espécie eletroativa presente na solução, a concentração da espécie eletroativa na região adjacente à superfície do eletrodo tende a ser nula. Devido a esta diferença de concentração entre

a superfície do eletrodo e a solução, a espécie eletroativa fluirá da solução em direção ao eletrodo, estabelecendo-se assim o fenômeno da difusão.

A cada um destes processos parciais está associada uma barreira energética, e a reação de eletrodo pode envolver uma destas barreiras ou, então, várias. O estágio que apresenta a maior barreira energética será o estágio mais lento que, deste modo, determinará a velocidade do processo global de eletrodo. Portanto, o processo de eletrodo global pode ser limitado por:

- a) reação de transferência de cargas;
- b) processo de transporte de massa;
- c) reação química e,
- d) eletrocristalização.

3.2 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

Num processo eletroquímico, uma pequena corrente contínua passa entre o eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho, enquanto se controla o potencial do eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência.

Os métodos eletroquímicos são classificados conforme a perturbação aplicada e a forma que se obtém a resposta nos sistemas eletroquímicos em estudo. Em geral as perturbações se aplicam tomando como estado inicial o estado de equilíbrio ($i = 0$, $E = E_{eq}$) até outros estados.

De acordo com a perturbação aplicada, obtém-se uma resposta, se o potencial do eletrodo de trabalho for apresentado em um gráfico em relação ao tempo, o resultado será um cronopotenciograma e se o potencial for apresentado em relação a corrente, será um voltamograma.

Na figura 3.1, pode-se observar algumas das mais empregadas, a perturbação imposta e a resposta do sistema eletroquímico.

Por meio do resultado destes métodos é possível obter alguns parâmetros experimentais, tais como, o coeficiente de difusão, o número de etapas de redução, o número de elétrons envolvidos e outros parâmetros que contribuem para se estabelecer um mecanismo para a eletrodeposição das espécies eletroativas.

Neste trabalho, para se compreender o mecanismo do processo eletroquímico do boro, titânio e TiB_2 , foram utilizados dois métodos: a voltametria cíclica e a cronopotenciometria.

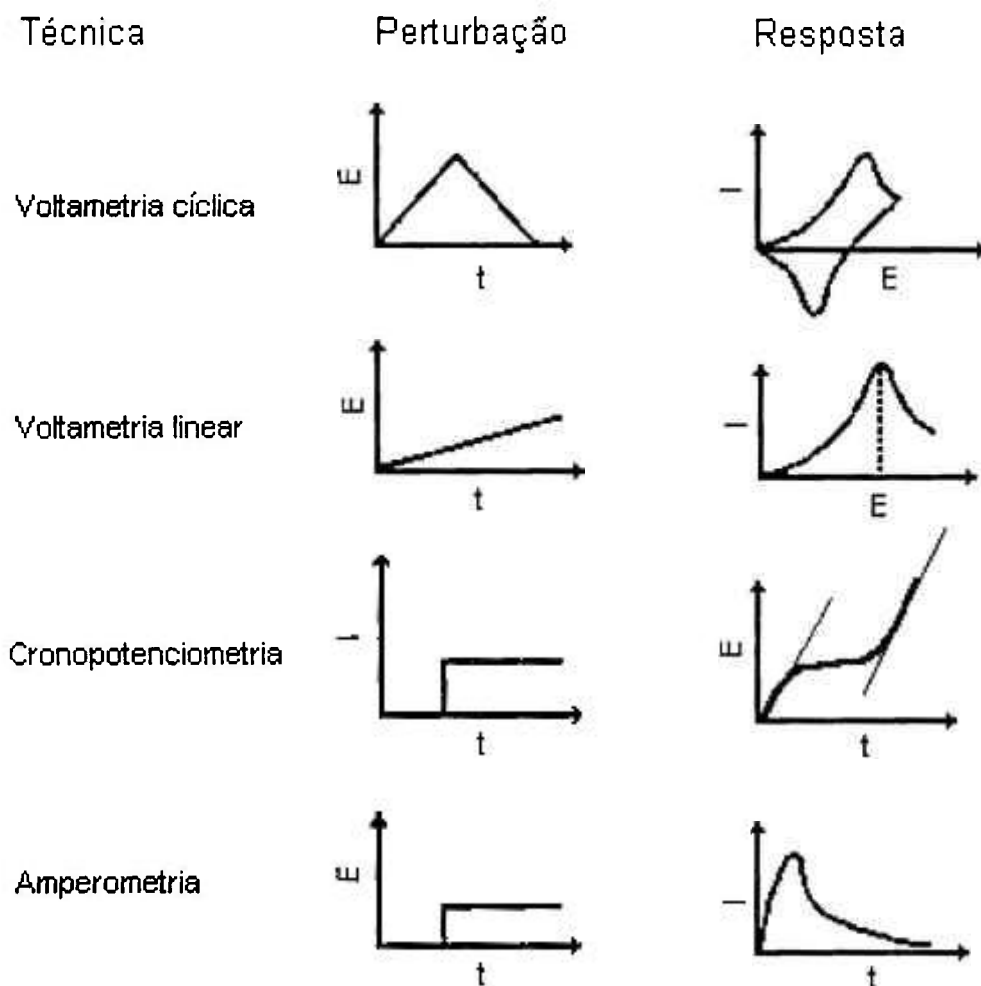


Figura 3.1: Métodos eletroquímicos.

3.2.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica^(55,56,57) foi introduzida em 1938 por *Matheson e Nichols*⁽⁵⁸⁾ e 10 anos mais tarde descrita detalhadamente por *Randles*⁽⁵⁹⁾ e *Nicholson e Shain*⁽⁶⁰⁾. É considerada uma técnica particularmente adequada ao estudo de processos desconhecidos, a partir da qual pode-se propor um mecanismo cinético para as espécies eletroativas envolvidas.

O estudo do comportamento eletroquímico de um processo consiste em manter constantes certas variáveis (temperatura, concentração, área do eletrodo, velocidade de varredura, etc.) em uma célula eletroquímica e observar como outras variáveis são afetadas com mudanças nas variáveis controladoras.

Por intermédio do tratamento dos dados obtidos e do conhecimento dos modelos teóricos, é possível sugerir mecanismos aos processos desconhecidos e também identificar quantitativa e qualitativamente espécies químicas.

A técnica consiste em variar linearmente o potencial inicial E_i do eletrodo de trabalho com o tempo (onde não há processo faradaico) até um valor máximo predeterminado, $E_{máx}$, no qual ocorrem as reações de eletrodo (oxidação ou redução). Em seguida, a varredura é invertida até atingir um valor mínimo ($E_{min} < E_i$), onde ocorrem outras reações de eletrodo e, em seguida, o potencial retorna ao potencial inicial, completando um ciclo. A variação do potencial com o tempo tem a forma de uma onda triangular isósceles, como mostra a figura 3.2.

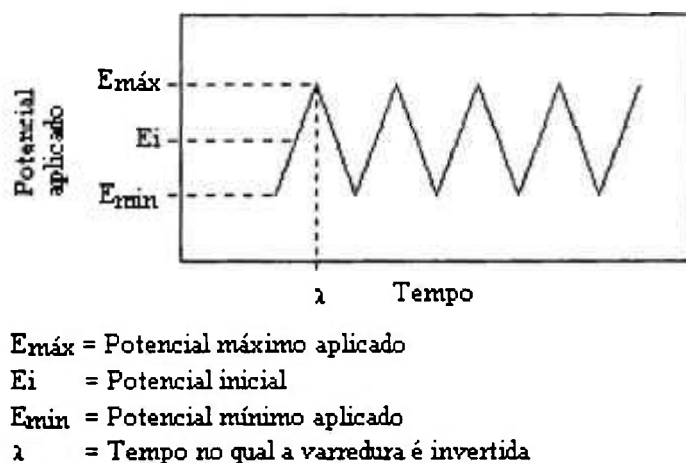


Figura 3.2. Forma de aplicação do potencial na voltametria cíclica.

Denomina-se voltamograma cíclico o registro da corrente em função do potencial aplicado no tempo.

A perturbação rápida do potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência é conseguida por meio de um equipamento eletrônico denominado potenciostato.

A velocidade de variação do potencial aplicado vai desde alguns milivolts até vários volts por segundo, sempre associada aos processos em estudo. A duração de um ciclo é um dos parâmetros fundamentais na utilização da voltametria cíclica. Quando o ciclo é rápido, ou seja, se eleva a frequência (número de ciclos/unidade de tempo) de modo conveniente é possível, sob certas condições, observar a existência

de espécies intermediárias com tempos de vida muito curtos em um determinado processo eletroquímico.

As figuras 3.3 e 3.4, correspondem a um programa de variação de potencial aplicado em função do tempo para um processo eletroquímico⁽⁶¹⁾ de oxidação e de redução para uma determinada espécie eletroativa. Na figura 3.3, a curva 'a' é produzida em um registrador x-t, a curva 'b' em um y-t e a figura 3.4, em um x-y.

Na figura 3.3, curva 'b', o trecho inicial (A-A') do voltamograma, corresponde à formação da dupla camada elétrica ao redor do eletrodo de trabalho, essencialmente de natureza capacitiva.

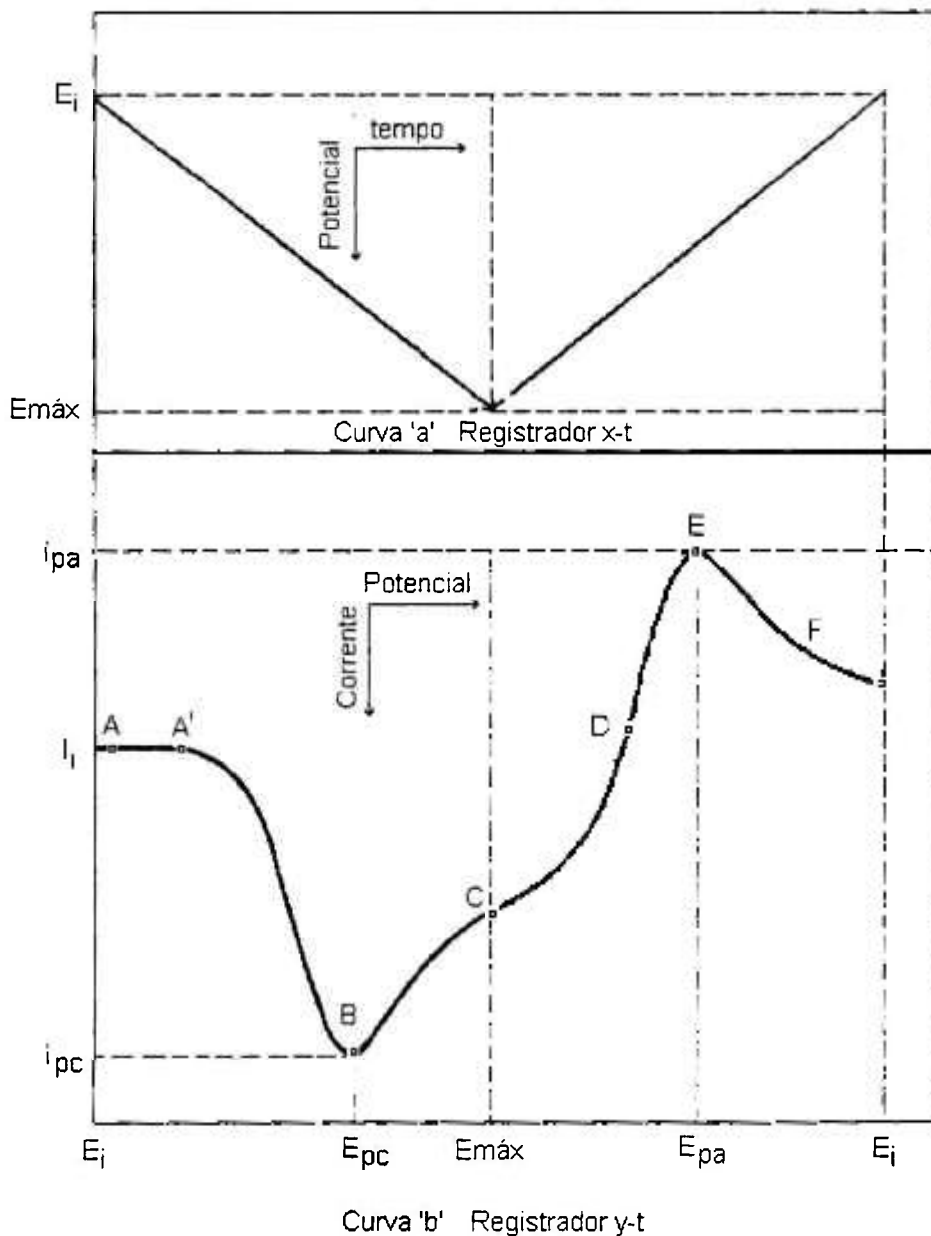


Figura 3.3. Curva (a): E em relação ao tempo, Curva (b): I em relação ao tempo.

A partir de (A'), atinge-se o potencial de redução da espécie eletroativa. Esta se reduz causando a passagem de corrente faradaica sobrepondo a corrente capacitiva devido a carga da dupla camada elétrica, indicada na região (A' - B), com um brusco aumento da corrente. A corrente faradaica depende de dois fatores primordiais: da reação de transferência de elétrons e do transporte do material eletroativo do âmago da solução para a superfície do eletrodo.

Caso o processo seja governado por transferência de carga e o potencial modificado para valor tão negativo que possa atingir uma situação em que a etapa de transporte de massa torna-se a etapa mais lenta, a corrente atinge seu máximo valor. Neste ponto, a concentração das espécies eletroativas na superfície do eletrodo é próximo de zero, na letra B.

Como o eletrodo é estacionário e a solução não sofre agitação, a quantidade de espécies eletroativas que chega à superfície do eletrodo por difusão vai diminuindo e por isto a espécie eletroativa deve atravessar uma distância maior para alcançar a superfície do eletrodo.

Ocorre então um empobrecimento e conseqüentemente a intensidade de corrente cai. Isto está representado no trecho (B-C).

No ponto C, o sentido da varredura de potencial é invertido para o lado positivo, num dado potencial de inversão, $E_{m\acute{a}x}$, curva 'a'. Apesar de o potencial estar se deslocando no sentido positivo ele é suficientemente negativo para reduzir a espécie eletroativa e a corrente continua catódica. Todavia, a corrente é independente do potencial e dependente do tempo, razão pela qual continua diminuindo. É importante frisar que a simetria entre os picos de corrente anódicos e catódicos depende do potencial de inversão, $E_{m\acute{a}x}$.

À medida que o potencial se desloca no sentido positivo, ela atinge o ponto (D) em que ocorre a alteração de carga da dupla camada elétrica e sobrepondo a esta corrente, inicia-se o aparecimento de pequena corrente anódica. No ponto (E), começa a esgotar a espécie reduzida, fazendo com que a corrente diminua até (F) e complete um ciclo.

Na figura 3.4, apresenta-se um voltamograma cíclico padrão para um sistema reversível^(62,63,64,65,66), com os parâmetros mensuráveis possíveis para um processo de redução reversível, que é controlado por difusão.

Os parâmetros que podem ser obtidos a partir dos voltamogramas resultantes das reações que ocorrem na superfície do eletrodo que permitem propor um mecanismo para o processo eletroquímico em estudo, são:

- a) Densidade de corrente catódica (i_p^c);
- b) Densidade de corrente anódica (i_p^a);
- c) Potencial de pico catódico (E_p^c);
- d) Potencial de pico anódico (E_p^a);
- e) Potencial de meia onda ($E_{1/2}$): $0,85 i_p^c \rightarrow E_{1/2}$;
- f) Potencial de meio pico ($E_{p/2}$); e
- g) Potencial de inversão ($E_{máx}$).

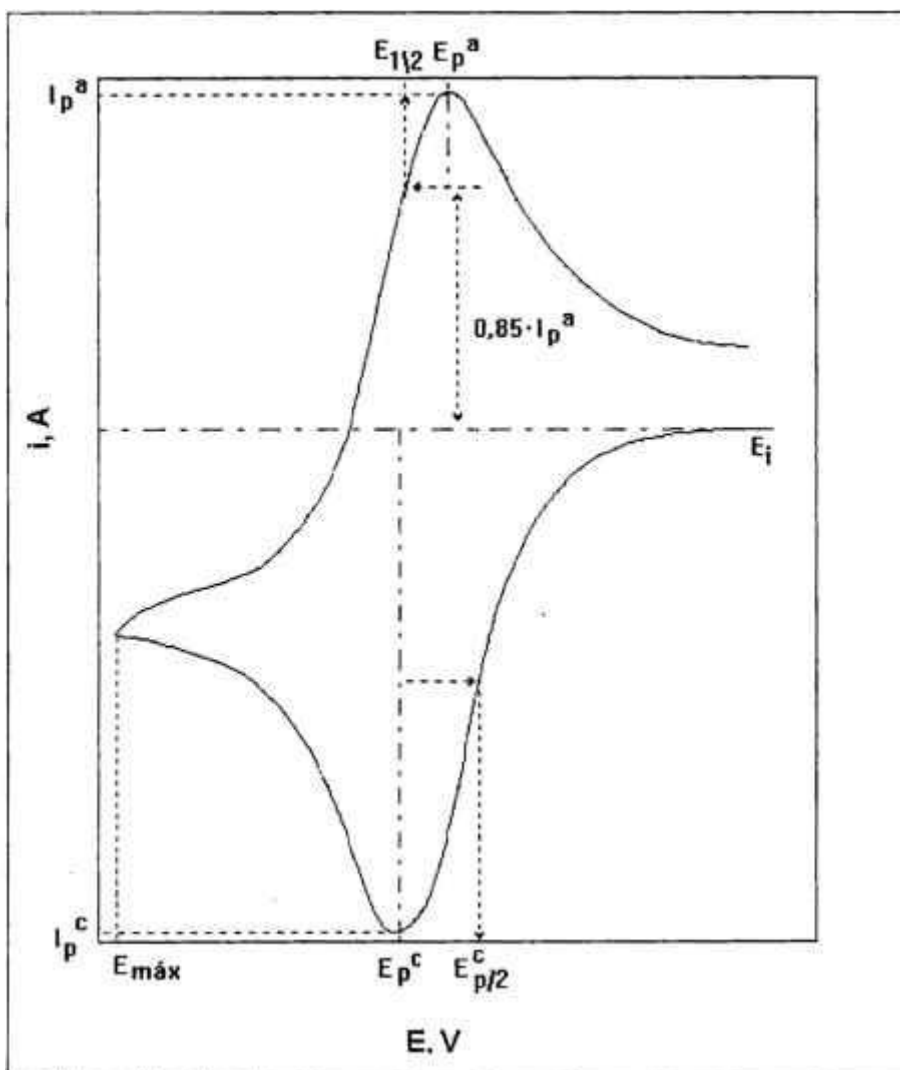


Figura 3.4: Voltamograma cíclico padrão.
Corrente (i) em relação ao potencial aplicado (E).

3.2.1.1 Mecanismos associados aos processos eletródicos

A partir dos parâmetros experimentais obtidos com os voltamogramas cíclicos é possível associar os resultados a um determinado mecanismo das espécies eletroativas, em função da etapa determinante do processo eletródico.

Os principais mecanismos serão abordados a seguir; um tratamento mais amplo está disposto na literatura (55, 56, 58, 67).

a) Reações reversíveis

As reações reversíveis são aquelas suficientemente rápidas para manter as concentrações das formas oxidada e reduzida em equilíbrio entre si na superfície do eletrodo (reação de transferência de cargas), ou seja, ambas as espécies do par redox transferem rapidamente elétrons para o eletrodo. O processo é limitado apenas por difusão (reação de transporte de matéria, etapa determinante da velocidade).

A equação que relaciona a corrente de pico, I_p , aos parâmetros experimentais é a de *Randles-Sevcik* (Eq.3.1), e para um processo reversível para eletrodo plano.

$$I_p = 0,4463nFAC_o \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \nu^{1/2} D_o^{1/2} \quad (\text{Eq.3.1})$$

onde:

I_p = corrente faradáica (mA);
 n = número de elétrons envolvidos;
 F = constante de Faraday (96454 Coulomb);
 R = 8,315 joule/mol·K;
 A = área do eletrodo (cm²);
 C_o = concentração no meio da solução (mol/L);
 D_o = coeficiente de difusão (cm²·s⁻¹); e
 ν = velocidade de varredura (V·s⁻¹)
 T = temperatura, K

A equação de Randles-Sevcik prediz que a corrente de pico deve ser função da raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial, $\nu^{1/2}$, da temperatura e da concentração. Outros parâmetros indicados a seguir complementam a análise do mecanismo.

• O valor do potencial de meia onda, $E_{1/2}$, pode ser determinado a partir do voltamograma de um processo reversível simples, como foi ilustrado no voltamograma da figura 3.4, sendo que ele ocorre em um ponto correspondente a $0,85 i_p$.

$$E_{1/2} = E^{0'} + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} \quad (V) \quad (\text{Eq.3.2})$$

$$E^{0'} = \frac{E_p^c + E_p^a}{2} \quad (V) \quad (\text{Eq.3.3})$$

onde $E^{0'}$ é o potencial formal e D_R e D_O são os coeficientes de difusão para as espécies reduzida (R) e oxidada (O), respectivamente.

O potencial de meio pico $E_{p/2}$ que está relacionado com $E_{1/2}$ e E_p pelas seguintes equações:

$$E_{p/2} = E_{1/2} + 1,09 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (V) \quad (\text{Eq.3.4})$$

$$\Delta E = |E_{p/2} - E_p| = 2,20 \frac{RT}{nF} = \frac{165}{n} \text{ mV} \quad \text{a } 600^\circ \text{C} \quad (\text{Eq.3.5})$$

Para estas reações, a separação dos potenciais dos picos anódicos e catódicos ΔE ($E_p^a - E_p^c$), será de aproximadamente $165/n$ mV a 600°C . O número de elétrons transferidos por espécie eletroativa, n , pode então também ser avaliado.

O potencial de pico, E_p (V) para este processo, é independente da velocidade de varredura, v , e a corrente de pico I_p é proporcional à raiz quadrada de velocidade de varredura.

As equações acima só são válidas para um processo de eletrodo reversível, em que no início só existe a espécie O e em que o produto R também é solúvel.

a₁. Transferência de carga reversível com espécie reduzida solúvel ^(68,69,70)



- $E_p \neq f(v)$;
- $E_p \neq f(C)$;
- $E_p^c - E_p^a = -(56/n)(T/298) \text{ mV}$;
- $i_p/v^{1/2} \neq f(v)$;
- $i_p^a / i_p^c = 1$; e
- $E_p^c - E_{p/2}^c = -2,20 RT/nF \text{ mV}$.

a₂. Transferência de carga reversível com espécie R insolúvel⁽⁷¹⁾



- $i_p = 0,610(nF)^{3/2}(RT)^{-1/2} AC(Dv)^{1/2}$;
- $E_p \neq f(v)$;
- $E_p = f(C)$;
- $i_p/v^{1/2} \neq f(v)$;
- $E_p = f(C)$;
- E_p^c será desviado no sentido de potenciais mais negativos com o decréscimo no valor da concentração da espécie O;
- $i_p^a / i_p^c > 1$;
- $E_p^c - E_{p/2}^c = -0,77 RT/nF \text{ (mV)}$; e
- E função linear de $\log(i_p - i)$ no intervalo de corrente de $0,5 i_p$ a $0,9 i_p$

b) Reações quase-reversíveis⁽⁵⁹⁾

Os pares redox cujos picos se afastam com o aumento da velocidade da varredura são chamados de quase-reversíveis. São processos limitados simultaneamente pelo transporte de carga e por difusão.



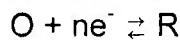
- $E_p = f(v)$;

- $E_p^c - E_p^a = -(60/n)(T/298)\text{mV}$ A diferença de potencial anódica e catódica aumenta à medida que v aumenta;
- $i_p / v^{1/2} = f(v)$; e
- $i_p^a / i_p^c = 1$ Válida para $\alpha = 0,5$; α = coeficiente de transferência de carga.

c) Reações irreversíveis⁽⁷²⁾

Sistemas onde os potenciais de pico da corrente anódica e catódica são bastante afastados, não se sobrepondo no eixo do potencial, são totalmente irreversíveis. Nestes sistemas, a irreversibilidade é causada pela transferência lenta de carga entre o par redox e o eletrodo. São processos limitados apenas pela transferência de carga.

O potencial de pico depende da velocidade de varredura, $E_p = f(v)$.



$$I_p = 0,4958nFAC_0^* \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_0^{1/2} \quad (\text{A}) \quad (\text{Eq.3.6})$$

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_0^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (\text{V}) \quad (\text{Eq.3.7})$$

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1,857RT}{\alpha n_a F} \quad (\text{V}) \quad (\text{Eq.3.8})$$

Expressando I_p em termos de E_p , tem-se a equação 3.9:

$$I_p = 0,227nFAC_0^* k^0 \exp \left[- \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \right) (E_p - E^{0'}) \right] \quad (\text{A}) \quad (\text{Eq.3.9})$$

onde:

$$k = k^0 \exp [(-\alpha n_a F/RT)(E - E^{0'})];$$

$E^{0'}$ = potencial formal do eletrodo;

k^0 = constante da velocidade da reação;

k = constante da velocidade da reação ao potencial de inversão; e

n_a = número de elétrons utilizados no processo parcial.

Existem situações limites que, ao inverter-se a direção da varredura (sentido anódico), estes picos de corrente podem não ser observados.

Como pode ser observado na equação 3.6, I_p também é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura (v) e à concentração C_0^* .

3.2.2 Cronopotenciometria

Este método^(62,73,74) consiste em aplicar uma corrente constante e medir o potencial resultante em função do tempo.

A cronopotenciometria é um método muito eficiente para se determinar o coeficiente de difusão das espécies eletroativas, pois, devido ao pequeno tempo em que pode ser aplicado, minimiza o efeito da convecção natural.

À medida que a eletrólise progride, a concentração da espécie eletroativa adjacente ao eletrodo decresce. Portanto, o potencial do eletrodo muda apenas lentamente com o tempo. O potencial do eletrodo de trabalho depende da razão de concentração na superfície do eletrodo que é determinado pela equação de Nernst.

Se a intensidade de corrente aplicada for muito alta, será atingida uma situação em que a concentração próxima ao eletrodo será reduzida virtualmente a zero e com isso o potencial tenderia a infinito. Na realidade isto não acontece pois normalmente há alguma outra espécie na solução que tenha potenciais mais negativos (por exemplo: eletrólito suporte, solvente...). Desta forma, o potencial muda rapidamente até um certo valor em que seja possível uma nova reação do eletrodo.

O tempo desde o começo da eletrólise até a rápida mudança de potencial é chamado de tempo de transição τ e está relacionado com a concentração da espécie eletroativa pela equação 3.10.

$$\bullet \quad \tau^{1/2} = \pi^{1/2} n F A D^{1/2} C_0 (2I)^{-1} \quad (\text{Eq.3.10})$$

onde:

A = área do eletrodo (cm^2);

C_0 = Concentração inicial (mol/L);

D = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

n = número de elétrons envolvidos; e

I = corrente de eletrólise constante (mA).

Após o tempo de transição o potencial cai então para um valor mais negativo no qual possa começar um novo processo de redução. Portanto, cada reação de transferência de elétrons tem um tempo de transição característico. Assim, cada tempo de transição indica a ocorrência de mais de uma reação eletroquímica.

Na figura 3.5 a seguir, pode-se observar um cronopotenciograma típico, cujo segmento (AB) indica o tempo de transição. O potencial correspondente a este segmento pode ser relacionado ao potencial de redução das espécies eletroativas. De (B) a (C) o potencial atinge valores mais negativos, até que em (C) começa um novo processo de redução.

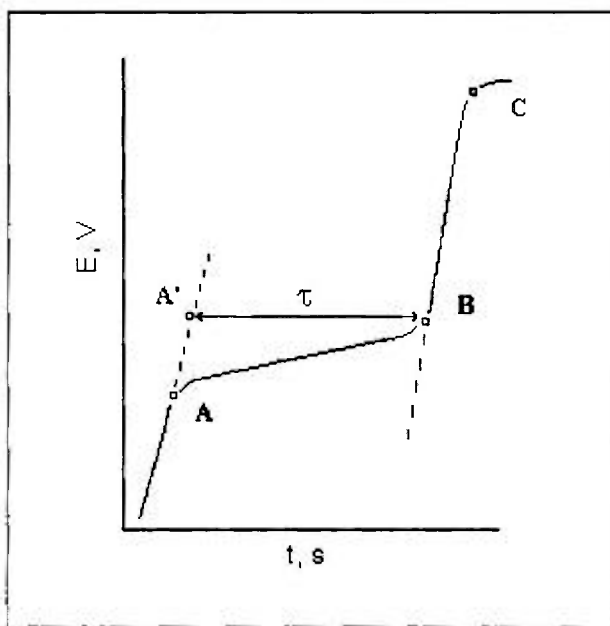


Figura 3.5. Cronopotenciograma padrão.

3.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (55) NOEL, M.; VASU, K.I. **Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry**, Aspect Publication Ltd., New Delhi, p. 1-702, 1990.
- (56) CHRISTENSEN, P. A.; HAMNETT, A. **Techniques and Mechanisms in Electrochemistry**. London, Blackie Academic & Professional Ed., 1994.
- (57) BRETT, M. A.; BRETT, A. M. O. **Eletroquímica: Princípios, Métodos, e Aplicações**. New York, Oxford University Press, p.192, 1993.
- (58) MATHESON, L.A.; NICHOLS, N. **Trans.Electrochem. Soc.**, v. 73, p. 193, 1938.
- (59) RANGLES, J.E.B. A Cathode Ray Polarograph Part II. – The Current – Voltage Curves. **Trans. Faraday Soc.**, v. 44, p. 327, 1947.
- (60) NICHOLSON, R.S.; SHAIN, I. Theory of Stationary Electrode Polarography. **Anal. Chem.**, v. 36, n. 4, p. 702-723, 1964.
- (61) MARTINS, M.A.G.; SEQUEIRA, C.A.C. Aplicação da Voltametria Cíclica à Caracterização de Processos de Eletrodo, **Técnica**, v.1, p. 47-59, 1984.
- (62) MAMANTOV, G.; MANNING, D.L.; DALE, J.M. Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes by Voltammetry. **J. of Electroanal. Chem.**, v. 9, p. 253-259, 1965.
- (63) SCHIFFRIN, D.J. Theory of Cyclic Voltammetry for Reversible Electrodeposition of Insoluble Products. **J. Electroanal. Chem.**, v. 201, p. 199-203, 1986.
- (64) MANNING, D.L.; MAMANTOV, G. Rapid Scan Voltammetry Studies and Chronopotentiometric of Iron in Molten Fluorides. **J. Electroanal. Chem.**, v. 7, p. 102-108, 1964.
- (65) BRETT, A.M.; BRETT, C.M.A. **Eletroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações**. Oxford University Press Inc. N.Y.
- (66) VARMA, R.; SELMAN, J.R. **Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes**, cap. 10, p. 471-513.
- (67) BARD, A. FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods, Fundamentals and Application**, John, Wiley & Sons, N.Y, 1980.
- (68) KISSINGER, P.T.; HEINEMAN, W.R. Cyclic Voltammetry. **J. Chem. Education**, v. 60, n. 9, p. 703-706, 1983.
- (69) JORDAN, I. **Apostila do Curso QFL-403 Físico-Química III - Eletroquímica**. Instituto de Química/Universidade de São Paulo, 1981.
- (70) MAMANTOV, G.; HUSSEY, C.L.; MARASSI, R. An Introduction to Electrochemistry in Molten Salts *in* **Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Process** VARNA, R.; SELMAN, J.R. ed. N.Y. 1983.
- (71) EVANS, D.H.; KATHLEEN, M.O'C.; PETERSEN, R.A.; KELLY, M.J. Cyclic Voltammetry. **J. Chem. Education**, v. 60, n. 4, p. 290-293, 1983.
- (72) DELAHAY, P. Theory of Irreversible Waves in Oscillographic Polarography. **Analytical Chem.**, v. 75, n. 5, Março, p. 1190, 1953.
- (73) RENMUTH, W.H. Chronopotentiometric Transition Times and Their Interpretation. **Analytical Chemistry**, v. 33, p. 322, 1961.
- (74) RABOCKAI, T. Estudo do Comportamento Eletroquímico do Európio em Formamida pelo Método da Cronopotenciometria. **Tese de Doutorado**, 1972. Instituto de Química / USP, São Paulo, Brasil.

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão descritos os equipamentos eletrônicos utilizados e o aparato experimental que permitiram o estudo eletroquímico da formação do TiB_2 a partir da co-redução de KBF_4 e K_2TiF_6 em meio de Flinak e o estudo da preparação de revestimentos de TiB_2 sobre algumas superfícies.

Com a colaboração de técnicos brasileiros e estrangeiros, foram especialmente projetados e confeccionados as aparelhagens a serem utilizadas em meio de fluoretos alcalinos fundidos no próprio Instituto.

As principais são: a célula eletrolítica, o eletrodo de referência, porta-eletrodos e o pré - tratamento dos eletrodos de trabalho e dos sais.

4.2 METODOLOGIA

O estudo foi desenvolvido em quatro segmentos:

Confecção da Aparelhagem:

- Confecção da célula eletrolítica.
- Desenvolvimento do sistema de purificação dos gases.
- Confecção do cadinho.
- Construção do eletrodo de referência de Ni/Ni^{2+} .
- Preparação dos eletrodos de trabalhos utilizados: Pt, Cu, W, Ag e grafita.
- Desenvolvimento para fixação dos eletrodos.
- Montagem do sistema eletroquímico.
- Desenvolvimento da tampa para os ensaios para produção de revestimentos.
- Desenvolvimento do sistema para deposição com eletrodo rotatório.

Tratamento dos Insumos:

- Pré-tratamento da mistura eutética do LiF-NaF-KF como solvente.
- Pré-tratamento dos solutos.

Ensaio eletroquímico:

- Comportamento eletroquímico do Cu, W, Ag, Pt e grafita em Flinak.
- Testes do eletrodo de referência.
- Estudo voltamétrico do KBF_4 em Flinak.
- Estudo voltamétrico do K_2TiF_6 em Flinak.
- Estudo voltamétrico do $\text{KBF}_4 + \text{K}_2\text{TiF}_6$ em Flinak.
- Eletrodeposição potencioestática do TiB_2 .
- Eletrodeposição galvanostática do TiB_2 .
- Eletrodeposição galvanostática pulsada do TiB_2 .

Caracterização química e física dos reagentes e produtos:

- Interpretação dos resultados.
- Embutimento dos depósitos e seu polimento.
- Na caracterização dos depósitos e dos sais, foram utilizadas as técnicas:
 - Difração de raios X;
 - Fluorescência de raios X;
 - Espectrometria de absorção atômica;
 - Microscopia ótica;
 - Microscopia eletrônica de varredura, E.D.S.;
 - Análise térmica; e
 - Fotometria de chama.

4.3 EQUIPAMENTOS

As medidas voltamétricas e cronopotenciométricas foram realizadas inicialmente, com um Potenciostato/Galvanostato modelo 173 EG&G da Princeton Applied Research acoplado a um programador PAR-175 e a um registrador XY da marca Hudson e interfaceado a uma placa de aquisição de dados, marca Lynx. Posteriormente alguns ensaios foram realizados em um Potenciostat/Galvanostato, modelo 273, acoplado a um microcomputador.

Para os ensaios para a produção de revestimentos, foram utilizados os mesmos equipamentos acima citados, além de uma fonte de tensão/corrente 10A/20V marca *Tectrol*. Para os ensaios de deposição pulsada, para uma densidade de corrente acima de 1A, foi utilizado o galvanostato montado e desenvolvido pelo *Dr. David Menzes*

Soares para sua tese de doutorado, na UNICAMP e acoplado a um programador PAR-175 da marca Princeton Applied Research.

4.4 CÉLULA ELETROLÍTICA

As características da célula eletrolítica estão necessariamente vinculada com às propriedades e estabilidade química dos materiais a serem utilizados com os fluoretos alcalinos.

Os fluoretos, sendo considerados ainda mais corrosivos que os cloretos na presença de água, podem atacar os materiais da célula, sendo mais severo o ataque, quanto maior a temperatura.

Os materiais empregados na confecção dos eletrodos, porta-eletrodos, cadinhos e para isolamento de termopares são todos compatíveis com o ambiente experimental reinante no interior da célula eletrolítica.

A literatura^(75,76,77,78,79) apresenta vários modelos de células eletrolíticas para a produção de metais e para o estudo do comportamento eletroquímico de espécies de interesse em meio de sais fundidos.

A célula eletrolítica desenvolvida para este estudo tem um arranjo simples, que deve possibilitar a movimentação dos eletrodos, permitir um fluxo de gás inerte e a alimentação de reagentes.

A célula eletrolítica, construída em aço inoxidável AISI 316 nas oficinas do IPEN, é constituída por duas partes: tampa (revestida com níquel) e corpo, ambas refrigeradas com água..

Na figura 4.1, é possível observar uma ilustração da vista frontal da tampa, que possui 4 furos; o furo 'a' é utilizado para o eletrodo de trabalho e/ou alimentação dos reagentes; o furo 'b' para o eletrodo de referência; o furo 'c' para o contra eletrodo, o furo 'd' é utilizado para a medida de temperatura e os oito demais na lateral são para a fixação da tampa com a parte inferior.

Um termopar tipo K (cromel-alumel) revestido com uma camisa de grafita foi introduzido ao eletrólito antes de cada ensaio para monitorar com precisão a temperatura. Um outro termopar revestido com uma capa de inconel foi introduzido na base do cadinho perfurada radialmente, o qual é conectado a um leitor digital externo de temperatura e ao controlador de temperatura..

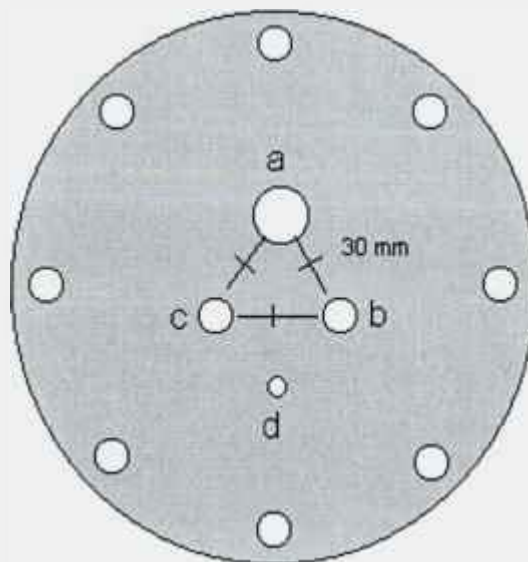


Figura 4.1: Ilustração frontal da tampa.

O corpo da célula possui um diâmetro interno de 90 mm, e uma altura de 400mm, incluída a tampa. Na figura 4.2, pode-se observar uma fotografia do topo da célula eletrolítica alojada no interior do forno.

A tampa da célula é fechada sobre um anel tipo *o'ring*, resultando na selagem do sistema. A parte lateral da célula tem uma parede dupla por onde circula água de refrigeração e também uma passagem para injeção de gás inerte e o sistema de vácuo ao interior da célula. Durante a remoção dos eletrodos era elevada a vazão de argônio no interior da célula para evitar a entrada de ar e umidade.

Na figura 4.3, pode-se observar um esquema da montagem experimental que indica os eletrodos posicionados, o cadinho inserido na célula, o sistema de refrigeração e a entrada e saída de gases.

4.4.1 Aquecimento da célula

O aquecimento da célula é feita por intermédio de um forno resistivo, projetado e construído no próprio laboratório, cuja resistência utilizada foi a liga NiCr 80-20, *Kantal-A1*[®]. Sua temperatura é controlada com o auxílio de um controlador de potência PID, modelo PJC-ECIL, cuja variação de temperatura é ± 5 °C, acompanhado por um indicador digital.



Figura 4.2. Vista da célula eletrolítica.

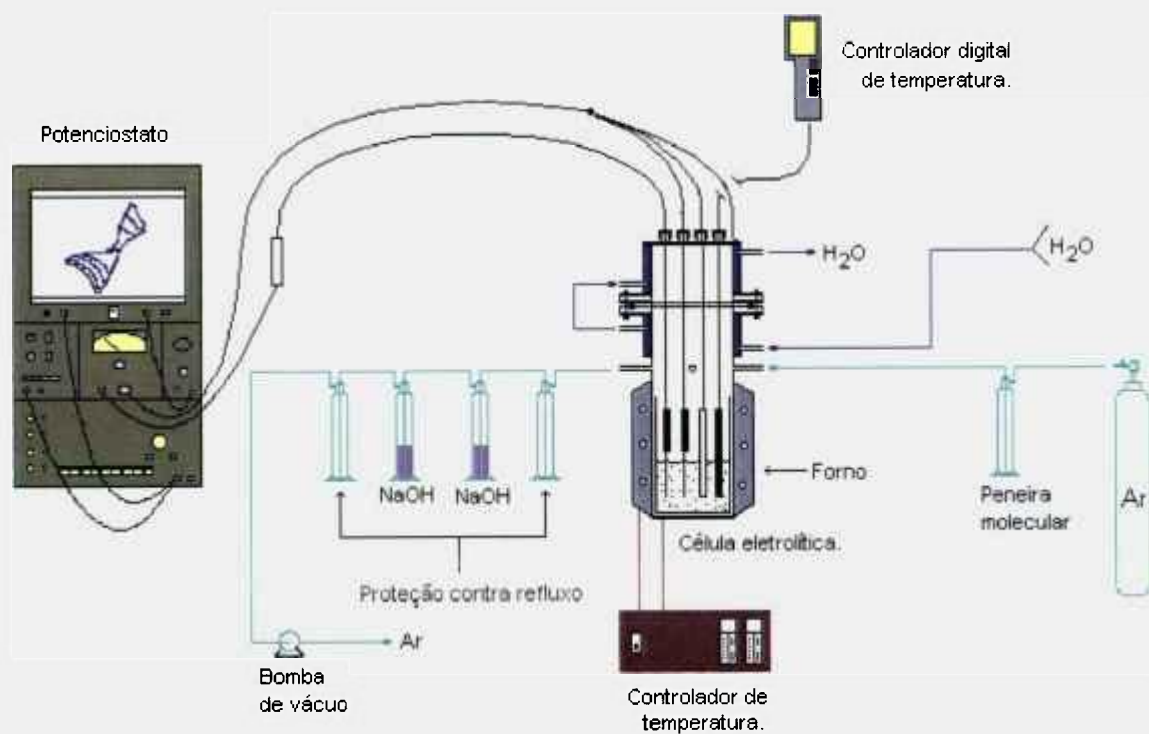


Figura 4.3. Esquema da montagem experimental.

4.4.2 Atmosfera na célula

A atmosfera inerte na célula é obtida através da ação conjunta de uma bomba de vácuo e da linha de injeção de gases.

A bomba de vácuo mecânica é capaz de reduzir a pressão para cerca de 1,33Pa, sendo protegida contra o arrastre de gases corrosivos oriundos do interior da célula.

A atmosfera no interior da célula inicialmente pode ser de argônio ou nitrogênio para evitar a presença de umidade e oxigênio, e assim minimizar a corrosão. Na presença dos íons de titânio (K_2TiF_6) não é adequado utilizar o nitrogênio, pois este reage facilmente com o titânio eletrodepositado no cátodo com a formação de nitreto de titânio.

O gás passa por um filtro de retenção contendo uma peneira molecular, Bayer Baylith WE 894, que tem como finalidade remover a umidade.

Durante os ensaios, o argônio e o nitrogênio utilizados foram do tipo S (99,99% de pureza) e a pressão interna da célula foi sempre superior à atmosférica para evitar a entrada de contaminações, durante a troca de eletrodos e/ou a alimentação.

Os gases provenientes da célula eletrolítica passaram por frascos de retenção contendo solução de hidróxido de sódio, NaOH, 1mol/L.

4.4.3 Eletrodos

4.4.3.1 Eletrodo de trabalho.

A escolha dos diferentes materiais para a confecção dos eletrodos de trabalho está relacionada com a possibilidade de se trabalhar com superfícies que podem ou não formar ligas com as espécies eletroativas presentes no eletrólito.

Os mais empregados na confecção dos eletrodos de trabalho foram: o cobre, grafita, tungstênio, prata e grafita. Na tabela 4.1 pode-se observar as características dos eletrodos utilizados.

Para a fixação dos eletrodos, foram desenvolvidos, alguns tipos de porta-eletrodos em monel, como mostra a figura 4.4. Em uma das extremidades foi fixado o eletrodo de trabalho em outra, uma haste de monel para a condução elétrica até fora da célula.

Tabela 4.1. Características dos eletrodos de trabalho.

	$\varnothing$ (cm)	Área (cm ²)	Pureza (%)	Fornecedor
Cobre	0,07	0,224	99,9	F-Maia
Platina	0,05	0,238	99,9	Degussa
Tungstênio	0,05	0,238	99,8	Aldrich
Prata	0,10	0,479	99,9	Degussa
Grafita	0,64	2,33	98,7	Molinox

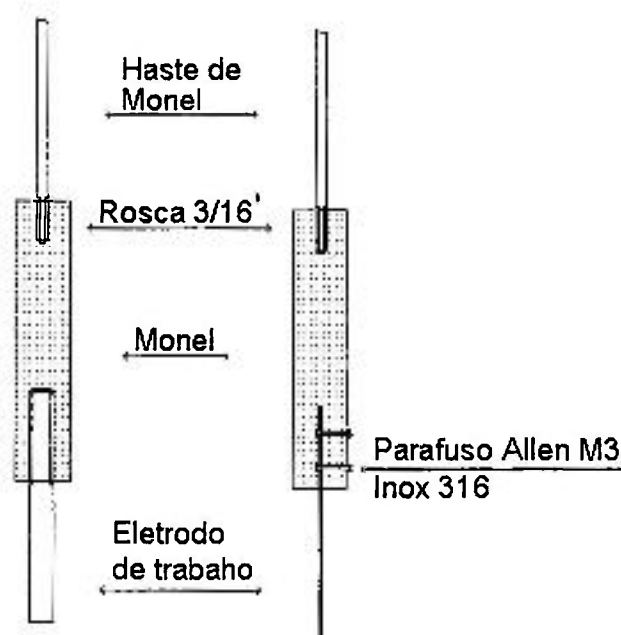


Figura 4.4: Porta-eletrodo.

Cada eletrodo necessita de um pré-tratamento específico.

A platina, prata e o tungstênio são desengordurados com álcool etílico anidro.

O cobre é lixado com uma lixa de granulometria 600, sofre um ataque químico com HNO₃ 20% e posteriormente, limpo com acetona e guardados sob vácuo, para minimizar a sua oxidação.

A grafita foi lavada com álcool etílico anidro (99,7% de pureza) em aparelhagem de ultra-som, com a finalidade de remover partículas finamente dispersas presentes na grafita e depois armazenas na estufa a 80 °C.

4.4.3.2 Eletrodo de referência

O eletrodo de referência construído para este trabalho tem um arranjo especial que está esquematizado na figura 4.5. O eletrodo de referência constituído por um envoltório externo de nitreto de boro e um interno de grafita, contendo uma mistura de 1mol/L de NiF_2 em Flinak além de um fio de níquel para formar o par Ni/Ni^{2+} .

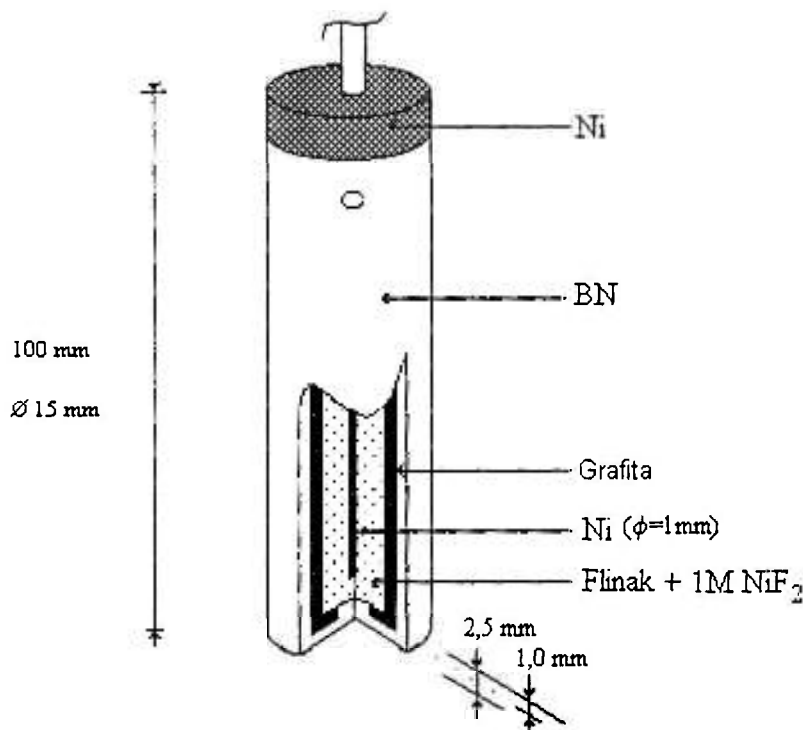


Figura 4.5: Visão esquematizada do eletrodo de $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+} // \text{BN}$.

No capítulo 5, será descrito detalhadamente a montagem e caracterização deste eletrodo.

Nos ensaios para a produção de revestimento do TiB_2 utilizou-se a platina como eletrodo de pseudo-referência. Apesar de não poder ser definida termodinamicamente, pois não há o par redox, não ocorre contaminação do eletrólito durante seu uso e, por apresentar uma baixa impedância, permite uma resposta rápida aos estímulos de sinais.

4.4.3.3. Eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo

Como eletrodo auxiliar foi utilizado o próprio cadinho de grafita. A grafita cujo fornecedor é a Molinox, possui baixa porosidade, foi lavada com álcool etílico anidro (99,7% de pureza) no ultra-som, para remover partículas finamente dispersas

presentes. O cadinho vazio é aquecido sob vácuo (1.32 Pa) até a temperatura de trabalho, durante algumas horas, para a remoção de água.

4.4.4 Cadinho

Existem vários materiais que podem ser utilizados para fabricar os cadinhos para uso em meio de fluoretos fundidos. O quartzo ou o vidro não são recomendáveis para serem usados em fluoretos por longo período, pois, se houver pequenas quantidades de água ainda presente no eletrólito, há a formação de HF que atacará o cadinho.

Cadinhos metálicos, como monel, molibdênio e níquel, podem interagir com o eletrólito, gerando contaminantes ou reagindo com as espécies eletroativas.

Um material adequado que pode ser utilizado na confecção dos cadinhos é a grafita, esta deve ser muito densa para limitar a penetração do sal através de seus poros. A grafita pode apresentar partículas finamente dispersas na superfície que contaminam o eletrólito. Este problema é minimizado com o uso de cadinhos de grafita pirolítica ou carbono vítreo, todavia de alto custo.

A grafita utilizada na confecção dos cadinhos possui de alta densidade e elevada pureza (98,9%), tipo MR-4150 da Molinox, cujo diâmetro interno foi de 80 mm. Este material é resistente ao eletrólito e a choques térmicos e não produz impurezas usuais como o silício.

O cadinho foi apoiado sobre tarugos de grafita no interior da célula, pois, com o passar do tempo, com ciclos repetitivos de aquecimento e resfriamento, o sal tende a migrar para fora do cadinho. Ao resfriar o eletrólito, este solidificaria no fundo da célula eletrolítica, impedindo a sua remoção.

4.4.5 Eletrólito suporte (Flinak)

O eletrólito suporte (solvente) utilizado foi uma mistura na composição eutética, comumente denominada por Flinak, composto de fluoreto de lítio (46,5 %mol), fluoreto de sódio (11,5 %mol) e fluoreto de potássio (42 %mol) cujo ponto de fusão é 454 °C. Os sais foram fornecidos pelas empresas Fluke, Becto e Quírios, respectivamente e todos de grau analítico (P.A.).

O eletrólito suporte, após ter sido preparado nas proporções corretas é homogenizado em um misturador mecânico da marca “Túrbula”, modelo T2C, por 30 minutos e, logo em seguida, acondicionado no cadinho de grafita, cujo volume após a fusão foi de aproximadamente 156 cm^2 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4.6 Aparelhagem experimental para a preparação dos revestimentos de TiB_2

Para a preparação dos revestimentos, foi especialmente projetada uma tampa, para se poder trabalhar com áreas maiores do eletrodo de trabalho (cátodo) e que permite ter um controle preciso da área do eletrodo imersa no eletrólito.

Na figura 4.6, pode-se observar a aparelhagem utilizada na preparação de revestimentos de diboreto de titânio. Os equipamentos utilizados foram basicamente os mesmos utilizados nos ensaios anteriores (forno, sistema de refrigeração e célula eletrolítica, etc.) com exceção da tampa.



Figura 4.6: Aparelhagem experimental utilizada na preparação de revestimentos de diboreto de titânio.

Na figura 4.7, pode-se observar um desenho do projeto realizado: A) serpentina de refrigeração; B) camisa de refrigeração; C) entrada e saída de gases; D) haste do cátodo; E) eletrodo de referência; F) dispositivo para controle da área imersa do eletrodo; G) célula eletrolítica; H) cadinho de grafita e I) eletrólito interno.

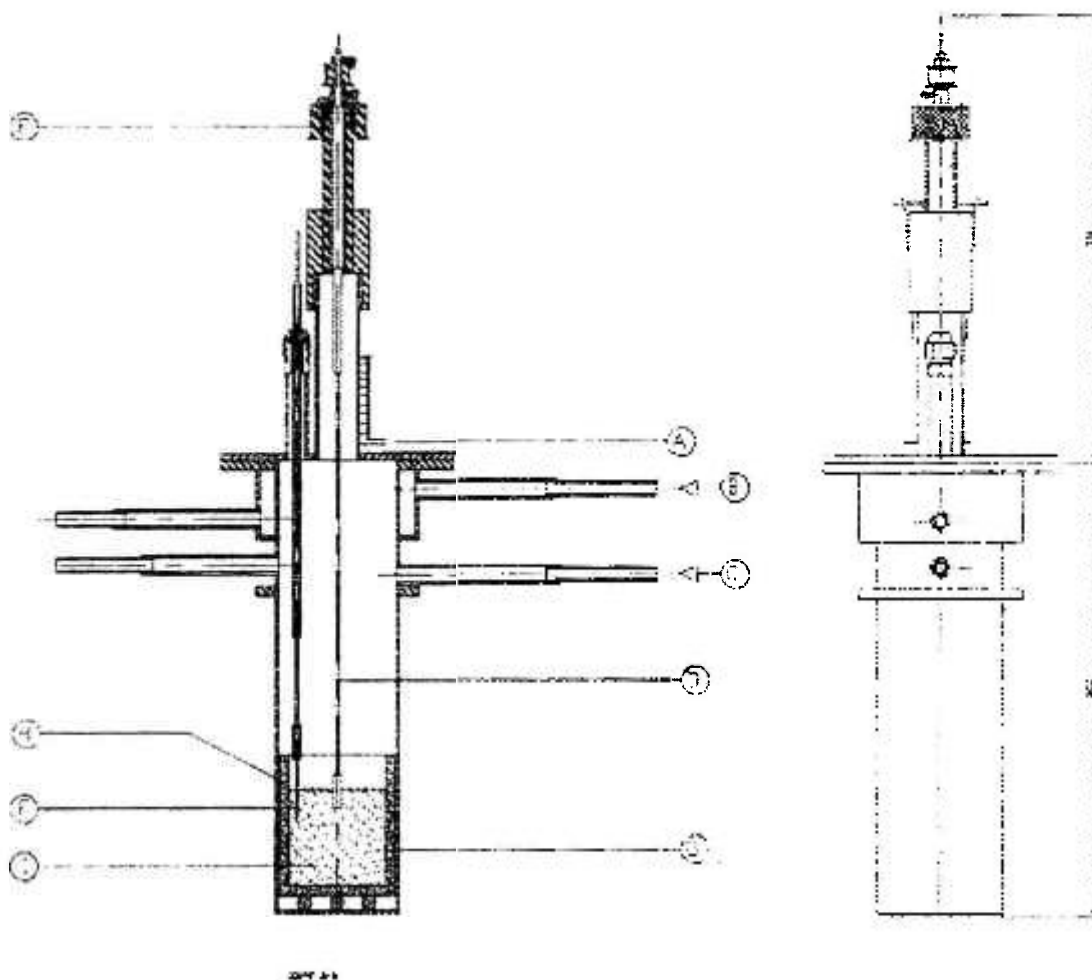


Figura 4.7. Desenho da célula eletrolítica para a preparação dos revestimentos.

4.5 CONSIDERAÇÕES GERAIS

- O reator eletrolítico desenvolvido mostrou-se apto a produzir diboreto de titânio de alto grau de pureza a partir da eletrólise de sais fundidos, assim como durante os ensaios de voltametria cíclica mostrou-se ser muito versátil.
- O forno desenvolvido foi satisfatório, pois obteve-se uma resposta rápida de aquecimento e estabilização da temperatura no *set-point* desejado.
- A especificação do material do cadinho permitiu utilizá-lo por tempo indeterminado, resistindo a diversos ciclos de aquecimento e resfriamento.

4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- (75) PLAMBECK, J.A. Lithium Fluoride- Sodium Fluoride- Potassium Fluoride, Eutectic, 500 °C (773, 15K), in BARD, A.J. **Encyclopedia of Electrochemistry of the elements**, volX, Marcel Dekker ed. N.Y. 1982, p. 349-371.
- (76) LOVERING, D. G.; GALE, R. J. Molten Salt Techniques, v.1., Plenum Press, N.Y., 1983, p.37- 62.
- (77) LOVERING, D. G.; GALE, R. J. Molten Salt Techniques, v.2. Plenum Press, N.Y., 1983, p.529-561.
- (78) MAMANTOV, G. Electrode Reactions *in* **Molten Fluorides in Molten Salts - Characterization and Analysis**. Ed. Gleb Mamantov, Marcel Dekker, N.Y., 1969.
- (79) LOVERING, D. G.; GALE, R. J. Molten Salt Techniques, v.3. Plenum Press, N.Y., 1983, p. 37- 89.

5.1 HISTÓRICO

O desenvolvimento de eletrodos de referência para utilização em eletrólitos fundidos começou há cerca de cinquenta anos^(80,81,82).

Os primeiros eletrodos de referência desenvolvidos, para uso em eletrólitos fundidos por *Skobets et al.*⁽⁸³⁾, em 1940, eram eletrodos de amálgama de sódio, utilizados até 300 °C.

Delimarskii et al.⁽⁸¹⁾, em 1949, descreveram os primeiros eletrodos de referência resistentes até 700 °C em meios não fluoretados. Em 1952, *Flood et al.*⁽⁸⁴⁾ observaram que alguns compostos refratários, devido à sua permeabilidade, eram indicados para serem utilizados como membrana em eletrodos de referência.

Em 1954, *Senderoff e Brenner*⁽⁸⁵⁾, ao estudarem a eletrodeposição de molibdênio em meio de cloretos a 900°C, construíram um eletrodo de referência com o par Ag/Ag⁺ e uma membrana de quartzo. Este eletrodo, no entanto, não pode ser aplicado em altas temperaturas, pois a fusão da prata ocorre a 960°C e também devido à perda da integridade do quartzo quando utilizado em meio de fluoretos fundidos.

No ano seguinte, *Coriou et al.*⁽⁸⁶⁾, trabalhando com o mesmo par, utilizaram um cadinho em grafita para conter o eletrólito de fluoretos. No arranjo do eletrodo, a difusão dos íons realizava-se entre a folga do passo da rosca de um parafuso passante também em grafita, posicionado no fundo do cadinho.

Em 1957, *Grijotheim*⁽⁸²⁾, durante o desenvolvimento do processo de obtenção de alumínio e estudando também a série eletroquímica em meio de fluoretos fundidos, introduziu o par Ni/Ni²⁺ para as medidas dos potenciais. A alumina foi empregada como membrana. Porém, após pouco tempo de uso, ela perdeu as suas características devido ao ataque pelo eletrólito, preferencialmente nos contornos de grãos, contaminando o eletrólito.

No mesmo ano, *Yim e Feinleib*⁽⁸⁷⁾ constataram que o BN se apresentava como um material promissor a ser utilizado em meio de fluoretos, por ser um material resistente ao ataque da criolita e ser um excelente isolante elétrico a 1000°C. *Manning et al.*^(88,89), mais tarde, também utilizaram o BN como envoltório de eletrodos para ensaios em meio de fluoretos fundidos.

Senderof et al.⁽⁹⁰⁾ em 1965, estudando a eletrodeposição de Ta, utilizaram no eletrodo de referência o par Ni/Ni²⁺, introduzido por *Grjotheim*⁽⁸⁴⁾ e como envoltório um cadinho de Ni. Para o contato iônico usaram uma pequena membrana de alumina, com resistência elétrica de 10 Ω a 750 °C que ao sofrer deterioração introduz impurezas no eletrólito. A alumina foi substituída por BN que, apesar de não contaminar o eletrólito, também desintegrava-se.

Mais tarde em 1966, *Mellors e Senderof*⁽⁹¹⁾, ao estudarem a deposição do Zr em Flinak, construíram dois tipos de eletrodos, ambos com o par Ni/Ni²⁺ e com uma membrana de BN. Num dos eletrodos, havia no tubo de BN um pequeno orifício com diâmetro de 1/16 in, que apresentou uma resistência de 70Ω a 750°C enquanto que no outro sem orifício a resistência foi de 10⁵ Ω na mesma temperatura.

Pizzini et al.⁽⁹²⁾ em 1966, estudando o comportamento anódico do Ni, utilizaram um eletrodo de referência com o par Ni/NiO e, como membrana o BN com um orifício tipo *capilar de Luggin* com diâmetro entre 0,1 e 0,5 mm. As medidas de força eletromotriz foram reprodutíveis em torno de 10 mV. Observaram que o par reversível Ni/NiF₂ não se polariza mesmo ao sofrer a imposição de uma densidade de corrente de 2 A/cm².

Winand e Chaudron⁽⁹³⁾, em 1967, com o par Ni/Ni²⁺ empregaram o BN como envoltório para um eletrodo de referência, tendo como contato iônico uma membrana de borato de sódio.

No ano seguinte, *Jenkins et al.*⁽⁹⁴⁾ utilizaram o par Ni/Ni²⁺ e uma membrana de BN. Os potenciais medidos mantiveram-se estáveis em aproximadamente 3 mV durante 11 horas de trabalho a 505 °C. O uso do BN introduziu um pequeno potencial de junção que se mantém constante ao longo do tempo.

Em 1972, *Bronstein e Manning*⁽⁹⁵⁾ utilizaram o par Ni/NiF²⁺, um tubo de BN e no fundo uma membrana de LaF₃. Esta membrana possui um defeito cristalino do tipo *Schottky*, que faz com que haja uma melhora na condução dos íons de fluor⁻. O contato iônico ocorre após 5 minutos de imersão com resistência de 500 kΩ na faixa de temperatura entre 500-600 °C. O LaF₃ revestido com uma membrana porosa de Ni resistiu bem ao ataque dos fluoretos, mesmo após 50 dias imerso a 500 °C, porém mostrou-se muito sensível à variações de temperatura e quebrou-se facilmente.

Clayton et al.⁽⁹⁶⁾ utilizaram esta mesma configuração de eletrodo obtendo também bons resultados, mas confirmando a fragilidade do cristal de LaF₃, e

verificando que o eletrodo de Ni/Ni^{2+} apresenta um comportamento nernstiano para diferentes concentrações.

Em 1989, *Stern*⁽⁹⁷⁾, estudando oxoânions em Flinak, comparou dois tipos de eletrodos de Ni/Ni^{2+} . Um deles foi construído segundo modelo de *Jenkins et al*⁽⁹⁶⁾, alterando apenas a espessura da parede, e o outro desenvolvido por *Bronstein e Manning*⁽⁹⁵⁾ no qual continha uma membrana de LaF_3 . Observou que entre os eletrodos existiu uma diferença de potencial menor do que 20 mV.

Em 1984, *Lepinay e Paillere*⁽⁹⁸⁾ desenvolveram um outro tipo de montagem de eletrodo, no qual utilizaram uma membrana de LaF_3 , justaposta a um tubo de grafita para limitar a difusão, revestido com BN e o par Ni/Ni^{2+} .

Kontoyannis et al.^(99,100), em 1994, construíram um eletrodo de Ni/Ni^{2+} utilizando uma membrana de grafita e o BN como isolante elétrico. Foram realizados vários testes variando-se a concentração do Ni^{2+} nos eletrodos e foram medidas as forças eletromotrizes (f.e.m.) resultantes. Observaram que o eletrodo sofreu alterações em suas propriedades físicas após ciclos de aquecimento e resfriamento do eletrólito.

Além destas propriedades, ao se trabalhar em processos submetidos a temperaturas elevadas e com eletrólitos muito agressivos, a membrana de separação dos eletrólitos deve permanecer íntegra por um longo período.

As membranas de zircônia⁽⁹⁴⁾, grafita^(103,104), magnésia⁽⁹⁴⁾, alumina^(93,94), borato de sódio⁽⁹⁶⁾ e de fluoreto de lantânio^(101,102,103) apresentaram problemas por serem solúveis em fluoretos fundidos, frágeis a gradientes de temperatura e possuem tempos distintos de molhabilidade.

O nitreto de boro tem sido empregado para a confecção de eletrodos de referência^(92,98,101,102), por possuir as várias características de uma membrana de separação entre eletrólitos e de poder ser utilizado sob temperaturas elevadas e meios agressivos. A vida útil do BN em fluoretos fundidos é limitada, sofrendo deterioração após alguns meses de uso⁽¹¹²⁾. Na presença de um ligante do tipo B_2O_3 , favorece a reação⁽⁹⁶⁾ com HF eventualmente presente no eletrólito, desintegrando-o devido à formação de BF_3 .

Os chamados eletrodos de pseudo-referência, em geral um metal em contato direto com o eletrólito, ainda hoje continuam a ser utilizados pela ausência de eletrodos de referência resistentes a fluoretos fundidos.

Verdiek et al.⁽⁸⁰⁾ em 1942, em meio de cloretos contendo AlCl_3 , utilizaram um filamento de Al como pseudo-referência. *Mamantov et al.*⁽¹⁰³⁾ utilizaram o Ni e a Pt,

onde mesmo após alguns meses de ensaios o potencial manteve-se constante em aproximadamente 10mV. *Manning et al.*^(104,105,106) utilizaram somente a Pt como pseudo-referência. *Robin e Lepinay*⁽¹⁰⁷⁾ utilizaram um cadinho de níquel, como eletrodo de pseudo-referência, mas todas as medidas foram referidas ao potencial de equilíbrio do K/K^+ .

Os materiais mais comumente empregados são a platina^(88,93,102), níquel^(90,91,103,106) e o carbono vítreo^(107,108). Em geral, estes sistemas são muito utilizados em conjunto com um eletrodo de referência, onde os potenciais são frequentemente comparados.

O par do tipo M/M^{n+} , para ser utilizado num eletrodo de referência, deve essencialmente ser reversível (obedecendo a equação de Nernst) e não polarizável independente da temperatura de trabalho. Esta escolha em geral é difícil, principalmente quando se tem como fator limitante um determinado eletrólito.

Adhoum et al.⁽¹⁰⁹⁾, em 1995, baseando-se nos trabalhos de *Wendt*⁽¹¹⁰⁾, *Robin e Lepinay*⁽¹⁰⁷⁾ e *Berghoute et al.*⁽¹¹¹⁾, verificaram as dificuldades obtidas na construção de eletrodos de referência, essencialmente em relação a sua durabilidade. Estudaram a utilização de vários pares redox (Na/Na^+ , Ni/Ni^{2+} , Mo^{3+}/Mo e Fe/Fe^{2+}) como pseudo-referência, cujos pares eram gerados *in-situ* (sistema dinâmico) e compararam os potenciais com um eletrodo de referência Ni/Ni^{2+} . O par Fe/Fe^{2+} , mostrou-se ser mais adequado para este uso, por apresentar um comportamento mais reversível.

O par Fe/Fe^{2+} também tem sido empregado^(82,92,99,106,108), principalmente em eletrólitos de $NaBF_4$, apesar de sofrer oxidação ao ar. O eletrodo de referência Ni/NiO ^(96,112), considerado de terceira espécie, é uma alternativa para uso em meios de fluoretos.

Outros eletrodos, tais como: $F^-/HF, H_2$ ^(115,113), apesar de possuírem uma boa estabilidade, não são práticos, pois necessitam de uma mistura gasosa de HF e H_2 com concentração constante.

O sistema que melhor atende às especificações para um par redox é o de Ni/NiF_2 , que tem sido utilizado satisfatoriamente^(99,108,112,114), apesar de gerar uma pequena variação na composição do eletrólito interno, oriunda dos produtos da corrosão da fase metálica^(96,115).

Desta forma nestes estudos foi utilizado o par Ni/Ni^{2+} , por ser considerado reversível em meio de NiF_2 + Flinak e como membrana o BN, pois foi considerada a mais apropriada devido a sua estabilidade física a gradientes de temperatura. Foi

utilizada uma membrana isenta de ligante para não contaminar o eletrólito e suficientemente compacta para não desintegrar-se com o tempo e assim mesmo permitir a difusão dos íons.

5.1.1 Características intrínsecas de um eletrodo de referência

Um eletrodo de referência ideal deve possuir algumas propriedades indispensáveis que o caracterizem^(115,116,117):

- Ser reversível e obedecer à equação de Nernst em relação a determinadas espécies eletroativas presentes em um eletrólito;
- Ter seus potenciais reprodutíveis e estáveis no tempo;
- Ter seus potenciais nos mesmos valores iniciais, após ter sido submetido a perturbações devido à passagem de pequenas correntes (polarização);
- Mesmo sendo um eletrodo de segunda espécie, tal como par Ni/Ni^{2+} , não deve ter a sua fase sólida muito reativa frente ao eletrólito empregado;
- Apresentar histerese pequena, quando submetido a flutuações amplas de temperatura;
- Que a membrana de separação entre eletrólitos não exerça forte interferência sobre as medidas dos potenciais e que, não só o potencial de junção líquida seja estável e bem definido como também não permita contaminação; e
- Fácil construção e manipulação.

5.2 RESULTADOS

Todos os reagentes empregados foram de grau P.A. e o condutor eletrônico um fio de Ni de 99,9% de pureza. O fio de Ni foi levemente decapado com HCl e HNO_3 antes de ser empregado.

O arranjo especial do eletrodo de referência construído para esta tese está mostrado nas figuras 5.1a e 5.1b.

O envoltório externo é constituído por um tubo de nitreto de boro, com composição especificada na tabela 5.1. Ele é fechado na parte inferior e possuindo na parte superior uma rosca para fixar uma tampa confeccionada com níquel e um furo na

parede lateral para igualar as pressões, entre o eletrólito do eletrodo de referência e o do cadinho.

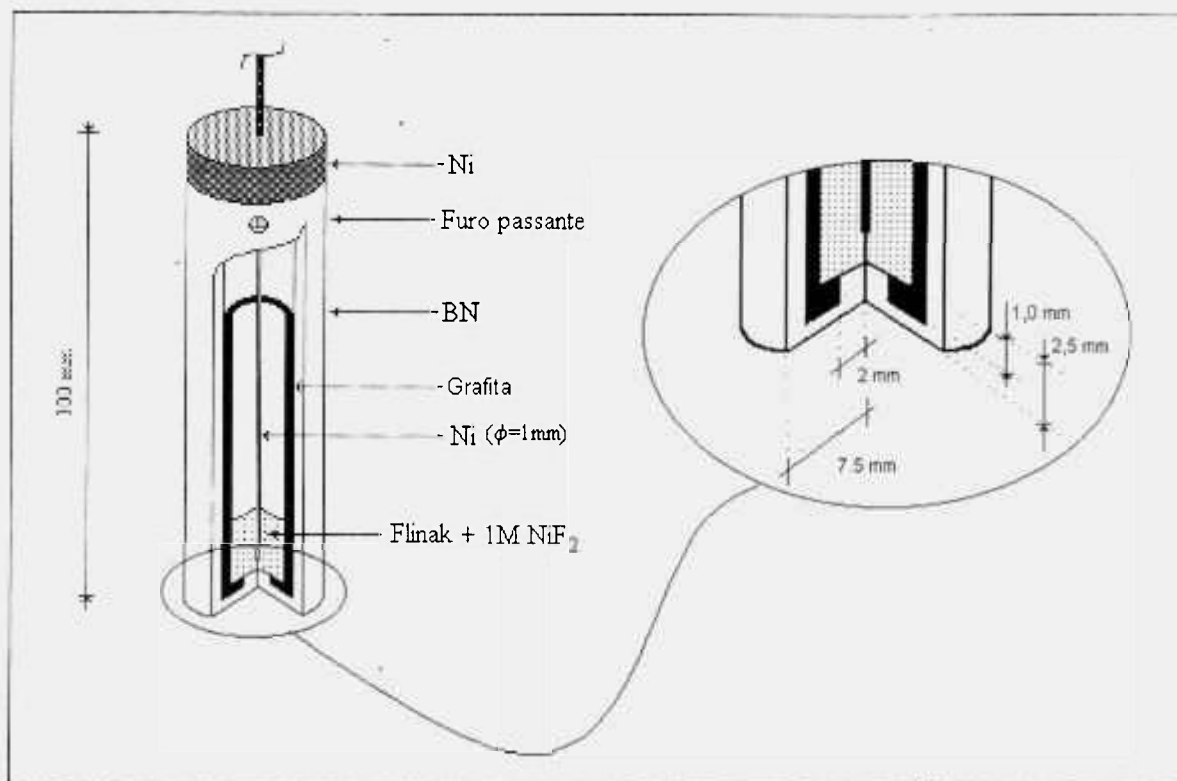


Figura 5.1a: Visão esquematizada do eletrodo de Ni/Ni^{2+} .



Figura 5.1b: Fotografia do eletrodo de Ni/Ni^{2+} .

No fundo do tubo de BN, com diâmetro interno de 9mm, há um ressalto centralizado de diâmetro de 4,0 mm que se encaixa perfeitamente, sob interferência, no furo inferior de um cadinho de grafita com diâmetro externo de 9mm. Este arranjo tem como objetivo limitar os contatos entre os eletrólitos e, assim, elevar a vida útil do eletrodo.

A membrana de BN empregada para a separação eletrolítica é de alta pureza, não é contaminada com óxidos provenientes do ligante (borato de cálcio ou óxido de boro) e possui porosidade adequada para que não se desintegre rapidamente e nem demore muito tempo para que se estabeleça o contato iônico.

A grafita foi utilizada como isolante iônico interno à membrana de BN, para limitar a difusão dos íons. O BN e o eletrólito do eletrodo de referência (Flinak + NiF_2) foram desidratados a 140 °C sob argônio, durante 24 horas.

Os condutores elétricos estão fixados centralmente na tampa e são constituídos por dois fios, um de Ni, que é o eletrodo em contato com o eletrólito interno e outro de monel, no lado externo, que é o suporte do eletrodo de referência, com diâmetros de 1mm e 2,5 mm, respectivamente.

O eletrólito interno é constituído por uma mistura de NiF_2 e Flinak que, em conjunto com o fio de níquel, forma o par Ni/Ni^{2+} . A concentração dos íons de Ni^{2+} que, em geral, deve ser empregada⁽¹¹¹⁾ é a saturada, entretanto, são muito distintos os outros valores que também já foram empregados. *Mamantov et al.*⁽¹⁰³⁾ utilizaram concentrações desde $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L até a de saturação. *Senderof et al.*⁽⁹⁰⁾ usaram 0,5mol/L, *Kontoyannis et al.*^(99,100) de $5,2 \cdot 10^{-2}$ mol/L até a saturação, *Taxil et al.*⁽¹¹⁸⁾ entre 0.26 mol/L e 0,5 mol/L, *Adhoum*⁽¹⁰⁹⁾ 11,5 mol/L e *Matiasovsky et al.*⁽¹¹⁹⁾ 1 mol/L. A concentração por nós escolhida é de 1 mol/L.

Tabela 5.1. Composição e Propriedades do Nitreto de Boro (tipo: AX05)⁽¹²⁰⁾

Composição	Porcentagem em peso
Ligante (óxido de boro, borato de cálcio)	isento
Oxigênio	0,40%
Carbono	0,02%
Cálcio	0,04%
B_2O_3	< 0,20%
Outras impurezas	0,05%
Propriedades	
Máxima temperatura de uso em atmosfera oxidante	850 °C
Máxima temperatura de uso em atmosfera inerte	3000 °C
Dureza-Vickers(kg/mm^2) (usinavel)	3,42-4,91
Condutividade térmica ($\text{W}/\text{m}/\text{K}$) 25 °C	71,30
1500 °C	19,40
Coeficiente de expansão térmica ($\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$) 25 °C a 1500 °C	0,57
Porosidade aberta (%)	14,20
Densidade (g/cm^3)	1,91
Inerte a sais e metais fundidos, resistente a choques térmicos, atóxico e higroscópico.	

O eletrodo de referência apresentado na figura 5.1b deve ser submetido a uma série de testes para verificar se está sob um comportamento reversível (nernstiano).

5.2.1 Permeabilidade

A permeabilidade normalmente não é imediata porque depende do tipo de membrana (porosidade) e do eletrólito empregado.

A condução eletrônica estará estabelecida quando ocorrer o contato iônico entre o eletrólito interno do eletrodo de referência (E_{ref}) e o eletrólito externo.

Na figura 5.2 têm-se os resultados obtidos para a evolução da permeabilidade do BN. As medidas foram realizadas utilizando um eletrodo de Pt e a temperatura escolhida foi de 600 °C.

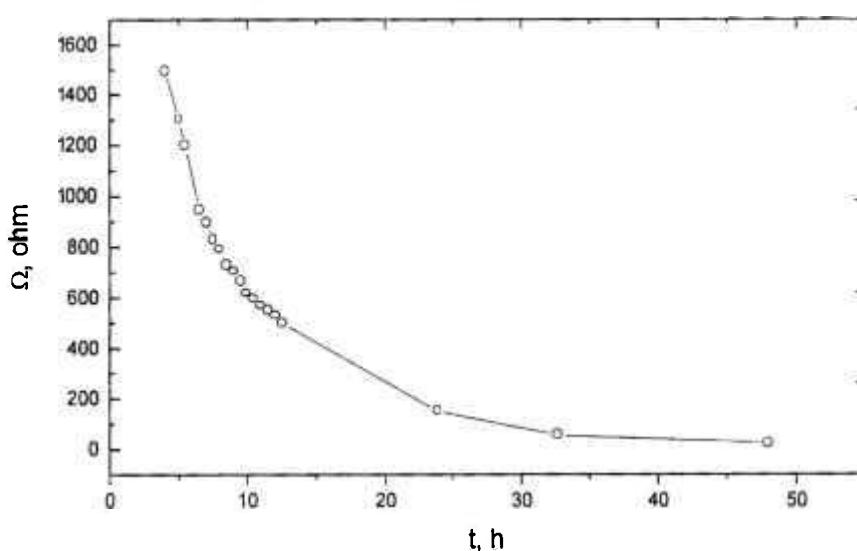


Figura 5.2. Permeabilidade do BN em Flinak (600 °C)

Imediatamente após a imersão, a resistência da membrana é infinita, diminuindo para 140 Ω em 25 horas e se mantém praticamente constante em 30Ω após um total de 35 horas. O valor encontrado por *Jenkins e col.*⁽⁹⁴⁾ utilizando uma membrana de BN em Flinak a 500 °C foi de 1000 Ω, após tempo de contato de 48 horas.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que uma vez atingida a permeabilidade da membrana esta se encontra apta para ser empregada em qualquer outra temperatura.

Entretanto, a mudança de eletrólito e mesmo da qualidade do BN pode conduzir a tempos distintos de permeabilidade.

5.2.2 Reversibilidade

Um eletrodo somente poderá ser utilizado como eletrodo de referência quando for possível verificar a sua reversibilidade ou comportamento nernstiano quando submetido a um conjunto de variáveis experimentais, tais como, a temperatura e a concentração e polarização.

Na figura 5.3, foram construídas várias curvas para se estabelecer a reversibilidade do par Ni/Ni^{2+} . Este foi utilizado como eletrodo de trabalho e a platina como eletrodo de pseudo - referência. A polarização anódica e catódica aplicada ao sistema é da mesma magnitude $|0,5 \text{ V}|$, para qualquer tempo.

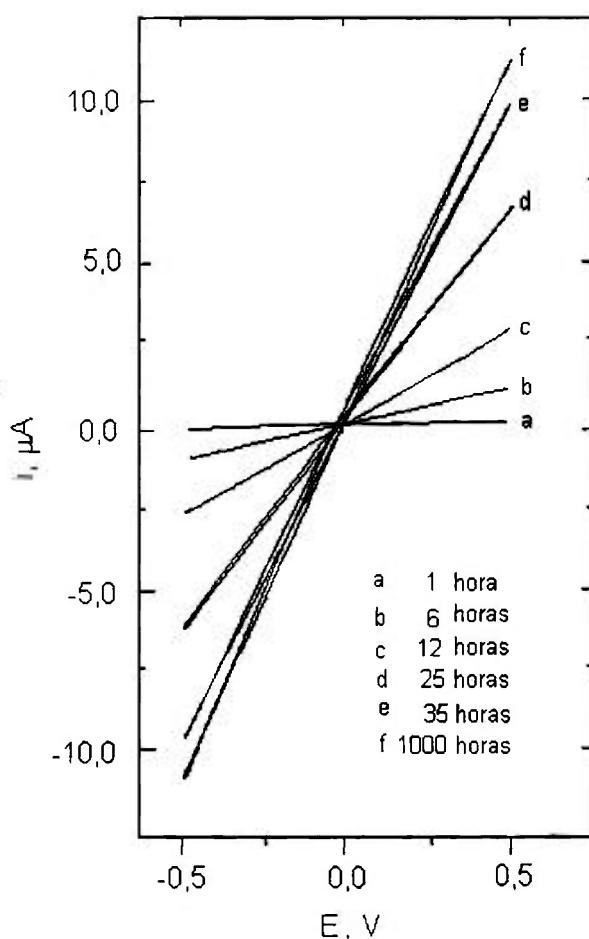


Figura 5.3 Comportamento Nernstiano do Ni/Ni^{2+}
($E_{\text{trab}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$; $E_{\text{ref}} = \text{Pt}$; 100 mV/s ; 600°C ; $0,79 \text{ cm}^2$.)

O comportamento reversível já se evidencia após 6 horas de imersão no eletrólito e permanece neste estado mesmo em tempos maiores (35 horas). A variação

da inclinação nas curvas está diretamente ligada à permeabilidade da membrana, isto é, melhora da sua condutividade iônica.

Na figura 5.3 deve-se destacar que a leve histerese que se observa durante a aquisição dos dados experimentais de polarização cíclica aumenta com o tempo de contato com o eletrólito fundido. Este resultado, entretanto, não indica uma contaminação do eletrólito, apenas um processo de superfície⁽¹⁰⁸⁾.

A reta 'f' na figura 5.3 mostra que o comportamento nernstiano de um eletrodo de referência com o envoltório de BN persiste após 1000 horas de ensaios eletroquímicos sob diversos ciclos de aquecimento / resfriamento. Para este eletrodo, foi feita uma troca do eletrólito interno e a membrana de BN foi reutilizada.

A figura 5.4 mostra a corrente de pico resultante após a aplicação de um potencial de 0,5 V em relação ao tempo de ensaio do eletrodo, da figura 5.3. Apesar do eletrodo ter sido submetido a uma gama razoável de experimentos, não ocorreu a contaminação do seu eletrólito, uma vez que a variação da corrente no tempo, para uma mesma polarização cíclica de sobretensão $\eta = \pm 0,5$ V permanece praticamente constante ($i = 12,0 \pm 0,1 \mu\text{A}$). Nesta situação, estabelece-se o máximo contato iônico do sistema e que também o eletrodo permanece reversível o tempo todo.

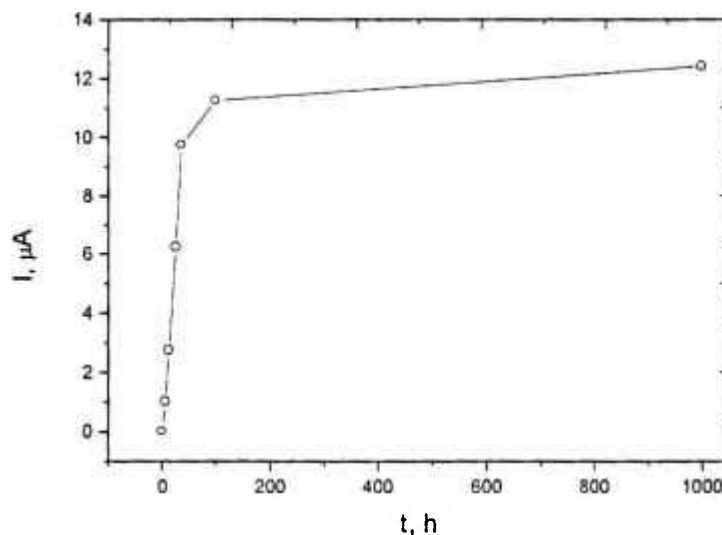


Figura 5.4. Variação da corrente de pico em relação ao tempo de imersão do BN no eletrólito após a aplicação de uma tensão de 0,5V. (600 °C)

5.2.3 Estabilidade

A constância no tempo, do valor medido do potencial do eletrodo de referência Ni/Ni^{2+} , aqui utilizado como eletrodo de trabalho, nas várias condições experimentais, comprova a sua estabilidade sob várias horas de ensaio, mesmo após ter sofrido alguns ciclos de aquecimento/resfriamento no interior da célula eletrolítica. As retas das figuras 5.5a e 5.5b descrevem o comportamento deste eletrodo, tanto em relação a um eletrodo de referência de $\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}/\text{BN}$ idêntico, como a um outro considerado como pseudo-referência de platina.

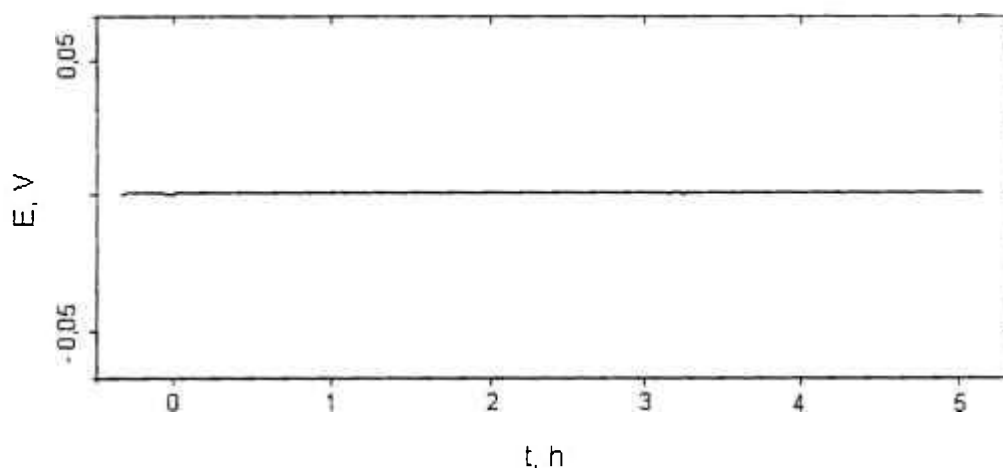


Figura 5.5a. Estabilidade do eletrodo $E_{\text{trab}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$, $E_{\text{ref}} = \text{Pt}$, 600 °C.

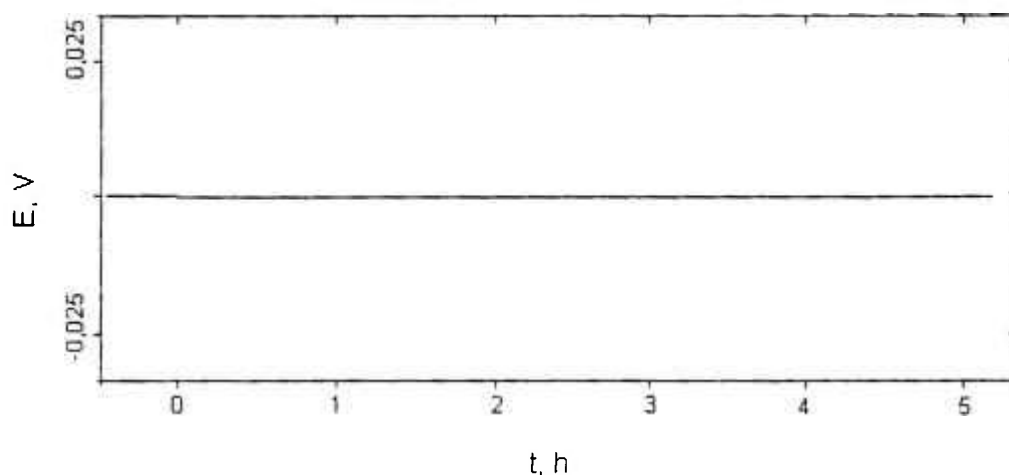


Figura 5.5b. Estabilidade do eletrodo $E_{\text{trab}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$, $E_{\text{ref}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$, 600 °C.

Os valores medidos da força eletromotriz ao longo do tempo das figuras 5.5a e 5.5b foram $(-1,2 \pm 0,1)$ mV e $(2,6 \pm 0,1)$ mV, respectivamente.

O valor da f.e.m. na figura 5b é diferente de zero, apesar de os eletrodos utilizados serem idênticos, atribui-se ao fato de possuírem tempos distintos de imersão (diferença de 30 minutos); logo, possuem uma resistência distinta.

5.2.4 Polarização

Os testes de polarização^(115,116) realizados para verificar o comportamento reversível e se ele não se polariza após uma aplicação de potencial não devem ser muito agressivos. Quando são aplicadas sobretensões muito elevadas, estas poderão, com frequência, alterar irreversivelmente as características do eletrólito interno. Por esta razão, os valores aplicados de sobretensão ao sistema $E_{\text{trab}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$ e $E_{\text{ref}} = \text{Pt}$, isto é, $(E_{\text{ref}} - E_{\text{trab}})$, são da ordem de $\eta = 500 \text{ mV}$.

Na figura 5.6, um potencial de 500 mV é aplicado, a partir do potencial de equilíbrio ($E_{\text{eq}} = 0 \text{ V}$), durante 10 minutos. Quando cessa a perturbação, o potencial do eletrodo cai rapidamente até 29 mV e retorna ao valor inicial do potencial de equilíbrio, em aproximadamente um minuto.

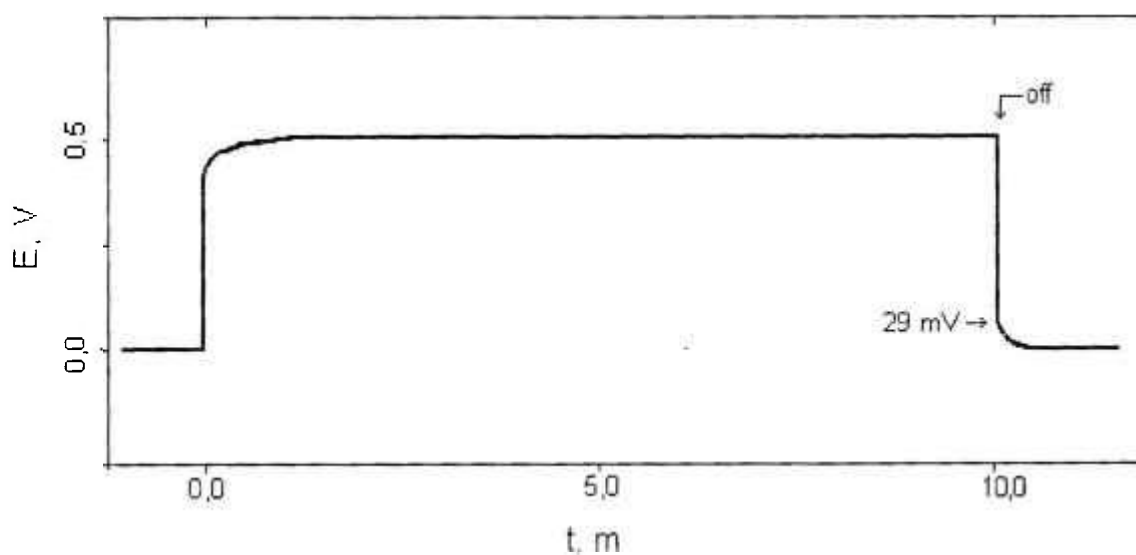


Figura 5.6. Ensaio de polarização do eletrodo de referência de Ni/Ni^{2+} //BN em relação ao eletrodo de Pt a 600°C .

O Ni^{2+} do par Ni/Ni^{2+} pode ser altamente oxidante^(99,116), em determinadas concentrações, apresentando algumas dificuldades ao ser utilizado como um sistema

interno para referência⁽¹¹⁸⁾, também em FLINAK. Estas dificuldades possivelmente podem ser caracterizadas por uma mudança da composição do eletrólito interno.

Na figura 5.7 este comportamento fica evidenciado por meio dos valores distintos das correntes de picos catódicas e anódicas⁽¹²¹⁾ ($i_p^a/i_p^c > 1$), mas ainda característico de um processo reversível. Nesta figura aplicou-se um potencial anódico de 0,4 V durante 2,8 s.

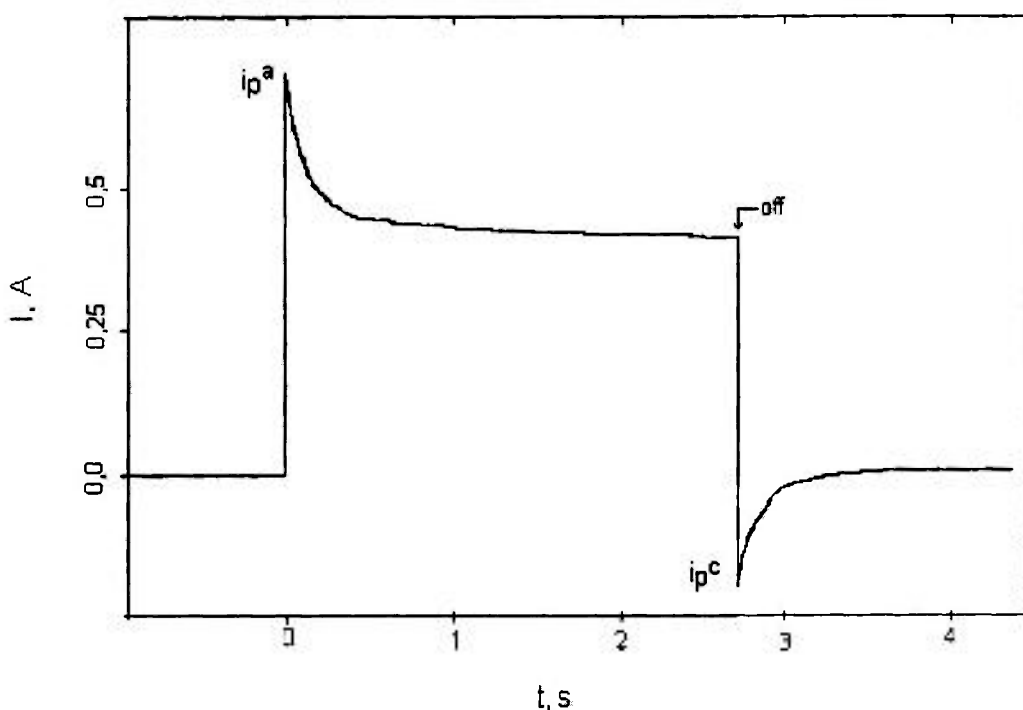


Figura 5.7: Ensaio de polarização
(0,4 V; 2,8 s; 0,79 cm²; $E_{\text{trab}} = \text{Ni/Ni}^{2+}$, $E_{\text{ref}} = \text{Pt}$, 600°C).

5.2.5 Reprodutibilidade

O eletrodo de referência de Ni/Ni^{2+} construído, segundo o arranjo mostrado na figura 5.1, foi utilizado sob várias temperaturas e por um longo tempo, envolvendo os estudos voltamétricos da eletrodeposição do diboreto de titânio⁽¹²²⁾, titânio^(123,124) e boro⁽¹²⁵⁾ em meio de fluoretos fundidos.

Para exemplificar a sua reprodutibilidade nos vários experimentos, são apresentados na figura 5.8 os voltamogramas cíclicos do estudo voltamétrico da eletrodeposição do titânio, sobre eletrodo de Pt, a uma velocidade de varredura de 200 mV/s, uma concentração de TiF_6^{2-} em 0,5 mol/L e à temperatura de 600 °C.

O intervalo de medida entre os dois voltamogramas foi de 24 horas e comparativamente, exibem uma pequena alteração nos potenciais. Este comportamento, provavelmente, é decorrente de uma leve alteração na superfície do eletrodo de trabalho de Pt.

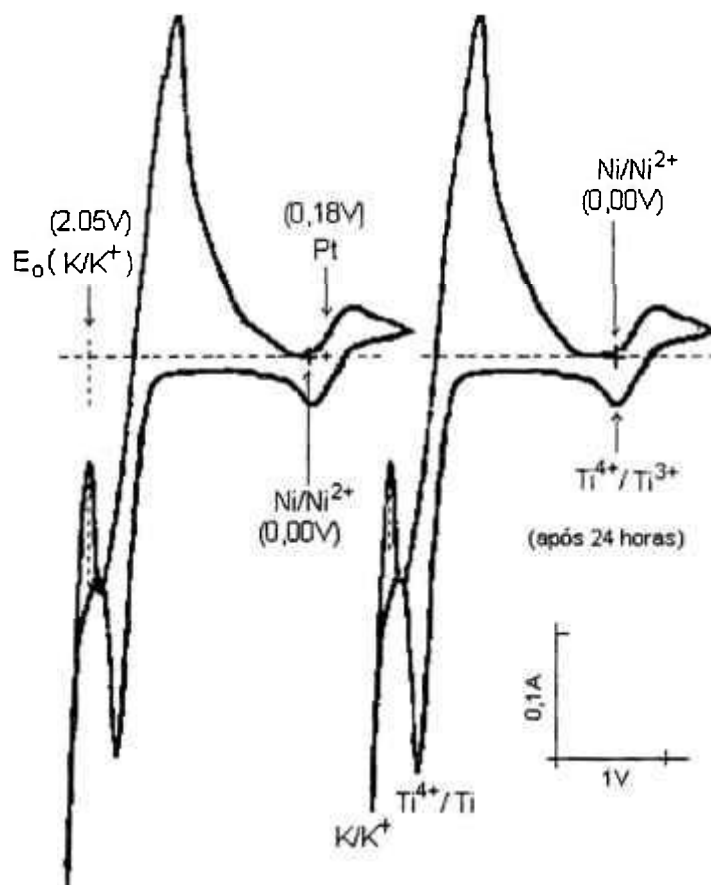


Figura 5.8. Voltamogramas cíclicos da redução do K_2TiF_6 ; 0,5 mol/L; 200 mV/s; 600 °C, $E_{trab} = Pt$, e após 24 horas de intervalo.

5.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O contato iônico entre o eletrólito interno do eletrodo de referência Ni/Ni^{2+} e o meio externo através da membrana de nitreto de boro, apesar de ocorrer ao redor de uma hora, necessitou aproximadamente de 35 horas para se estabilizar com uma resistência de $30\ \Omega$, devido à permeabilidade da membrana.

A ação conjunta entre os envoltórios de BN e C, onde se tem apenas uma pequena região de contato entre os eletrólitos, contribui para manter a integridade e elevar a sua vida útil. O eletrodo de Ni/Ni^{2+} mantém-se sob regime nernstiano por mais de 1000 horas de uso.

A estabilidade da força-eletromotriz do eletrodo de Ni/Ni^{2+} no tempo, com uma variação de aproximadamente $0,1\ \text{mV}$, medida em relação a outro eletrodo semelhante, confirma a sua estabilidade em meio de Flinak, mesmo após ter sido submetido a alguns ciclos de aquecimento/resfriamento.

O eletrodo de referência de Ni/Ni^{2+} , quando submetido à uma polarização catódica/anódica não sofre polarização, apesar de apresentar uma relação de correntes do tipo: $i_p^a/i_p^c > 1$.

Observou-se a reprodutibilidade dos voltamogramas do TiF_6^{2-} obtidos mesmo com um intervalo de 24 horas, utilizando-se o eletrodo de Ni/Ni^{2+} .

5.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (80)VERDIEK, R.G.; YNTEMA,L.F.The electrochemistry of baths of aluminum halides. Aluminum as reference electrodes. **J. Phys. Chem.** v. 46, p. 344, 1942.
- (81)DELIMARSKII, I.K.; KHAIMOVITCH, R.S. **Ukr. Khim. Zhurn**, v.15, p.77, 1949 in CORIOU, H.; DIRIAN, J.; HURÊ, J. **J. Chim. Phys.** v. 52, p. 479-480, 1955.
- (82)GRJOTHEIM, K. On the electrochemical series of metals in the eutectic melt of sodium and potassium fluorides **Z. Phys. Chem.** v. 11, p. 150-164, 1957.
- (83)SKOBETS, E.M.; KAVETZKII, R.S. **Zh. Obch. Khim.** p.10; n.21; p.1858, 1940 in CORIOU, H.; DIRIAN, J.; HURÊ, J. **J. Chim. Phys.** v. 52, n. 479-480, 1955.
- (84)FLOOD, H. ; FÖRLAND, T.; MOTZFELDT, K. On the oxygen electrode in molten salt **Acta chem. Scand.** v. 6, p. 257, 1952.
- (85)SENDEROFF,S; BRENNER,A The electrolytic preparation of molybdenum from fused salts **J.Elect.Chem.Soc**, v. 101, n. 1, p. 31, 1954.
- (86)CORIOU, H.; DIRIAN, J.; HURÊ, J. Une électrode de référence utilisable dans des bains fondus de fluorures. **J.Chim.Phys.** v. 52, n. 479-480, 1955.
- (87)YIM,E.W.; FEINLEIB,M. Electrical conductivity of molten fluorides **J.Electrochem. Soc.** v. 104, p. 622, 1957.
- (88)MANNING, D.L. Voltammetry of nickel in molten lithium fluoride, sodium fluoride, potassium fluoride. **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.** v. 7, p. 302-306, 1964.
- (89)MANNING, D.L.; MAMANTOV, G. Rapid scan voltammetry and cronopotenciometric studies of iron in molten fluorides **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.** v. 7, p. 102-108, 1964.
- (90)SENDEROF, S.; MELLORS, G.W.; REINHART, W.J. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals **J. Electrochem. Soc.** v. 112, n. 8, p. 840-845, 1965.
- (91)MELLORS, G.W. ; SENDEROFF, S. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals. **J. Electrochem. Soc.** v. 113, n. 1, p. 60-66, 1966.
- (92)PIZZINI, S.;MORLOTTI, R.;RÖMER, E. Electrode overvoltages in molten fluorides. The anodic behavior of nickel electrodes in fluoride melts **J. Electrochem. Soc.** v.113, n.12, p.1305-1310, 1966.
- (93)WINAND, R. ; CHAUDRON, G. Étude de la mise au point d'une électrode de référence utilisable dans les fluorures fondus et mettant en jeu une enveloppe en entrure de bure. Premiers résultats obtenus. **C. R. Acad. Sc. Paris** v.264C, p.649-651, 1967.
- (94)JENKINS, H.; MAMANTOV, G.; MANNING, D.L. E.M.F. measurement on the nickel-nickel(II) couple in molten fluorides. **J. Electrochem. Soc.** v.19, p.385-389, 1968.
- (95)BRONSTEIN, H.R. ; MANNING, D.L. Lantanium trifluoride as a membrane in a reference eletrode for use in certain molten fluoride **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.** v.119, n.2, p.125-128, 1972.

- (96)CLAYTON, F.R. ; MAMANTOV, G. Use of a lanthanum trifluoride membrane reference electrode in molten fluoride and fluoborates **High Temp.Sci.** v.5, p.358-364, 1973.
- (97)STERN,K.H. Potenciometric studies of some oxyanions in molten fluorides **J. Electrochem. Soc.** v.136, n.2, p.439-442,1989
- (98)LEPINAY, J. ; PAILLERE, P. Première etape de reduction du fluorotitanate de potassium dissous dans les fluorures alcalins fondus **Electrochim. Acta** v.29, n.9, p.1243-1250, 1984
- (99)KONTOYANNIS,C.G.; ANTONIADIS,S.; SAMARA,C. Graphite as membrane in a reference electrode for molten fluorides between 650 and 800 °C **Proceedings of the ninth international symposium on molten salts**, E.U.A. p.371-378, 1994.
- (100)KONTOYANNIS,C.G. Pyrolytic boron nitride coated graphite as a container of references eletrodes for molten fluorides **Electrochim. Acta** v.40, n.15, p.2547-2551, 1995.
- (101)TAXIL, T.; MAHENC,J. Formation of corrosion-resistant layers by electrodeposition of refractory metals or by alloy electrowinnig in molten fluorides **J. Appl. Electrochem. Soc.** v. 17, p. 261-269, 1987
- (102)ETT,G.; PESSINE,E.J. Eletrodo de referência de Ni/Ni²⁺ com membrana de nitreto de boro para uso em meio de fluoretos fundidos. **Congresso Iberoamericano de eletroquímica**, p. 430-433, Brasil,1994.
- (103)MAMANTOV,G. **Molten Salts: Characterization and analysis**, Dekker, New York, p.537, 1969.
- (104)MANNING, D.L.; MAMANTOV, G. Voltammetry and related studies of uranium in molten lithium fluorides, berilium fluorides, zirconium fluorides **Anal. chem** v. 38, n. 11; p. 1494-1498, 1966.
- (105)MANNING, D.L. Voltammetry of Iron in molten lithium fluoride, sodium fluoride, potassium fluoride. **J. Electrochem. Soc.** v. 6, p. 221-226, 1963.
- (106)MANNING,D.L.; MAMANTOV,G Current-voltage curves for zirconium and uranium in molten fluorides **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.** v. 6, p. 328-329, 1963.
- (107)ROBIN.A. ; LEPINAY,J. Electrochemical study of the anodic dissolution of iron and nickel in the molten LiF-NaF-KF eutectic at 600°C using convolutional voltametry **Electrochim. Acta** v.37, n.13,p.2433-2436, 1992.
- (108)EMA, K.; ITO, Y.; TAKENAKA, T.; OISHIO, Relation between potentials of Li; K/Li⁺, K⁺ dynamic reference electrode and HF/H₂ gas electrode in molten LiF-KF system **Electrochim. Acta** v. 32, n. 10, p. 1537-1540, 1987.
- (109)ADHOUM, N.; BOUTEILLON,J.; DUMAS, D.; POIGNET, P.C. Internal reference systems for electrochemical studies in molten sodium fluorides at 1025 °C **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.** v.391, p.63-68, 1995.
- (110)WENDT,H.; REUHL,K.; SCHWARTZ,V. Cathodic deposition of refractory intermetallic compounds from flinak melts **Electrochim. Acta** v.37, n.2, p.237-244,1991.

- (111)BERHOUTE, Y.; SALMI, A.; LANTELME, F. . Internal reference systems for fused electrolytes **J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.** v.365, p.171-177, 1994.
- (112)HITCH, B.F.; BAES Jr., C.F.A. Ni-NiO reference electrode of the third kind for molten fluorides **J. Inorg. Nucl. Chem** v. 34, p. 163-169, 1972.
- (113)HITCH, B.F.; BAES Jr., C.F An electromotive force study of molten lithium-beryllium fluoride solution **Inorg. Chem** v. 8, n. 2, p. 201-207, 1969.
- (114)SHULZE,K Electrolytic refining and electroforming of niobium. **Status seminar-Niobium Technology**, Brazil 1984.
- (115)DANNER, G. ; REY, M. Electrode potentials of several redox couples in molten fluorides" **Electrochim.Acta** v.4, p.274-284, 1961.
- (116)HLADIK, J. Reference eletrodes *in* **Physics of Electrolytes** v.2 Thermodynamic and electrode processes in solid state electrolytes ed.J.Hladik.
- (117)SAWYER, D.T.; ROBERTS Jr, J.L. **Experimental Electrochemistry for Chemists**. New York, N.Y., J. Wiley ; Sons, 1974.
- (118)TAXIL, P.; QIAO, Utilization d'une electrode de reference dans les fluorures fondus entre 700 et 800° C. **Z. J. Chim. Phys.** v. 82, n. 1, p. 83-86, 1985.
- (119)MATIASOVSKÝ, K.; GRJOTHEIM, O; MAKYTA, M. Electrolytic deposition of titanium diboride - Possible impact on aluminium electrolysis **Metal** v. 42, n. 12, p. 1196-1200, 1988.
- (120)Typical Properties of Carborundum Combat® Boron Nitride Solids- **Carborundum report**.
- (121)MARTINS, M.A.G.; SEQUEIRA, C.A.C. Aplicação da voltametria cíclica a caracterização de processo de elétrodo. **Técnica**. v. 1, n. 47, 1984.
- (122)ETT,G. ; PESSINE,E.J. "Eletrodeposição de diboreto de titânio (TiB₂) em meio de sais fundidos. **VIII Encontro brasileiro de tratamento de superfície**, v. 1, p. 331-341, 1984.
- (123)ETT,G. ; PESSINE,E.J. Eletrodeposição de de titânio em meio de sais fundidos. **49º congresso internacional de tecnologia metalúrgica e de materiais**. Brasil v. 4, p. 289-296, 1994.
- (124)CLAYTON,.F.R.; MAMANTOV, G.; MANNING, D.L.; Electrochemical studies of titanium in molten fluorides **J. Electrochem. Soc.** v. 120, n. 9, p. 1193-1199, 1973
- (125)PESSINE,E.J. ; ETT,G. Electrochemical reduction of boron ions in molten flinak **Proceedings of the ninth international symposium on molten salts**, E.U.A., v. 1, 1994.

Capítulo 6. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ELETRODOS DE TRABALHO DE Cu, Pt, W e C EM FLINAK

6.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será estabelecido o domínio de estabilidade eletroquímica do solvente para todos os eletrodos de trabalho utilizados no Flinak a várias temperaturas, ou seja, o intervalo de estabilidade de potenciais no qual pode ser aplicado um potencial sem que haja uma oxidação do eletrodo de trabalho ou do eletrólito suporte.

O domínio de estabilidade máximo do eletrólito suporte (Flinak) corresponde à faixa de potencial entre a redução dos íons K^+ no limite catódico e a oxidação dos íons F^- no limite anódico independente do eletrodo de trabalho.

6.1.1 Influencia da água no eletrólito

A presença de água no eletrólito interfere, não só altera o comportamento eletroquímico das espécies em estudo, como também colabora para o aumento da corrosão na aparelhagem utilizada. Mesmo após uma cuidadosa desidratação do fluoreto de lítio, sódio e potássio, a mistura pode ainda conter pequenos traços de umidade que devem ser eliminados.

Littlewood e Argent⁽¹²⁶⁾, utilizando eletrólitos à base de cloretos, observaram que a presença de água altera o potencial redox, afetando a qualidade do eletrodepósito. Nos fluoretos, devido à presença de água podem formar por reação química ou reação eletroquímica OH^- , HF , O_2^- , O_2^{2-} e H_2 .

Pizzini e Morlotti⁽¹²⁷⁾ investigaram a evolução de oxigênio e hidrogênio em Flinak, a 600 °C, sobre eletrodo de platina e observaram as seguintes reações:



Com concentrações elevadas de HF (na forma de HF_2^-), a reação é:



Existem diversos tipos de purificação e pré-tratamentos⁽¹²⁸⁾ para fluoretos, tais como:

- Borbulhamento com H_2/HF : O HF reage com o óxido e o H_2 reduz impurezas metálicas como Fe^{2+} , Ni^{2+} e Cr^{2+} ;
- Fusão com NH_4HF_2 ; e
- Desidratação sob vácuo (1,33 Pa) antes da fusão e pré-eletrólise.

Estes métodos requerem cuidados especiais e encarecem muito o processo, devido ao manuseio de HF, H_2 e NH_4HF_2 . Os métodos de desidratação sob vácuo e pré-eletrólise são os mais indicados.

6.2 RESULTADOS

6.2.1 Domínio de estabilidade eletroquímico do solvente

No domínio de estabilidade eletroquímico do eletrólito suporte puro (Flinak), o limite catódico é estabelecido pela reação de oxi-redução dos metais alcalinos (potássio, sódio e lítio) e o limite anódico pela produção de flúor. A produção de flúor normalmente não é observada, pois o eletrodo de trabalho se oxida antes.

O potencial de redução no limite catódico corresponde a reação:



E o potencial limite de oxidação é a evolução de flúor:



O domínio de estabilidade eletroquímico do eletrólito suporte diminui com a temperatura e o primeiro elemento a reduzir⁽¹²⁹⁾ é o potássio, seguido do sódio e o lítio.

Os dados para o cálculo foram obtidos a partir da energia livre padrão de formação^(130,131,132). Na tabela 6.1, pode-se observar o limite voltamétrico de cada sal utilizado no eletrólito.

Tabela 6.1. Domínio teórico da estabilidade eletroquímico do eletrólito suporte puro, calculados supondo mistura ideal do eletrólito suporte.

	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
KF	5,03V	4,93V	4,86V	4,77V
NaF	5,04V	4,94V	4,87V	4,79V
LiF	5,57V	5,49V	5,41V	5,34V

6.2.2 Pré-tratamento

A presença de água no eletrólito, como visto anteriormente, pode alterar significativamente o comportamento eletroquímico do sistema. Na figura 6.1., pode-se observar dois voltamogramas cíclicos 'a' e 'b', ambos utilizando um eletrodo de trabalho de cobre, a 700 °C e com mesma velocidade de varredura, 100 mV/s; porém o eletrólito 'a' não foi desidratado, enquanto que no 'b' foi realizado tratamento de desidratação. Os potenciais de equilíbrio do K/K^+ (limite catódico) e o Cu/Cu^+ (limite anódico) ficaram praticamente constantes, porém, há uma acentuada histerese entre o espaço voltamétrico do voltamograma.

O pré-tratamento dado ao sal neste trabalho consta de desidratação na própria célula, a 140 °C sob vácuo (1,33 Pa), durante 24 horas, para eliminar a água presente principalmente no KF, que é o sal mais higroscópico da mistura eutética. Após esta etapa, introduz-se argônio na célula elevando a temperatura até 400 °C, próxima a de fusão (454 °C) por 12 horas e, em seguida, até a temperatura de trabalho.

Para remover impurezas presentes (espécies químicas) no eletrólito, detectadas por meio da voltametria cíclica, aplica-se uma baixa densidade de corrente a 10 mA/cm² por cerca de 12 horas ou um potencial que corresponda ao da eletrodeposição da impureza.

De acordo com *Brookes*⁽¹³³⁾, quando a corrente residual for inferior a 0,05mA/cm², é atingido um elevado nível de pureza.

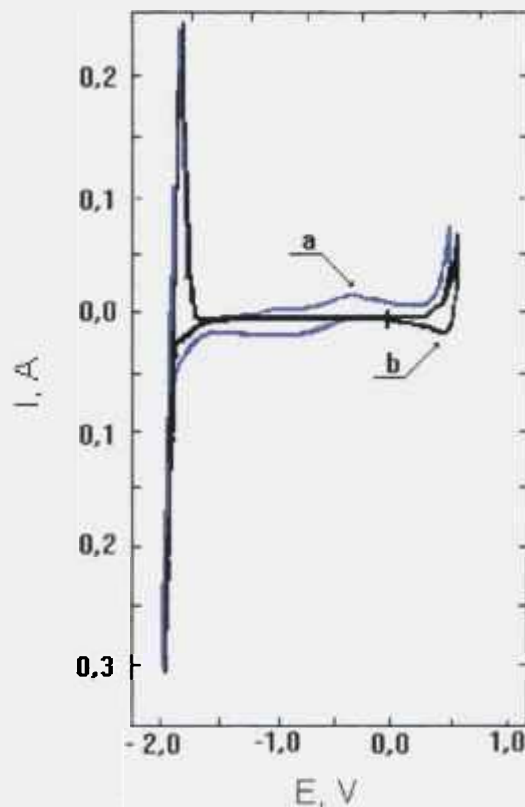
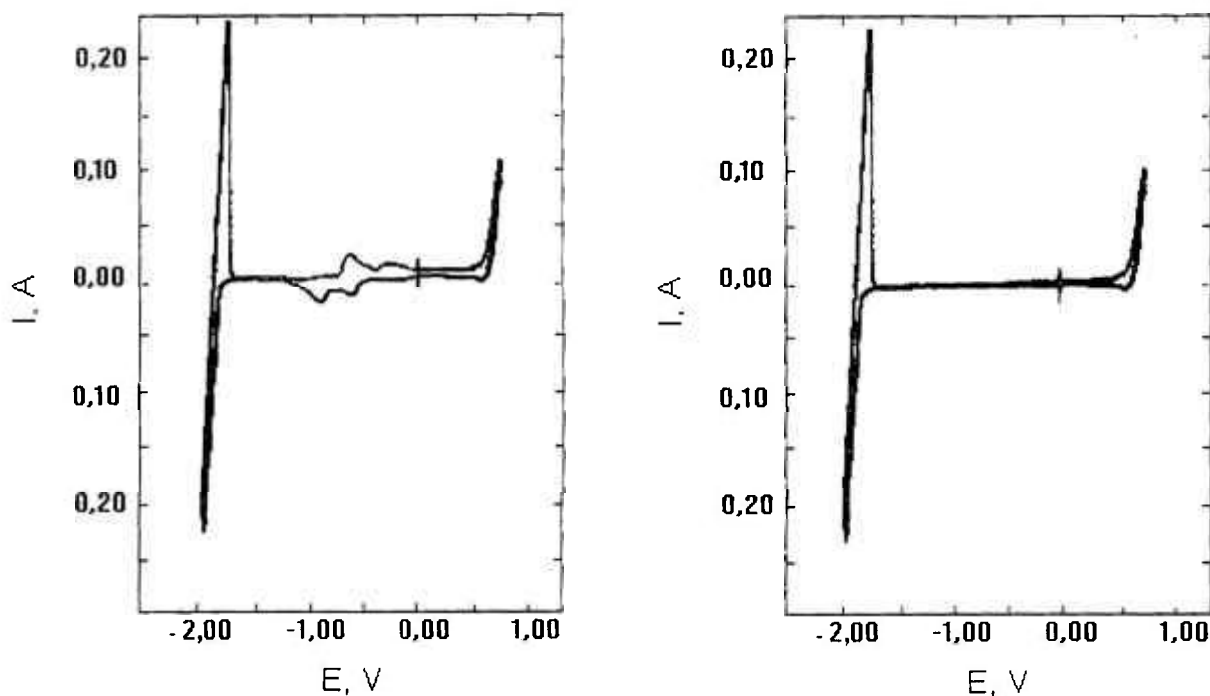


Figura 6.1. Voltamograma cíclico do Cu em Flinak: (a) eletrólito hidratado e (b) eletrólito desidratado. ($E_{ref} = \text{Ni/Ni}^{2+}$; 700 °C; 100 mV/s; área: 0,224 cm²).

Na figura 6.2(a) é possível observar a presença de picos entre os limites anódico e catódico do voltamograma cíclico do Cu, oriundos de impurezas provavelmente presentes no Flinak. Com a finalidade de eliminar as impurezas, foi realizada uma pré-eletrólise por 12 horas, aplicando-se um potencial de -0,8 V e logo após foi refeito o voltamograma cíclico, apresentado na figura 6.2(b), sob as mesmas condições experimentais. Observou-se a ausência dos picos, comprovando assim a eficiência da pré-eletrólise.



(a) antes da pré-eletrólise

(b) após a pré-eletrólise

Figura 6.2. Voltamograma cíclico do Cu em Flnak.

($E_{ref}=Ni/Ni^{2+}$; 700 °C; 100mV/s; 0,224cm²)

6.2.3 Caracterização voltamétrica dos eletrodos de trabalho de: Cu, Pt, W, C.

6.2.3.1 Eletrodo de trabalho cobre

Na figura 6.2b, apresentada anteriormente, pode-se observar um voltamograma cíclico típico do Flnak puro, utilizando cobre como eletrodo de trabalho, cadinho de grafita como contra-eletrodo e eletrodo de referência de Ni/Ni^{2+} .

No voltamograma cíclico típico do Cu no Flnak puro a 700 °C da fig.6.2b, o limite catódico é estabelecido pela reação de oxi-redução do potássio, presente no eletrólito, cujo potencial de equilíbrio (E_0) é $-2,00 \pm 0,05V$ e o limite anódico pela oxidação do cobre em 0,5V. A evolução de flúor não é observada pois o cobre se oxida antes.

Com o aumento da temperatura, há uma diminuição do espaço voltamétrico, limitado pela deposição do potássio e pela oxidação do cobre, que pode ser observado na figura 6.3.

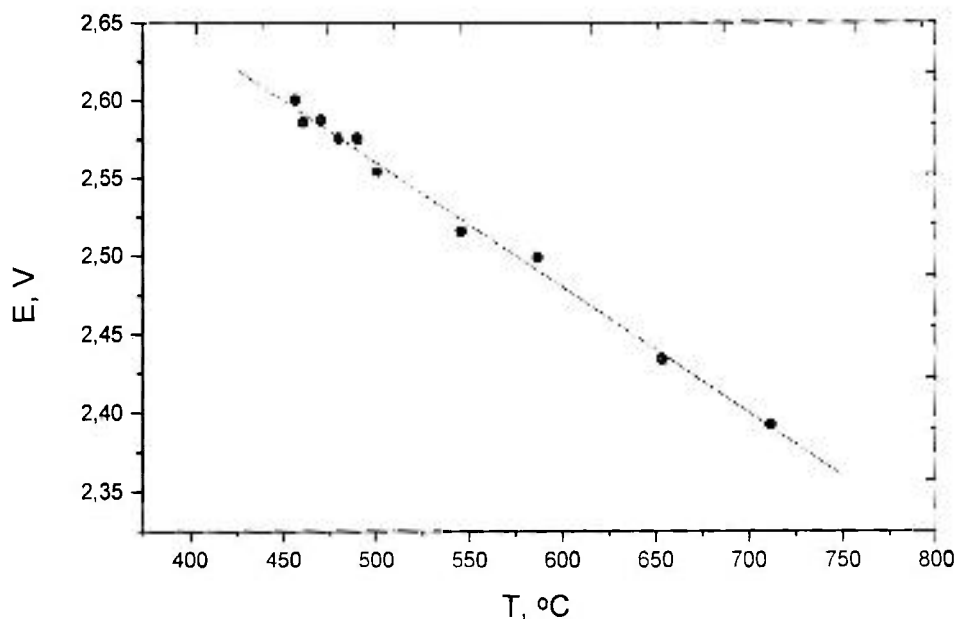


Figura 6.3. Diminuição do espaço voltamétrico em relação ao aumento da temperatura ($E_{\text{trab}} = \text{Cu}$; $E_{\text{ref}} = \text{Ni/Ni}^{2+}$; 100 mV/s; 0,224 cm²).

6.2.3.2 Eletrodo de trabalho de platina

Existe uma discordância em relação à reatividade da platina em fluoretos. Para *Plambeck*⁽¹³⁴⁾ a platina não reage com o Flinak; porém para *Clayton et al*⁽¹³⁵⁾, foi observada uma pequena “onda” nos voltamogramas cíclicos antes do pico de redução dos íons de potássio do eletrólito.

O voltamograma cíclico da platina em Flinak está apresentado na figura 6.4. A estabilidade de Pt permite aplicar potenciais bem anódicos sem que ocorra a sua oxidação, o valor máximo é de +1,50 V (vide figura 7.9), em relação ao eletrodo de referência Ni/Ni²⁺. Assim como com o cobre, não foi possível verificar qualquer reação entre o eletrodo e o eletrólito a partir da voltametria cíclica.

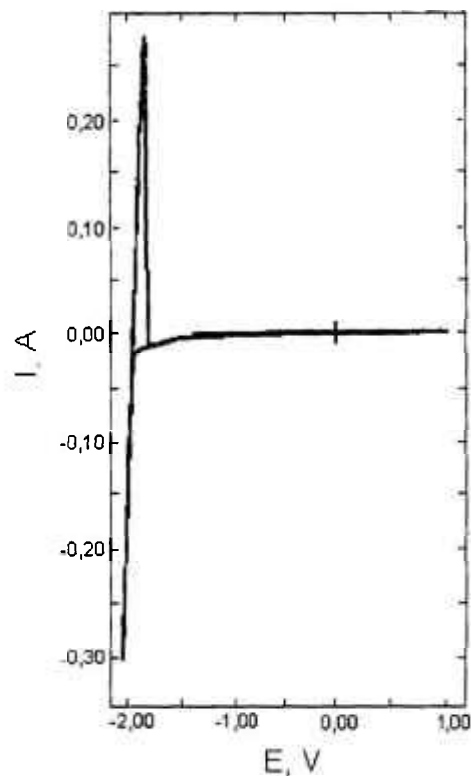


Figura 6.4. Voltamograma cíclico da platina em Flnak.
(600 °C; $E_{ref}=Ni/Ni^{2+}$; 100mV/s; 0,238 cm²).

6.2.3.3 Eletrodo de trabalho de tungstênio

O voltamograma cíclico do W obtido em Flnak, pode ser visto na figura 6.5. Pode-se observar os picos de oxi-redução do potássio em potenciais catódicos e, em potenciais anódicos a oxidação do tungstênio. Há um pico anódico (a) entre os limites voltamétricos, sem correspondente catódico; aumentando-se a velocidade de varredura este pico se desloca em sentido mais anódico.

Senderoff e Mellors⁽¹³⁶⁾, estudando a eletrodeposição de tungstênio em meio de Flnak, observaram na presença de WF_6 a sua reação com W produzindo ions de valência intermediária W^{4+} e W^{5+} .

Desta forma, sugere-se que o pico (a) esteja relacionado à formação de um sal do tipo WF_x , provavelmente WF_6 , que se forma no início da dissolução do tungstênio (limite anódico).

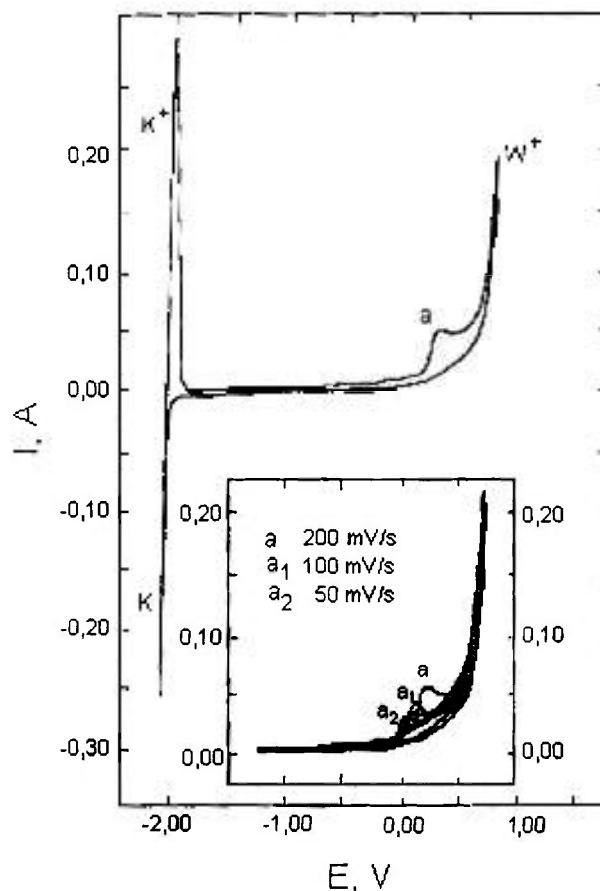


Figura 6.5. Voltamograma cíclico do W em Flinak.
(600 °C, $E_{ref}=Ni/Ni^{2+}$; 100 mV/s; 0,238 cm²)

6.2.3.4 Eletrodo de trabalho de grafita

O voltamograma cíclico varia muito para o tipo de estrutura do eletrodo utilizado. Com o aumento da porosidade do eletrodo, aumenta a histerese a ponto de encobrir pequenos picos, tornando-os imperceptíveis. No voltamograma cíclico típico da grafita no Flinak da figura 6.6 onde os picos R_2 e O_2 correspondem à oxi-redução dos íons de potássio. O pico O_1 corresponde à oxidação da grafita, e os picos R_1 e O_3 são desconhecidos.

Inicialmente pensou-se em associar a presença de impurezas presentes ao eletrólito, porém não foram observados os mesmos picos nos voltamogramas dos eletrodos de platina e cobre obtidos no mesmo eletrólito.

A literatura associa a estes picos duas possibilidades: a formação de compostos de C-F e de C-K.

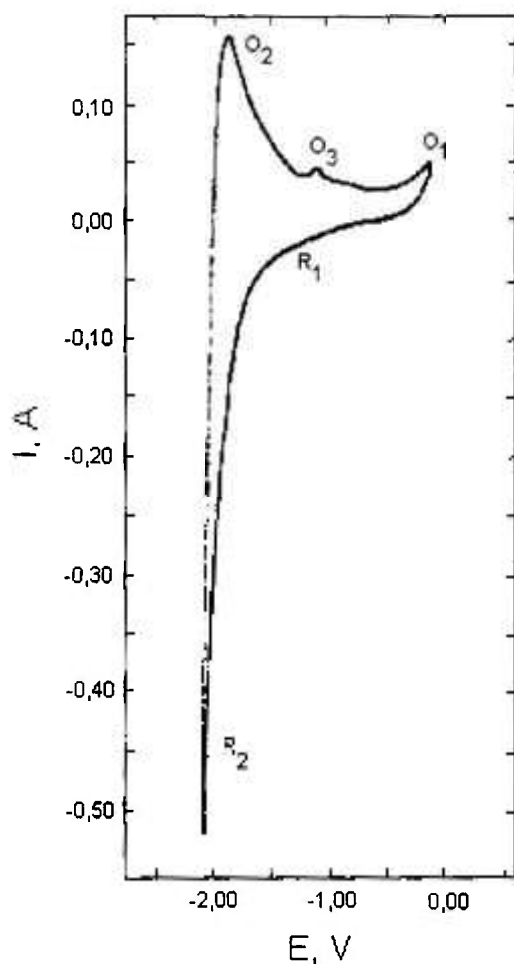


Figura 6.6. Voltamograma cíclico da grafita.
($E_{\text{trab}} = \text{Grafita}$; $E_{\text{ref}} = \text{Ni/Ni}^{2+}$; 100 mV/s; 2,33 cm²)

Mamantov⁽¹³⁶⁾ verificou em temperaturas elevadas (> 600 °C), em potenciais anódicos que a grafita em meio de fluoreto pode formar fluorcarbono, como CF₄, C₂F₆ e C₃F₈. Em velocidades de varredura mais altas (≥ 100 V/s), dois picos de corrente foram observados antes do limite anódico; porém, não se conseguiu determinar a origem dos picos, nem a formação de fluorcabono e CF_x. No limite catódico ocorreu a reação da grafita com o potássio

Para verificar a formação de fluorcarbono em potenciais anódicos, observado por *Mamantov*, foi ampliado o limite voltamétrico anódico para 0,5 V. Na figura 6.7, tem-se o voltamograma cíclico obtido, cujo limite catódico e anódico é -2,1 V e 0,5 V, respectivamente para uma velocidade de varredura de 100 mV/s à temperatura de 700°C.

No limite anódico é possível observar forte desprendimento gasoso de compostos de fluorcarbono, CF_4 , C_2F_6 e C_3F_8 ; provavelmente, CF_4 , também observado por Mamantov e Aquiles⁽¹³⁷⁾.

Assim não é possível associar ao par de picos R_1 e O_3 a formação de compostos de fluorcarbono que ocorre em potenciais mais anódicos (fig.6.7).

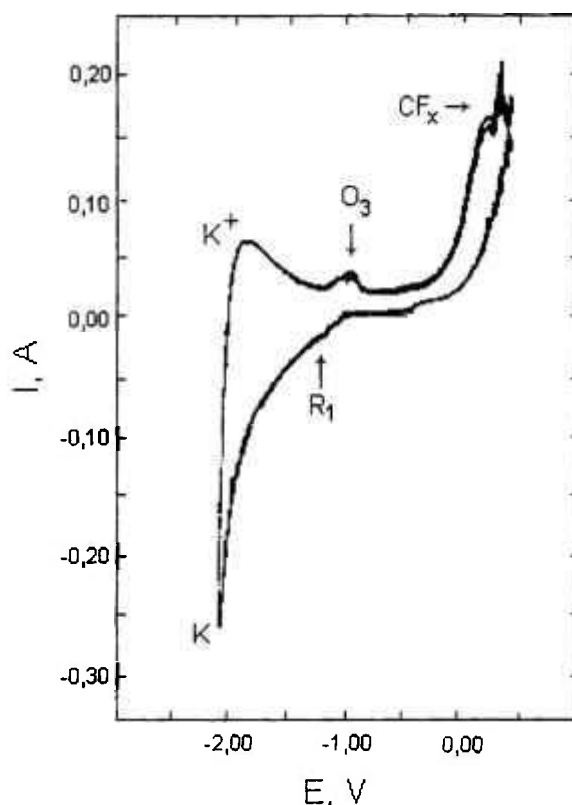


Figura 6.7. Voltamograma cíclico típico da grafita em Flinak
($E_{\text{ref}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$; 700 °C, 100 mV/s; 2,33 cm²).

Rüdorf⁽¹³⁸⁾ verificou que a grafita reage com notável facilidade com os metais alcalinos fundidos ou com seus vapores formando compostos, do tipo: C_8Me , C_{24}Me , (Me = K, Rb, Cs), que possuem baixos valores de entalpia de formação.



Além disso, os compostos formados entre a grafita e os metais alcalinos são extremamente reativos, o que dificulta a sua identificação.

Para verificar a presença de compostos entre C-K, fixou-se um potencial catódico de -1,85 V durante 2 segundos, próximo ao limite catódico do eletrólito e, em seguida, inverteu-se o sentido de varredura, obtendo como resultante um aumento da intensidade do pico anódico. Este ensaio pode ser observado na figura 6.8. Desta forma foi possível observar a provável formação de compostos entre a grafita e o potássio.

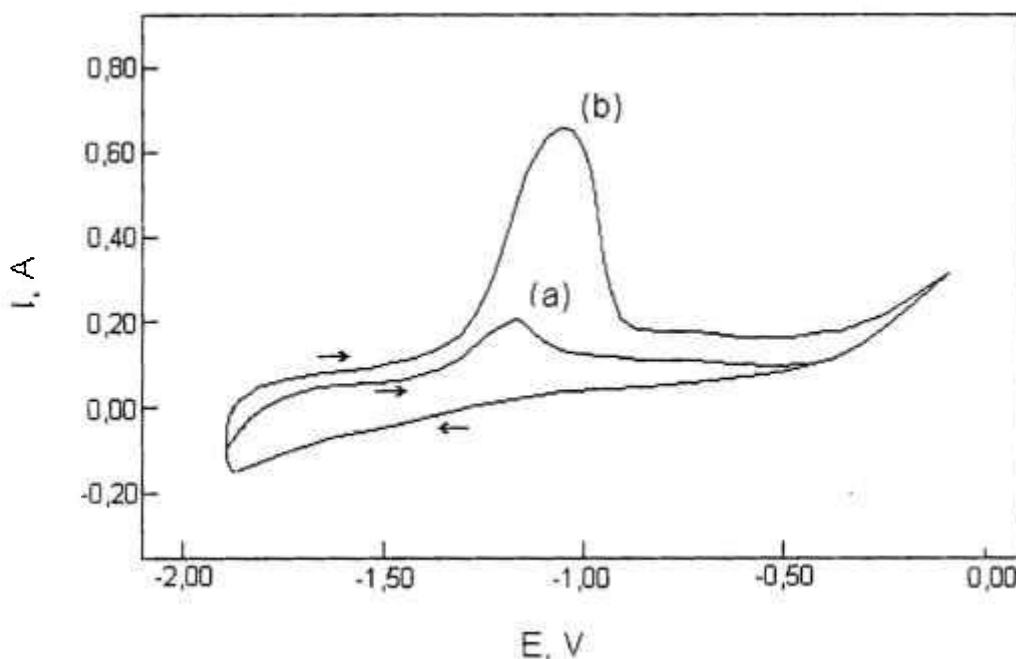


Figura 6.8. Voltamograma cíclico da grafita em Flnak. Curva 'a': voltamograma cíclico; curva 'b': voltamograma cíclico após fixar por 2 segundos um potencial catódico de -1,8 V. ($E_{ref}=Ni/Ni^{2+}$; 100mV/s; 2,33 cm²)

6.2.3.5 Eletrodo de Trabalho de Carbono Vítreo

Na figura 6.9, tem-se um voltamograma cíclico típico do carbono vítreo em Flnak, para uma velocidade de varredura de 100 mV/s e temperatura de 600 °C.

A utilização de carbono vítreo fez que o voltamograma apresentasse uma menor histerese do que a obtida para a grafita (fig6.8). O carbono vítreo apresentou os mesmos picos de oxidação observada na grafita.

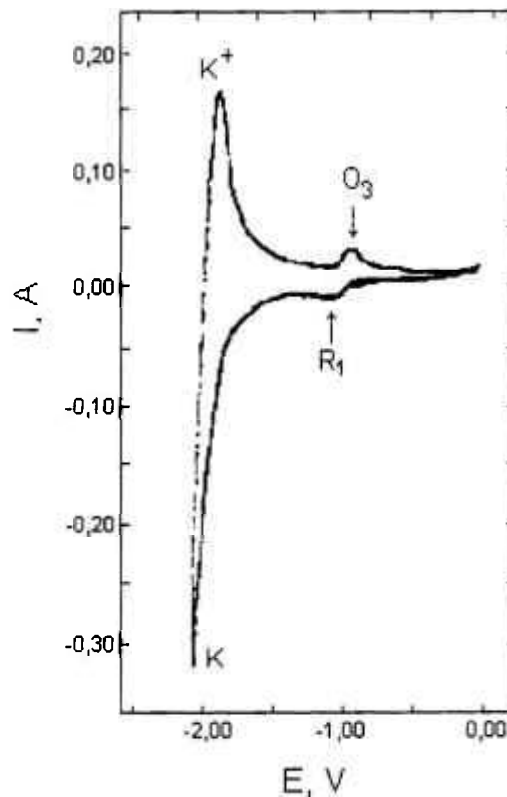


Figura 6.9. Voltamograma cíclico do carbono vítreo em Fliak.

(E_{trab} = Grafita; E_{ref} =Ni/Ni²⁺; 500 mV/s; 1,59 cm²)

6.2.3.6 Eletrodo de Trabalho de prata

No voltamograma cíclico típico da prata no Fliak puro a 700 °C da fig.6.10, o limite catódico é estabelecido pela reação de oxi-redução do potássio, presente no eletrólito, cujo potencial de equilíbrio (E_o) é $-2,00 \pm 0,05V$ e o limite anódico pela oxidação da prata não foi atingido neste ensaio. A evolução de flúor não é observada pois a prata se oxida antes.

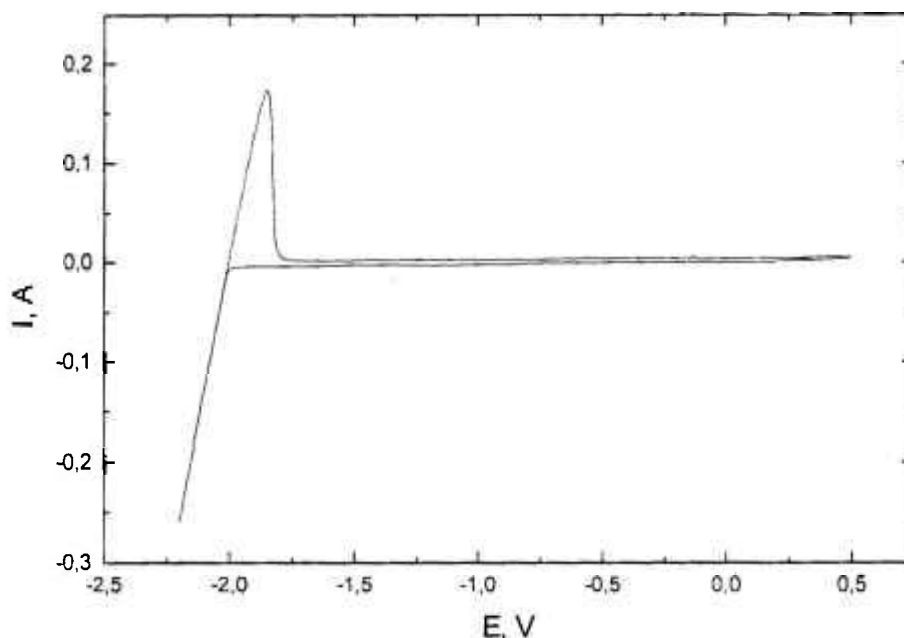


Figura 6.10. Voltamograma cíclico da prata em Flinak.

($E_{\text{trab}} = \text{Prata}$; $E_{\text{ref}} = \text{Ni/Ni}^{2+}$; 500 mV/s; $1,59 \text{ cm}^2$)

6.2.4 Potencial de circuito aberto

Na figura 6.10, pode-se observar a variação do potencial em circuito aberto em relação ao tempo após a aplicação de uma corrente constante por 1 segundo, nos três tipos de eletrodos: grafita, Cu e Pt.

Comparando-se as curvas (A) e (C), verifica-se que não há patamares correspondentes à dissolução de intermetálicos; porém, a curva (A) o potencial não decai rapidamente com o tempo, indicado uma pequena polarização. Observa-se nos três gráficos apresentados logo após o desligamento da corrente (off) que o potencial permanece em torno de $-1,9 \text{ V}$. Este fato está relacionado com a oxidação do potássio reduzido.

Na curva (B), utilizando eletrodo de trabalho de cobre, após o desligamento da corrente aplicada, foi possível verificar a presença de patamares, apresentando um tempo de transição em torno de -1 V , não observado nos ensaios da voltametria cíclica; possivelmente, compostos entre Cu e K.

Desta forma o eletrodo de platina mostrou-se menos reativo, logo o mais indicado a ser utilizado com o eletrólito suporte.

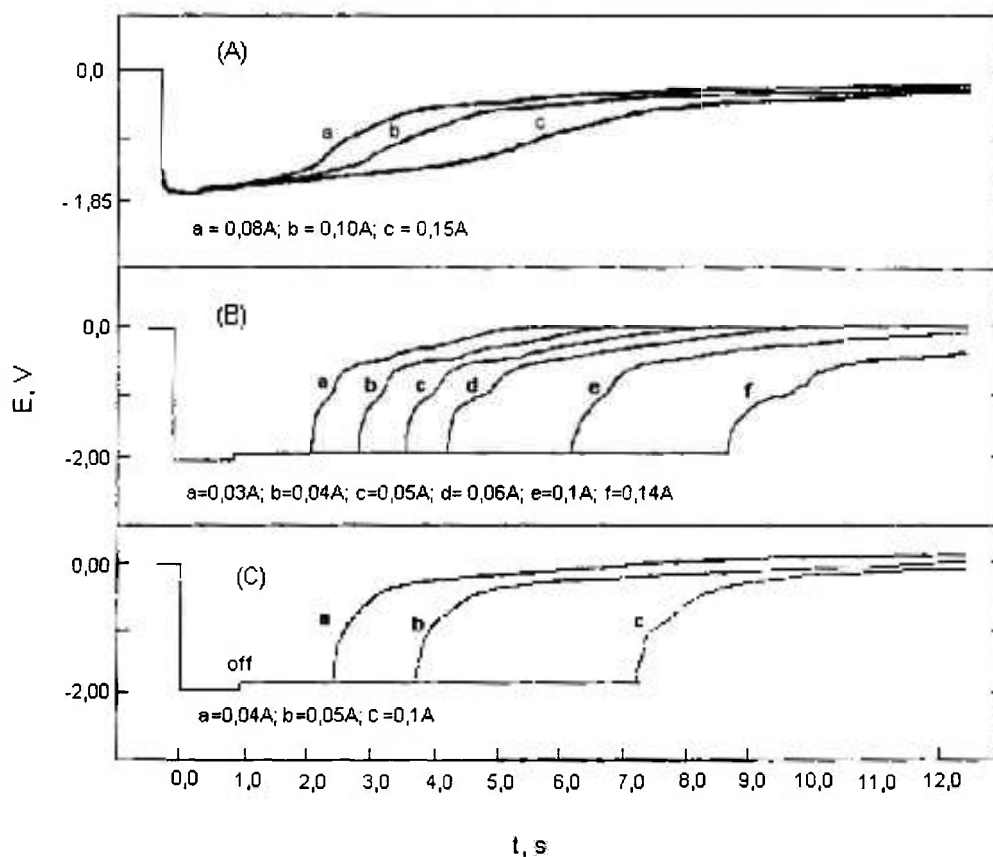


Figura 6.11. Potencial de circuito aberto após a aplicação de corrente por um segundo, 700 °C. (A) grafita, $A= 2,33\text{cm}^2$; (B) Cu, $A=0,224\text{cm}^2$ e (C) Pt, $A=0,238\text{cm}^2$.

6.2.5 Espaço voltamétrico dos eletrodos de grafita, Cu, Pt, W e Carbono vítreo.

Na tabela 6.2, o espaço voltamétrico dos eletrodos estudados em Flinak a 600°C, limitado no lado catódico pela redução do potássio (decomposição do eletrólito suporte) e no lado anódico, pela oxidação do próprio eletrodo de trabalho, pois o potencial para a redução de flúor não é alcançado.

Tabela 6.2: Domínio prático da estabilidade eletroquímica dos eletrodos estudados em Flinak.

Eletrodo	Cobre	Platina	Grafita	Tungstênio	Carbano vítreo
Espaço voltamétrico (V)	2,3	3,5	2,4	2,3	2,4

6.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS.

A partir dos dados apresentados foi possível fazer as seguintes constatações:

A desidratação da mistura eutética de LiF-NaF-KF, é satisfatoriamente realizada dentro da célula de eletrólise assim como a remoção de impurezas, pelo método potenciostático.

O cobre, por ser pouco reativo no eletrólito, não apresentou picos de oxidação dentro do espaço voltamétrico.

A platina apresenta o mais amplo espaço voltamétrico permitindo também aplicar potenciais anódicos até 1,5 V sem que haja a sua oxidação. Não foi possível identificar reações entre a platina e os metais alcalinos.

O tungstênio reage com fluoretos formando possivelmente WF_6 segundo *Senderoff*, dentro do espaço voltamétrico, próximo a seu potencial de oxidação. O custo é alto;

A grafita, em potenciais catódicos, reage com o potássio metálico, formando provavelmente C_8K ; em potenciais anódicos, reage com o flúor formando o CF_4 , e possui uma acentuada histerese, se comparada aos outros materiais.

A grafita e o tungstênio por possuírem um coeficiente de dilatação térmica próximo ao do diboreto de titânio são dos materiais mais adequados a serem utilizados, o que proporciona uma boa aderência.

6.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

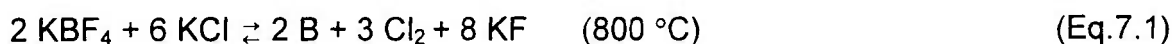
- (126)LITTLEWOOD, R.; ARGENT, E.J. The effect of the aqueous contaminants on the redox potential of chloride melts. **Electrochem. Acta**, v. 4, p. 114-128, 1961.
- (127)PIZZINI, S.; MORLOTTI. Oxygen and hydrogen electrodes in molten fluorides. **Electrochem. Acta**, v. 10, p. 1033-1041, 1965.
- (128)SETHI, R.S. Electrocoating from molten salts. **Journal Applied Electrochemistry**, v.9, p. 411-426, 1979.
- (129)SANTOS, CÉLIA A.L. Estudo Voltamétrico do íon Nd^{3+} em meio de NaCl-KCl (1:1) fundido, **Dissertação de Mestrado**, Ipen – CNEN/S.P., USP, (1997), São Paulo, Brasil.
- (130)ROBIN, A.; LEPINAY, J. electrochemical study of the anodic dissolution of iron and nickel in the molten LiF-NaF-KF eutectic at 600 °C using convolutional voltammetry. **Electrochim. Acta**, v. 37, n. 8, p. 1395-1401, 1992.
- (131)BARINI, I.; KNACKE, O. **Thermochemical properties of inorganic substances**. Springer-Verlag Berlin Heildeberg, N.Y., 1973.
- (132)JANAF, Thermochemical tables (2nd edition), Nat. Stand. Ref. Data Serv., Nat. Bur. Standards, 1976.
- (133)WHITE, S.H.; TWARDCH, U.M. The behavior of water in molten salts, **J. Electrochem. Soc.**, v. 134, p. 1080-1088, 1987.
- (134)PLAMBECK, J.A. lithium fluoride- sodium fluoride- potassium fluoride eutectic, 500°C (773, 15K), in BARD, A.J. **Encyclopaedia of Electrochemistry of the elements**, volX, Marcel Dekker ed. 1984.
- (135)CLAYTON, F.R.; MAMANTOV, G. Electrochemistry Studies of Titanium in Molten Fluorides. **J. Electrochem. Soc.** v. 120, n. 9, p. 1193-1199, 1973.
- (136)SENDEROF, S.; MELLORS, G.W. Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals. VI. Mechanism of deposition of molybdenum and tungsten from fluoride melts. **J. Electrochem. Soc.** v.114, n.6, p. 586-587, 1967.
- (137)ESPÍNOLA, A.; DUTRA, A.J.B. Influência da concentração do Ta_2O_5 na eletrorrecuperação de tântalo em fluoretos fundidos. VI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. P.518-524. 28 a 30.03.88. São Paulo, Brasil.
- (138)RÜDORFF, W. Graphite intercalation compounds. **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**. v. 1, p. 223-266, 1959, Academic Press Inc. N.Y. Ed. Emeléus, H.J.; Sharde, A.G.

7.1. INTRODUÇÃO

Os primeiros trabalhos eletroquímicos sobre a preparação de boro ou seus compostos em meio de sais fundidos tiveram uma abordagem essencialmente tecnológica. O estudo mecanístico surgiu mais tarde como resultado ou paralelamente àqueles trabalhos iniciais.

O conhecimento do mecanismo de eletrodeposição do boro contribui significativamente para o desenvolvimento do processo de preparação dos compostos de boro, boretos. A partir da redução eletrolítica, existem duas rotas para se tomar: Na primeira, devido à elevada reatividade do boro, o boro eletrodepositado reage com o metal base formando boreto. Este método é comumente chamado de “boronização”. Na segunda rota, o boro e um determinado metal são co-depositados, formando o boreto.

A produção industrial pelo método eletrolítico foi iniciada por *Cooper*⁽¹³⁹⁾, que descreveu e patenteou dois processos. O primeiro utilizando eletrólito de KBF_4 e KCl na relação 1:5, como mostra a equação 7.1. Neste processo ocorre o desprendimento de gás cloro no cátodo.



No segundo processo⁽¹⁴⁰⁾ utilizou B_2O_3 , KBF_4 e KCl , que com a adição B_2O_3 ocorre o desprendimento de oxigênio no ânodo.

Andrieux⁽¹⁴¹⁾ utilizou um eletrólito contendo B_2O_3 ; porém, a pureza obtida do boro não excedia a 93%. *Murphy et al*⁽¹⁴²⁾ e *Russel e Kelly*⁽¹⁴³⁾ procuraram reproduzir o método de *Cooper*⁽¹²⁸⁾ e não conseguiram alcançar a pureza de 99,5% obtida em meio de KBF_4 e KCl , conseguindo apenas 96,8% e 98,1% respectivamente.

Nies⁽¹⁴⁴⁾ comparou diversos eletrólitos, obtendo a melhor pureza (97,5%) em uma mistura de KCl - KF - B_2O_3 à temperatura de 800 °C e observou que os haletos fundidos expostos gradualmente ao ar se tornam básicos e para diminuir a basicidade do eletrólito, que afeta o rendimento da preparação do boro adicionou HCl gasoso.

Hobbs et col.⁽¹⁴⁵⁾ e *Miller*⁽¹⁴⁶⁾ observaram uma elevação de temperatura em torno do cátodo variando de 30 a 100 °C em relação ao meio do eletrólito. Para *Miller* esta diferença pode ser oriunda de uma reação exotérmica envolvendo o potássio eletrodepositado e algum composto de boro presente no eletrólito. A reação de B₂O₃ com potássio é considerada um dos métodos utilizados para a obtenção de boro industrialmente (método de Moissan⁽¹⁴⁷⁾).

Hobbs et col.⁽¹⁴⁵⁾ relataram que poucos metais não reagem com o boro, tais como: Au, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Te e Zn; e destes, somente o Au e Cu têm um ponto de fusão acima de 700 °C. Os materiais que têm a tendência de formar boretos são: Ag, Co, Be, Cr, Fe, Mo, Nb, Pd, Pt, Ta, Th, Ti, W e Zr.

Kroll et col.⁽¹⁴⁸⁾ verificaram a forte influência do efeito anódico sobre o rendimento do eletrólito em meio de fluoretos fundidos. Entretanto *Hobbs et col.* constataram que pequenos traços de óxido de boro são suficientes para diminuir este efeito.

Hobbs⁽¹⁴⁵⁾ e *Nies*⁽¹⁴⁹⁾ também verificaram a influência da alteração do pH do eletrólito (4,4 a 7,3) sobre a morfologia do boro eletrodepositado; com pH entre 4,4 e 5,2, a camada de boro apresentou grãos menores que os produzidos em um meio menos ácido.

Russel e Kelly⁽¹⁴³⁾ verificaram que, com a adição de B₂O₃ ao eletrólito (KBF₄) estes podem formar os seguintes compostos:



Pelo fato de formar BF₃ gasoso e três compostos de boro, que possuem distintos potenciais de redução, o rendimento de boro eletrodepositado diminui.

Clayton et al⁽¹⁵⁰⁾, durante o desenvolvimento de um eletrodo de referência a ser utilizado em fluoretos fundidos, observaram que, se existirem traços de água, esta pode reagir com o NaBF₄ formando NaBF₂O e HF, segundo a reação:



Brookes et col.⁽¹⁵¹⁾, em meio de Flinak, utilizando eletrodo de trabalho de Fe, não observaram o pico de oxidação do boro, durante o ensaio de voltametria cíclica. Como o potencial de deposição do boro é muito próximo ao do potencial de redução do potássio (0,3V), é possível ocorrer a reação entre o potássio eletrodepositado e os íons de boro do eletrólito, segundo a reação abaixo:



Makyta et col.⁽¹⁵²⁾ em meio de LiF-KF-B₂O₃, com eletrodo de trabalho de Pt, observaram dois picos de redução, KBF₄ e LiBO₂, formados a partir da reação do B₂O₃ com o LiF-KF.

Em 1986, em meio NaCl-KCl-Na₂B₄O₇, o mesmo grupo observou⁽¹⁵³⁾ a presença de dois picos de redução. O primeiro foi atribuído à redução do boro a partir de complexos de oxicloreto de boro ou BCl₃, formados da reação do Na₂B₄O₇ com o eletrólito. O segundo pico provavelmente é devido à redução de um complexo de boro e oxigênio, formado da dissociação do Na₂B₄O₇.

Wendt et col.⁽¹⁵⁴⁾, em 1991, utilizando um eletrodo de trabalho de cobre, observaram, em meio de Flinak-KBF₄, dois picos de oxidação, possivelmente a oxidação do boro e a oxidação de uma liga entre B/Cu.

Entretanto este resultado é discutível pois o diagrama de fases⁽¹⁵⁵⁾ entre o B-Cu não apresenta fases. Os dados da PDS (Powder Diffraction Standards) indicam somente uma fase entre cobre e boro em 1500°C.

Danek et col.⁽¹⁵⁶⁾ em meio de cloretos (LiCl-KCl-NaCl-KBF₄) observaram que o KBF₄ reage com o NaCl do eletrólito segundo a reação:



O BCl₄⁻ formado se decompõe a altas temperaturas da seguinte forma:



Danek et al.⁽¹⁵⁶⁾ e *Brookes et al.*⁽¹⁵¹⁾ observaram que sendo o BCl₃ muito volátil (Eq.7.8), o emprego de misturas de fluoretos com o KBF₄ pode minimizar as perdas,

pois o BF_3 que se forma possui pressão de vapor de 4123 kPa significativamente superior ao BCl_3 (28 kPa)

Taranenko et col.⁽¹⁵⁷⁾, em meio de cloretos, verificaram também que os íons de boro são reduzidos em uma única etapa sobre carbono vítreo, segundo um mecanismo irreversível. Notaram que com a adição de íons de fluoreto (NaF) ao meio de cloretos aumenta a estabilidade do KBF_4 , pois impede a formação de KBCl_4 . Este se decompõe facilmente formando BCl_3 que é volátil a altas temperaturas.

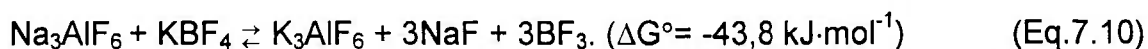
Lugovoi et col.⁽¹⁵⁸⁾ em meio de $\text{NaCl-KCl-NaF-KBF}_4$, constataram a existência de apenas um pico de redução do boro em substrato de carbono vítreo, apresentando um processo irreversível.

Okf⁽¹⁵⁹⁾ em meio de misturas de cloretos-fluoretos e KBF_4 sobre platina sugere que na redução do boro há a participação de uma etapa intermediária com a presença dos íons B^{2+} , produzidos com a oxidação do boro eletrodepositado, segundo a reação simplificada:



Duan et col.⁽¹⁶⁰⁾ verificaram em meio de LiF-NaF-KBF_4 , que o potencial de pico de redução do boro se torna mais negativo com o aumento da velocidade de varredura, indicando que o processo está mais próximo a ser considerado reversível com produto solúvel, apresentando uma etapa única de redução de três elétrons.

Makytá et col.⁽¹⁶¹⁾ em meio de criolita (Na_3AlF_6) e KBF_4 a 960 °C, a partir de uma análise termodinâmica, observaram que a formação de BF_3 é muito favorecida diminuindo rapidamente a concentração do KBF_4 no eletrólito, podendo até tornar inviável o processo.



Polyakova et col.⁽¹⁶²⁾ observaram que o processo eletroquímico do KBF_4 , em meio de Flinak, sobre o eletrodo de platina é irreversível. Foram observados dois picos de redução, sendo o primeiro pico correspondente à formação de um intermetálico (PtB) formado entre os íons de boro reduzidos e a platina e o segundo pico atribuído à deposição de boro sobre o intermetálico PtB recém-formado. Ao compararem o

voltamograma da platina com a da prata, observaram que este segundo pico possuía praticamente o mesmo potencial de deposição, em relação ao único pico de redução apresentado sobre o eletrodo de prata.

Os poucos resultados publicados direcionaram à escolha da mistura Flinak + KBF_4 em função da possibilidade de se efetuar o estudo sobre o mecanismo de redução dos íons de boro, livre de interferentes como os originados do emprego de misturas eletrolíticas de cloretos, ou de fluoretos com o óxido de boro ou seus sais.

7.2 RESULTADOS

O comportamento eletroquímico do KBF_4 foi estudado em uma mistura eutética de LiF-NaF-KF (46,5 – 11,5 – 42 %mol), nos intervalos de temperatura de 550 °C a 700°C, sobre os eletrodos de Pt, Cu e Ag.

A forte reatividade do boro com o eletrodo de trabalho é que limitou a escolha dos eletrodos no estudo da redução dos íons de boro. O boro pode por exemplo formar várias fases com grafita (B_4C , B_{13}C_2 , B_8C), platina, (B_2Pt_3 , BPt_2 , BPt_3) ou ferro (Fe_2B , FeB , Fe_3B).

7.2.1 Análise termogravimétrica (TG) do KBF_4

A estabilidade do KBF_4 foi verificada por meio das análises termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA) em um equipamento de marca Netzsch, modelo STA 409C, no Laboratório de Análise Térmica (LAT), do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

O KBF_4 sob elevadas temperaturas se decompõe formando o gás incolor BF_3 . A massa de 192 mg de KBF_4 foi acondicionada em um cadinho de platina, sob atmosfera de argônio com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 15 °C/min.

Como mostra a figura 7.1, a curva TG tem um evento de perda de massa somente a partir de 563,8 °C, devido à volatilização do sal. A curva DTA apresenta dois eventos endotérmicos: o primeiro a 298,2 °C, correspondente à fusão do sal, pois não houve alteração de massa observada na curva TG, para a mesma temperatura. O segundo pico em 563,7 °C corresponde à decomposição do sal com a formação de $\text{BF}_{3(g)}$.

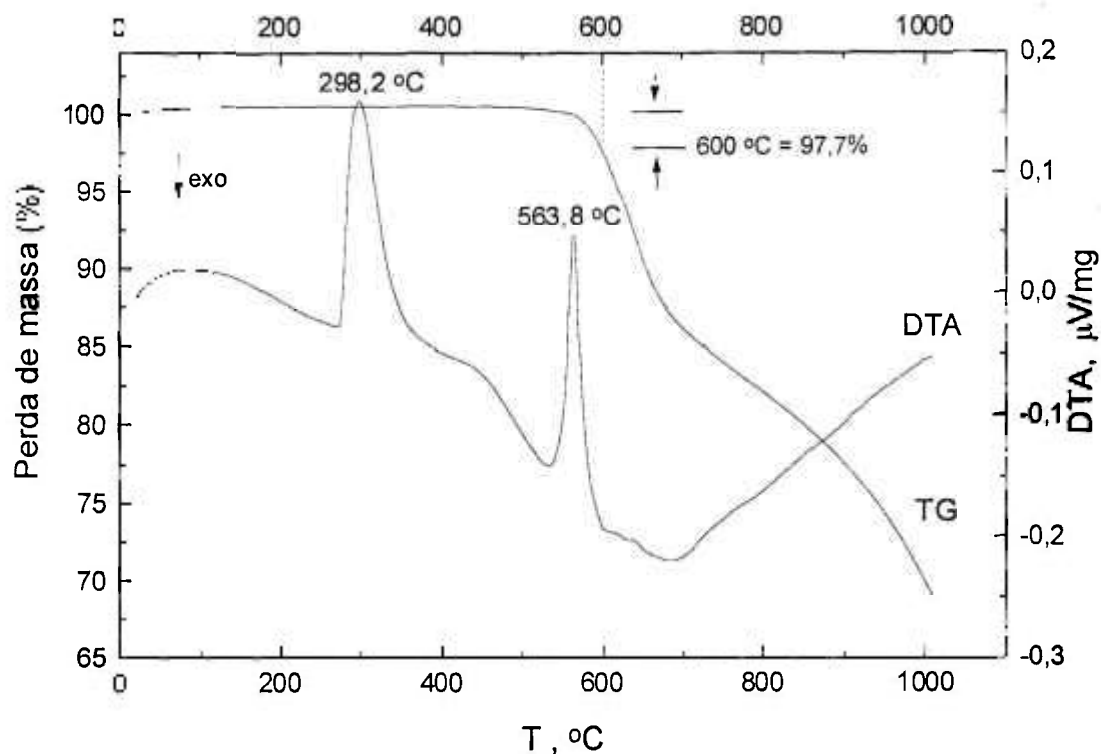


Figura 7.1. Curva TGA/DTA para o KBF₄.

A temperatura utilizada no estudo eletroquímico do boro foi de 600 °C, pois nesta temperatura a perda de massa é de apenas 3,3%.

7.2.2 Estudo voltamétrico do KBF₄ em Flinak sobre a platina

Nos voltamogramas cíclicos da figura 7.2 utilizou-se como eletrodo de trabalho a platina, como eletrodo de referência o par Ni/Ni²⁺, e uma concentração de 1 mol/L de KBF₄.

Os picos de redução e oxidação estão relacionados com as espécies eletroativas, presentes no eletrólito: os picos R₁ e O₁ (-0,95 V/ -0,45 V) e R₂ e O₂ (-1,4V / -1,20 V), O₄ (-0,2V) e O₅ (-0,2V) correspondem à curva (d).

Os picos R₃/O₃ correspondem ao limite catódico do voltamograma relacionado à oxi-redução do par K/K⁺, constituinte do eletrólito suporte, cujo potencial de equilíbrio (E₀) é -2,05V. O mesmo obtido com o eletrólito suporte puro.

Com o aumento da velocidade de varredura de potencial, com exceção do par R₃/O₃, os demais picos de corrente seguem a equação de Randles-Sevcik.

Figura 7.2. Voltamogramas cíclicos de 1 mol/L KBF_4 em Flinak (600 °C; $E_{\text{ref}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$; $E_{\text{trab}} = \text{Pt}$; $A = 0,238 \text{ cm}^2$): a) 100 mV/s, (b) 200 mV/s, (c) 500 mV/s e (d) 1000 mV/s.

Nota-se que ambos os picos R_1 e R_2 são favorecidos pelo aumento da concentração. A ausência de pares de picos de corrente de oxi-redução para uma dada etapa e condição experimental específica (picos R_2/O_2 na figura 7.3), mas que se evidencia numa outra condição experimental (picos R_2/O_2 na figura 7.2), está associada a uma acentuada reatividade das etapas que a antecedem ou sucedem (picos R_3/O_3 e R_1/O_1).

91

Utilizando-se o mesmo eletrodo de trabalho (platina) e uma concentração de 0,25 mol/L de KBF_4 , verificou-se influência da temperatura sobre os dois picos de redução R_1 e R_2 (fig.7.4). Em ambos, observa-se um aumento da corrente de pico com o aumento da temperatura. Os potenciais de redução são alterados para potenciais mais anódicos, favorecendo as reações.

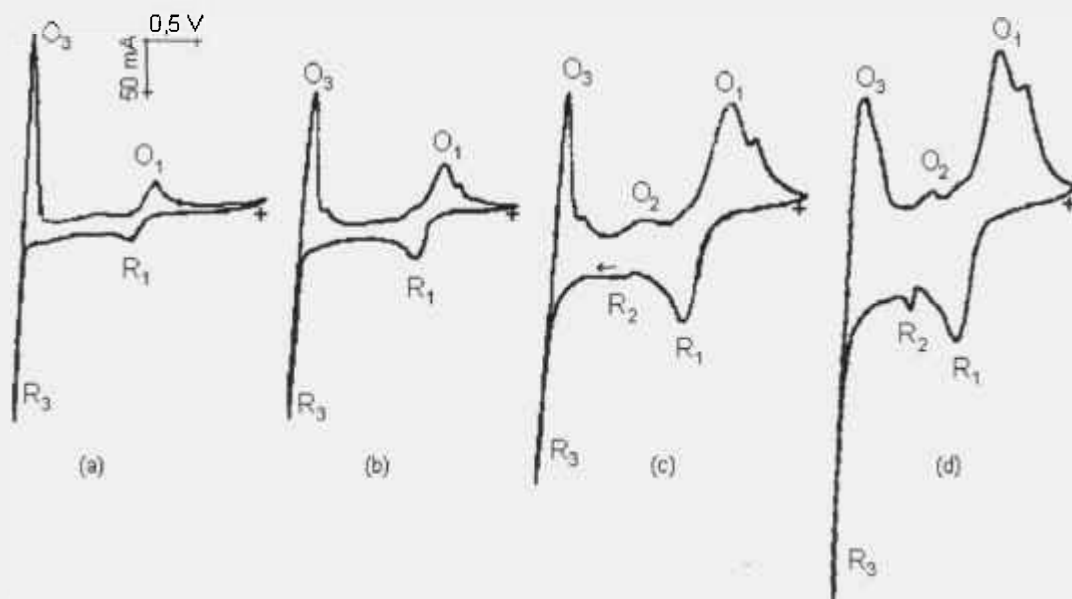


Figura 7.3: Voltamograma cíclico do x mol/L KBF_4 em Flinak; (600 °C; $E_{\text{ref}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$; $E_{\text{trab}} = \text{Pt}$; $A = 0,238 \text{ cm}^2$; 200 mV/s):
(a) 0,15 mol/L, (b) 0,25 mol/L, (c) 0,5 mol/L e (d) 1 mol/L

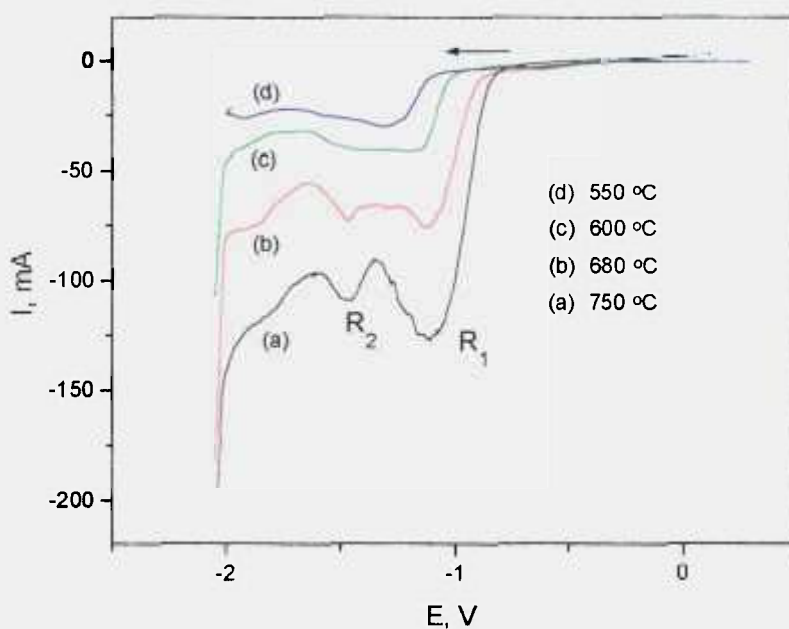


Figura 7.4. Influência da temperatura sobre a corrente de pico de redução (0,25 mol/L, $E_{\text{trab}} = \text{Pt}$, $A = 0,238 \text{ cm}^2$, $E_{\text{ref}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$, 100 mV/s)

Os voltamogramas cíclicos da figura 7.5 correspondem a diferentes velocidades de varredura para 0,25 mol/L de KBF_4 e 600 °C para o processo eletródico relacionado ao par de picos de corrente R_1/O_1 .

Ao se limitar o intervalo de potenciais aplicados ao eletrodo de platina é possível evidenciar a tendência à irreversibilidade do processo.

A diferença entre as densidades de corrente de pico catódica e anódica na figura 7.5 sugere que outras espécies eletroativas estão sendo eletrodepositadas após a etapa correspondente ao pico de corrente catódica (R_1).

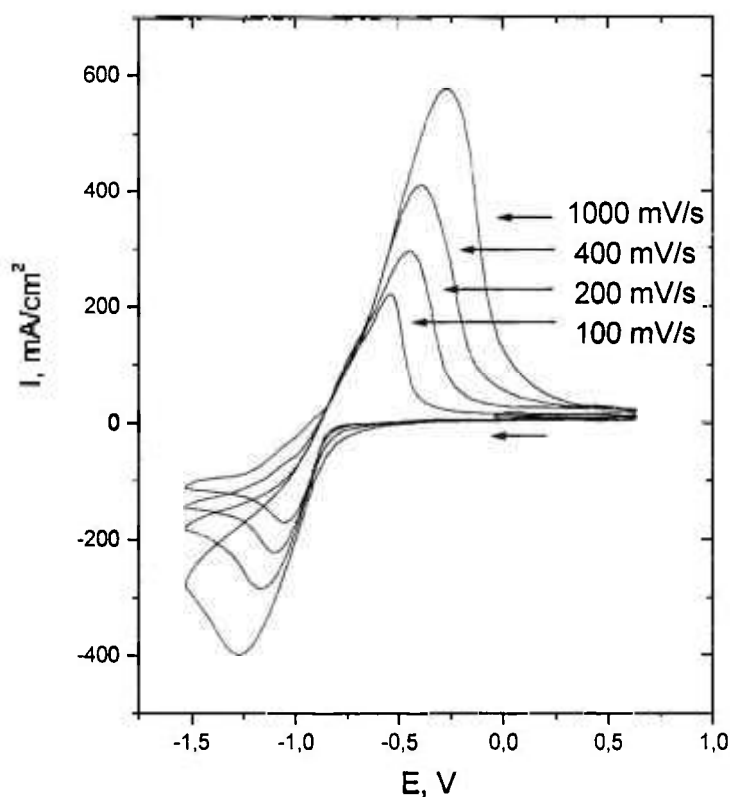


Figura 7.5: Voltamogramas cíclicos de 0,25 mol/L KBF_4 em Flnak para o par R_1/O_1 .
($E_{\text{trab}} = \text{Pt}$, $E_{\text{ref}} = \text{Ni/Ni}^{2+}$, 600°C).

Na figura 7.6, observa-se a variação da corrente de pico catódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura dos potenciais para diferentes concentrações.

Nota-se que esta tendência não é linear, não seguindo desta forma a equação de *Randles-Sevcik* para sistemas reversíveis, onde a corrente de pico é diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura e a concentração.

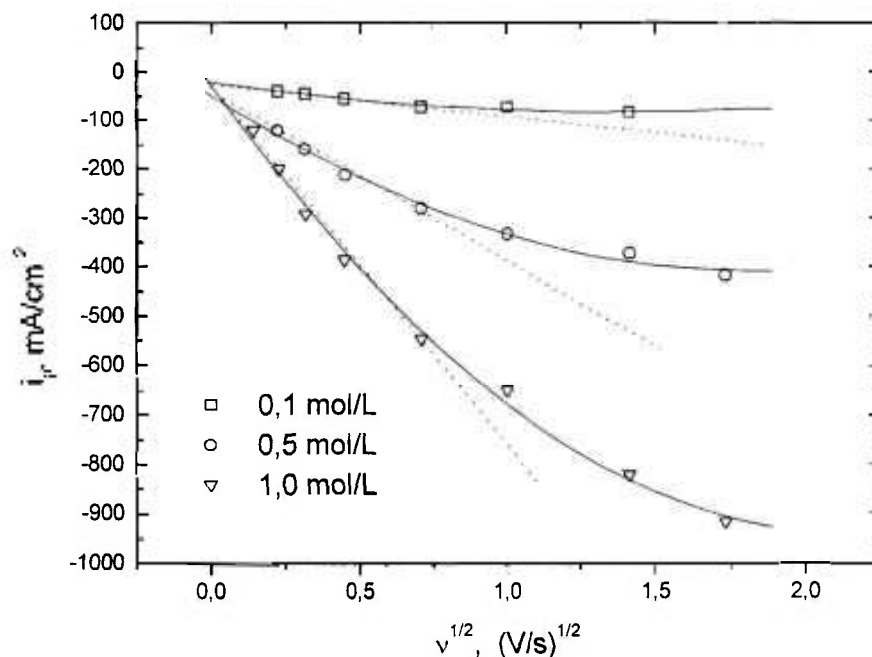


Figura 7.6: Variação da corrente de pico catódico (i_p) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para várias concentrações. ($E_{trab} = \text{Pt}$, $E_{ref} = \text{Ni/Ni}^{2+}$, 600 °C).

A variação das correntes de pico catódicas R_1 e R_2 com velocidade de varreduras dos potenciais ($v^{1/2}$), tem o comportamento apresentado na figura 7.7, independente da concentração de KBF_4 empregada.

O aumento pouco significativo do i_p^c do processo de redução R_1 quando comparado ao processo R_2 sugere que além de estar acontecendo a eletrodeposição de uma outra espécie eletroativa presente no eletrólito, uma reação química também poderá estar acontecendo entre a espécie eletrodepositada em R_1 , ou com a própria platina.

É possível verificar a influência da eletrodeposição dos íons de potássio sobre alguns dos processos eletródicos quando o limite catódico é atingido por meio de incrementos adequados de potencial.

Este comportamento pode ser observado na variação de polarização catódica do eletrodo de platina para 1 mol/L de KBF_4 na figura 7.8, curvas (a), (b) e (c).

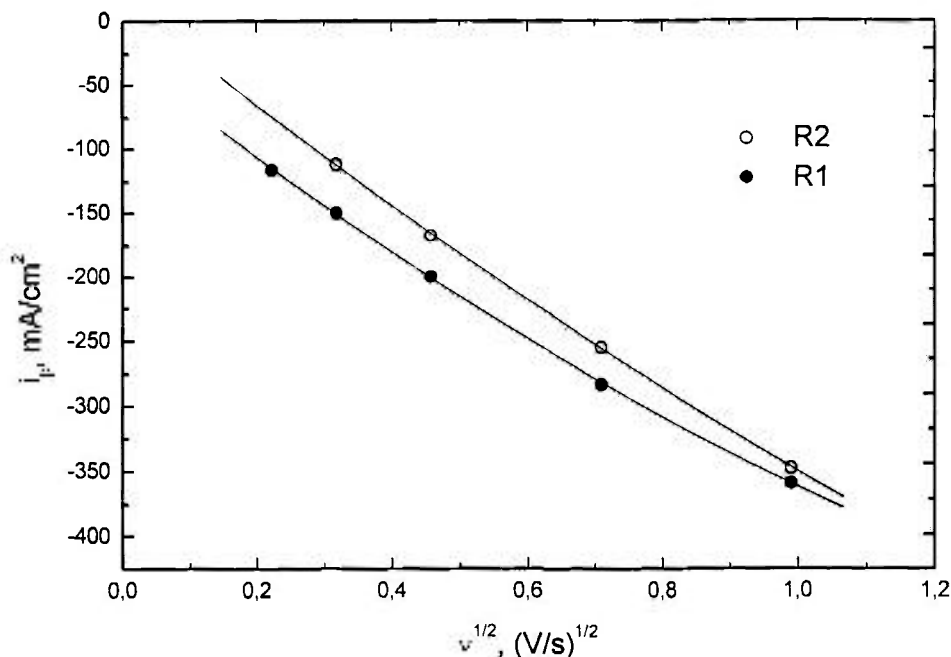


Figura 7.7. Variação das correntes de pico catódica de R₁ e R₂ em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura (0,5 mol/L, E_{trab}= Pt, E_{ref}= Ni/Ni²⁺).

Comparando-se as curvas (a), (b) e (c) cujos limites catódicos são -1,75V; -1,95V e -2,20V respectivamente, observa-se que a corrente de pico R₁ manteve-se praticamente constante, assim como a respectiva oxidação O₁. A corrente do pico R₂ também manteve-se constante mas, o pico de corrente de oxidação O₂ associado aumentou à medida que o limite catódico imposto na obtenção do voltamograma cíclico se aproxima do potencial de oxi-redução do potássio.

Em potenciais próximos do potássio, curva (b) e (c), observa-se um pico de oxidação, (O₆). Em potenciais limites menos catódicos, curva (a), este pico é pouco perceptível, sugerindo que a presença deste pico esteja relacionada com a dissolução de um composto formado entre B-Pt-Na (ou K).

Os picos R₄ e O₇ estão relacionados com a oxi-redução do eletrodo de platina, que ficam melhor evidenciados quando se restringe a potenciais anódicos o espaço voltamétrico (fig. 7.9).

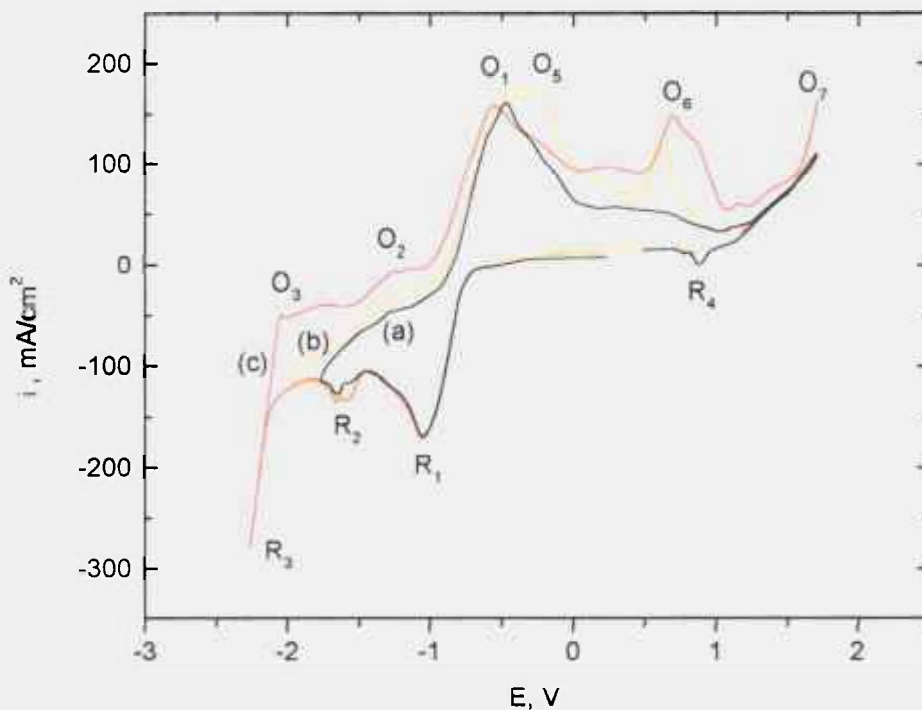


Figura 7.8: Voltamogramas cíclicos alterando-se o limite catódico (0,5 mol/L KBF_4 , $E_{\text{trab}} = \text{Pt}$, $E_{\text{ref}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$, 100 mV/s).

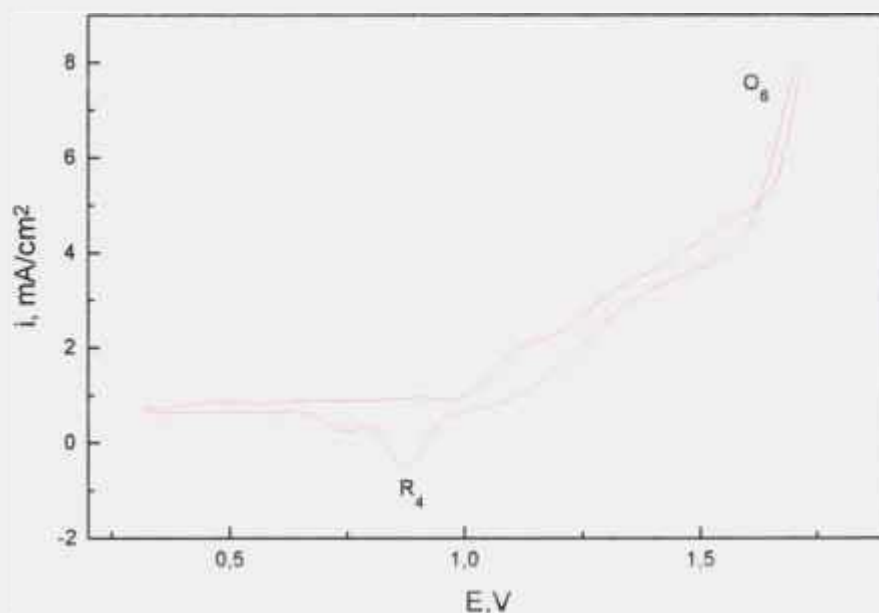


Figura 7.9: Oxidação do eletrodo de trabalho de platina (1 mol/L KBF_4 , $E_{\text{trab}} = \text{Pt}$, $E_{\text{ref}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$, 100 mV/s)

A influência do boro eletrodepositado sobre alguns dos processos que estão ocorrendo no eletrodo pode ser bem visualizada quando se compara o comportamento da própria platina na presença do Flinak puro e no Flinak + KBF_4 . O resultado obtido e apresentado na figura 7.10 se repete para qualquer concentração empregada de KBF_4 , onde a eletrodeposição dos íons de potássio é favorecida e se inicia em potenciais menos negativos (curva a). Nota-se o favorecimento da deposição do potássio com a presença de boro no eletrodo.

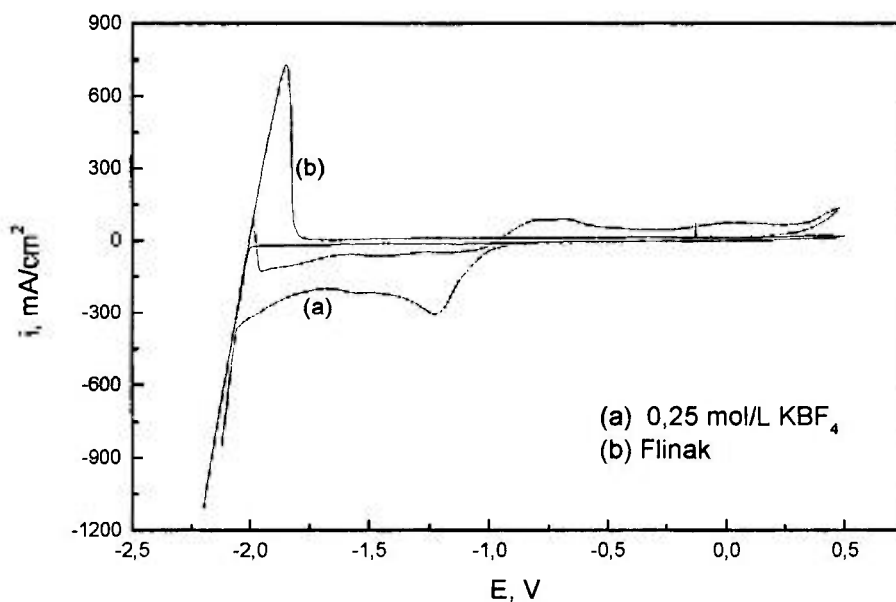


Figura 7.10. Voltamograma cíclico: (a) Flinak + 0,25 mol/L KBF_4 e (b) Flinak puro. (600 °C, $E_{\text{ref}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$, $E_{\text{trab}} = \text{Pt}$, 500mV/s).

Os picos R_1/O_1 que acontecem em potenciais menos catódicos, do que para o processo associado aos picos R_2/O_2 , representam a etapa de oxi-redução dos íons de boro que é mostrada nas figuras 7.2 e 7.3 e pode também ser observada na fig. 7.5, quando se restringe o espaço voltamétrico para a região de potenciais dos picos R_1/O_1 . Como a intensidade da corrente i_p^c é maior que i_p^a para o par R_1/O_1 , sugere-se que além da etapa de redução dos íons de boro, há o início da redução dos íons de potássio.

A análise conjunta do diagrama de fases⁽¹⁴³⁾ e o PDF entre a platina e as espécies que podem ou não se eletrodepositar B, Na, Li e K e os produtos de corrosão da platina permite estabelecer que nas condições experimentais empregadas há a formação de fases entre B-Pt, Li-Pt e Na-Pt, K-B tabela 7.4, 7.5, 7.6, não há descrição

na literatura de existência de fases entre K-Pt. Assim é possível associar a existência do pico R₂ a formação de uma fase entre o K e B.

Tabela 7.4. Fases entre o boro e a platina.

Pt	
B	PtB ₂ , Pt ₂ B ₃ , PtB ₃

Tabela 7.5. Fases entre o eletrólito suporte e a platina.

Li		Na	K
Pt	Li ₂ Pt, LiPt	NaPt ₂ , NaPt	-

Tabela 7.6. Fases entre o boro e o eletrólito suporte.

Li		Na	K
B	B ₂ Li	NaB ₁₅ , NaB ₂	B ₆ K

A análise qualitativa por fluorescência de raios X após uma deposição potenciostática, com o potencial fixado nos potenciais de meio pico de R₁ e R₂, mostrou que em R₁ têm-se B e Pt e em R₂ têm-se B, K, Na e Pt, a Pt do eletrodo de trabalho.

Visualmente os depósitos em R₁ têm cor marrom, característica do boro, e em R₂ preta (mistura dos vários metais eletrodepositados).

O processo de redução do íons de boro (R₁) acontece em uma única etapa envolvendo três elétrons, também constatado por outros autores^(138, 139, 140, 142).

7.2.2.1 Coeficiente de difusão dos íons de boro

Como foi observada a não linearidade da variação de i_p^C (R₁) com $v^{1/2}$ (fig.7.7) direcionou-se a avaliar o coeficiente de difusão dos íons de boro, a partir de medidas cronopotenciométricas (τ = tempo de transição) e uso da equação de Sand (Eq. 7.11):

$$\tau^{1/2} = \pi^{1/2} n F A D^{1/2} C_o (2 I)^{-1} \quad (\text{Eq.7.11})$$

onde:

I = corrente faradáica (mA);
 n = número de elétrons envolvidos;
 F = Faraday(96487 coulomb/eq);
 A = área do eletrodo (cm^2);
 C_0 = concentração(mol/L); e
 D = coeficiente de difusão(cm^2/s).

O cronopotenciograma na figura 7.11 para 1 mol/L em Flinak a 600 °C sobre a platina foi obtido aplicando-se uma corrente constante de 120 mA, durante 5 segundos. A primeira etapa de transição está associada à redução dos íons de boro e a segunda, após 1,5 segundos à redução dos íons de potássio.

A partir do tempo de transição ($\tau = 0,62\text{s}$) determinado na figura 7.11, o coeficiente de difusão dos íons de boro calculado a 600 °C com a equação 7.11 foi de:

$$\therefore D = 2,39 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Em 1994, *Makytá et al.*⁽¹⁵²⁾ em meio de LiF-KF-KBF₄ a 700°C, obtiveram $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e em 1995, *Polyakova et al.*⁽¹⁶²⁾ $2,06 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 700°C.

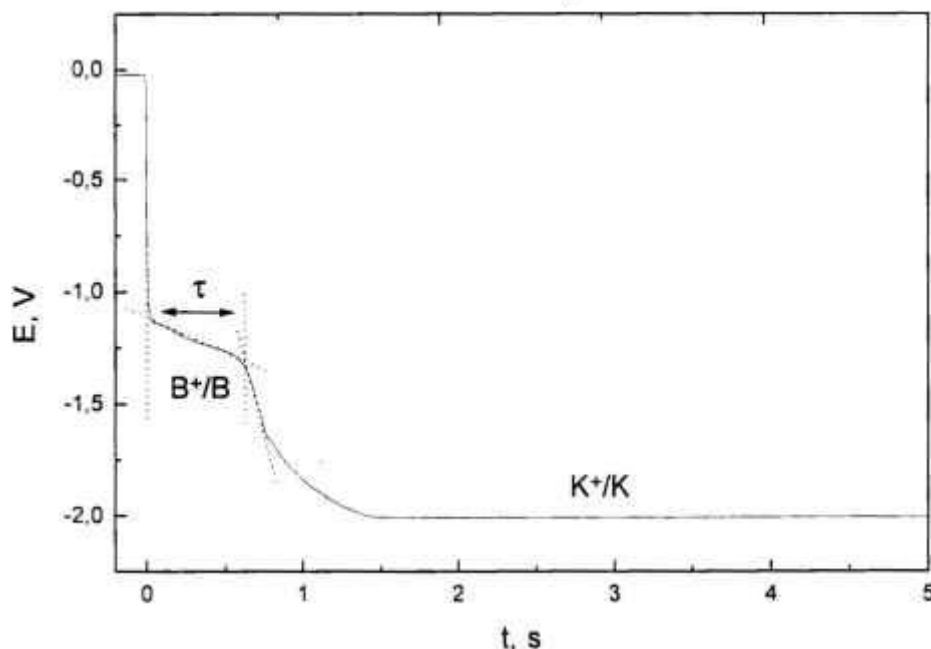


Figura 7.11. Cronopotenciograma de 1 mol/L KBF₄ em Flinak.
($A = 0,238 \text{ cm}^2$, $i = 120 \text{ mA}$, $E_{\text{trab}} = \text{Pt}$, $E_{\text{ref}} = \text{Ni/Ni}^{2+}$, 600 °C)

7.2.3 Oxi-redução do KBF_4 em Flinak sobre o cobre

Os voltamogramas cíclicos da figura 7.12 mostram a influência do aumento da concentração de KBF_4 sobre os seus picos de oxi-redução sobre cobre. O pico de corrente R'_1 por anteceder ao pico R'_2 , de maior intensidade, poderia estar associado a uma fase entre o B e o Cu. Apesar de a literatura não apresentar o diagrama de fases que comprovem a existência de fases entre o B e o Cu, o PDF (Powder Diffraction File) mostra a existência de uma fase a 1500 °C. *Wendt*⁽¹⁵⁴⁾ associou ao pico R'_1 à existência de uma fase entre o B e o Cu.

O pico R'_2 está relacionado com a redução dos íons de boro e aumenta linearmente com o aumento da concentração de KBF_4 , o mesmo não ocorrendo com o pico R_1 . O pico O'_4 esta relacionado com a oxidação do eletrodo de cobre.

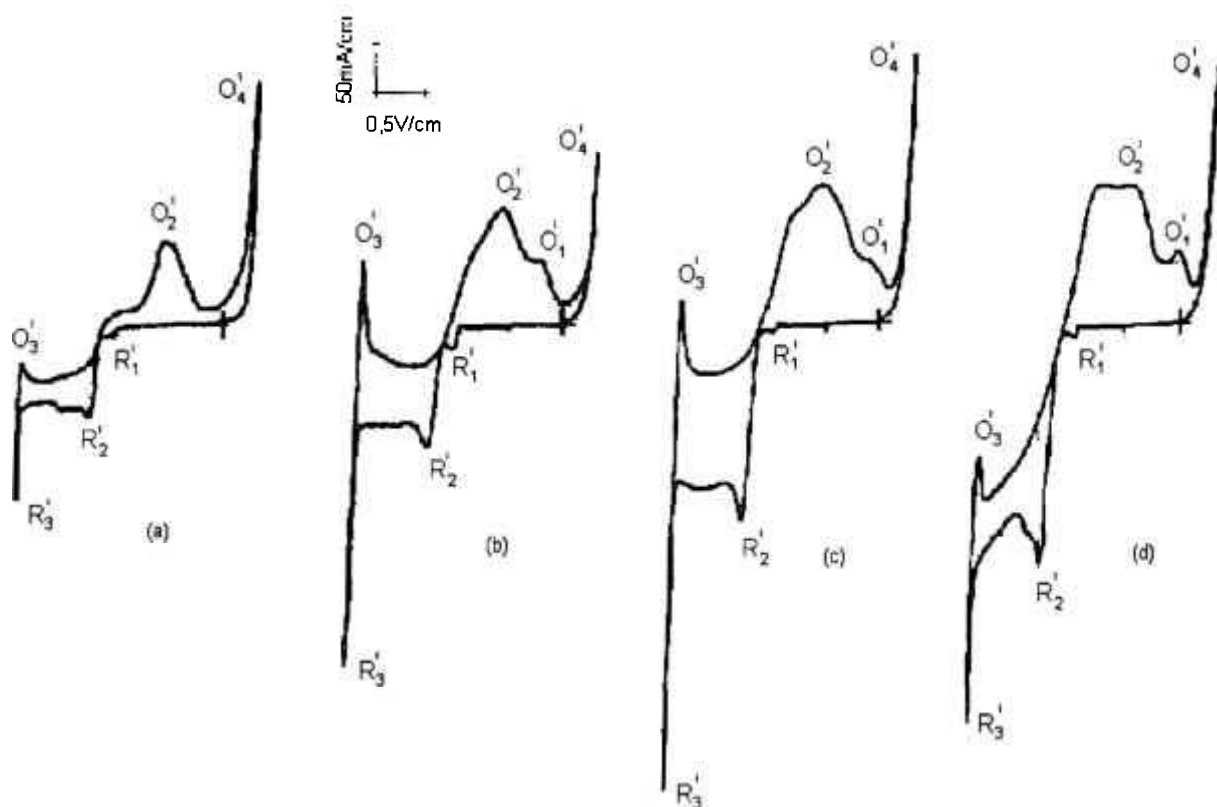


Figura 7.12: Voltamograma cíclico de x mol/L KBF_4 em Flinak sobre cobre (600 °C; $E_{\text{ref}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$; $E_{\text{trab}} = \text{Pt}$; $A = 0,334 \text{ cm}^2$; 100 mV/s):
(a) 0,5 mol/L , (b) 1 mol/L, (c) 1,5 mol/L e (d) 2 mol/L.

A sobreposição dos voltamogramas cíclicos de oxi-redução do KBF_4 sobre cobre e platina, figura 7.13, permite algumas considerações.

A redução dos íons de boro é menos favorecida sobre cobre, pico R'_2 (-1,4V) enquanto que sobre a platina o pico associado a este processo R_1 ocorre (-0,95V) (efeito catalítico). E, que o pico R'_1 está relacionado com a formação de um intermetálico entre o boro eletrodepositado (próximo ao início da onda de redução dos íons) e o cobre.

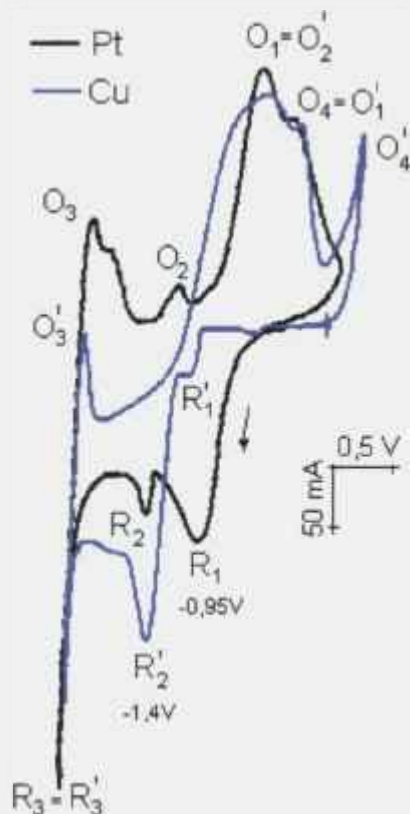


Figura 7.13: Voltamograma cíclico do Flinak + 1 mol/L KBF_4 , $T = 600^\circ\text{C}$, $E_{\text{ref}} = \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$, $E_{\text{trab}} = \text{Pt}$ ($0,238\text{ cm}^2$) e Cu ($0,334\text{ cm}^2$), 100 mV/s

Preferiu-se conduzir o estudo sobre o mecanismo da redução do KBF_4 em Flinak sobre o cobre, pois a platina exerce um efeito catalítico sobre este processo alterando para valores mais anódicos o potencial de redução dos íons de boro.

Para caracterizar o comportamento da eletrorredução de cada mecanismo utilizou-se algumas equações⁽¹⁶³⁾ básicas.

- Para sistemas reversíveis com produto solúvel (SRPS): (Eq.7.12)

$$E_{p/2} - E_p = 2,2 \cdot RT/nF$$

- Para sistemas reversíveis com produto insolúvel (SRPI): (Eq.7.13)

$$E_{p/2} - E_p = 0,77 \cdot RT/nF$$

- Para sistemas irreversíveis (SI): (Eq.7.14)

$$E_{p/2} - E_p = 1,857 \cdot RT/\alpha nF$$

onde : $E_{p/2}$ = potencial de meio pico;

E_p = potencial de pico; e

α = coeficiente de transferência.

Os valores teóricos para os possíveis mecanismos foram calculados com as equações 7.12 a 7.14 assumindo $\alpha=0,5$; $n=3$ e temperatura de 600°C. SRPS = 0,055 V; SRPI= 0,019 V e SI= 0,093 V

Na tabela 7.7, a diferença entre os potenciais de pico e meio pico foi calculada com os dados obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos (fig. 7.13) para várias velocidades de varreduras. O número de elétrons envolvidos na etapa de redução foi calculado a partir das equações 7.12, 7.13 e 7.14.

Tabela 7.7: Parâmetro cinético de redução do KBF_4 sobre o Cu.

v (V/s)	$-E_p$	$E_{p/2} - E_p$	n (SRPS)	n (SRPI)	αn (SI)
0,050	-1,40	0,095	1,73	0,60	1,47
0,100	-1,41	0,094	1,75	0,61	1,48
0,200	-1,43	0,097	1,70	0,59	1,44
0,500	-1,55	0,092	1,79	0,62	1,51
1,000	-1,57	0,090	1,83	0,64	1,55

Comparando-se os resultados da diferença ($E_{p/2} - E_p$) experimentais (Tab. 7.7) com os teóricos, o mecanismo mais provável é o irreversível (SI).

Os valores médios para o número de elétrons envolvidos na etapa de redução dos íons de boro calculados (Tab. 7.7) para se estabelecer o mecanismo mais provável, com $\alpha=0,5$ são respectivamente:

SRPS: $n = 1,76$; SRPI: $n = 0,641$ e SI: $n = 2,98$

Porém, levando-se em consideração os valores obtidos, o mecanismo mais provável é o irreversível e a redução de B^{3+} ocorre em apenas uma etapa.

De acordo com Bard e Faulkner⁽¹⁶⁴⁾, a equação para transferência de carga irreversível está apresentada na equação 7.15, cuja constante foi ajustada para valores de $E_p - E_{1/2} = -5$ mV obtido do voltamograma cíclico.

$$I_p = 0,496nFAC_o (\alpha nF)^{1/2} (RT)^{-1/2} v^{1/2} D_o^{1/2} \quad (\text{eq.7.15})$$

I_p = corrente faradáica (mA)
 n = número de elétrons envolvidos
 F = Faraday (96454 coulomb/eq)
 R = 8,315 joule/mol grau
 α = coeficiente de transferência.

C_o = concentração (mol/L) no interior da solução
 D = coeficiente de difusão (cm^2/s)
 v = velocidade de varredura (V/s).
 T = temperatura em kelvin
 A = área do eletrodo (cm^2)

A variação das correntes de pico catódica (R_2) e anódica (O_2) com a raiz quadrada de velocidade de varredura dos potenciais é linear, para a oxi-redução do KBF_4 sobre o cobre (Fig. 7.14).

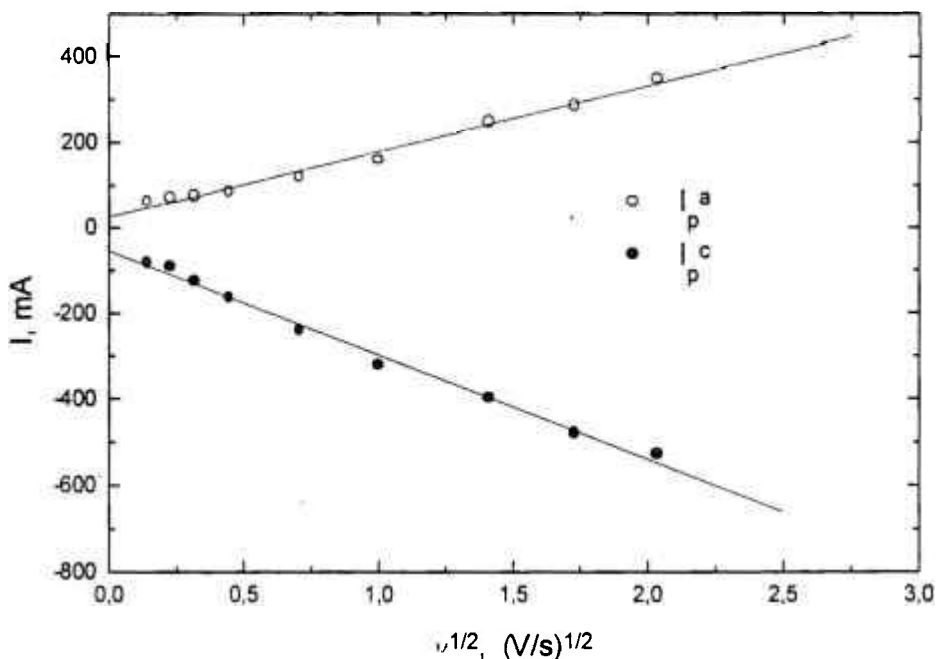


Figura 7.14. Dependência entre $v^{1/2}$ e a corrente de pico catódica.
 $(A = 0,224 \text{ cm}^2, 1 \text{ mol/L KBF}_4, 600^\circ \text{C})$

O coeficiente de difusão dos íons de boro calculado a partir do gráfico da figura 7.14 e da equação de Randles-Sevcik para sistemas irreversíveis, considerando, $i_p/v^{1/2}=241$, $A= 0,224\text{cm}^2$, 1mol/L KBF_4 , $n= 3$, $\alpha= 0,5$ e temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$, tem valor de:

$\therefore D=(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. O desvio de $(\pm 0,2)$ -se deve aos ensaios realizados em outras condições experimentais.

O coeficiente de difusão obtido é concordante com o determinado por meio da cronopotenciometria, $(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

A figura 7.15, mostra que existe uma variação linear entre o logaritmo do coeficiente de difusão, obtido pela voltametria cíclica, e o inverso da temperatura para uma concentração de 1mol/L de KBF_4 , indicando que esta variação obedece a equação de Arrhenius⁽¹⁶⁴⁾ do tipo

$$D = A \exp (-\Delta E_{\text{at}} / RT) \quad (\text{eq.7.16})$$

onde:

D = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

A = fator pré-exponencial ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)

ΔE_{at} = energia de ativação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$R= 8,315 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T = temperatura (K)

A energia de ativação de difusão dos íons de B^{3+} calculada vale:

$$\therefore \Delta E_{\text{at}} = 30,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

As energias de ativação do coeficiente de difusão para outros íons obtidas por *Thalmayer et col.*⁽¹⁶⁵⁾ em meio de KCl-LiCl para Ag^+ são de $23,78\text{kJ/mol}$; para Cd^{2+} , $27,21 \text{ kJ/mol}$; Pb^{2+} , $33,07 \text{ kJ/mol}$; Bi^{3+} , $41,03 \text{ kJ/mol}$ e para U^{4+} , $32,32 \text{ kJ/mol}$.

Em meio de LiF-NaF-KF , *Manning*⁽¹⁰⁵⁾ obteve para o Fe^{2+} $50,24 \text{ kJ/mol}$ e *Senderoff et col.*⁽³⁷⁾ obtiveram para o Ta^{4+} , $35,58 \text{ kJ/mol}$.

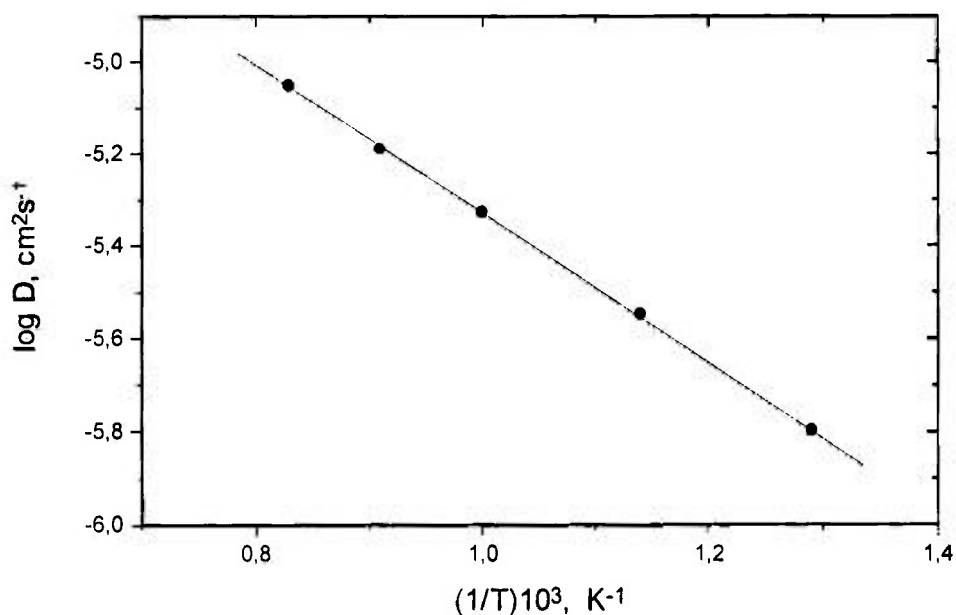
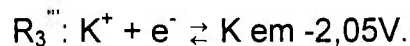
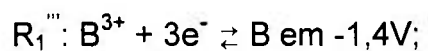


Figura 7.15. Variação do logaritmo do coeficiente de difusão em relação ao inverso da temperatura

7.2.4 A oxi-redução do KBF_4 em Flinak sobre a prata

O voltamograma cíclico que se obtém para a oxi-redução do KBF_4 sobre Ag tem o perfil dos apresentados na figura 7.16. Os três picos de corrente presentes referem-se respectivamente às reações:



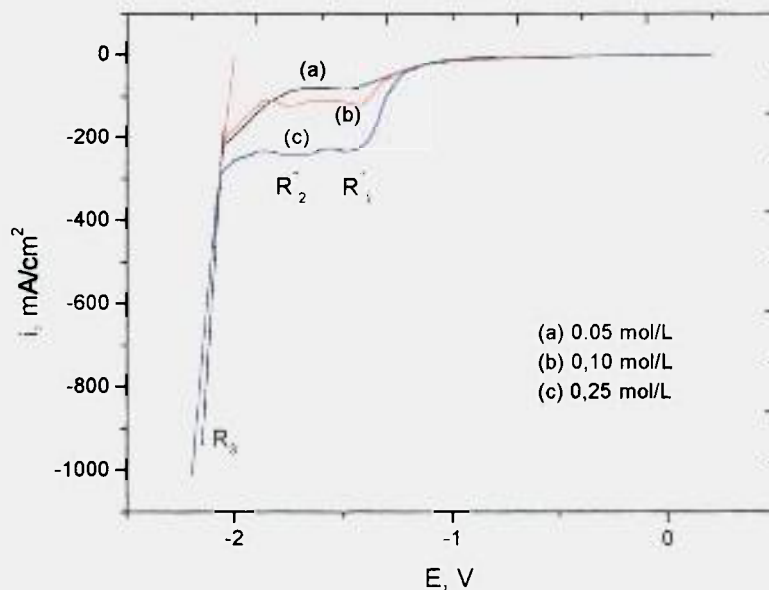


Figura 7.16. Voltamograma cíclico para distintas concentrações de KBF_4 .
 ($E_{\text{trab}} = \text{Ag}$, $E_{\text{ref}} = \text{Ni/Ni}^{2+}$, 600°C , 200 mV/s).

O comportamento da redução dos íons de boro sobre a Ag (fig 7.16) é o mesmo verificado com o Cu (fig. 7.13) e por conseguinte também em relação à Pt (fig.7.17), evidenciando o efeito catalítico da Pt sobre a reação.

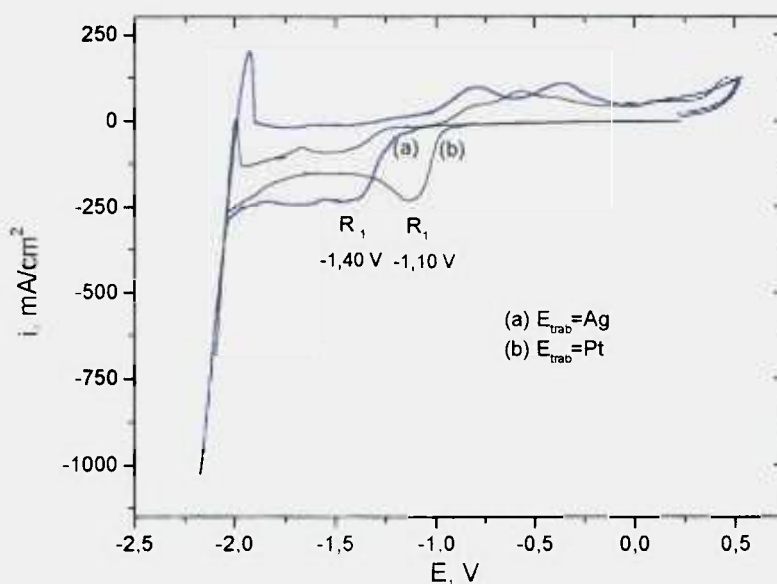


Figura 7.17: Voltamograma cíclico de $0,25 \text{ mol/L BF}_3$ em Flnak.
 (600°C , $E_{\text{ref}} = \text{Ni/Ni}^{2+}$, $E_{\text{trab}} = \text{Pt e Ag}$, 200 mV/s)

Nota-se que as densidades de corrente para ambos os picos de redução são iguais, pico (R_1), referente ao eletrodo de trabalho de platina (-1,10 V) e pico (R_2), referente ao eletrodo de trabalho de prata (-1,40 V).

O potencial de equilíbrio teórico (E_{eq}), obtido por meio de cálculos termodinâmicos⁽¹⁶⁶⁾ para a redução de boro foi de -0,93 V para 600 °C, em relação ao eletrodo de referência de Ni/Ni²⁺.

Este potencial é coincidente com o potencial de equilíbrio determinado experimentalmente para a redução de boro tanto sobre a prata como sobre o cobre, mas razoavelmente distinto sobre a platina como pode ser visto na tabela 7.3.

Tabela 7.3: Potenciais de equilíbrio (E_{eq}) do boro em relação ao Ni/Ni²⁺.

Teórico	Experimental		
	Cu	Ag	Pt
-0,93V	-0,94V	-0,95V	-0,75V

7.3 Considerações gerais

- A eletrodeposição dos íons de boro a 600 °C em Flinak sobre a platina ocorre em apenas uma etapa eletroquímica envolvendo três elétrons; ($B^{3+} + 3e^- \rightarrow B$) e apresenta um mecanismo irreversível, ou seja, a etapa de transferência de carga é considerada a etapa lenta do processo;
- A eletrodeposição dos íons de boro acima de 600 °C é prejudicada pela forte evaporação do soluto como BF_3 ;
- O substrato de platina catalisa a redução dos íons de boro, e estes se depositam em potenciais mais anódicos, o mesmo não ocorrendo em substratos de cobre ou prata.
- O presença de boro eletrodepositado no eletrodo favorece a redução dos íons de potássio; e
- O coeficiente de difusão calculado para a temperatura 600 °C foi aproximadamente $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

7.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (139)COOPER, H.S. Electrolytic production of boron. U.S. Pat. 2.572.248. Out. 23, 1951.
- (140)COOPER, H.S. Electrolytic production of boron. U.S. Pat. 2.572.249. Out. 23, 1951.
- (141)ANDRIEUX, J.L.; DEISS, W.J. Sur l'obtention du bore par électrolyse ignée, **Bull Soc. Chim. France**, n. 6, June, 1955, p. 838-848, 1955.
- (142)MURPHY, N.F.; TINSLEY, R.S.; MEENAGHAN, G.F. Electrochemical preparation of boron, Virginia Polytec. Inst. Rept. CCC-1024-TR-76, Nov., p. 1-2, 1954, *input* NIES, N.P., Electrolytic Production of Elemental Boron: **U.S. Patent** 2.832.730, Apr. 29, 1958.
- (143)RUSSEL, J.H.; KELLY, H.J.A. Statistical evaluation of some factors in the preparation of boron by fused-salts electrolysis. **Bureau of Mines**, v.7028,1967.
- (144)NIES, P. N. Preparation of boron by fused salts electrolysis. **Journal electrochemical Society**, v. 107, n.10, p.817-820, 1960.
- (145)HOBBS, D. Z.; CAMPBELL, T.T. Preparing boron by fused-salt electrolysis: A preliminar study. **Bureau of Mines** – 5893, 1960.
- (146)MILLER, G.T. Study and improvment of the electrolytic boron processes., **USAEC Tech. Inf. Service Extension**, Oak Ridge, Tenn., Report HEC-89, May 7, 1958
- (147)HAAG, H. High Purity Boron, **US.Pat** 2.794.708. Jun.4. (C. A. v. 51 p.14221).
- (148)KROLL, W.J.; NIES, N.P.; FAJANS, E.W. Production of elemental boron. **U.S. Pat.** 2.893.842. July 7, 1959.
- (149)NIES, N. P. Electrolytic production of elemental boron: **U.S. Patent** 2.832.730, Apr. 29, 1958.
- (150)CLAYTON, F.R.; MAMANTOV, G.; MANNING, D.L. Use of a lanthanum trifluoride membrane reference electrode in molten fluoride and fluoborates. **High Temperature Science** v. 5, p. 358-364, 1973.
- (151)BROOKES, H.C.; GIBSON, P.S.; HILLS, G.J.; NARAYAN, N.; WIGLEY, D.A. The electrochemistry of the boriding of ferrous metal surfaces. **Transaction of the Institute of Metal Finishing**, v. 54, p. 191-195, 1976.
- (152)MAKYTA, M.; MATIASOVSKY, K.; FELLNER, P. Mechanism of the cathode process in the electrolyte boriding in molten salts. **Electrochim. Acta**, v. 29, p. 1653 1984.
- (153)MAKYTA, M.; CHRENKOVÁ, M.; FELLNER, P.; MATIASOVSKY, K. Mechanism of the thermochemical boriding process and electrochemical studies in the molten system based on $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, v.540, p.169-176, 1986.
- (154)WENDT, H.; REUHL, K.; SCHWARTZ, V. Cathodic deposition of refractory intermetallic compounds from flinak melts. **Electrochimica Acta**, v.37, n.2, 263-268, 1992.
- (155)**Binary Alloy Phase Diagrams**, v. 2-83, p. 474-476, Hugh Backer Ed., 1989.
- (156)DANÉK, V.; VOTAVA, I; MATIASOVSKY, K.; PELLNER, P. Mechanism of the Cathode process in the electrolytic boriding in molten salts. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 12, p. 1653-1657, 1984.

- (157)TARANENKO, V.I.; ZARUTSKII; I.V.; SHAPOVAL, V.I.; MAKYTA, M.; MATIASOVSKY, M. Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in chloride-fluoride electrolytes. **Electrochim. Acta**, v. 37, n. 2, p. 263-268, 1992.
- (158)LUGOVOI, V.P.; DEVIATKIN, S.V.; KAPTAY, G.; KUZNETSOV, S.A. High temperature synthesis of zirconium diboride from chloro-fluoride melts. **Electrochemical Society Proceedings**, v. 96-7, p. 303-311, 1996.
- (159)OKI, T. Preparation of boron by fused salts electrolysis. **Proceeding of the Joint International Symposium on Molten Salts**, Kyoto, p.765, 1987.
- (160)DUAN, S.; SHI, Q.; Wang, X. Electrode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten fluorides. **Proceedings of the Joint International Symposium on Molten Salts**, Kyoto, p.285, 1987.
- (161)MAKYTA, M.; DANEK, V.; HAARBERG, G.M.; THONSTAD, J. Electrodeposition of Titanium Diboride from Fused Salts. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 26, p. 319-324, 1996.
- (162)POLYAKOVA, L.P.; BUKATOVA, G.A; POLYAKOV, E.G.; KRISTENSEN, I.B.; BERRUM, N. Cathodic process during boron reduction in fluoride melts. **Russ. Journal of Electrochem.**, v. 31, n. 12, p. 1245-1251, 1995.
- (163)MATSUDA, H. e AYABE, Y. Zur Theorie der Randles-Sevcikschen Kathodenstrahl-Polarographie. **Z. Electrochem.**, v.59, p. 494-502, 1955.
- (164)BARD, J.A. e FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods**, John Wiley & Sons, 1980.
- (165)THALMAYER, C.E., BRUCKENSTEIN, S; GRUEN, D.M. **J. Inorg. Nucl.Chem.**, v. 26, p. 347, 1964.
- (166)JANAF THERMOCHEMICAL TABLES, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v.14, Suppl.1, 3rd Ed., 1985.

8.1 HISTÓRICO

Huppertz apud Haarberg et al.⁽¹⁶⁷⁾, em 1905, considerado o pioneiro na eletrodeposição de titânio em meio de sais fundidos, utilizou como eletrólito o CaCl_2 obtendo titânio de elevada pureza a partir do TiO_2 .

Em 1940, Gratsianskii et al. apud Sibert e Steinberg⁽¹⁶⁸⁾ eletrodepositaram a liga 60Ti-40Zn em meio de cloreto de alumínio, fluoreto de sódio e cloreto de sódio, a 300°C, utilizando como ânodo uma liga de Ti-Zn.

Brenner e Senderof⁽¹⁶⁹⁾, em 1952, obtiveram uma camada aderente de titânio em meio de cloreto de sódio e potássio sobre substrato de tungstênio a 900°C, com uma densidade de corrente de 0,30 A/cm².

Sibert e Steinberg⁽¹⁷⁰⁾, em 1955, em meio de cloreto de lítio, sódio e potássio e hexafluortitanato de potássio obtiveram um depósito de titânio a uma temperatura de 905 °C, com uma densidade de corrente de 0,86 A/cm²; porém, abaixo de 800 °C não obtiveram bons resultados. Observaram que os fluoretos são difíceis de serem removidos do substrato por serem pouco solúveis; por outro lado, os cloretos são muito solúveis porém, difíceis de desidratar.

Alpert et al.⁽¹⁷¹⁾, em 1957, durante os estudos da eletrodeposição do titânio em meio de cloretos, salientaram que a escolha do eletrólito deve ser muito criteriosa, pois o titânio reage facilmente com compostos contendo oxigênio.

Fortin et al.⁽¹⁷²⁾, em 1959, compararam alguns eletrólitos de misturas de iodetos, brometos, cloretos e fluoretos, sendo o melhor eletrólito utilizado uma mistura de KF-KI, pois obtiveram depósitos uniformes e compactos a uma temperatura de 975 °C.

Em 1965, Baboian et al.⁽¹⁷³⁾, em meio de cloretos a 550 °C em platina observaram a presença de três etapas de redução do titânio: $\text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ti}$.

Kleespies e Henrie⁽¹⁷⁴⁾, em 1966, eletrodepositaram Ti a partir de TiO_2 em meio de fluoretos. Constataram que a solubilidade do óxido neste meio é boa e utilizaram também o K_3TiF_6 , produzido *in situ* a partir de K_2TiF_6 .

Em 1973, Clayton et al.⁽¹⁷⁵⁾, em meio de Flinak- K_2TiF_6 , a 420 °C verificaram por meio da voltametria cíclica que o Ti^{4+} se reduz em apenas duas etapas, a primeira etapa Ti^{4+} para Ti^{3+} (-0,058 V) e a segunda Ti^{3+} para Ti (-1,789 V). Verificaram que o mecanismo das duas etapas é reversível, que há a formação de uma liga entre Ti e Pt.

Este mesmo grupo⁽¹⁷⁶⁾, utilizando uma mistura eletrolítica de KBF_4 e K_2TiF_6 , à 420°C, verificou apenas um pico de redução em potencial de -0,358 V em relação ao par Fe^{2+}/Fe associado à reação $\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$.

Em 1981, *Chassaing et al.*⁽¹⁷⁷⁾ verificaram que o potencial de redução do Ti^{4+} depende da natureza dos cátions na solução. Em meio de $\text{BaCl}_2\text{-KCl-LiCl-TiCl}_4$ o Ti^{4+} é reduzido em três etapas: $\text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ti}$. Na presença de cátions (K^+ , Rb^+ ou Cs^+) ao eletrólito, há a formação de TiCl_6^{2-} , desta forma, ocorrem duas reações em paralelo durante a redução do $\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$, a redução do TiCl_6^{2-} e a redução do TiCl_4 . Se o KCl for substituído pelo CsCl, o Ti^{3+} é fortemente complexado e a redução do Ti^{3+} ocorre em apenas uma etapa: $\text{Ti}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$.

Dutrizac e Flengas⁽¹⁷⁸⁾ verificaram durante a deposição do titânio em meio de cloretos, que a estabilidade do íon Ti^{4+} aumenta com o aumento do raio atômico dos cátions ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Cs}$) tanto em cloretos como em fluoretos.

Lepinay e Paillere⁽¹⁷⁹⁾, em 1984, estudaram a redução do K_2TiF_6 em meio de LiF-NaF-KF e KF-LiF em eletrodos de carbono vítreo e prata e observaram três etapas de redução a 700 °C.

Em 1986, *Polyakova et al.*⁽¹⁸⁰⁾, por intermédio da voltametria cíclica sobre a platina, estudaram a redução do K_2TiF_6 em meio de KCl-NaCl , e verificaram que este se reduz em duas etapas ($\text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}$).

No mesmo ano, *Ferry et al.*⁽¹⁸¹⁾, verificaram em meio de LiCl-KCl-TiCl_4 a 470°C, que o Ti se oxida a Ti^{2+} .

Em 1987, *Lepinay et al.*⁽¹⁸²⁾, estudaram a eletrodeposição de Si e Ti em meio de $\text{LiF-KF-K}_2\text{TiF}_6$ sobre Cu e Mo. Foi observado por intermédio da voltametria cíclica, que antes do pico de redução do TiF_6^{2-} ocorre a formação de vários intermetálicos com o cobre (Cu_4Ti , Cu_3Ti_2 , TiCu e Ti_2Cu).

Em 1988, *Ferry et al.*⁽¹⁸³⁾ estabeleceram que na redução do K_2TiF_6 em meio de LiCl-KCl , utilizando a técnica por pulso de corrente e de impedância, a primeira etapa de redução $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ é reversível; a segunda $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$, é quase-reversível; e a última Ti^{2+}/Ti é considerada irreversível.

Em 1987, *Robin et al.*⁽¹⁸⁴⁾, em meio de Flinak , por intermédio da voltametria cíclica observaram que o K_2TiF_6 se reduz em duas etapas: $\text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}$. Em

substrato de ferro, não houve interação com o Ti; porém, em substrato de níquel, foram formados diversos intermetálicos, como Ti_2Ni , $TiNi$, $TiNi_3$.

Em 1987, *Guang-sem et al.*^(185,186), em meio de $KCl-NaCl$, verificaram após a redução do K_2TiF_6 a formação de complexos insolúveis de K_2NaTiF_6 , $KTiF_4$, $NaTiF_4$, K_3TiF_6 e Na_3TiF_6 em torno do depósito de Ti, confirmados por intermédio da técnica de difração de raios X. Em meio de cloretos, a redução do Ti^{4+} ocorre em apenas três etapas $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+} \rightarrow Ti$ e em meio de cloretos-fluoretos, a redução ocorre em apenas duas etapas: $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti$. Verificaram também que a concentração do K_2TiF_6 em meio de cloretos influencia as etapas de redução do Ti.

Sequeira⁽¹⁸⁷⁾, em 1988, em meio de $NaCl-KCl-K_2TiF_6$, utilizando a técnica da cronopotenciometria propôs que o K_2TiF_6 se reduz sobre platina em apenas duas etapas de redução, a primeira etapa (Ti^{4+}/Ti^{3+}) apresentando um mecanismo reversível e a segunda etapa Ti^{3+}/Ti , quase –reversível. Observou que na alteração da proporção entre cloretos e fluoretos pode-se notar a presença de espécie eletroquímica com valência Ti^{2+} .

Makytá e Matiasovsky⁽¹⁸⁸⁾, estudando a eletrodeposição do titânio, observaram que, em meio de $LiF-KF$, a redução do K_2TiF_6 ocorre em três etapas: $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti^{2+} \rightarrow Ti$ e em meio de $LiF-NaF-KF$, ocorre em duas etapas: $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+} \rightarrow Ti$.

Robin⁽¹⁸⁹⁾ em 1990, em meio de $LiF-NaF-KF-K_3TiF_6$ a $800^\circ C$ por intermédio da técnica da cronopotenciometria observou a formação de três compostos intermetálicos ($TiNi_3$, $TiNi$, Ti_2Ni) antes da formação do titânio puro utilizando como substrato o níquel. No mesmo ano, *Robin, Lepinay e Barbier*⁽¹⁹⁰⁾ obtiveram o coeficiente de difusão ($1,4 - 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $600^\circ C$) do TiF_6^{3-} por intermédio da convolução de *Savant*⁽¹⁹¹⁾, em meio de $LiF-NaF-KF$.

Zuca e Ene⁽¹⁹²⁾, em 1991, estudaram o eletrorrefino do titânio em diversos eletrólitos (cloretos, fluoretos e misturas de cloretos e fluoretos) e obtiveram os melhores depósitos (brilhantes, compactos e aderentes) em meio de fluoretos.

Popov et al.⁽¹⁹³⁾, em 1991, observaram que para a obtenção de Ti, o método carbotérmico (redução do óxido com carbono) é considerado mais econômico comercialmente se comparado à eletrólise em meio de cloretos, porém produz titânio com baixa pureza (presença de TiC). O eletrorrefino do titânio, em meio de cloretos fundidos é aconselhável, pois obtém-se titânio com alta pureza.

Em 1993, *Haarberg et al.*⁽¹⁶⁵⁾ verificaram que a redução de K_2TiF_6 sobre Fe e W em meio de KCl-LiCl ocorre em duas etapas: a primeira (Ti^{3+}/Ti^{2+}) sob um regime irreversível e a Segunda reversível. Verificaram também que a presença de íons de fluoreto estabiliza o Ti^{3+} e este é reduzido diretamente para Ti.

Robin⁽¹⁹⁴⁾, em 1994, estudou a eletrodeposição do K_3TiF_6 em meio de Flinak, e observou que os depósitos realizados sobre o ferro a 900°C revelam duas camadas intermediárias constituídas de Fe_2Ti e $FeTi$.

Girginov, Tzvetkoff e Bojinov⁽¹⁹⁵⁾, em 1995, publicaram uma extensa revisão bibliográfica sobre a eletrodeposição dos metais refratários Ti, Zr, Nb e Ta em meio de sais fundidos e são apresentadas algumas controvérsias sobre o mecanismo para a deposição do Ti. Sugerem que uma análise criteriosa dos parâmetros cinéticos deve ser feita tanto em meio de cloreto como em Flinak e outras composições de fluoretos.

Elizarova, Polyakova, Polyakov, Stangrit⁽¹⁹⁶⁾, em 1996, em meio de CsCl-KCl-NaCl-NaF- K_2TiF_6 em substrato de platina observaram que a redução do titânio ocorre em duas etapas: Ti^{4+}/Ti^{3+} e Ti^{3+}/Ti sendo, que ambas as etapas apresentam um comportamento reversível; porém, em eletrodos carbono-vítreo e titânio a segunda etapa apresenta um mecanismo irreversível.

O objetivo do estudo voltamétrico do K_2TiF_6 em Flinak, já amplamente discutido na literatura, foi o de familiarizar com o sistema e adquirir suporte experimental e conceitual para uma etapa posterior desta tese de doutorado.

8.2 RESULTADOS

O comportamento eletroquímico do K_2TiF_6 em meio de Flinak foi estudado a 600°C sobre eletrodo de platina por meio da voltametria cíclica. Para evitar a reação que ocorre em temperaturas elevadas entre o titânio eletrodepositado e o gás de arraste, utilizou-se argônio.

Alguns resultados obtidos para os sistemas K_2TiF_6 + Flinak sobre Cu e sobre grafita também serão apresentados e brevemente discutidos. Estes resultados auxiliaram na análise dos resultados obtidos do comportamento eletroquímico do sistema K_2TiF_6 + Flinak sobre a platina.

Os equipamentos e o procedimento experimental de preparação do sal, e pré-tratamento dos eletrodos foram os mesmos empregados no estudo voltamétrico do Flinak, assim como os equipamentos de medição de corrente.

8.2.1 Estudo voltamétrico do K_2TiF_6 em Flinak sobre platina

O voltamograma cíclico da figura 8.1 tem seu espaço voltamétrico limitado à redução de 2 mol/L de K_2TiF_6 em Flinak sobre a Pt, a 600 °C, excluindo-se tanto a oxirredução do próprio eletrodo no meio, como também a oxirredução dos íons de potássio presentes no eletrólito para $v=500$ mV/s. O mesmo comportamento é observado para outras velocidades de varreduras dos potenciais de oxirredução do Ti^{4+}/Ti^{3+} (0,025V) e os picos R_2/O_2 a oxirredução do Ti^{3+}/Ti (-1,78V)

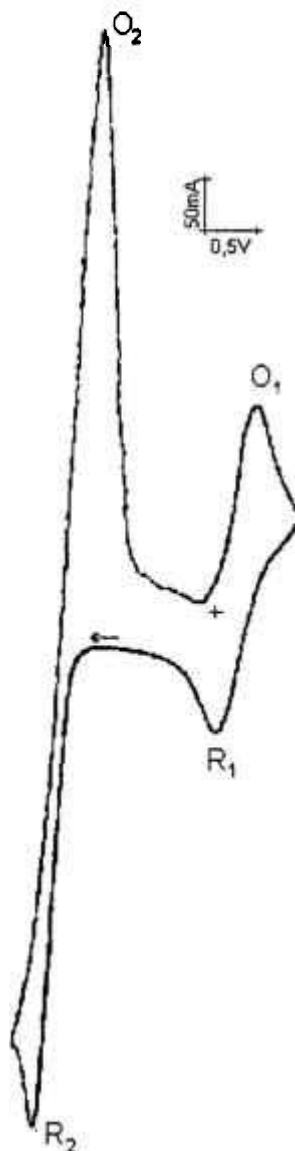


Figura 8.1: Voltamograma cíclico de 2mol/L K_2TiF_6 em Flinak
($v=500$ mV/s, 600 °C, $E_{ref}=Ni/Ni^{2+}$, $E_{trab}= Pt$, $A=0,238$ cm²).

Na figura 8.2 é possível verificar a dependência linear entre as correntes de pico catódicos R_1 e R_2 com a variação da concentração molar do K_2TiF_6 para uma velocidade de varredura de 500 mV/s. Em ambas as etapas de redução, foi possível observar uma dependência linear entre a corrente e a concentração.

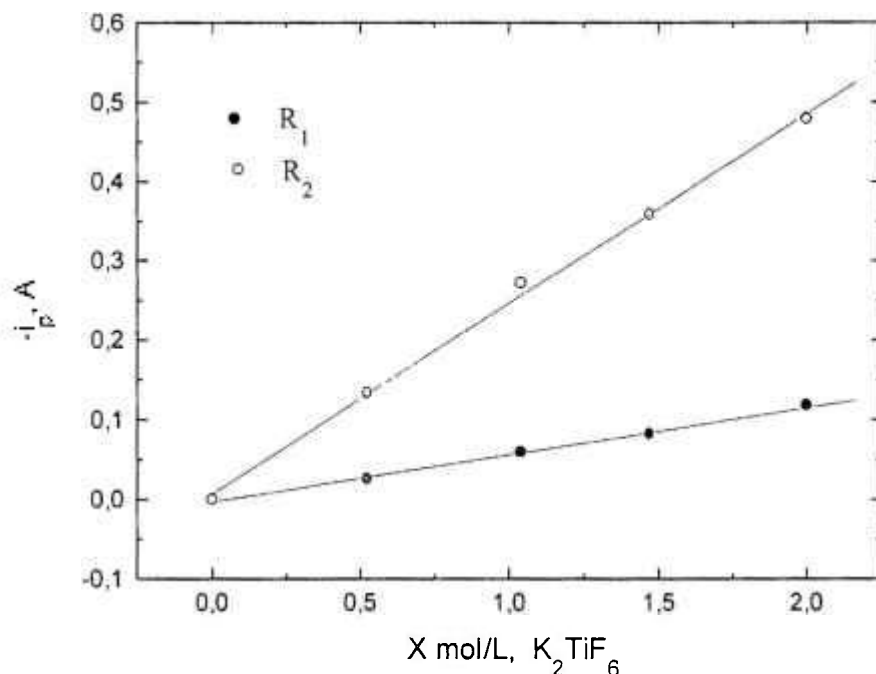


Figura 8.2: Corrente de pico de redução em relação à concentração de K_2TiF_6 .

($v=500$ mV/s, 600 °C, $0,23$ cm², $E_{ref}= Ni/Ni^{2+}$, $E_{trab}= Pt$)

Na figura 8.3, o gráfico refere-se à oxirredução do par Ti^{+4}/Ti^{+3} em diferentes velocidades de varredura. Foram utilizados como eletrodo de trabalho a platina, e como referência o Ni/Ni^{2+} . Observa-se que o aumento da corrente de pico catódico varia linearmente com o aumento da raiz quadrada da velocidade de varredura de acordo com a equação de *Randles-Sevcik*.

O número de elétrons para a primeira etapa foi calculado por meio das fórmulas abaixo, que são indicadas para processo reversível com a formação de uma espécie reduzida solúvel⁽¹⁹⁷⁾.

$$E_{p/2} - E_p = 2,2RT/nF \quad (Eq.8.1)$$

$$E_p^a - E_p^c = 2,22RT/nF \quad (Eq.8.2)$$

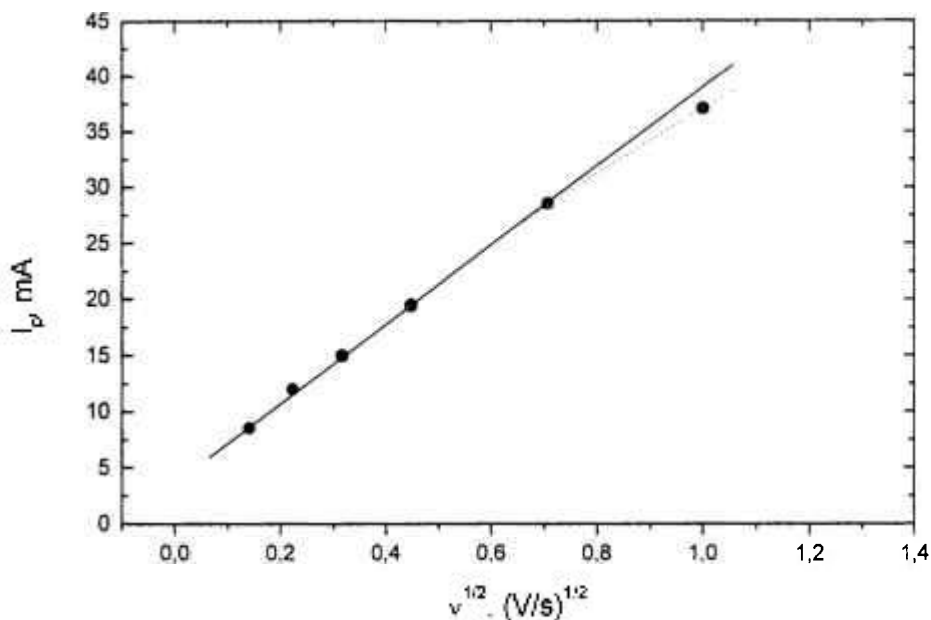


Figura 8.3. Variação da corrente de pico R_1 ($\text{Ti}^{+4}/\text{Ti}^{+3}$) com a raiz quadrada da velocidade de varredura dos potenciais.

($A=0,23\text{cm}^2$; $0,50\text{mol/L}$; 600°C , $E_{\text{ref}}=\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$, $E_{\text{trab}}=\text{Pt}$).

O potencial de meia pico $E_{p/2}$ foi calculado a partir dos voltamogramas para as várias velocidades de varreduras dos potenciais e tem valor médio de $E_{p/2} = (1,14 \pm 0,01)\text{V}$.

O valor teórico das grandezas ($E_{p/2} - E_p$) e ($E_p^a - E_p^c$) foi calculado para $n=1$ e a 600°C nas equações 8.1 e 8.2, resultando $0,165\text{ V}$ e $0,167\text{ V}$ respectivamente. Os valores obtidos experimentalmente (tabela 8.1) estão muito próximos aos determinados teoricamente.

Na tabela 8.1, são mostrados os valores dos potenciais de meia onda, a diferença entre os potenciais de pico e o número de elétrons envolvidos na primeira etapa de redução (O_1/R_1) do K_2TiF_6 obtidos a partir dos voltamogramas cíclicos nas várias velocidades de varreduras dos potenciais e das equações acima descritas.

Juntamente com os dados da tabela 8.1, e da figura 8.3, é possível sugerir que na primeira etapa de redução do TiF_4^{2-} , participa apenas um elétron, e que o processo é controlado por difusão.

Na figura 8.4, a variação da densidade de corrente de pico ' i_p ' em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$ é linear para a segunda etapa de redução

Ti³⁺/Ti a 600 °C. Isto evidencia que o processo também é controlado pela difusão da espécie eletroativa (etapa lenta).

Tabela 8.1. Dados relacionados com a primeira etapa de redução K₂TiF₆

v (V/s)	$-E_p$	$E_{p/2} - E_p$	$E_p^a - E_p^c$	n (1)	n (2)
0,10	0,025	0,175	0,180	0,94	0,92
0,20	0,024	0,170	0,184	0,97	0,90
0,50	0,023	0,172	0,178	0,95	0,93
1,00	0,028	0,172	0,178	0,95	0,93
2,00	0,030	0,177	0,176	0,93	0,94

Entretanto, com o aumento da velocidade de varredura o equilíbrio deixa de ser atingido, o pico de corrente cresce moderadamente e o potencial de pico de redução se desloca para potenciais mais catódicos (Tab.8.2); o pico anódico (O₂) ainda está presente mas o comportamento desta etapa passa de reversível para quase-reversível.

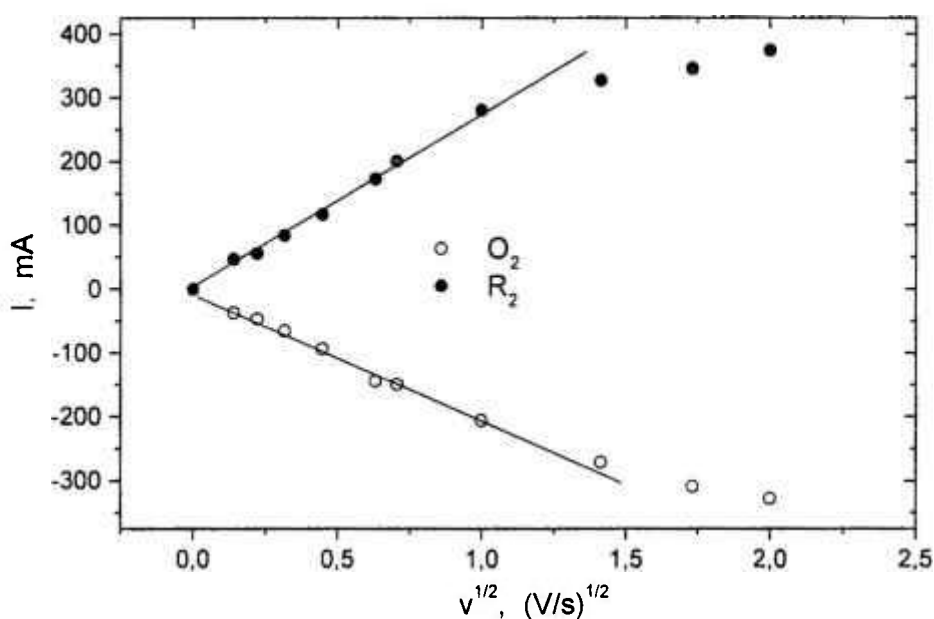


Figura 8.4: Variação da corrente de pico catódica e anódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) (0,50 mol/L K₂TiF₆; 600 °C; E_{trab} = Pt; E_{ref} = Ni/Ni²⁺).

Os dados calculados a partir dos voltamogramas cíclicos e das equações Eq.8.1 e Eq. 8.2 para a segunda etapa de redução do K₂TiF₆ (Tab. 8.2) permitem estabelecer que o número de elétrons calculados envolvidos na segunda etapa é aproximadamente três.

Tabela 8.2. Dados relacionados com a segunda etapa de redução do K_2TiF_6 .

v (V/s)	$-E_p$	$E_{p/2} - E_p$	$E_p^a - E_p^c$	n (1)	n (2)
0,10	1,75	0,057	0,059	2,90	2,83
0,20	1,74	0,062	0,052	2,67	3,21
0,50	1,73	0,058	0,059	2,85	2,83
1,00	1,78	0,053	0,055	3,12	3,03
2,00	1,80	0,056	0,058	2,95	2,88

O valor teórico das grandezas $(E_{p/2} - E_p)$ e $(E_p^a - E_p^c)$ foi também calculado para $n=3$ e 600 °C com as equações 8.1 e 8.2 resultando, respectivamente 0,055V e 0,056V. Os valores obtidos experimentalmente (Tab.8.2) estão concordantes aos determinados teoricamente.

Para sistemas reversíveis a razão entre as i_p^a e i_p^c deve ser a unidade⁽¹⁹⁸⁾. A média dos valores encontrados para as correntes de pico de O_2 e R_2 foi de 0,95.

8.2.2 Cálculo do coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão pode ser calculado por intermédio da equação de *Randles-Sevcik* (Eq.8.3) apresentada a seguir, e do coeficiente angular da reta da figura 8.4, i_p em relação a $v^{1/2}$. A partir dos dados obtidos, a diferença entre $E_p - E_{1/2}$ é igual a 5mV. De acordo com Bard e Faulkner⁽¹⁹⁸⁾, a equação para transferência de carga reversível será:

$$i_p = 0,418nFAC_0 \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_0^{1/2} \quad (\text{Eq.8.3})$$

A partir dos dados obtidos, a razão $i_p/v^{1/2} = 33.12$, permitem a partir da Eq.8.3 para $A=0,23 \text{ cm}^2$, 0,50 mol/L K_2TiF_6 , $n=1$ estabelecer a seguinte equação:

$$\therefore \text{ Para } 600 \text{ °C } , D=2,14 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}.$$

8.2.3 Cálculo da energia de ativação do processo de difusão dos íons de titânio.

Na figura 8.5, mostra-se que existe uma variação linear entre o logaritmo do coeficiente de difusão e o inverso da temperatura para uma concentração de 0,50 mol/L de K_2TiF_6 , indicando que esta variação obedece a uma equação do tipo:

$$D = A \exp (-\Delta E_{at} / RT) \quad (\text{eq.8.5})$$

onde:

D = coeficiente de difusão (cm^2/s)

A = fator pré-exponencial (cm^2/s)

ΔE_{at} = energia de ativação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T = temperatura (K)

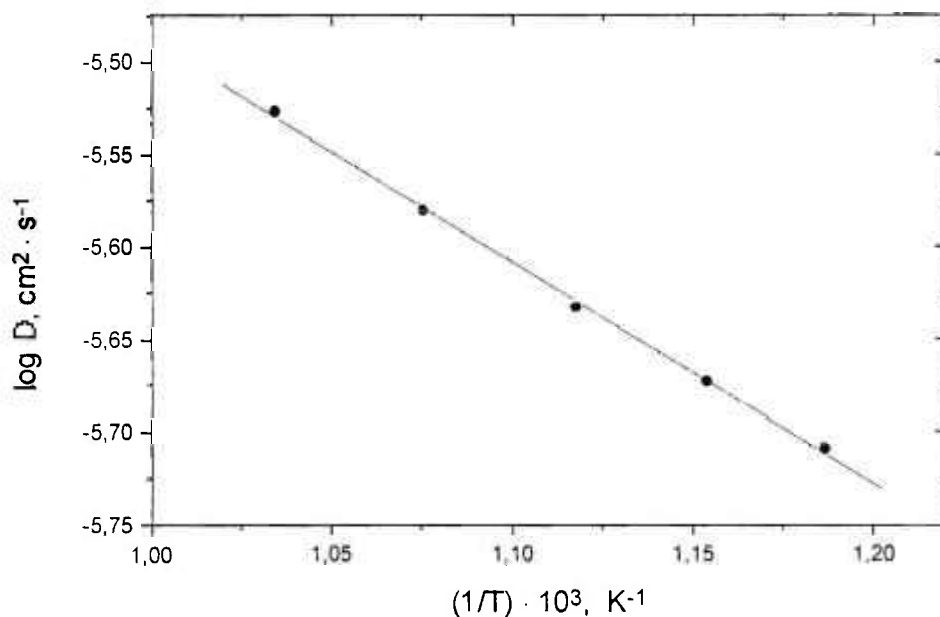


Figura 8.5: Variação do logaritmo do coeficiente de difusão em relação ao inverso da temperatura.

A energia de ativação de difusão dos íons de Ti^{4+} calculada vale:

$$\therefore \Delta E_{at} = 22,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

8.3 ESTUDOS COMPLEMENTARES.

8.3.1 A oxi-redução do K_2TiF_6 em Flinak sobre o cobre

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 evidencia as etapas de redução do sal de titânio, é do mesmo aspecto do voltamograma apresentado na figura 8.6, para 600 °C, contendo 2mol/L de K_2TiF_6 , sobre Cu e velocidade de varredura $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

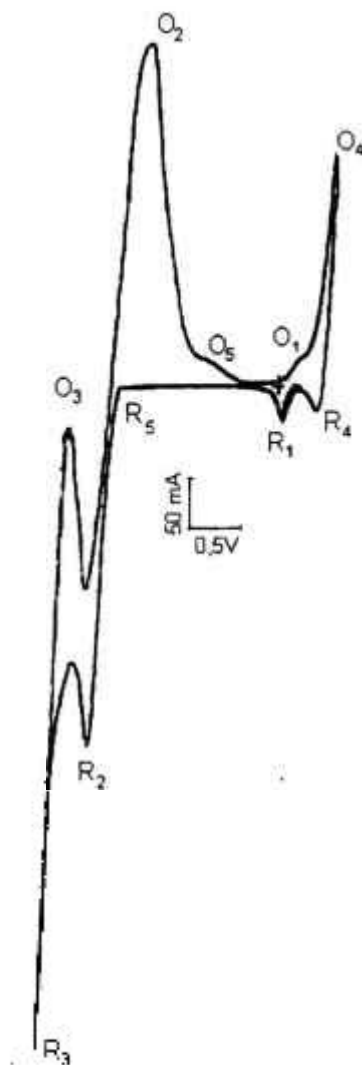


Figura 8.6. Voltamograma cíclico de 1mol/L K_2TiF_6 em Flinak
($v=500 \text{ mV/s}$, 600 °C, $E_{ref}=Ni/Ni^{2+}$, $E_{trab}= Cu$, $A=0,334 \text{ cm}^2$).

Neste voltamograma, verifica-se a presença de 4 picos de redução e seus respectivos picos de oxidação (R_1/O_1), (R_2/O_2), (R_3/O_3), e (R_4/O_4). Os picos (R_3/O_3),

limite catódico voltamétrico, correspondem à oxi-redução dos íons de potássio. Os picos (R_4/O_4), limite anódico voltamétrico, correspondem à oxi-redução do eletrodo de trabalho de cobre.

Os picos (R_1/O_1) correspondem a oxi-redução do $Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$, com potencial de redução de + 0,028 V. Os picos (R_2/O_2) correspondem a oxi-redução do $Ti^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Ti$, cuja redução ocorre em $E = - 1,76$ V.

O terceiro pico de oxidação (O_5), que aparece após a etapa de reoxidação do Ti para Ti^{3+} (O_2), está relacionado com a dissolução da liga Cu_xTi_y , que se forma antes do Ti puro, pico (R_2). Segundo *Lepinay et col.*⁽¹⁷⁷⁾, o titânio metálico ao se depositar forma compostos intermetálicos com o substrato de Cu, podendo formar camadas sucessivas que vão desde Cu-Ti até as de Cu_4Ti , Cu_3Ti_2 , $TiCu$, Ti_2Cu , etc.

O pico O_1 , relacionado com a oxidação⁽¹⁹⁵⁾ do Ti^{3+} para Ti^{4+} está muito próximo da curva O_4 , oxidação do eletrodo de cobre; desta forma, foi utilizado um outro eletrodo, cujo potencial de oxidação está muito além do pico O_1 , neste caso a platina é indicada, pois possui um potencial de oxidação de 1,5V.

8.3.2 A oxi-redução do K_2TiF_6 em Flinak sobre a grafita.

Utilizando-se a grafita como eletrodo de trabalho, o voltamograma cíclico que se obtém tem o perfil da figura 8.7, onde são observados dois picos de redução e três de oxidação. Comparando-se com o voltamograma obtido sobre a grafita em Flinak puro (Fig. 6.6), verifica-se a presença de um pico R_1/O_1 adicional, relacionado com a redução dos íons titânio. Os picos R_3/O_3 , como mencionado anteriormente, estão relacionados com a oxi-redução do potássio, e o pico O_4 a formação de C_8K , também observado em eletrólitos de $LiCl-KCl$ ⁽¹⁹⁹⁾.

Aplicando-se um potencial de redução próximo ao pico R_1 , não se obtém titânio metálico, desta forma propõe-se que esta etapa esteja relacionada com a redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} . A ausência do pico de redução, Ti^{3+}/Ti , pode ser explicada pelo largo pico de redução R_3/O_3 , causado pela soma dos picos da pre-deposição do potássio (formação do C_8K), da redução do Ti^{3+} para Ti e o pico de redução do potássio.

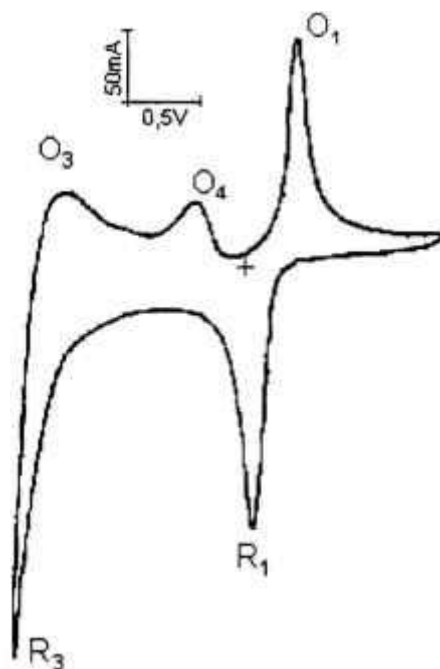


Figura 8.7: Voltamograma cíclico de 1mol/L K_2TiF_6 em Flinak
($\nu=200$ mV/s, $600^\circ C$, $E_{ref}=Ni/Ni^{2+}$, $E_{trab}=Grafita$, $A=2,33$ cm²).

Por intermédio dos voltamogramas, utilizando-se como eletrodo de trabalho o cobre, a oxi-redução da primeira etapa de redução do K_2TiF_6 está competindo diretamente com a oxi-redução do eletrodo de cobre. Utilizando o eletrodo de grafita, não é possível observar a segunda etapa de redução do K_2TiF_6 ; desta forma o eletrodo de platina foi considerado mais adequado a ser utilizado nos ensaios voltamétricos, pois apresentou uma menor influência com a espécie eletroativa do titânio.

8.3.3 A oxi-redução do K_3TiF_6 em Flinak sobre a platina.

Lepinay⁽¹⁷⁹⁾, *Robin*⁽¹⁸⁴⁾ e *Kleespies*⁽¹⁷⁴⁾ ao estudaram a eletrodeposição do titânio, preferiram produzir *in situ* o K_3TiF_6 , pois o íon de titânio mais estável é o Ti^{3+} e assim melhoram o rendimento do processo. Esta técnica foi muito utilizada por *Sartori*⁽²⁰⁰⁾ e *Travalloni*⁽²⁰¹⁾ na técnica de deposição de nióbio.

Reproduziu-se este procedimento para verificar a influência que somente a presença dos íons de Ti^{3+} pudessem exercer sobre o sistema em estudo e posteriormente durante os ensaios de deposição do diboreto de titânio a partir deste sal verificar alguma alteração no rendimento do processo e da qualidade do revestimento.

Introduziu-se no eletrólito, uma barra de titânio com diâmetro de 6 mm (fig 8.8 a), deixando-a em contato com o eletrodo auxiliar (curto-circuito), com o objetivo de reduzir o Ti^{4+} para Ti^{3+} , segundo a reação:

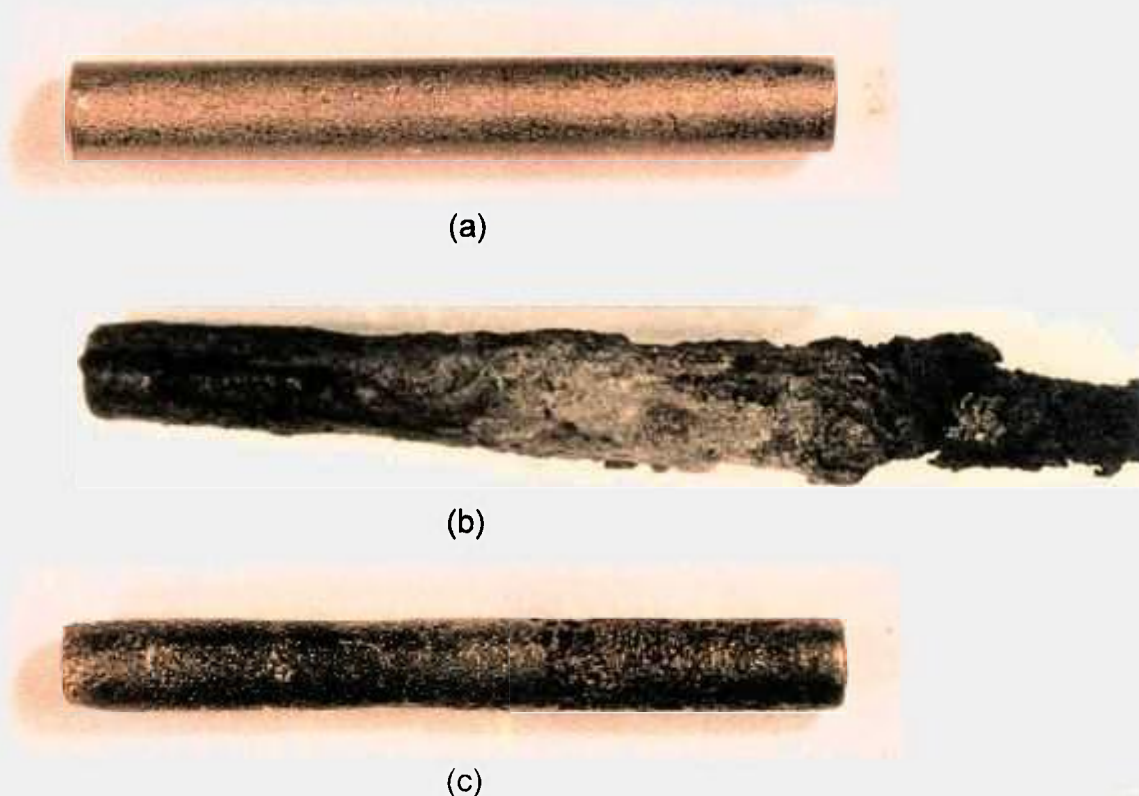
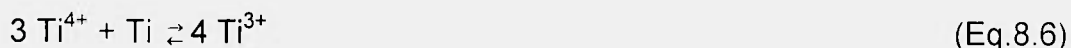


Figura 8.8. (a) Tarugo de titânio antes de sua imersão no eletrólito; (b) após a imersão com a formação do sal K_2NaTiF_6 na superfície e (c) tarugo corroído, após a remoção do sal.

A figura 8.8 (a) corresponde à barra de titânio antes de ser imersa no eletrólito. A barra de titânio após a imersão de trinta minutos apresentou uma camada espessa preta, Fig.8.8 (b), cuja análise por difração de raios X, Fig. 8.10, indicou ser K_2NaTiF_6 ; confirmando que ocorreu a redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} . Na figura 8.8 (c), pode-se observar a acentuada corrosão da barra de titânio após a remoção do sal.

O voltamograma cíclico da figura 8.9 foi construído logo após a retirada da barra de titânio da mistura eletrolítica, que apresentava uma coloração⁽²⁰²⁾ roxa típica da presença predominante dos íons de Ti^{3+} . Neste voltamograma não se identifica a presença dos picos R_1/O_1 associados à etapa de oxi-redução do Ti^{4+}/Ti^{3+} .

A análise cinética do par R_2/O_2 mostrou que a variação da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura é linear, característica de um processo

reversível, apesar da relação entre O_2/R_2 ser em média 0,7. O número de elétrons envolvidos no processo são três, calculados seguindo procedimentos já apresentados.

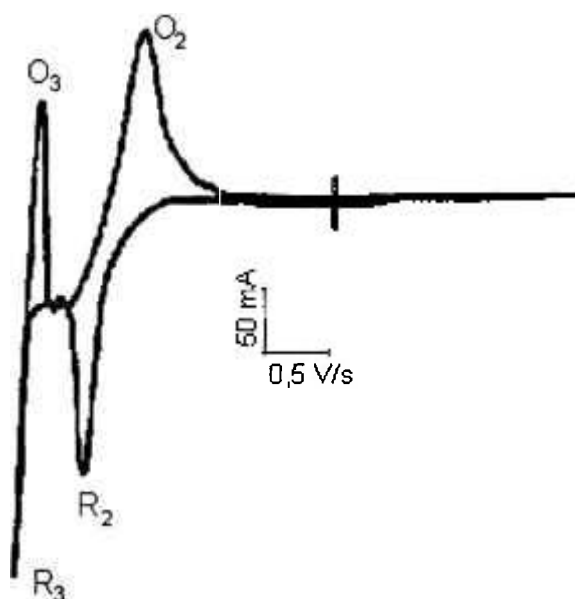


Figura 8.9. Voltamograma cíclico do K_2TiF_6 após a adição de uma barra de titânio por 30 minutos. $E_{ref}=Ni/Ni^{2+}$, $E_{trab}=Pt$

A caracterização do comportamento eletroquímico foi muito semelhante ao da segunda etapa, a relação entre i_{pa}/i_{pc} foi igual a 0,9, a etapa de redução apresentou três elétrons envolvidos e possui um comportamento reversível.

Durante a deposição do titânio, foi observada a presença de um sal insolúvel em torno do depósito. Este sal analisado pela técnica da difração de raios X foi o mesmo encontrado com a introdução de tarugo de titânio para a redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} , o K_2NaTiF_6 . O difratograma de raios X deste sal duplo pode ser observado na figura 8.10.

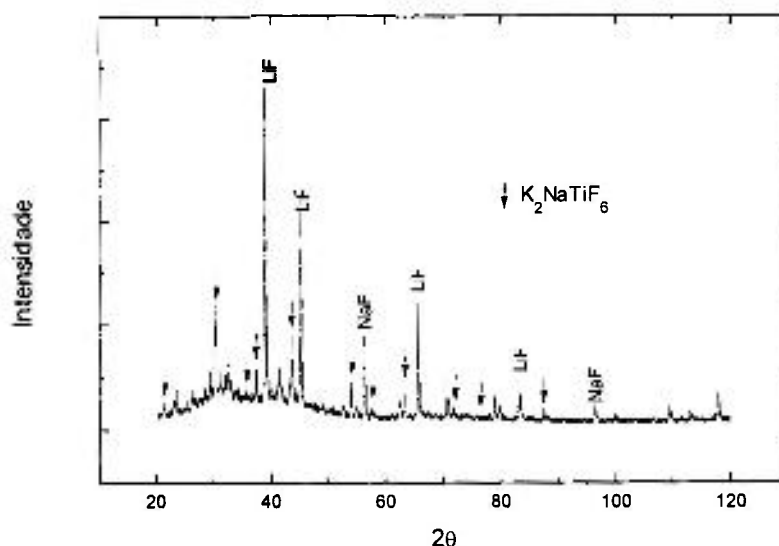


Figura 8.10. Difratoograma de raio X do K_2NaTiF_6

8.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS.

Nesta etapa não deve ser utilizado o nitrogênio, devido a alta afinidade com o titânio a elevadas temperaturas.

A platina foi o eletrodo de trabalho mais indicado a ser utilizado se comparado ao Cu e à grafita, devido a seu amplo espaço voltamétrico e baixa reatividade.

O eletrodo de cobre não se mostrou reativo com o titânio; porém o pico de oxidação do Ti^{3+}/Ti^{4+} se sobrepõe ao de oxidação do eletrodo.

Utilizando-se a grafita, não foi possível observar os picos de redução do Ti^{3+}/Ti , isto pode ser explicada pela sobreposição dos picos da pré-deposição do potássio (formação do C_8K), pela redução do Ti^{3+} para Ti e pelo pico de redução do potássio

O K_2TiF_6 em meio de Flinak se reduz em duas etapas: Ti^{4+}/Ti^{3+} (-1,75V) e Ti^{3+}/Ti (0,25V) e ambas possuem um comportamento reversível.

O coeficiente de difusão calculado para a temperatura 600 °C foi aproximadamente $2,14 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Durante a etapa de eletrodeposição, observou-se a formação de K_2NaTiF_6 em torno do cátodo.

8.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (167)HAARBERG,G.M. ROLLAND, W.; STERTEN, A.; THONSTAD, J., Electrodeposition of titanium from chloride melts. **J. Appl. Electrochem**, v. 23, p. 217-224, 1993.
- (168)SIBERT,M.E.; STEINBERG, M.A. Electrodeposition of titanium on base metals, **J. Electrochem. Soc.** v. 102, n. 11, p. 641-647, 1955.
- (169)BRENNER, A.; SENDEROFF, S., **J. Electrochem. Soc.**, v. 99, p. 223C, 1952 apud SIBERT,M.E. e STEINBERG, M.A. Electrodeposition of titanium on base metals, **J. Electrochem. Soc.** v. 102, n. 11, p. 641-647, 1955.
- (170)SIBERT, M.E.; STEINBERG, M.A. Electrodeposition of titanium on base metals, **J. Electrochem. Soc.** v. 102, n. 11, p. 641-647, 1955.
- (171)ALPERT, M.; SCHULTZ, F.; SULLIVAN, W. Electrolytic preparation of titanium from fused salts. **J. Electrochem. Soc.** V.104, n.9, 1957.
- (172)FORTIN, B.J.; WURM, J. G.; GRAVEL, L. e POTVIN, J. A. Electrodeposition of adherent titanium coatings on induction heated cathodes in fused salts, **J.Electrochem. Soc.** v. 106, n. 5, 1959.
- (173)BOBOIAN, R. HILL, D. L.; BAILEY, R. A Electrochemical studies on titanium in molten LiCl-KCl eutectic, **Can. J. Chem.** v. 43, p. 197-205, 1965.
- (174)KLEESPIES, E; HENRIE, T.A. Electrolytic methods for producing titanium and titanium alloys, **Bureau of Mines** – 6875, EUA.
- (175)CLAYTON, F. R.; MAMANTOV, G. e MANNING, D. L. Electrochemical studies of titanium in molten fluorides, **J. Electrochem. Soc.** v. 120; n. 9. p. 1193-1199, 1973.
- (176)CLAYTON, F.R.; MAMANTOV, G. e MANNING, D.L. J. Electrochemical studies of titanium in molten sodium tetrafluoroborate, **J. Electrochem Soc.**,v. 120, n. 9, p. 1199-1201, 1973.
- (177)CHASSAING, E.; BASILE, F.; LORTHIOIR, G. Study of Ti(III) solutions in various molten alkali chlorides. **J. Appl. Electrochem.** v. 11, p. 187-191, 1981.
- (178)DUTRIZAC, D.; FLENGAS, S. N., Electrochemical behaviour of the titanium chlorides in various alkali chloride baths. **Can. J. Chem.** v .43, p. 2947, 1965
- (179)LEPINAY, J.; PAILLERE, P. Première Etape de Reduction du Fluoro Titanate de Potassium dans Les Fluorures Fondus, **Electrochem. Acta.** v. 29, n. 9, p. 1243-1250, 1984.
- (180)POLYAKOVA, L.P.; STANGRIT, P.T.; POLYAKOV, E.G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts, **Electrochim. Acta**, v. 31, n. 2, p. 159-161, 1986
- (181)FERRY,D.; NOYON,E.; PICARD,G., **J. Less-Common Met.** v. 97, p. 331-341, 1984
- (182)LEPINAY, J.; BOUTEILLON, J.; TRAORE, S.; REANAUD, M.; BARBIER,M.J. Electroplating silicon and titanium in molten fluoride media, **J. Appl. Electrochem.** v. 17, p. 294-302, 1987.
- (183)FERRY,D.M.; PICARD,G.S.; TRÉMILLON,B.L., Pulse and AC impedance studies of the electrochemical systems of titanium in LiCl-KCl eutectic melts at 743 K., **J. Electrochem. Soc.** v. 135, n.6, p. 1443-1447, 1988.

- (184)ROBIN,A.; LEPINAY,J. ; BARBIER,M.J. Electrolytic coating of titanium onto iron and nickel electrodes in the molten LiF-NaF-KF eutectic, **J. Electroanal. Chem.** v. 230, p. 125-141, 1987.
- (185)GUANG-SEM, C.; OKIDO, M.; OKI, T., Electrochemical studies of the reaction between titanium ions in the KCl-NaCl molten salts system at 973 K. **J. Appl. Electrochem.** v. 17, p. 849-856, 1987.
- (186)GUANG-SEM, C.; OKIDO, M.; OKI, T., Electrochemical Studies of Titanium in Fluoride-Chloride Molten Salts. **J. Appl. Electrochem.** v.18, p. 80-85, 1988.
- (187)SEQUEIRA, C. A. C., Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆, **J. Electroanal. Chem**, v. 239, p. 203-208, 1988.
- (188)MAKYTA, M.;MATIASOVSKY, K. "Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB₂ in molten salts-I. The synthesis in an all-fluoride electrolyte", **Electrochem. Acta**, v. 34, n. 6, p. 861-866, 1989.
- (189)ROBIN, A. Comportamento eletroquímico de depósitos de titânio sobre níquel em fluoretos fundidos. In: **VII Simp. Brasil. Eletroq. Eletroanal.**, 8 a 11 Abril, Ribeirão Preto, Brasil, p. 515-520, 1990.
- (190)ROBIN, A.; LEPINAY, J.; BARBIER, M. J. Application de la voltampérométrie convolutionnelle à la détermination du coefficient de diffusion des ions TiF₃⁺ dans l'eutectique LiF-NaF-KF de 600°C a 900°C, **J. Appl. Electrochem.** v. 20, p. 289-293, 1990.
- (191)BRETT, A. M.; BRETT, M. A. **Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações**, Oxford University Press, 1993.
- (192)ZUCA, S.; ENE, N. Electrorefining of titanium metal in molten alkali halide mixtures, **Materials Science Forum**, v. 73-75, p. 643-652, 1991.
- (193)POPOV, B. N.; KIMBLE, M. C.; WHITE, R. E., Electrochemical behaviour of titanium(II) and titanium(III) compounds in molten lithium chloride/potassium chloride eutectic melts. **J. Appl. Electrochem.** v. 21, p. 351-357, 1991
- (194)ROBIN A. Estudo eletroquímico da redução dos íons de TiF₆³⁺ sobre o ferro no eutético LiF-NaF-KF à 800°C e 900°C. In **XI Congresso Iberoamericano de Eletroquímica**, Águas de Lindóia, São Paulo, V-52, 1994.
- (195)GIRGINOV, A. TZVETKOFF, T. Z.; BOJINOV, M. Electrodeposition of refractory metals (Ti, Zr, Nb, Ta) from molten salt electrolytes. **J. Appl. Electrochem.** v. 25, p. 993-1003, 1995.
- (196)ELIZAROVA, I. R.; POLYAKOVA, L. P.; POLYAKOV, E. G.; STANGRIT, P.T. Electrochemical behaviour of titanium ions in the CsCl-KCl-NaCl-NaF-K₂TiF₆. **Russ. J. Electrochem.** v. 32, n. 3, p. 375-382, 1996.
- (197) MATSUDA,H.e AYABE,Y. Zur theorie des randles-sevcikschen kathodenstrahl-polarographie. **Z. Electrochem.**, v. 59, p. 494-502, 1955.
- (198)BARD, J. A.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods**, John Wiley & Sons, 1980.

- (199)SANTOS, Célia A.L. Estudo Voltamétrico do íon Nd^{3+} em meio de NaCl-KCl (1:1) fundido. (IPEN) Instituto de Pesquisas Enegetica Nucleares. São Paulo, 1997. (**Dissertação de mestrado**, IPEN, Univ. São Paulo).
- (200)SARTORI, A. F.; SANTOS, C.; SCHULZE, K. Electrolytic niobium and a molten salt pilot plant, **Status seminar-niobium technology**, Guaratinguetá, S.P., Brasil, 11-15 março, 1984, p. 359-375.
- (201)TRAVALLONI, A.; BROCC, M.; CHAUVIN, G.; CORIOU, H.; DIXIMIER, J. Electrolytic separation of niobium and tantalum in fused fluorides. **30th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry**. Trondheim, Norway, 27-31 de agosto, 1979.
- (202)COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Química Inorgânica**, Livros Técnicos e Científicos Ed. 1978

9.1 HISTÓRICO

Andrieux⁽²⁰³⁾, considerado o precursor da preparação eletroquímica de TiB_2 em meio de sais fundidos, em 1929, o eletrodepositou a partir de uma mistura de MgO , MgF_2 , $2\text{B}_2\text{O}_3$, $1/2\text{TiO}_2$ ou CaO , CaF_2 , $2\text{B}_2\text{O}_3$, $1/4\text{TiO}_2$ a $750\text{ }^\circ\text{C}$ sobre inonel e grafita.

Em 1955, *Meerson e Smirnov*⁽²⁰⁴⁾ e em 1956 *Sindeband*⁽²⁰⁵⁾ utilizando o mesmo eletrólito de *Andrieux*, estudaram-no a diversas temperaturas.

Em 1969, *Schlain et al.*⁽²⁰⁶⁾ utilizaram uma mistura de $\text{NaBO}_2 + \text{LiBO}_2 + \text{Na}_2\text{TiO}_3 + \text{TiO}_2$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$, tendo cobre como substrato. Após 3 anos de contínuos trabalhos, obtiveram depósitos aderentes, duros e brilhantes e patentearam o procedimento.

Giess⁽²⁰⁷⁾ em 1972 e *Kellner*⁽²⁰⁸⁾ em 1973 patentearam uma preparação onde o eletrólito era constituído por misturas de $\text{LiF} - \text{KF} - \text{KBF}_4 - \text{TiF}_3$ ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 90mA/cm^2) e de $\text{LiF} - \text{KF} - \text{BF}_3 - \text{TiF}_3$ ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 30mA/cm^2).

Em 1973, *Gomes e Uchida*⁽²⁰⁹⁾ eletrodepositaram TiB_2 em meio de criolita, NaOH , borato e haleto de sódio. Após dois anos, *Gomes et al.*⁽²¹⁰⁾ produziram depósitos com 98% de pureza, em meio de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NaCl} - \text{TiO}_2$ (rutilo) a $1025\text{ }^\circ\text{C}$. Eles utilizaram $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ para remover o carbono presente no depósito.

Em 1979, *Schlain et al.*⁽²¹¹⁾ utilizaram uma mistura de $\text{NaBO}_2 + \text{LiBO}_2 + \text{Na}_2\text{TiO}_3 + \text{TiO}_2$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$, tomando como cátodo cobre, aço carbono, inonel, níquel e molibdênio e, como ânodo, Ti. A densidade de corrente aplicada com ânodo de titânio foi de $6\text{ a }9\text{ A/cm}^2$ e com TiB_2 compactado de $9\text{ a }30\text{ A/cm}^2$. A taxa de deposição foi de $35\text{ }\mu\text{m/hora}$. Observaram que a aderência do revestimento variava conforme o substrato. Obtiveram depósitos aderentes em substratos de molibdênio e pouco aderentes em aço carbono e inonel. De modo a melhorar a aderência nos eletrodos de aço carbono e inonel, estes foram pré-revestidos com cobre e níquel.

Em 1983, *Bogacz et al.*⁽²¹²⁾ revestiram cátodos de molibdênio em meio de $\text{NaBO}_2 + \text{LiBO}_2 + \text{Na}_2\text{TiO}_3 + \text{TiO}_2$ ou $\text{Na}_2\text{BO}_7 + \text{TiO}_2$ a 900°C . Porém, o depósito apresentou trincas. Observaram que a densidade de corrente aplicada influencia fortemente a estrutura do depósito.

Matiasovsky et al.^(213,214,215) em 1988 utilizaram como soluto o TiCl_3 , K_2TiF_6 e o KBF_4 e, como solvente, as misturas de fluoretos e cloretos, LiF-KCl e KF-KCl a 750°C . Os resultados apresentados envolveram tanto os aspectos fundamentais da cinética eletroquímica, como também inúmeros ensaios voltados à melhoria do processo de preparação de revestimentos. Em meio de KF-KCl , obtiveram um depósito compacto e aderente num substrato de molibdênio, conseguindo uma espessura de camada de aproximadamente $80\text{ }\mu\text{m}$ ($0,7\text{ A/cm}^2$, 15 min , 750°C).

Concomitantemente a esses trabalhos de *Matiasovsky et al.*, *Wendt et al.*^(216,217,218) de 1989 a 1991, em meio de fluoretos e cloretos, estudaram o comportamento eletroquímico da co-redução dos íons de (Ti^{4+} e B^{3+}) e (Zr^{4+} - B^{3+}) sobre substratos de cobre e grafita, obtendo depósitos dendríticos com alta pureza. Observaram que em substrato de cobre é impossível obter depósitos isentos de trincas, devido à diferença dos coeficientes de expansão térmica do cobre e da grafita. Não foi possível depositar com densidades de correntes superiores a 1 A/cm^2 , devido à ocorrência de efeito anódico (a formação de CF_4 no ânodo eleva a resistividade deste).

Em 1993, *Deviatkin, et al.*⁽²¹⁹⁾ produziram boretos a partir de $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{KBF}_4 +$ fluoreto do metal a 700°C . No ano seguinte⁽²²⁰⁾, apresentaram a síntese do TiB_2 em meio de Na_3AlF_6 (criolita)- Al_2O_3 (alumina)- $\text{TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ a 1000°C .

Em 1994, *Duan et al.*⁽²²¹⁾, em meio de $\text{LiF-NaF} + \text{K}_2\text{TiB}_2 + \text{KBF}_4$, observaram que a formação do TiB_2 é facilitada devido à polarização do B^{3+} , à despolarização do Ti^{2+} , e ao alto valor negativo da energia livre de formação do TiB_2 . Ao estudarem as espécies eletroativas individualmente, observaram que o Ti^{4+} é reduzido em três etapas e o B^+ em apenas uma.

Novos resultados foram publicados em 1996 pelo grupo de *Makyta*⁽²²²⁾, no qual compararam os eletrólitos contendo criolita e misturas de fluoretos e cloretos. Observaram que há uma rápida decomposição do eletrólito contendo criolita, não sendo indicado para depositar o TiB_2 .

Em 1995, *Shapoval et al.*⁽²²³⁾ realizaram uma extensa revisão sobre a eletrodeposição de metais de transição dos grupos IV –VI, e relataram que existem poucos trabalhos relacionados ao estudo do mecanismo de eletrodeposição.

Zarutskii et al.⁽²²⁴⁾, em 1997, realizaram um estudo do mecanismo eletroquímico da eletrodeposição do TiB_2 , em meio de $\text{KCl-NaCl-NaF-NaBF}_4$ e observaram que, com

a adição de fluoreto, ocorre uma estabilização do eletrólito, devido a uma alteração das propriedades ácido-base.

Após a realização do estudo bibliográfico, constatou-se que existem poucos trabalhos relacionados ao estudo do TiB_2 para qualquer eletrólito, especialmente o Flinak. Os poucos existentes estão relacionados aos aspectos tecnológicos, o mesmo ocorrendo para o titânio e o boro e somente após 1988 foi iniciado o estudo do comportamento eletroquímico da co-deposição do Ti-B.

9.2 RESULTADOS

9.2.1 Escolha da relação de concentração entre os solutos K_2TiF_6 e KBF_4

Esta escolha teve como objetivo encontrar uma relação entre a concentração de B^{3+} e Ti^{4+} , para que somente um pico de co-redução estivesse presente. Este procedimento apresenta como vantagem um melhor controle da qualidade do revestimento durante a deposição, pois somente TiB_2 é depositado.

Foram construídos vários voltamogramas cíclicos nos quais foi alterada a relação entre as concentrações de B^{3+} e Ti^{4+} de 1/10 a 8/1.

Nos estudos anteriores constatou-se que o potencial de deposição dos íons de titânio, para uma concentração de 0,5 mol/L, é -1,75 V. O potencial de deposição dos íons de boro, para uma concentração de 2 mol/L, é -1,25 V. Estes potenciais por estarem muito afastados, tornam inviável a co-redução iônica.

Na figura 9.1, é possível observar a variação da relação entre BF_4^- e TiF_4^{2-} . Utilizou-se uma concentração fixa de 0,5 mol/L K_2TiF_6 em todos os voltamogramas e variou-se a concentração do KBF_4 .

No voltamograma cíclico da curva (A) não foi introduzido BF_4^- no eletrólito. Pode-se observar os picos (R_1) e (R_3) relacionados à redução de Ti^{4+} para Ti, em duas etapas ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}$); o pico (R_5) está relacionado à formação de um intermetálico entre o titânio e a platina. O pico (R_4) esta relacionado com o limite catódico do voltamograma.

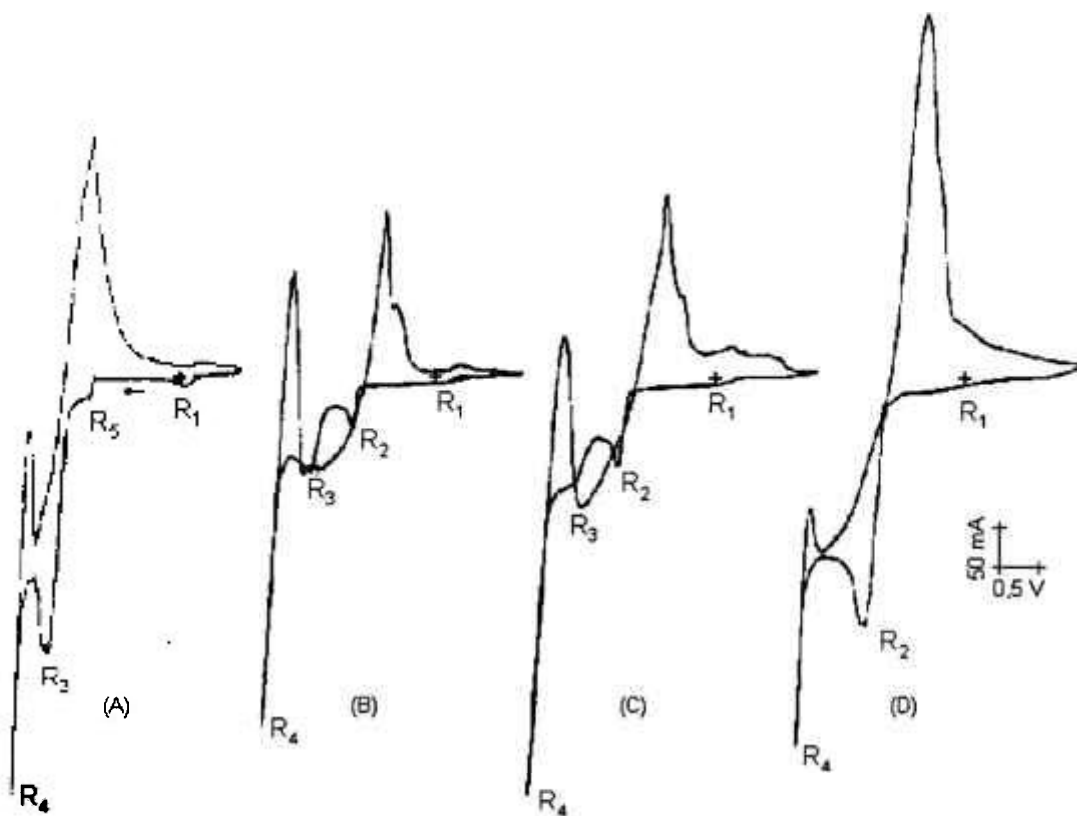


Figura 9.1: Voltamograma cíclico de $0,50 \text{ K}_2\text{TiF}_6$ e diferentes concentrações de KBF_4 sobre platina (600°C , 200 mV/s). (A) 0 mol/L KBF_4 ; (B) $0,25 \text{ mol/L KBF}_4$; (C) $0,5 \text{ mol/L KBF}_4$; (D) $2,00 \text{ mol/L KBF}_4$.

Comparando-se na figura 9.1 os voltamogramas (A) e (B), com o aumento da concentração de KBF_4 , há uma acentuada diminuição da intensidade da corrente do pico (R_3) (relacionada à redução do titânio) e um aumento do pico (R_2).

A diminuição do pico (R_3) se deve à deposição do Ti^{3+} juntamente com o BF_4^- , em um potencial mais anódico (pico R_2) que o de redução de titânio.

Pelo fato do ânion BF_4^- ser considerado um agente complexante em meio aquoso, e sua adição no eletrólito provocar uma despolarização do titânio, a deposição do TiB_2 provavelmente se tornou possível devido à formação de um complexo entre B^{3+} e o Ti^{3+} , facilitando a deposição do TiB_2 . Desta forma, o titânio é depositado em subpotencial comumente denominado UPD – *under potential deposition*.

No voltamograma (D), pode-se observar apenas um pico de deposição entre o espaço voltamétrico. Depositando-se por 10 minutos no potencial de redução do pico (R_2), após uma análise por difração de raios X, identificou-se apenas uma fase de TiB_2 .

A presença de apenas um pico na voltametria indica a possibilidade de apenas uma fase sendo formada, logo todo o Ti e o B reduzido formou TiB_2 .

Este fato é muito útil para a eletrodeposição pois é possível depositar com potenciais distintos e obter-se apenas TiB_2 como depósito.

Na tabela 9.1, pode-se observar o potencial de redução e a corrente para cada voltamograma da figura 9.1. Nota-se a diminuição da corrente do pico (R_3) e o aumento do pico (R_2).

Tabela 9.1: Potencial e corrente dos picos dos voltamogramas da figura 9.1.

Curva	Pico (R_3)		Pico (R_2)	
	E_p (V)	I_p (A)	E_p (V)	I_p (A)
A	-1,75	0,36	-	-
B	-1,75	0,11	-1,4	0,05
C	-1,75	0,13	-1,4	0,10
D	-	-	-1,4	0,32

9.2.2 Variação da concentração de K_2TiF_6

Na figura 9.2, pode-se observar um ensaio similar; porém, manteve-se a concentração de B^{3+} constante e alterou-se a concentração de Ti^{4+} .

Na figura 9.2, o limite anódico e catódico do voltamograma corresponde à oxi-redução do eletrodo de platina e oxi-redução do potássio, respectivamente. O pico (R_1), observado anteriormente no estudo voltamétrico do boro, refere-se à formação de um intermetálico entre a platina e o boro.

Comparando-se o pico (R_2), dos voltamogramas (A) e (B), nota-se que com a adição de apenas 0,01 mol/L de K_2TiF_6 , houve uma polarização do potencial de redução do boro, passando de $-0,80$ V para $-1,40$ V. No mesmo pico, com o aumento da concentração de Ti^{4+} , nos voltamogramas (B), (C) e (D), observa-se um pequeno aumento da corrente de pico.

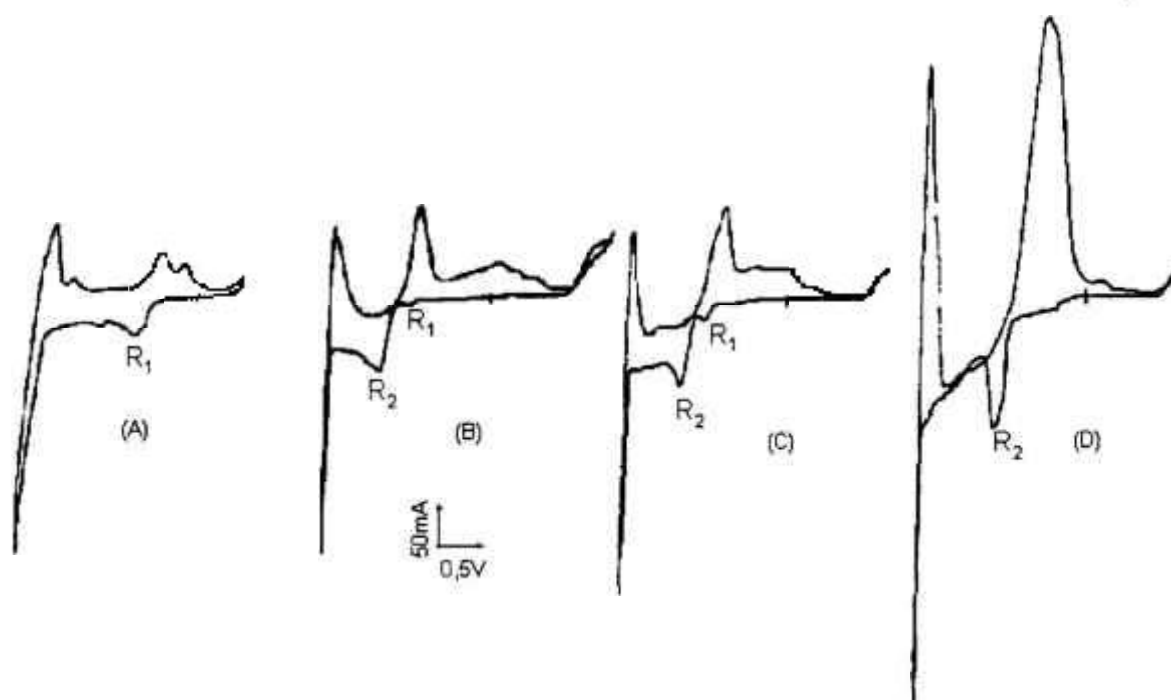


Figura 9.2: Voltamograma cíclico de 0,50 KBF₄ e diferentes concentrações de K₂TiF₆ sobre platina (600°C, 200 mV/s). (A) 0 mol/L K₂TiF₆; (B) 0,02 mol/L K₂TiF₆; (C) 0,08 mol/L K₂TiF₆; (D) 0,12 mol/L K₂TiF₆.

Aplicando-se um potencial de -1,45V por 10 minutos, o depósito obtido foi analisado pela técnica de Fluorescência de raios X. Observou-se no depósito a presença de boro e titânio como mostra a tabela 9.2. Supondo-se que todo o titânio depositado formou TiB₂ observa-se um excesso de boro, porém pela técnica de difração de raios X, foi observada apenas a presença de uma fase de TiB₂.

Tabela 9.2: Análise de Fluorescência de raios X do TiB₂.

	%B	%Ti
Amostra	68,1	31,9
Teórico (TiB ₂)	30,1	69,9
Excesso	38,1	-

Com o aumento da concentração de K₂TiF₆, na curva 'C' e 'D', pode-se observar a presença de um pico R₃, relacionado com a redução do titânio, pois possui o mesmo potencial de redução de Ti³⁺ para Ti (-1,75 V).

No voltamograma (D), com uma proporção de B/Ti= 4/1, observa-se apenas um pico de redução, pico (R_2), cujo potencial é um pouco menos catódico se comparado com os dos voltamogramas anteriores. O pico (R_1) não foi observado, provavelmente, devido à intensidade da corrente do pico (R_2).

Após uma deposição potenciostática, aplicando-se o potencial acima mencionado (-1,75 V), o depósito foi analisado pela técnica de Fluorescência de raios X, teve como resultado a presença de boro e titânio; para uma composição teórica de TiB_2 , havia excesso de titânio (tabela 9.3). A mesma amostra foi submetida à análise de difração de raios X, e foi observada a presença de TiB_2 e Ti.

Tabela 9.3: Cálculo teórico e experimental da porcentagem em peso de TiB_2

	%B	%Ti
Amostra	28,5	71,5
Teórico (TiB_2)	30,1	69,9
Excesso	-	3,72

Na tabela 9.4, pode-se observar a polarização dos picos (R_1) e (R_2) com a adição de K_2TiF_6 , o potencial de redução do pico (R_3), a corrente de pico catódica (i_p^c) e o brusco aumento da corrente catódica do pico (b) para uma relação de 4/1.

Tabela 9.4: Potencial e corrente de pico catódico dos pontos da figura 9.2.

curva	R_1		R_2		R_3	
	E_p, V	i_p^c, mA	E_p, V	i_p^c, mA	E_p, V	i_p^c, mA
A			-0,8	-50		
B	-1,1	-5	-1,40	-100	-1,75	-90
C	-1,1	-15	-1,40	-130	-1,75	-100
D			-1,2	-170		

9.2.3 Sobrepotencial de nucleação

Após os ensaios, a relação escolhida de B^{3+}/Ti^{4+} foi de 4/1, pois possui apenas um pico de redução. Na figura 9.3 é mostrado o voltamograma cíclico da eletrodeposição do TiB_2 a partir de uma relação de B/Ti= 4/1, utilizando-se como eletrodo de trabalho a platina.

Os picos (R_1) e (O_2) referem-se à oxi-redução do TiB_2 .

Uma vez formado o TiB_2 após a inflexão da varredura no sentido anódico, o potencial de equilíbrio difere do potencial do início da deposição do TiB_2 possuindo este uma sobretensão de aproximadamente 200 mV, sugerindo o favorecimento da redução na presença do composto intermetálico. *Chamelot, Lafange e Taxil*.⁽²²⁵⁾, estudando a eletrodeposição do nióbio em meio de LiF-NaF, observaram o mesmo fenômeno, e associaram-no à formação de uma fase sólida na superfície do eletrodo. Denominaram esta diferença de potencial, de *nucleation overpotential*.

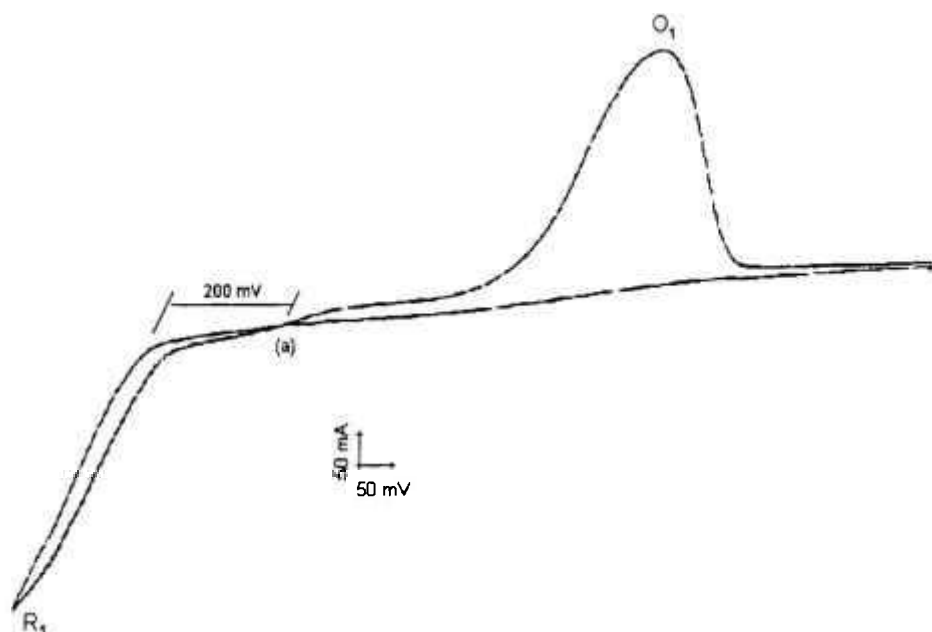


Figura 9.3: Voltamograma cíclico do TiB_2 ($E_{trab} = Cu$, $E_{ref} = Ni/Ni^{2+}$, $B/Ti = 4/1$)

Durante a etapa de redução, existem duas possibilidades para a deposição^(226,227,228) de um íon metálico. Na primeira possibilidade, o íon é depositado diretamente num sítio estável, como por exemplo a borda de um plano atômico em crescimento, ficando este integrado à camada depositada.

Em processos galvânicos é muito comum ocorrer a pré-deposição de uma monocamada do metal antes do depósito em massa. As propriedades desta primeira camada são fortemente influenciadas pelo substrato, embora o depósito principal também possa ser afetado.

Na segunda possibilidade, o íon é depositado num sítio ativo, isto é, uma posição em que ele não fica em contato com outros átomos de mesmo plano, mas com

os átomos do plano sobre o qual ele foi descarregado. Neste caso, ele fica livre para se movimentar ao acaso ao longo deste plano até encontrar uma descontinuidade, como uma borda de um plano em crescimento, e ficar integrado à camada depositada. Este tipo de difusão superficial do íon a 700°C pode passar a controlar o processo de deposição e em caso extremo, ser a etapa mais lenta. Este fenômeno é designado *sobretensão de cristalização*.

No ponto (a), da figura 9.3 pode-se observar que existe uma pequena inflexão na reversão da voltametria cíclica, próxima da corrente nula (i_0). Isto mostra claramente que o processo é considerado lento.

Para reações irreversíveis, especialmente para potenciais perto do potencial de equilíbrio, é necessário aplicar um potencial mais elevado (sobrepotencial) do que para uma reação reversível, de modo a vencer a barreira de ativação e permitir que ocorra a reação.

9.2.4 Etapa determinante do processo

Na figura 9.4, o gráfico refere-se à oxi-redução do TiB_2 a diferentes velocidades de varredura. Foi utilizada como eletrodo de trabalho a platina tendo como referência o Ni/Ni^{2+} . Nesta curva é possível observar que o aumento da corrente de pico catódico varia linearmente com o aumento da raiz quadrada da velocidade de varredura de acordo com a equação de *Randles-Sevcik*.

Na figura 9.5 é mostrado que o potencial de pico de redução, relacionado ao potencial de formação do TiB_2 , varia com a velocidade de varredura. Esta alteração do potencial de redução sugere que esta etapa não é controlada por difusão.

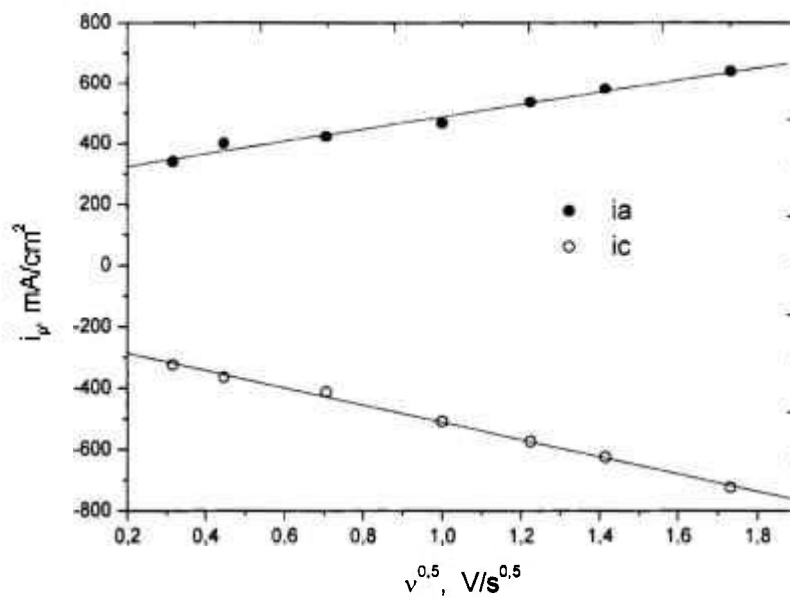


Figura 9.4: Variação da corrente de pico catódica e anódica em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura (600 °C; B/Ti= 4/1, E_{trab} = Pt)

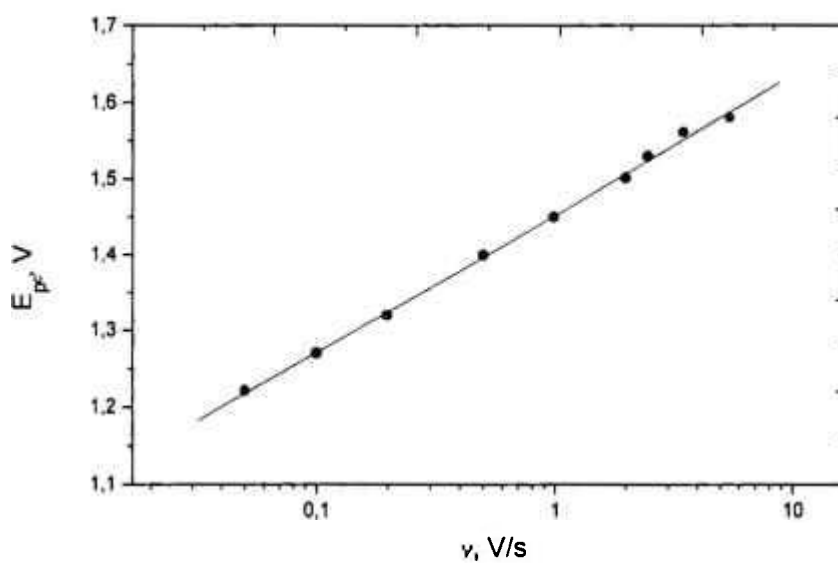


Figura 9.5: Dependência do potencial de formação do TiB_2 em relação à velocidade de varredura ($A= 0.23\text{cm}^2$, 0,57 mol/L, 600 °C, B/Ti= 4/1)

9.2.5 Variação da polarização catódica

Na figura 9.6, variou-se a polarização catódica no voltamograma para se observar qual o potencial de inflexão, E_{λ} , mais indicado para se determinar a corrente de pico anódica do TiB_2 .

Quando o potencial de inflexão está muito além do potencial de pico, a corrente de oxidação se torna mais que o dobro da corrente de redução. Este fato demonstra que existem outras reações que ocorrem em potenciais muito próximos da deposição do TiB_2 .

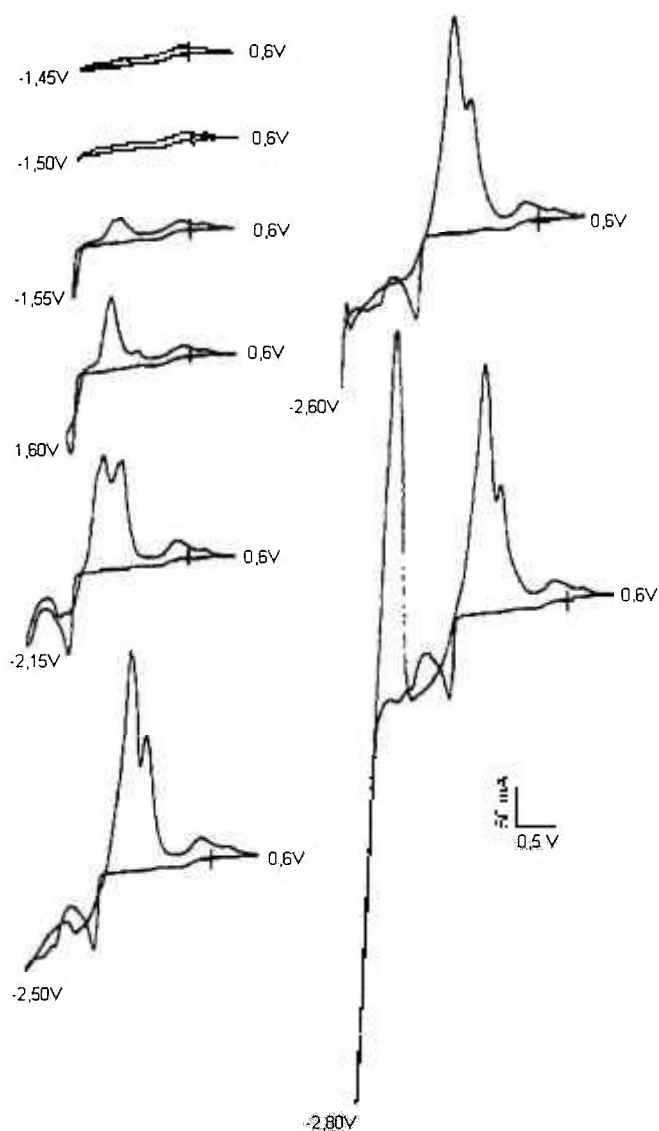


Figura 9.6: Aumento da polarização no voltamograma de 2 mol/L KBF_4 e 0,5mol/L K_2TiF_6 ($E_{\text{trab}} = \text{Pt}$; 600 °C; 100 mV/s)

Aplicando-se um potencial de $-1,70\text{ V}$ (200 mV mais negativo que o potencial de pico) durante 15 min, observou-se no depósito, a presença de potássio, boro e titânio pela técnica da fluorescência de raios X. Levando-se em consideração uma relação entre B/Ti de 2,32 para TiB_2 , o resultado indica um excesso de titânio no depósito. Na tabela 9.5, pode-se observar os valores obtidos.

Tabela 9.5: Resultado da análise Semiquantitativa, pela técnica de Fluorescência de Raios X do TiB_2

	B(%)	Ti(%)	K(%)
Amostra	28,62	68,15	3,20
Teórico (TiB_2)	30,10	69,90	-
Excesso	-	0,53	3,20

A partir dos ensaios anteriores, para se obter a corrente de pico anódica, i_p^a , relacionada somente com a oxidação do TiB_2 , a varredura direta foi interrompida em aproximadamente 100 mV após o potencial de pico, E_p^c , como pode ser observado na figura 9.7. Comparando-se as áreas relacionadas com a corrente anódica e catódica, na área anódica obteve-se 149,8 mC e na catódica, -148,2 mC, áreas praticamente semelhantes.

Os dados da tabela 9.6, foram obtidos a partir dos ensaios voltamétricos, com uma relação entre $\text{B}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ de 4/1. O potencial de inflexão aplicado foi de 100mV após o potencial de pico catódico. Pode-se observar que à medida que se aumenta a velocidade de varredura, ocorre um afastamento entre os potenciais de oxidação e redução do TiB_2 .

Tabela 9.6: Potenciais e corrente de oxi-redução de pico do TiB_2 .

v (mV/s)	$-E_p^c$	$-E_p^a$	$E_p^c - E_p^a$	i_p^a / i_p^c
50	1,32	0,67	0,65	0,50
100	1,36	0,65	0,71	0,53
200	1,40	0,66	0,74	0,54
500	1,44	0,65	0,79	0,59
1000	1,49	0,65	0,84	0,60

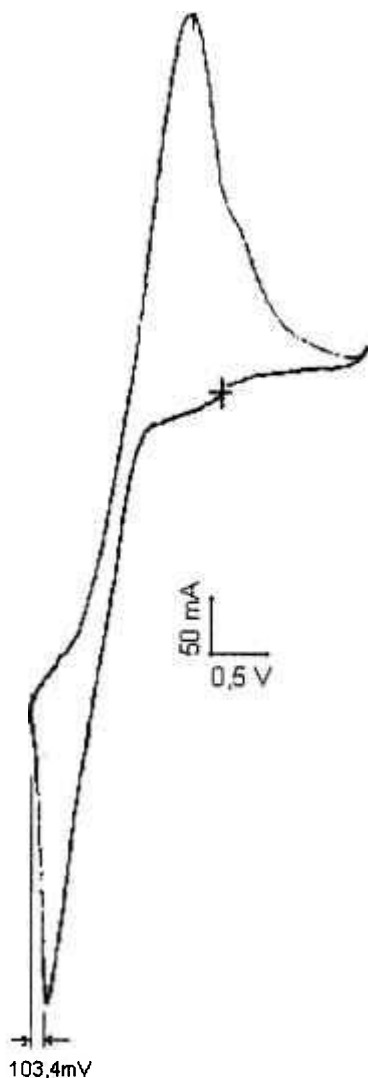


Figura 9.7: Voltamograma cíclico do TiB_2 .
(4 mol/L KBF_4 ; 1 mol/L K_2TiF_6 ; $E_{\text{trab}} = \text{Pt}$; 600 °C e 100 mV/s).

Invertendo-se a polarização 100 mV após o potencial de pico de deposição do TiB_2 , pode-se observar, na figura 9.8, que a razão entre corrente de pico anódica i_p^a e catódica i_p^c , diminui com o aumento da velocidade de varredura, e que i_p^a é menor que i_p^c para todas as velocidades de varredura empregadas. Isto significa que nem toda espécie reduzida é re-oxidada.

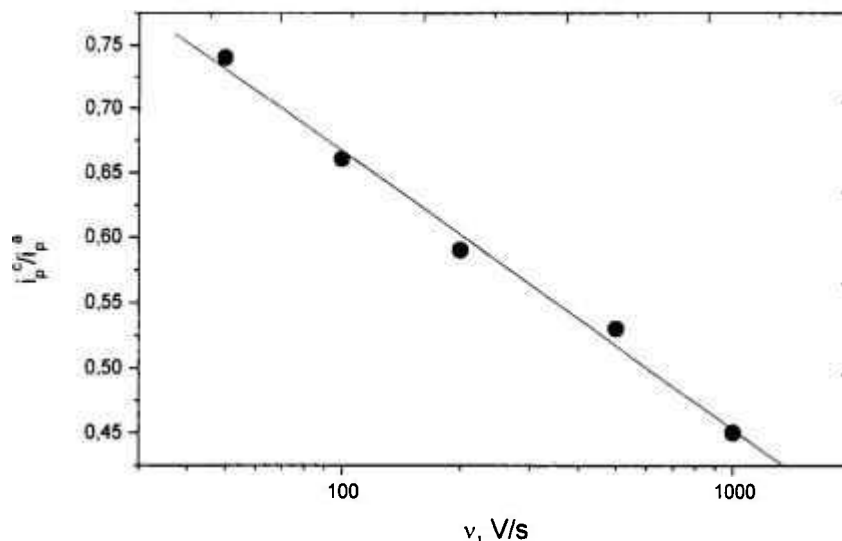


Figura 9.8: Relação entre a razão entre as correntes de pico catódica (i_p^c) e anódica (i_p^a) e a velocidade de varredura. (4 mol/L KBF_4 ; 1 mol/L K_2TiF_6 ; $E_{\text{trab}}=\text{Pt}$; 600 °C).

9.2.6 Influência da temperatura na deposição do TiB_2

No voltamograma cíclico da figura 9.9, pode-se observar a influência da temperatura sobre o comportamento eletroquímico das espécies eletroativas, 0,5 mol/L KBF_4 e 0,12 mol/L K_2TiF_6 , em estudo, utilizando como eletrodo de trabalho a platina. O pico (R_1) refere-se à formação do TiB_2 , e o pico (R_2) refere-se à redução do titânio, observado também em ensaios anteriores.

Na figura 9.10, pode-se observar que o aumento do potencial de pico de redução do TiB_2 em relação à temperatura não é linear. Nota-se que, somente acima de 600 °C, o pico (a) referente à eletrodeposição do TiB_2 da figura 9.9 se torna mais favorecido. Porém de acordo com o resultado da termogravimetria do KBF_4 , demonstrado em estudos anteriores, este se decompõe acima de 610 °C.

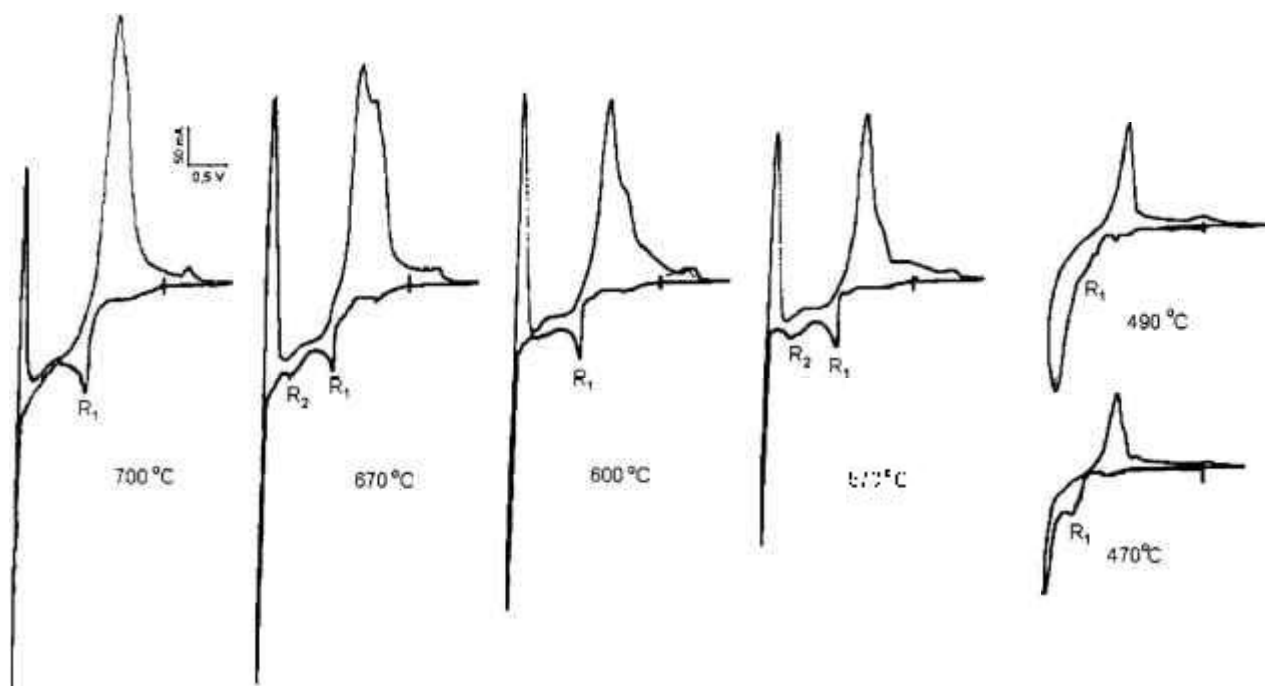


Figura 9.9: Voltamograma cíclico de 0,5 mol/L KBF_4 e 0,12 mol/L K_2TiF_6 sobre platina em diferentes temperaturas (100 mV/s).

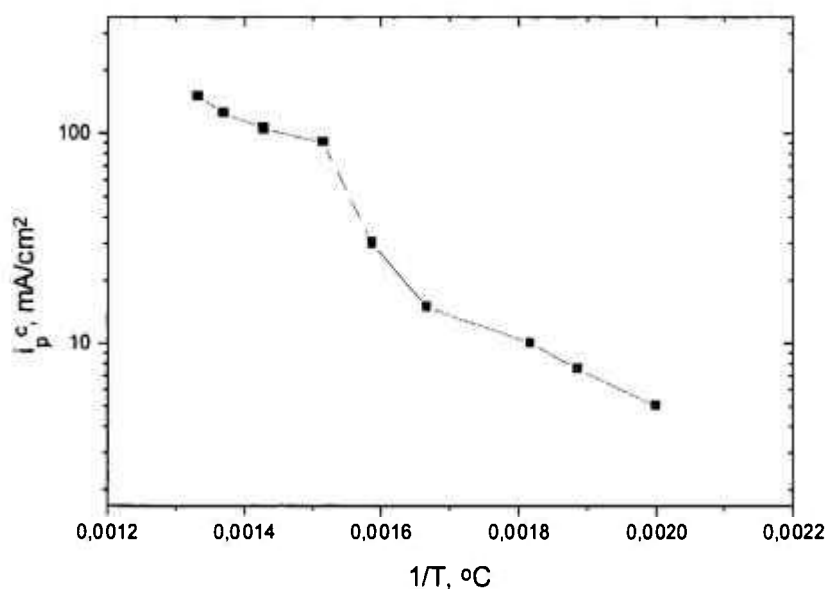


Figura 9.10: Variação da corrente de pico de formação do TiB_2 em relação à temperatura.

Nos ensaios de eletrodeposição do TiB_2 , será utilizada a temperatura de 600°C , pois a reação é favorecida e não ultrapassa o limite de decomposição do KBF_4 , que certamente iria diminuir o rendimento se fosse aplicada temperatura mais elevada.

O estudo do comportamento eletroquímico das espécies eletroativas K_2TiF_6 e KBF_4 demonstrou que, quando presentes individualmente no eletrólito, apresentavam um comportamento reversível e irreversível, respectivamente.

Quando as duas espécies eletroquímicas estão presentes, o mecanismo é alterado. Ocorre um deslocamento do potencial de redução de ambas as espécies, que passam a depositar no mesmo potencial. Além disso, o comportamento eletroquímico se aproxima muito para um comportamento irreversível, quando a etapa determinante do processo é a de transporte de carga. Esta etapa é seguida de uma etapa química devido à formação do TiB_2 .

9.2.7 Determinação da energia de Gibbs de formação do TiB_2

O valor da energia de Gibbs de formação do TiB_2 foi obtido por intermédio dos voltamogramas do boro, do titânio e do diboreto de titânio em Flinak apresentados anteriormente. Os potenciais de equilíbrio B/B^{3+} , Ti/Ti^{4+} e $TiB_2/B^{3+}, Ti^{4+}$ obtidos foram medidos em relação ao potássio, limite catódico do voltamograma. O cálculo da entalpia de formação é demonstrado abaixo:

$$\Delta G = - nF \Delta E \quad (Eq.9.2)$$



$$\Delta G^\circ_4 = \Delta G^\circ_3 - \Delta G^\circ_2 - \Delta G^\circ_1$$

$$\Delta G^\circ_4 = - 9 \cdot F \cdot 0,85 + 6 \cdot F \cdot 0,65 + 3 \cdot F \cdot 0,35$$

$$\therefore \Delta G^\circ_4 = -260.425,80 J/mol \approx -260,5 kJ/mol.$$

Esta reação é termodinamicamente favorecida como pode ser observado pelo alto valor negativo⁽²²⁹⁾ da energia livre de formação de Gibbs para o TiB₂.

O valor obtido se aproxima muito do teórico ($\Delta G_{f,900K}^{\circ} = -265,556 \text{ kJ/mol}$), e a pequena diferença se deve às pequenas alterações das condições experimentais empregadas, tais como evaporação do solvente e a área do eletrodo.

9.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS.

Por intermédio deste estudo, algumas considerações importantes foram obtidas com o intuito de melhorar a qualidade do revestimento durante os métodos de eletrodeposição galvanostática e potencioestática.

A razão entre B³⁺ e Ti⁴⁺ mais indicada é 4/1, pois entre o intervalo voltamétrico, observa-se apenas um pico de redução.

A temperatura ideal de trabalho é de 600°C, pois acima desta inicia a decomposição do KBF₄, e abaixo desta a reação é menos favorecida.

O potencial de redução não deve ultrapassar valores mais negativos que -1,7 V, pois abaixo deste se depositará potássio, formando provavelmente o intermetálico, Ti-B-K.

9.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (203)ANDRIEUX, M.L. Recherches sur l'electrolyse des oxydes metalliques dissous dans l'anhydride ou dans les borates fondus, **Annales de Chimie**, v.12, p.423-507, 1929.
- (204)MEERSON, G.A. e SMINOV, M.P. Mechanism of electrolyte preparation of borides of different fusible metals, **Neorg. Khim.**, n.2, p.130-147, 1955 (C.A. 50: 3122b).
- (205)ESTADOS UNIDOS. **U.S. Patent 2,741,587**. Metal Borides by Fused Salts Electrolyte. SINDEBAND, S., Abril 10, 1956
- (206)SCHLAIN, D.; Mc.CAWLEY, F.X.; SMITH, G.R., Electrodeposition of titanium diboride coatings, **J. Electrochem. Soc.** v.116, n.9, p.1227-1228, 1969.
- (207)ALEMANHA, **German Patent, 2,214,633**. Verfahren zum überziehen von elektrisch leitenden körpern mit titanborid, GIES, H., Mar. 23, 1972.
- (208)ESTADOS UNIDOS. **U.S. Patent 3,880,729**. Process for electrodepositing titanium diboride from fused salts, Kellner, J.D. Out. 18, 1973.
- (209)ESTADOS UNIDOS. **U.S. Patent. 3,775,271**. Electrolytic preparation of titanium and zirconium diborides using a molten, sodium salt electrolyte. GOMES, J.M.; UCHIDA, K nov. 1973.
- (210)GOMES, J.; UCHIDA, K; WONG, M.M., . Electrolytic preparation of titanium and zirconium diborides from their oxides and mineral concentrates. **Bureau of Mines Report of Investigations 8053**, (1975).
- (211)SCHLAIN, D.; Mc CAWLEY, F.X.; WYCHE, G.R. Electrodeposition of titanium diboride coatings, **Bureau of Mines Report of Investigations**, n. 8146, 1976.
- (212)BOGACZ,A.; LOS,P.; SZKLARSKI,W.; JOSIAK, J. Elektrolyczne otrzymywanie. **Rudy Metale**, R, v.28, n.4, p.134-139, 1983.
- (213)MAKYTA, M.; GJORTHEIM, K.; MATIASOVSKY, M. Electrolytic deposition of titanium diboride – possible impact on aluminium electrolysis, **Metall** v.42, n.12, p. 1196-1200, 1988.
- (214)MAKYTA, M.; MATIASOVKY, K.; TARANENKO, V.I. Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten salts-I, **Electrochim. Acta**, v.34, n.6, p.861-866, 1989.
- (215)TARANENKO, V.I.; ZARUTSKII, I.V.; SHAPOVAL, V.I.; MAKYTA, M.; MATIASOVKY,K.; Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten salts-II, **Electrochim. Acta**. v.37, n.2, p.263-268, 1992.
- (216)WENDT, H.; REUHL, K.; SCHWARZ, V. Titandiborid – ein material für beschichtete kathoder zur aluminiumabscheidung und für vergütete oberflächen. **Monographien Band 121**, DECHEMA, Alemanha, 1990.
- (217)WENDT, H.; REUHL, K.; SCHWARZ, V. Cathodic deposition of refractory intermetallic compounds from flinak melts- I. **Electrochim. Acta**. v.37, n.2, p.237-244, 1991.
- (218)WENDT, H.; REUHL, K.; SCHWARZ, V. Cathodic deposition of refractory intermetallic compounds from flinak melts. part.II. **J Appl. Electrochem.** v.22, p.161-165, 1992

- (219)DEVIATKIN, S.V.; KAPTAY, G; SHAPOVAL, V.I.; BEREZ, E. Electrode processes in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten fluorides. In: Electrochemical Society. **Molten Salt Chemistry and Technology: Proceedings of the Int. Symp. on Molten Salt**, EUA, v.93, p.584, 1993.
- (220)DEVIATKIN,S.V.; KAPTAY,G; BEREZ,E.. In: ECS. High-temperature electrochemical synthesis of TiB_2 from cryolite-alumina melts containing oxides of boron and titanium. **Molten Salt Chemistry and Technology: Proceedings of the Int. Symp. on Molten Salt**, v.94, p.548-557, 1994.
- (221)DUAN, S; SHI, Y; WANG, X. Electrode processes in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten fluorides. In: ECS. **Molten Salt Chemistry and Technology: Proceedings of the Int. Symp. on Molten Salt**, v.94, p.539-547, 1994.
- (222)MAKYTA, M; DANEK, V.; HAARBERG, G.H.; THONSTAD, J. Electrodeposition of titanium diboride from fused salts **J. App. Electrochem.** v.26, p.349-324, 1996.
- (223)SHAPOVAL, V.I.; MALYSHEV, V.V.; NOVOSELOVA, I.A.; KUSHKHOV, Kh.B. Modern problems in the high-temperature electrochemical synthesis of the compounds of group IV-VI transition metals. **Russ. Chem. Rev.** v.64, n.2, p. 125-132, 1995.
- (224)ZARUTSKII, I.V.; MALYSHEV, V.V.; SHAPOVAL, V.I. High-temperature electrochemical synthesis of titanium diboride in halide melts, **Russ. J. Appl. Chem.** v.70, n.9, p.1401-1410, 1997.
- (225)CHAMELOT, P.; LAFANGE, B.; TAXIL, P. Studies of niobium electrocrystallization phenomena in molten fluorides. **J. Electrochem. Soc.**, v.143, n.5, p. 1570-1576, 1996.
- (226) ANTROPOV, L.I. **Theoretical Electrochemistry**. Mir Publishers, Moscow.
- (227)WEST, J.M. **Electrodeposition and Corrosion Processes**. London, William Clowes and Sons, 1982.
- (228)WOLYNIEC, S. Cinética e Processos de Eletrodo, In: **Introdução à Engenharia Eletroquímica. Processos Eletrometalúrgicos**. Coord. Prof. Hélio C. Chagas. Associação Brasileira de Metais-ABM.
- (229)JANAF THERMOCHEMICAL TABLES, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v.14, Suppl.1, 3rd Edn, 1985.

10.1 INTRODUÇÃO

A eletrodeposição do TiB_2 , como relatado no capítulo anterior, iniciou-se em 1929 por *Andrieux*^[203] e, desde então, diversos tipos de eletrólitos foram estudados, principalmente os eletrólitos^[206,212,212] de $NaBO_2 + LiBO_2 + Na_2TiO_3 + TiO_2$; porém, os depósitos obtidos apresentaram muitas impurezas.

Outros eletrólitos foram propostos, como em meio de criolita ($Na_2B_4O_7 - Na_2CO_3 - Na_3AlF_6 - NaCl - TiO_2$) a 1025 °C por *Gomes et col.*^[209] em 1973 e no mesmo ano por *Kellner*^[208] em meio de $LiF - KF - KBF_4 - TiF_3$, porém, ambos apresentaram um baixo rendimento e alta impureza.

Em meio de fluoretos^[221,214], cloretos^[219,217,224] e misturas de cloretos e fluoretos^[215] existem poucos trabalhos. Os cloretos têm como vantagem a fácil remoção do eletrólito sobre o depósito, e a não ocorrência do efeito anódico, entretanto, a qualidade do revestimento apresenta controvérsias assim como o rendimento se comparado aos fluoretos. Nestes foram utilizados como cátodos: Mo, carbono vítreo, inconel, cobre e grafita.

A eletrodeposição do TiB_2 , nesta tese, foi inicialmente estudada sobre alguns substratos, tais como: cobre, grafita e tungstênio em função de suas características físicas distintas.

A utilização do tungstênio é recomendável por possuir um coeficiente de expansão térmica semelhante ao do TiB_2 , porém este foi utilizado em menor quantidade por possuir custo elevado, devido sua alta dureza ser de difícil manuseio e não justificar na prática o seu revestimento.

O cobre, após alguns ensaios preliminares, observou-se que não havia aderência entre revestimento e substrato, devido aos coeficientes de dilatação térmica serem distintos, dificultando a sua caracterização.

Entretanto, a grafita possui um coeficiente de expansão térmica próximo ao do diboreto de titânio, o que favorece a aderência, pois tem baixo custo e é industrialmente utilizada como cátodo para a produção de alumínio, sendo o seu revestimento com TiB_2 muito indicado também na literatura^(230,231). Desta forma, este foi o eletrodo utilizado neste ensaio. O cadinho, por possuir uma grande área, foi utilizado como ânodo e o eletrólito o mesmo dos ensaios anteriores.

10.2 RESULTADOS

As propriedades do eletrodepósito variam de acordo com a sua estrutura cristalina. Conforme *Wilson e Turley*⁽²³²⁾, esta é função do método empregado na eletrodeposição.

Neste trabalho, verificaram-se a influência de alguns métodos de eletrodeposição (potenciostático, galvanostático com corrente contínua e pulsada) e alguns parâmetros operacionais como potencial, densidade de corrente, temperatura, tempo de eletrólise e concentração sobre as características dos depósitos.

Para estes ensaios foram utilizados os mesmos equipamentos usados durante a Voltametria cíclica, além de uma fonte de tensão/corrente 10A/20V marca *Tectrol*.

Para densidades de corrente acima de 1 A/cm^2 , foi utilizado o galvanostato montado e desenvolvido pelo *Dr. David Menzes Soares* para sua tese de doutorado, na UNICAMP e acoplado a um programador PAR-175 da marca *Princeton Applied Research*.

Os depósitos obtidos foram analisados por Difração de raios X, Fluorescência de raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e em alguns casos foi utilizado o E.D.S. para uma análise qualitativa dos elementos. A identificação de boro somente é possível por Fluorescência de raios X.

10.2.1 Deposição Potenciostática

No método Potenciostático, o estímulo aplicado ao sistema eletroquímico, composto por dois eletrodos (cátodo e ânodo) é o potencial e se obtém como resposta do sistema uma corrente. Uma grande vantagem desta técnica é a possibilidade de se obter uma deposição seletiva, na qual conforme o potencial aplicado depositam-se espécies eletroativas distintas.

Na figura 10.1 tem-se a variação da espessura de camada do TiB_2 em relação ao potencial aplicado sobre um tarugo de grafita ($A = 2,49 \text{ cm}^2$). O potencial aplicado foi de $-0,20$ até $-2,50 \text{ V}$ em relação ao eletrodo de Ni/Ni^{2+} , na temperatura de 600°C , durante 30 minutos. A espessura da camada de todos os depósitos foram medidos por intermédio de um micrômetro com escala em centésimos a 1 centímetro da ponta.

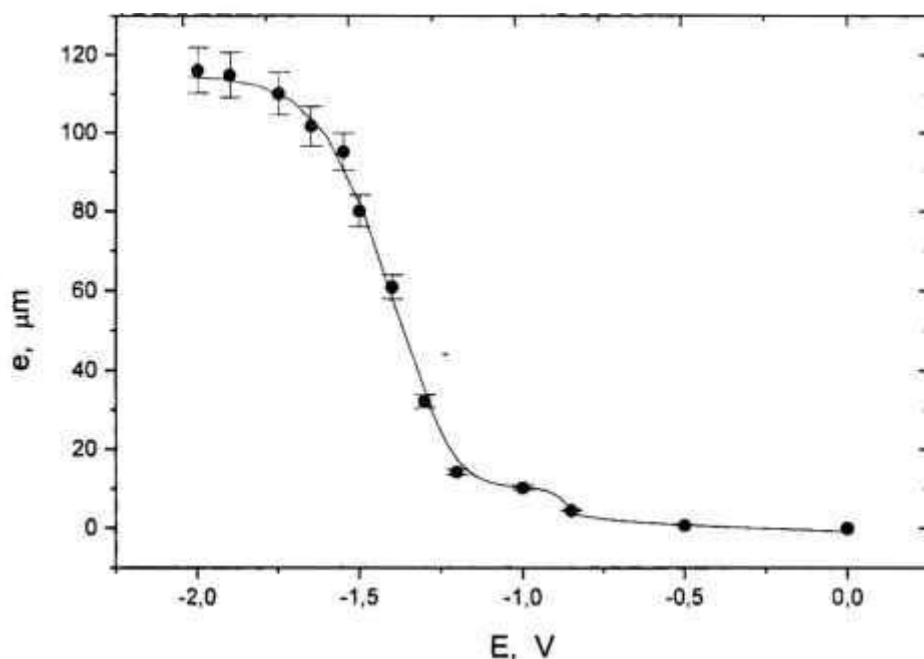


Figura 10.1. Variação da espessura de camada do TiB_2 em função do potencial aplicado. (cátodo= grafita, $A= 2,49 \text{ cm}^2$; ânodo= grafita, $A= 9,42 \text{ cm}^2$, 30 min. e 600°C)

5

A análise da composição e/ou da estrutura dos eletrodepósitos por FRX e DRX ao longo da curva da figura 10.1 mostrou os resultados apresentados na tabela 10.1

Tabela 10.1: Análise semiquantitativa dos depósitos por Fluorescência de raios X para quatro potenciais de deposição (% peso).

E, V	B (%)	Ti (%)	F (%)	K (%)	Na (%)	Li (%)
-1,00	99,66	0,007	0,18	0,08	0,05	0,02
-1,35	30,06	69,50	0,18	0,09	0,13	0,04
-1,50	29,97	69,53	0,22	0,14	0,11	0,03
-1,75	29,47	68,32	0,25	1,02	0,89	0,05
-2,00	28,93	67,16	0,28	2,24	1,27	0,12

Aplicando-se um potencial de $-1,0\text{V}$, o depósito obtido foi analisado pela técnica de fluorescência de raios X. Observou-se a presença de boro e ausência de titânio como mostra a tabela 10.1.

Na região entre os potenciais (-1,35 e -1,75V), observou-se um aumento de espessura no depósito. Utilizando-se o mesmo procedimento anteriormente citado, por intermédio da técnica por Difração de raios X, confirmou-se a deposição do TiB_2 .

Por intermédio da técnica de Fluorescência de raios X, para potenciais acima de -1,75V tomando-se como base uma relação teórica em peso de Ti/B igual a 2,32, nota-se um excesso de Ti, porém não foi detectado pela Difração de raios X.

Em potenciais mais catódicos observou-se um aumento dos nódulos (Fig.10.2) e concomitantemente um aumento da quantidade de potássio, sódio, lítio e flúor (Tab.10.1) no depósito. Parte das contaminações devem ser oriundas do eletrólito suporte que ficou aprisionado entre as dendritas. Nota-se que os resultados da tabela 10.1 são afetados pela morfologia do depósito.

Na figura 10.2, são mostradas várias fotografias dos eletrodepósitos sobre o substrato de grafita, relacionadas com a figura 10.1.

Nota-se que na macrofotografia (a) praticamente não ocorreu deposição, em (b) a coloração do depósito é marrom, cor típica do boro, em (c) o depósito é liso e brilhante e em (d) e (e) há o início do crescimento de nódulos.

Os melhores depósitos foram obtidos com potenciais entre -1,4 V e -1.6V.

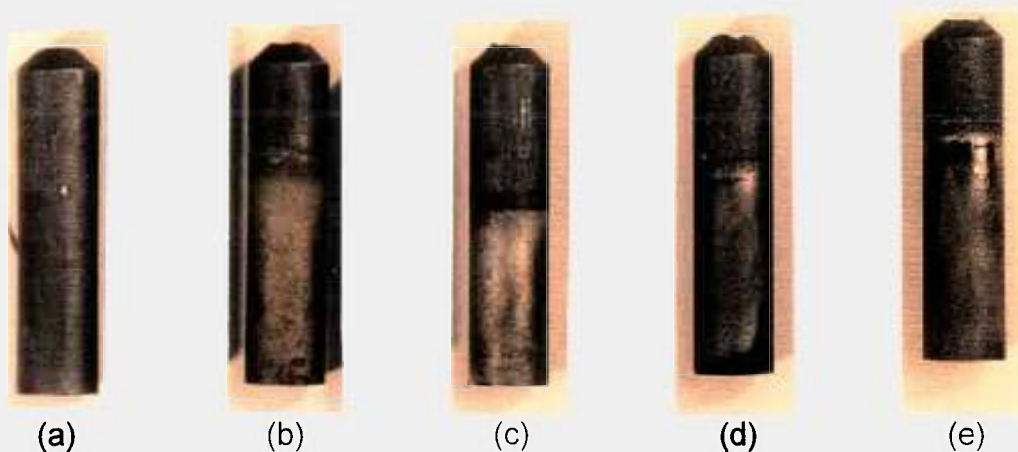


Figura 10.2: Aspecto dos depósitos: (a) 0,5 V; (b) 1,45 V; (c) 1,2 V; (d) 1,7 V e (e) 2,0V (cátodo = grafita, $A = 2,49 \text{ cm}^2$; 30 min. e 600°C).

10.2.1.1 Eficiência de corrente

No cálculo da eficiência de corrente catódica (e_c) foram desprezadas as impurezas, pois podem ter sido incluídas ao depósito não por um processo faradaico, mas sim por aprisionamento do eletrólito suporte.

A partir do peso da camada obtida, da estequiometria⁽²⁰⁾ do TiB_2 (31,1% em peso de boro e 69,9% em peso de titânio) e pelas equações abaixo, determinou-se a eficiência de corrente.

Por exemplo:

•Dados:

$$E = -1,45\text{V}$$

$$A = 2,49\text{cm}^2$$

$$0,138\text{g de TiB}_2;$$

$$n_{\text{boro}} = 3;$$

$$n_{\text{titânio}} = 4;$$

$$I_t = 1,25\text{A (corrente total fornecida a sistema);}$$

$$PM_{\text{boro}} = 10,81;$$

$$PM_{\text{titânio}} = 47,90;$$

$$t = 1800\text{s}$$

$$\text{Para: Ti/B} = 2,22$$

$$\therefore \text{Ti} = 0,0950\text{g} ; \text{B} = 0,0429\text{g}$$

$$\Delta m = \frac{\text{Mol } I_p t}{F n} \quad (\text{Eq.10.1})$$

onde:

Δm = ganho de massa do cátodo (g);

F = constante de Faraday (96454 C);

I_p = corrente prática(A), utilizada na eletrodeposição do TiB_2 ;

n = número de elétrons envolvidos.

$$I_p = I_p^B + I_p^{Ti} \rightarrow 1,049\text{A} \quad (\text{Eq.10.2})$$

$$\frac{I_p}{I_t} \cdot 100 = \text{eficiência de corrente (\%)} \quad (\text{Eq.10.3})$$

$$\therefore e_c = 83,9\%$$

Na figura 10.3 é apresentada a variação da eficiência de corrente catódica, para uma região de potenciais entre -1,35 e -1,80 V.

Nota-se que, para potenciais mais positivos que -1,50 V a eficiência diminui, pois a reação de formação do TiB_2 é menos favorecida, conforme observado na voltametria cíclica. Para valores mais negativos que -1,70 V, a eficiência de corrente também diminui, devido à co-redução de titânio, potássio e sódio.

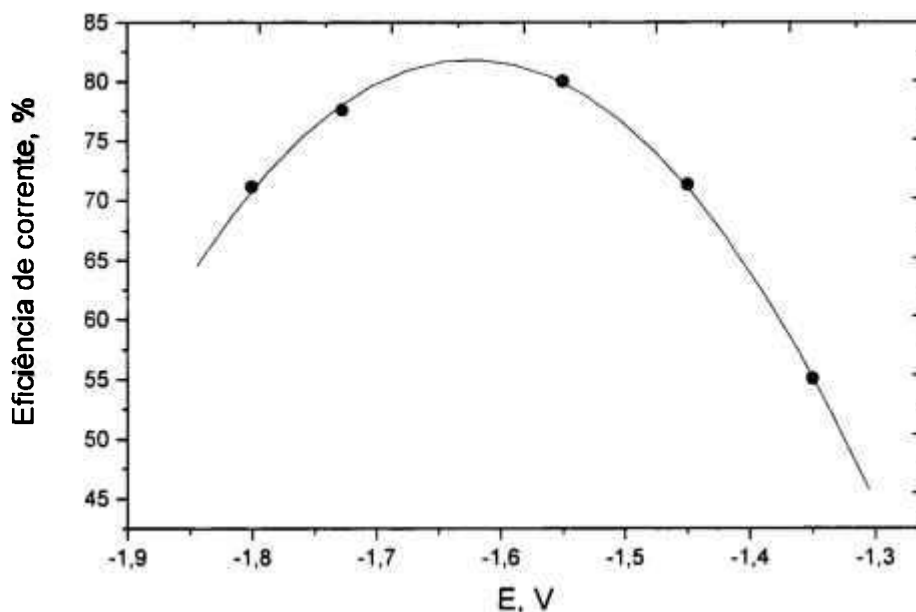


Figura 10.3: Eficiência de corrente em relação ao potencial de redução aplicado (600 °C, 30 min).

10.2.2 Deposição Galvanostática

No método Galvanostático, o estímulo aplicado ao sistema eletroquímico, composto por dois eletrodos (cátodo e ânodo) é a corrente e se obtém como resposta do sistema um potencial.

Uma grande vantagem desta técnica é a possibilidade de se controlar a velocidade de deposição e a qualidade do depósito, pois em baixas densidades de corrente o depósito tende a apresentar uma superfície lisa, e em altas densidades de corrente, uma estrutura nodular.

As densidades de corrente aplicadas nesta etapa foram de 0,01 a 4 A/cm² e as temperaturas variaram entre 550 °C e 800 °C.

Na figura 10.4 é mostrado que, aplicando-se uma densidade de corrente constante durante 30 minutos, a espessura de camada cresce linearmente para valores entre 0,15 e 0,50 A/cm², seguindo desta forma a 1ª lei de Faraday. Com valores superiores a 0,5 A/cm², o desvio desta linearidade pode ser explicado pela formação de nódulos e dendritas no depósito, que não foram consideradas na determinação da espessura.

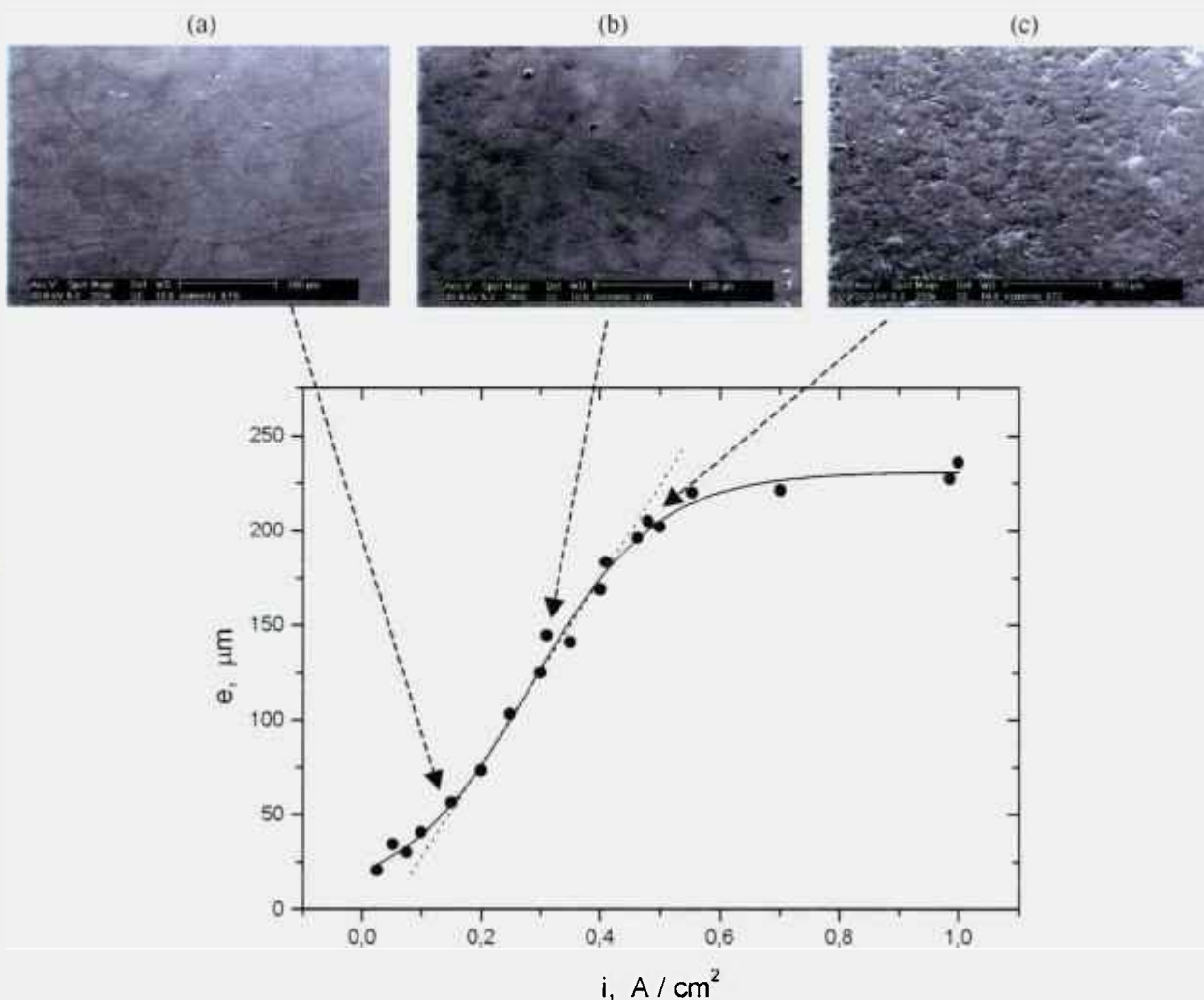


Figura 10.4: Variação da espessura da camada eletrodepositada em relação à densidade de corrente aplicada (30 min, 600 °C, substrato= grafita). As micrografias (a), (b), (c), obtidas no MEV apresentam as características microestruturais das etapas apontadas.

Na mesma figura, as micrografias (a, b, c) foram obtidas após a aplicação de uma corrente constante de 0,15; 0,25 e 0,35 A/cm², respectivamente. Nota-se um aumento acentuado do nódulo para uma densidade de corrente de 0,35 A/cm².

Na figura 10.5, pode-se observar as fotografias obtidas por diferentes densidades de corrente, relacionadas com as obtidas na figura 10.4. Nota-se o aumento do crescimento de nódulos com o aumento da densidade de corrente.

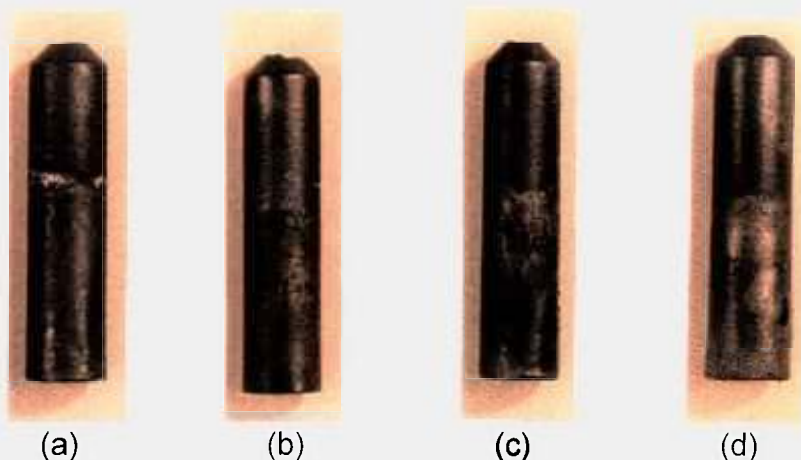


Figura 10.5: Aspecto dos depósitos obtidas em correntes de: (a) 0,15A/cm²; (b) 0,25A/cm²; (c) 0,35 A/cm² e (d) 0,45 A/cm² (30 min, 600 °C).

Na deposição galvanostática, quando se altera a densidade de corrente pode-se obter depósitos com morfologia de superfície distintas como demonstrado nas figuras 10.6, 10.7 e 10.8.

Aplicando-se baixas densidades de corrente obteve-se um cristal com uma estrutura típica hexagonal do TiB₂ como indicado na figura 10.6. Este cristal não foi observado em nenhum ensaio durante a deposição com corrente pulsada. A formação do cristal se deve ao processo ser mais lento, tendo mais tempo para o seu crescimento.



Figura 10.6: Eletrodepósito do TiB_2 da região central do corpo de prova ($0,5 \text{ A/cm}^2$, 15 min, substrato=grafita, $2,5 \text{ cm}^2$, 600°C).

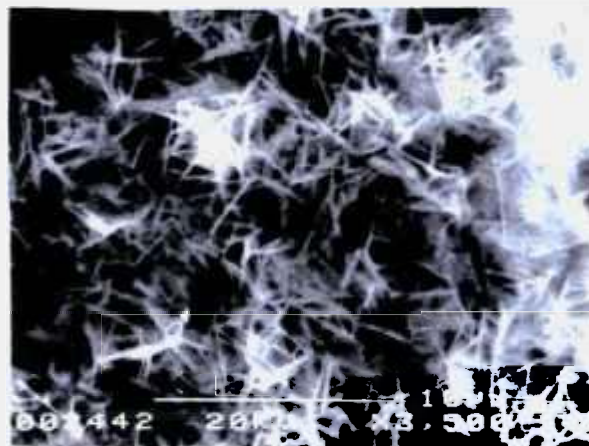


Figura 10.7: Mesmo eletrodepósito da figura 10.6, porém em uma região mais próxima da ponta.

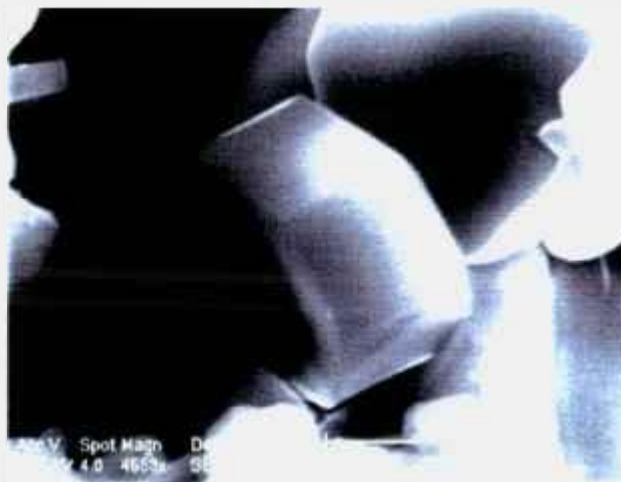


Figura 10.8: Estrutura hexagonal do TiB_2 ($0,3 \text{ A/cm}^2$, 15 min, 600°C).

10.2.2.1 Influência da temperatura na deposição galvanostática

Na figura 10.9, pode-se observar a variação da espessura da camada em relação à densidade de corrente aplicada para distintas temperaturas. Nota-se que, com o aumento da temperatura, ocorre um aumento de espessura para uma mesma densidade de corrente aplicada.

Com o aumento da temperatura, o crescimento deixa de ser linear com o aumento da densidade de corrente, pois há o crescimento de nódulos. Apesar de possuir uma taxa de deposição superior, acima de 600°C , a eficiência de corrente diminui muito, pois acima desta o KBF_4 se decompõe formando BF_3 (gás).

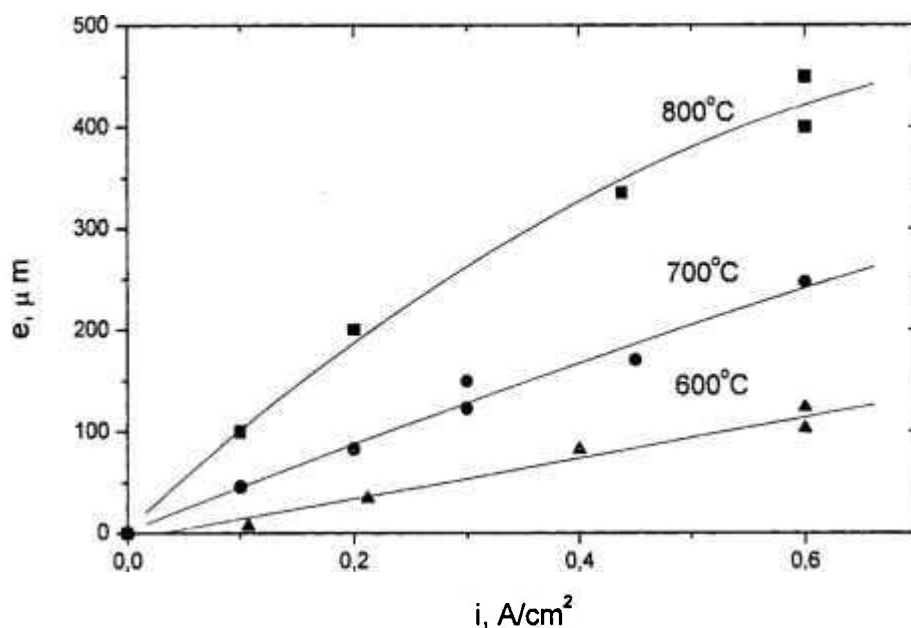


Figura 10.9: Variação da espessura de camada em relação à densidade de corrente aplicada para distintas temperaturas.

10.2.2.2 Eficiência de corrente catódica

Na figura 10.10, observa-se a eficiência de corrente em relação à densidade de corrente aplicada, para várias temperaturas. O valor máximo obtido de eficiência de corrente corresponde a uma faixa de $0,40$ a $0,80 \text{ A}/\text{cm}^2$.

Para uma densidade de corrente de $0,60 \text{ A/cm}^2$, a temperatura de 800°C , obteve-se a maior eficiência de corrente de 88%. Acima de $0,80 \text{ A/cm}^2$ os depósitos passam a apresentar pequenas dendritas, início de um crescimento desordenado.

Estas dendritas, devido a sua geometria, irão aprisionar alguma quantidade do eletrólito, ocasionando valores falsos de eficiência de corrente.

Como já mencionado anteriormente, para densidades de correntes elevadas ($1,00 \text{ A/cm}^2$), o potencial se aproxima de $-2,00 \text{ V}$, co-depositando o potássio juntamente com o boreto, diminuindo a eficiência, pois a temperatura de fusão do potássio é 64°C , desta forma o potássio não permanece no cátodo.

Um outro fator determinante pela queda da eficiência com o decréscimo da temperatura pode ser devido a um gradativo aumento da resistividade do eletrólito causado pelo aumento da viscosidade do banho e decréscimo do coeficiente de difusão dos íons, observado em capítulos anteriores.

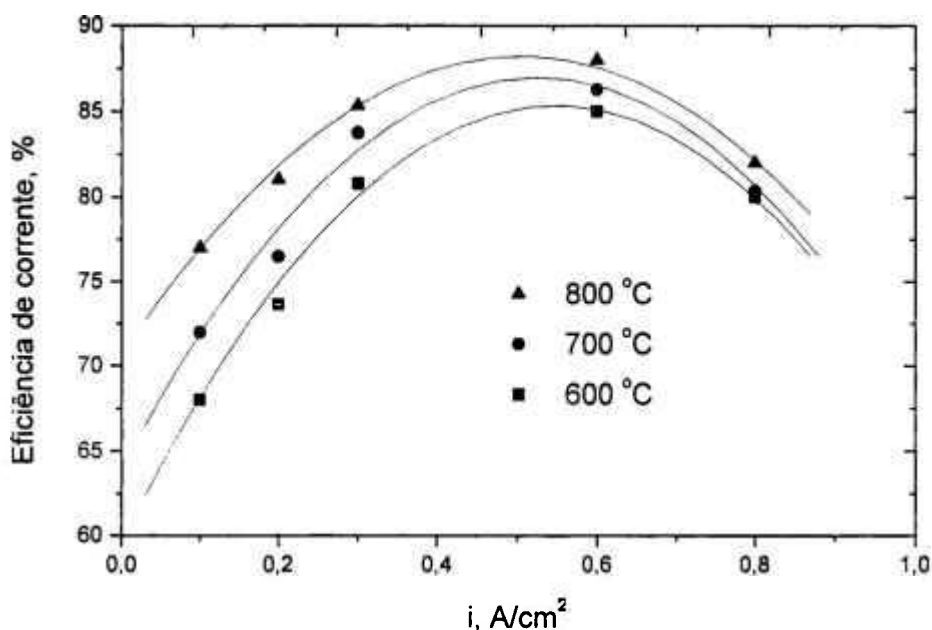


Figura 10.10: Eficiência de corrente em relação à densidade de corrente, para várias temperaturas. (tempo de deposição igual a 30 minutos).

10.2.2.3 Influência do tempo de deposição sobre a espessura da camada

No gráfico da figura 10.11, a densidade de corrente aplicada foi fixada em $0,45 \text{ A/cm}^2$, que no ensaio da figura 10.4 corresponde ao fim da região de linearidade.

O aumento do tempo de deposição, produz depósitos mais espessos, o que é o esperado. Porém, a relação entre espessura da camada em relação ao tempo de deposição não é linear, pois novamente há o crescimento de nódulos. Estes não foram considerados para efeito de determinação da espessura.

Desta forma, nota-se que, embora tenha sido aplicada uma densidade de corrente baixa, existe um favorecimento para o crescimento de nódulos mesmo para baixas densidades de corrente. *Dutra, Vazquez e Espínola*⁽²³³⁾ e *Kutnetsov*⁽²³⁴⁾ observaram que um depósito nodular é formado quando a etapa determinante do processo é a de transferência de massa (difusão).

Na mesma figura, pode-se observar as micrografias (a) e (b) obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura quando se emprega uma densidade de corrente fixada em $0,45 \text{ A/cm}^2$ durante 10 e 30 minutos, respectivamente. Os eletrodepósitos obtidos apresentam uma estrutura coerente, estando o substrato bem recoberto. Porém, em ambas é possível observar a presença de nódulos.

Na figura 10.12, pode-se observar o eletrodepósito de TiB_2 sobre um substrato de tungstênio, para um tempo de deposição de 60 minutos. Nota-se a forte presença de dendritas.

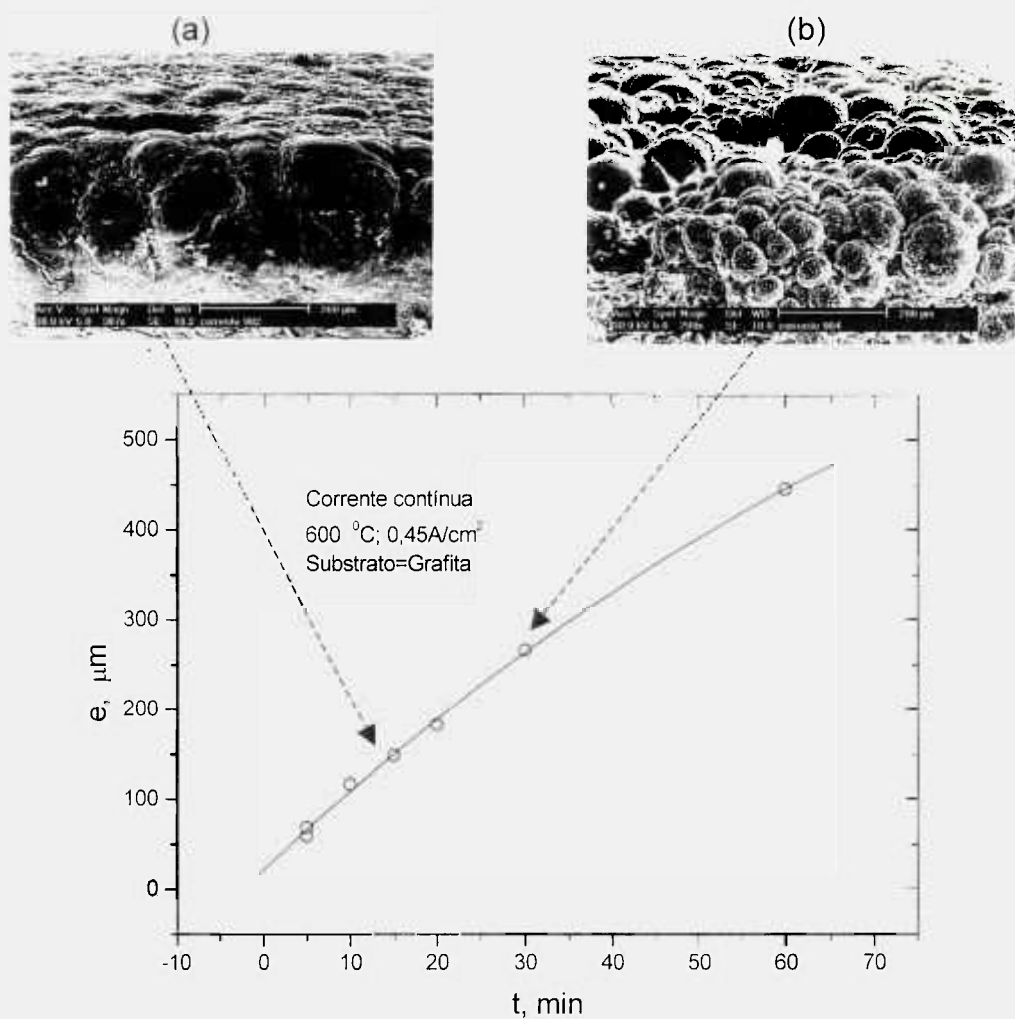


Figura 10.11: Variação da espessura do revestimento com o tempo de deposição, (600°C, 0,45A/cm² (DCC). As micrografias (a) e (b) obtidas no MEV apresentam as características microestruturais das etapas apontadas.



Figura 10.12: Eletrodeposição de TiB₂ (substrato=W, 0,45 A/cm², 60 minutos)

10.2.2.4 Efeito anódico

Durante a eletrodeposição galvanostática quando em alta densidade de corrente ($> 1 \text{ A/cm}^2$) é muito comum ocorrer o fenômeno - denominado efeito anódico⁽²³⁵⁾ – nos processos que utilizam ânodos de grafita em sais fundidos. Esse efeito decorre do bloqueio da superfície no ânodo, devido à formação de um filme gasoso que impede o molhamento do ânodo pelo eletrólito, inibindo a passagem de corrente elétrica. Nesta situação ocorre o aumento da resistividade do eletrólito e como consequência elevação de tensão, principalmente quando o sistema eletroquímico está sendo operado sob corrente constante.

Nos experimentos realizados, a magnitude deste acréscimo na tensão variou desde alguns volts até cerca de 20 V (tensão máxima do equipamento). E, quando se operou com densidade de corrente, acima de $1,2 \text{ A/cm}^2$, ocorreu o efeito anódico sendo que a tensão no ânodo se aproximou de 20 V. No entanto, a tensão no cátodo não atingiu o potencial de redução do TiB_2 , diminuindo o rendimento da deposição.

10.2.3 Método de Deposição por Pulso de Corrente

Com o intuito de diminuir os nódulos e o efeito anódico, foi utilizada a técnica de deposição por pulso de corrente.

A deposição por pulso apresenta uma série de vantagens relacionadas à estrutura e às propriedades dos depósitos. Permite melhorar a qualidade de alguns tipos de revestimento, tornado-os em geral mais densos e lisos, isentos de nódulos, produz com significativa redução na porosidade (para meio aquoso) e no tamanho dos cristais.

Algumas vezes, entretanto, um parâmetro específico como a espessura pode passar a exibir um resultado menos significativo, diante da melhora da qualidade do revestimento.

Se no método galvanostático, ao invés de manter o sinal contínuo (Deposição por Corrente Contínua), ele é pulsado, tem-se a deposição por pulso de corrente.

Na deposição por pulso de corrente (DPC) é possível aplicar um programa de sinais⁽²³⁶⁾. Os dois mais usuais são: *interrupção periódica de corrente (IPC)*⁽²³⁷⁾ onde o sinal contínuo é interrompido periodicamente em intervalos regulares com uma etapa de desligamento⁽²³⁸⁾, formando uma onda quadrada unidirecional (figura 10.13).

Quando porém durante esta etapa de desligamento é aplicada uma densidade de corrente anódica(i_a), formando uma onda quadrada bidirecional. Este sinal é denominado *reversão periódica de corrente (RPC)*^(239,240,241) (figura 10.14).

Os parâmetros experimentais importantes da deposição por pulso são a simetria dos pulsos, a densidade de corrente catódica e anódica do pulso (i_c e i_a), a duração com que os pulsos são aplicados (tempo catódico = t_c , tempo anódico = t_a), tempo de desligamento ou pausa (t_{off}) e a frequência dos ciclos completos (ciclos/s).

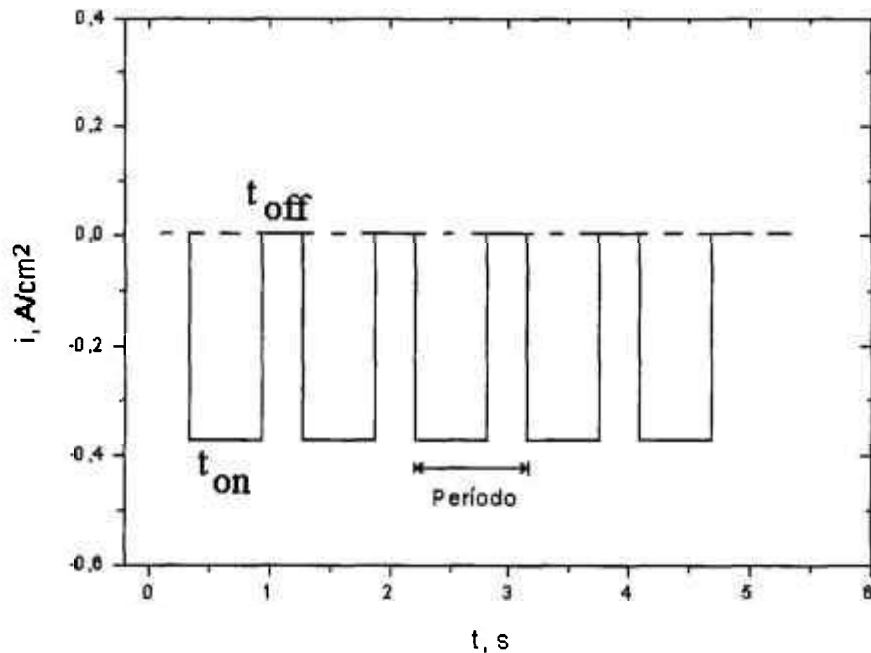


Figura 10.13: Forma de onda da interrupção periódica de corrente (IPC)
(t_{off} = tempo de relaxamento, t_{on} = tempo de aplicação de corrente)

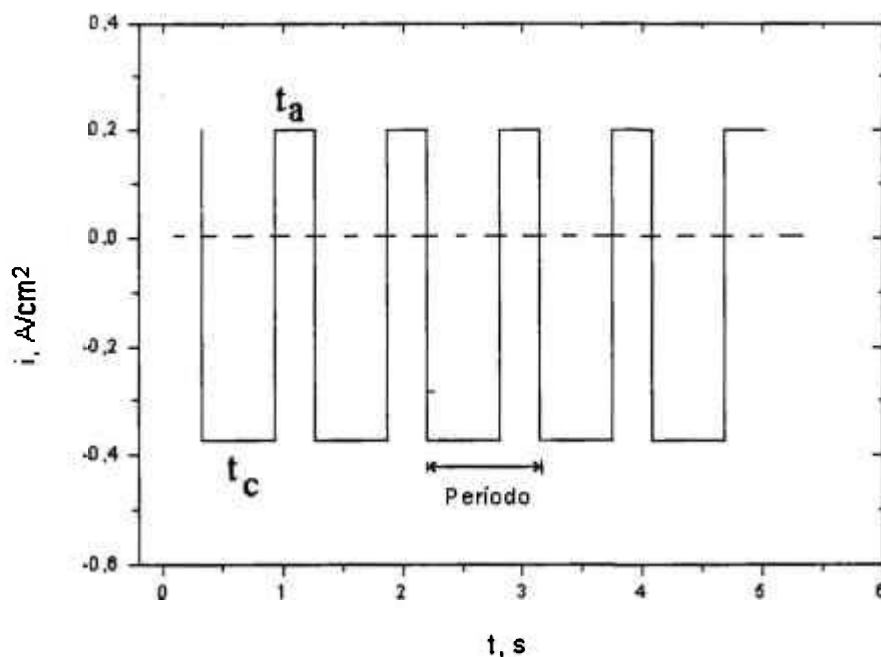


Figura 10.14: Forma de onda da reversão periódica de corrente (RPC)
(t_a = tempo da corrente anódica, t_c = tempo da corrente catódica)

As vantagens⁽²⁴²⁾ que mais se destacam da aplicação desta técnica (DCP) são:

- Depósitos uniformes, densos, grãos finos e isentos de poros;
- Velocidade de deposição elevada;
- Aumento da eficiência de corrente;
- Aumento da ductilidade;
- Aumento da aderência;
- Emprego de baixas concentrações das espécies eletroativas;
- Menor quantidade de trincas;
- Diminuição do efeito anódico;
- Ampliação do valor da corrente limite; e
- Alteração na orientação dos cristais (morfologia).

A deposição de metais com corrente pulsada é uma técnica amplamente empregada em todos os meios eletrolíticos, estando mais consolidado em meio aquoso; existem porém poucos trabalhos⁽²⁴¹⁾ em meio de sais fundidos.

A seguir será observada a influência dos parâmetros anteriormente mencionados na estrutura dos depósitos para os pulsos com interrupção periódica de corrente.

10.2.3.1 Interrupção periódica de corrente (IPC)

10.2.3.1.1 Influência da frequência dos pulsos

A variação da espessura do revestimento de TiB_2 com a frequência é mostrada na figura 10.15. 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 (figura 10.15-a), nota-se um comportamento semelhante ao observado durante a deposição contínua (figura 10.4-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 ($50 \mu\text{m}$) 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 10.15 (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 10.16 e 10.17, 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 10.17(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 $i_p^a / i_p^c = 0,63$ indica que a etapa de dissolução também é mais lenta.

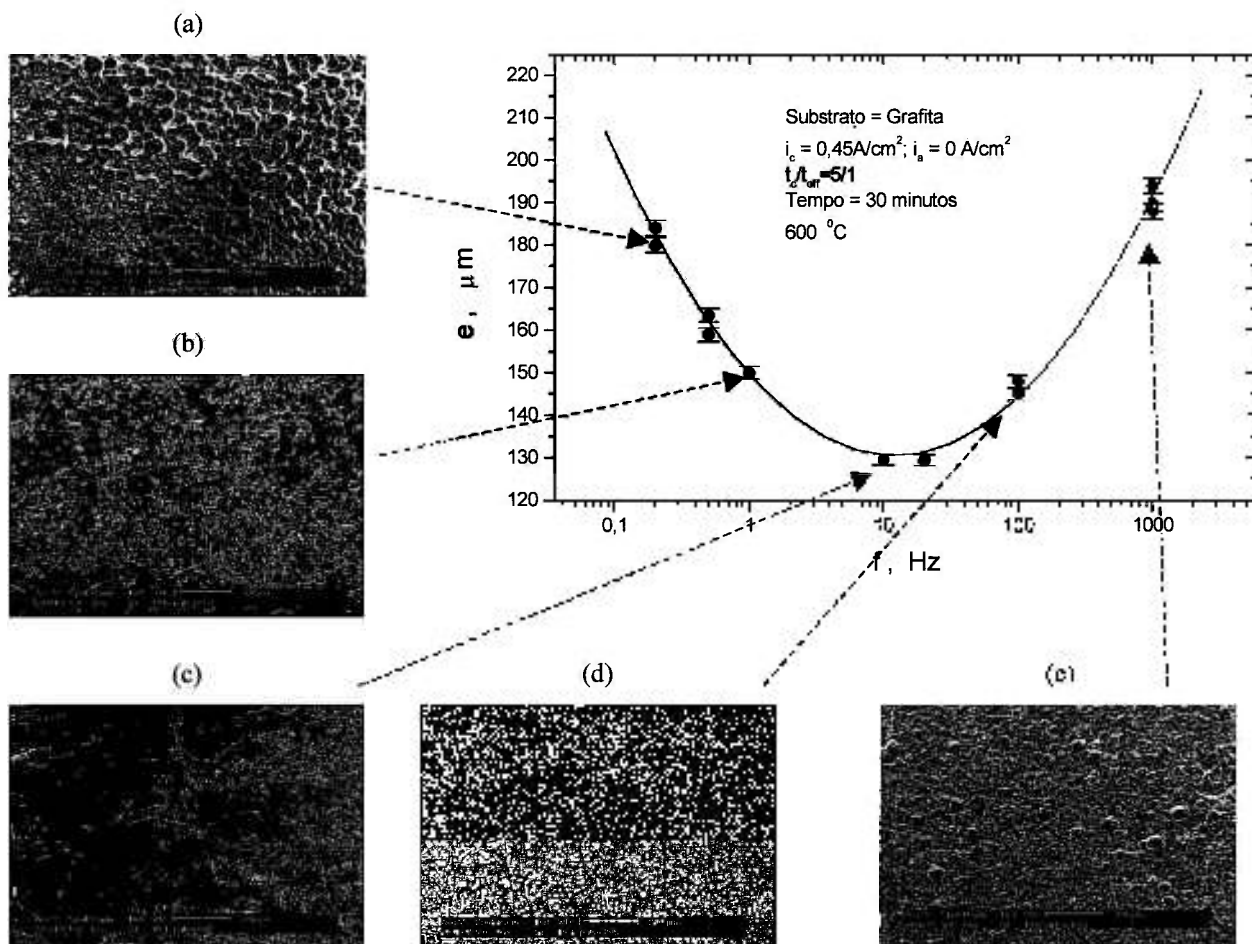


Figura 10.15: Variação da espessura com a frequência dos pulsos de corrente.

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 10.15-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 10.17 (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.

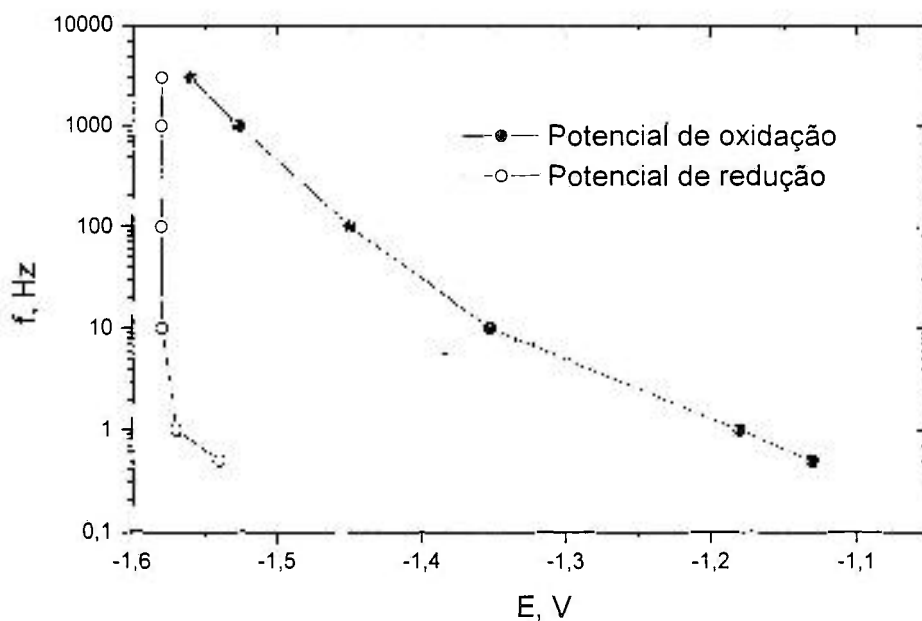


Figura 10.16: Variação da frequência em relação ao potencial de oxidação e redução resultante da fixação de uma corrente.

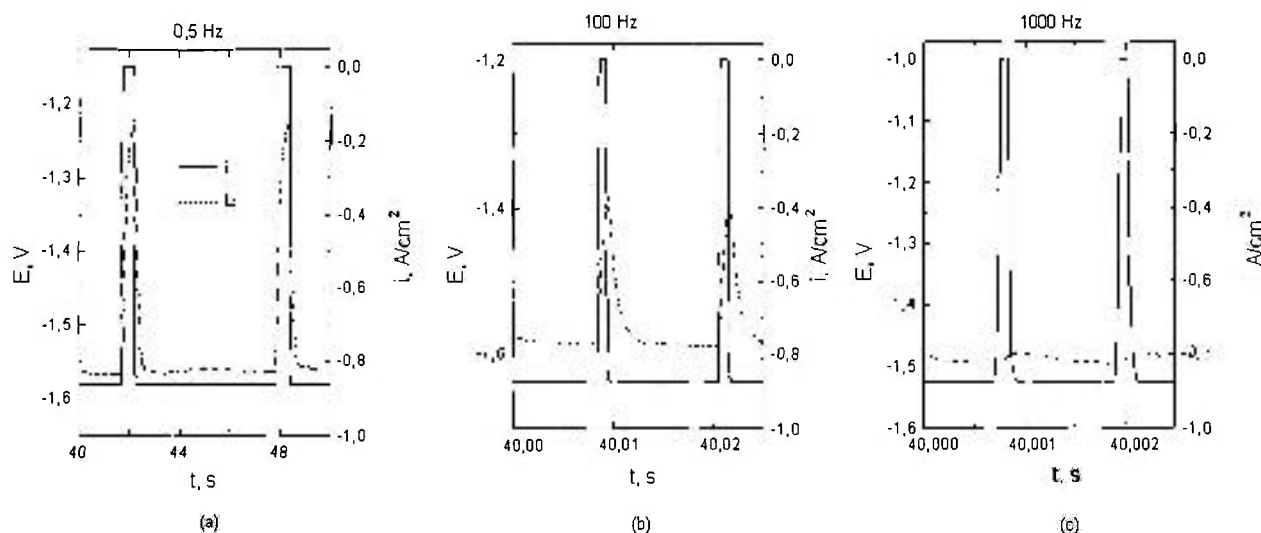


Figura 10.17: Efeito da deposição pulsada de corrente sobre o potencial.

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.

Tabela 10.2: Análise quantitativa do intermetálico em função da frequência aplicada
(%peso)

F (Hz)	B (%)	Ti (%)	F (%)	K (%)	Na (%)	Li (%)
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	-	-	-	-

No diagrama⁽²⁴³⁾ de fase B/Ti, apresentado no primeiro capítulo, observa-se 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 10.18. A estrutura observada dos depósitos é hexagonal⁽²⁴⁴⁾.

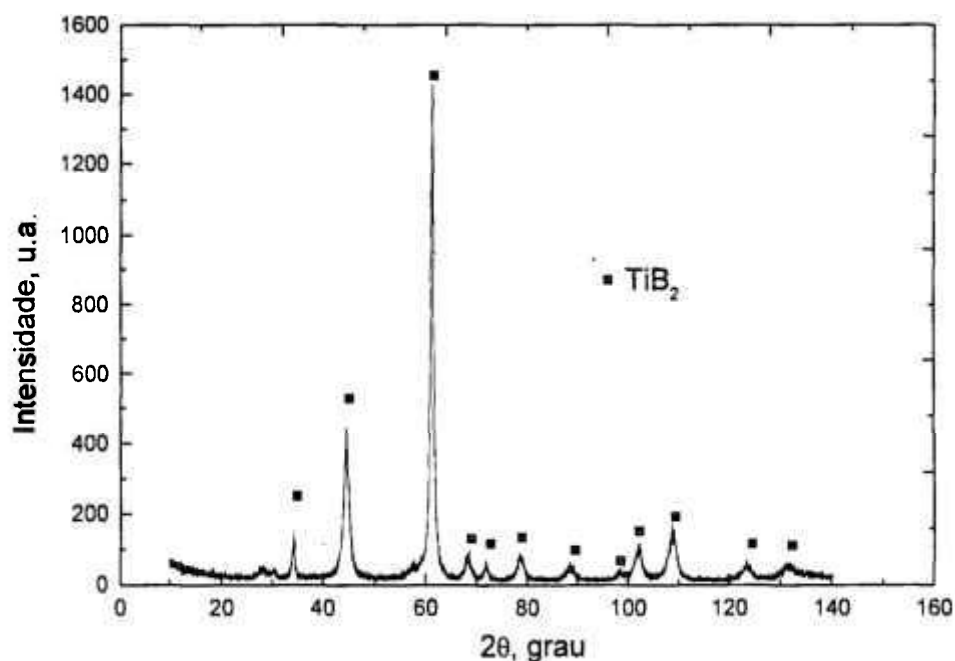


Figura 10.18: Difratograma de raios X do TiB_2 .

Na figura 10.19, 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.

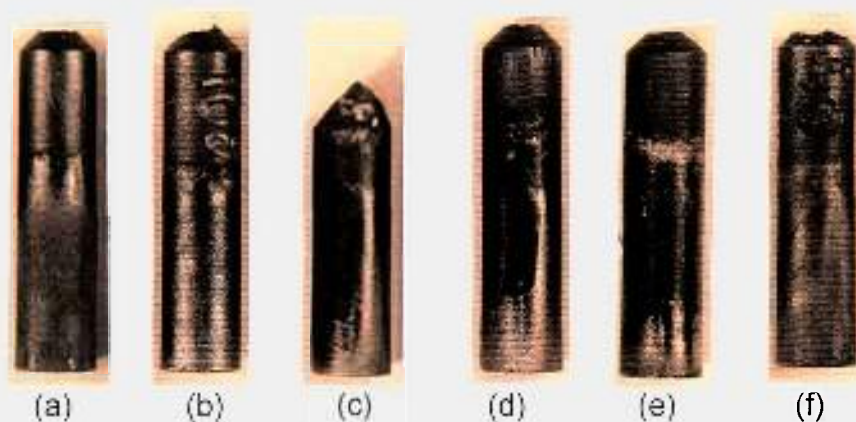


Figura 10.19: Aspecto dos eletrodepósitos de TiB_2 em função da frequência:

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

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

10.2.3.1.2 Influência da variação da razão entre a aplicação de corrente e repouso (t_c/t_{off})

Na região próxima ao cátodo, a concentração das espécies eletroativas inicialmente é a mais elevada, mas, à medida que a eletrodeposição tem andamento a concentração dos íons metálicos diminui, podendo esgotar-se completamente conforme a densidade de corrente e tempos aplicados (corrente limite).

Este fenômeno pode ser acompanhado por meio da cronopotenciometria (figura 10.20), onde o tempo de transição, τ , está relacionado ao esgotamento da concentração das espécies eletroativas em torno do eletrodo.

Para que se tenha uma deposição efetiva do metal, sem que haja o crescimento de nódulos ou depósito pulverulento, o tempo que se aplica o pulso de corrente catódico não deve ser superior ao tempo de transição (τ) da cronopotenciometria, que é o tempo necessário para que a concentração de um determinado íon eletroativo na

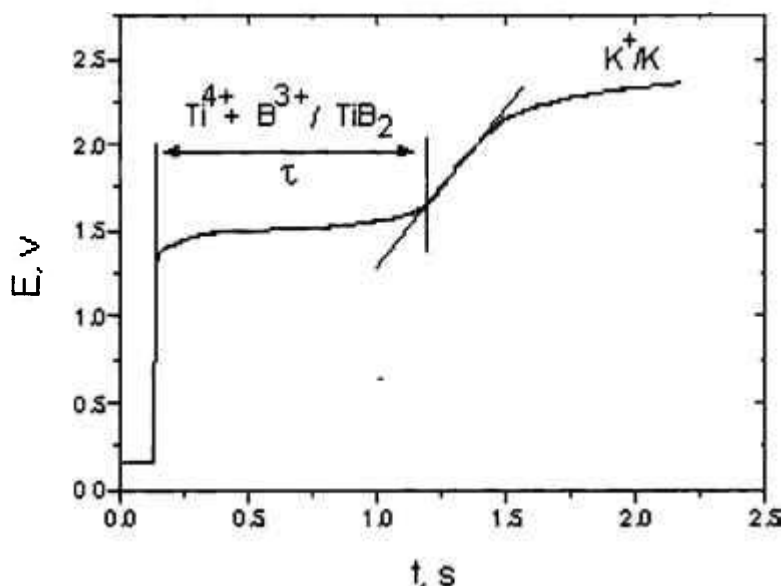


Figura 10.20: Cronopotenciograma da eletrodeposição do TiB_2
(0,5 mol/L KBF_4 , 0,12 mol/L K_2TiF_6 , 60 mA/cm^2).

Durante uma parte do ciclo, quando a corrente é zero (*off*), os íons metálicos continuam a difundir do meio do eletrólito para próximo do cátodo, aumentando a concentração novamente. Neste momento ocorre também uma dissolução da espécie reduzida na superfície do eletrodo. Somando-se estes dois efeitos pode-se atingir concentrações superiores na superfície do eletrodo, às do meio da solução.

Assim, na figura 10.21 verifica-se a influência da variação da relação entre t_c/t_{off} sobre a espessura do revestimento de TiB_2 . Nestes experimentos, a densidade de corrente utilizada foi $i_c = 0,45$ e $i_{off} = 0 \text{ A/cm}^2$, durante 30 minutos; o t_c permaneceu fixo (11) e t_{off} alterou de 1 a 11 (valores multiplicadores).

Para uma relação de $t_c/t_{off} = 5/1$, a qualidade do revestimento é muito boa, com as camadas recobrindo o substrato de forma uniforme, sem módulos, brilhantes e com poucas trincas (figura 10.21-c).

À medida que a relação entre os tempos de aplicação de corrente e o de desligamento aumentam, o revestimento passa a ser nodular e também fosco. Na figura 10.21-a, tem-se um exemplo deste comportamento, muito próximo ao observado durante a deposição contínua.

Na figura 10.22, pode-se observar as fotografias dos eletrodepósitos para as distintas razões entre o tempo de deposição (t_c) e o tempo de relaxamento (t_{off}),

relacionadas com a figura 10.21. Nota-se o aumento dos nódulos com o aumento da proporção dos tempos entre t_c/t_{off} .

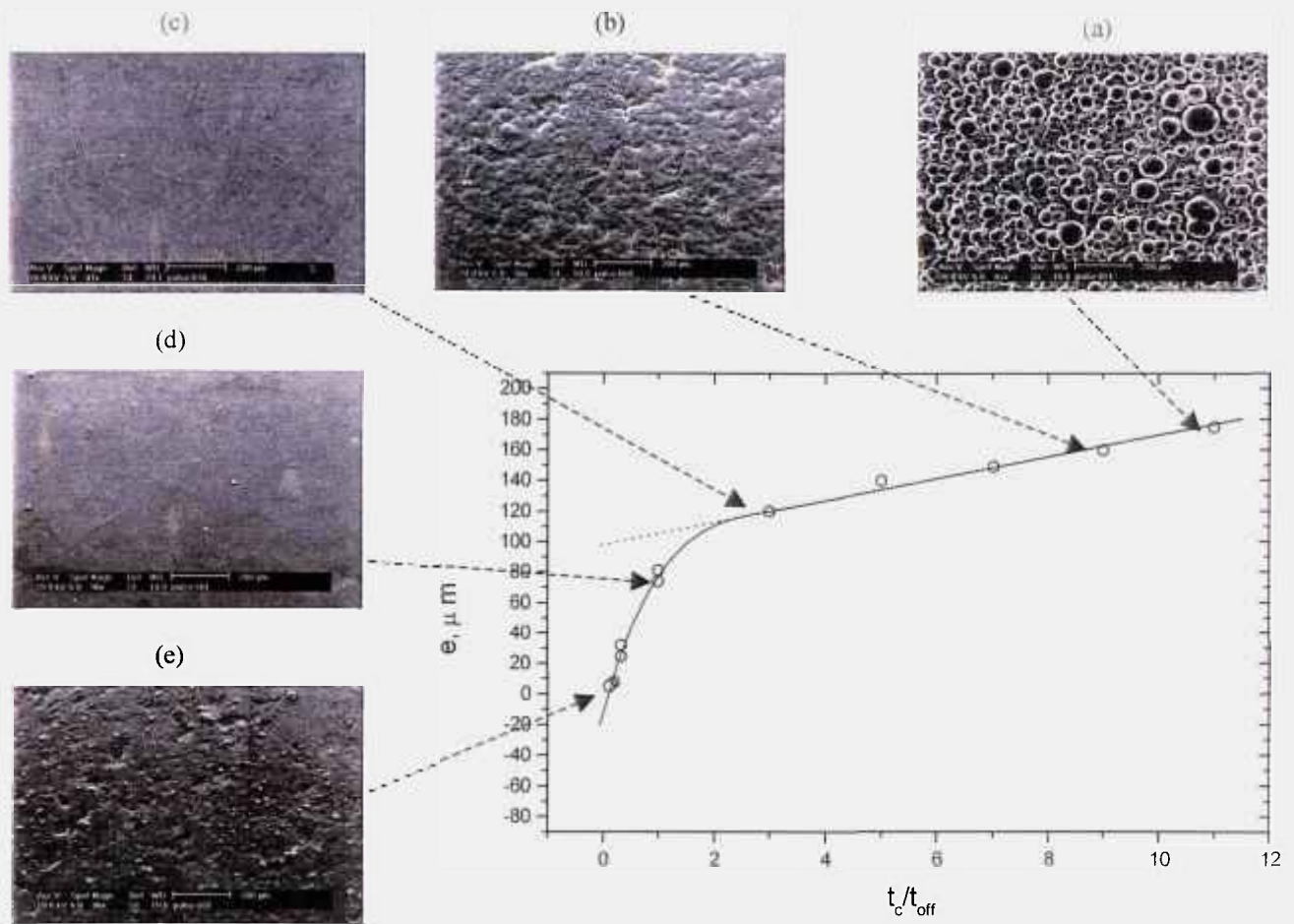


Figura 10.21: Influência da duração dos pulsos de corrente sobre a espessura da camada. As micrografias (a), (b), (c), (d), (e) obtidas no MEV apresentam as características microestruturais das etapas apontadas.

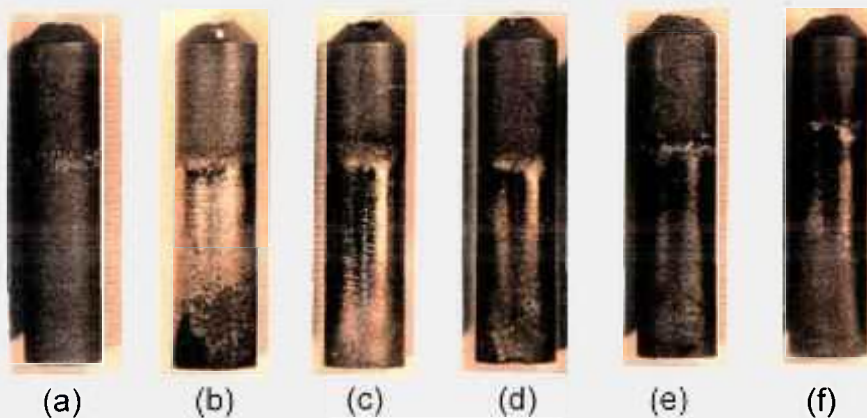


Figura 10.22: Aspectos dos eletrodepósitos de TiB₂.

Para as relações de t_c/t_{off} = a) 0,15; (b) 1; (c) 5; (d) 10; (e) 7 e (f) 11

10.2.3.2 Reversão periódica de corrente (RPC)

10.2.3.2.1 Influência da variação da razão entre (i_c/i_a)

Durante os estudos voltamétricos anteriores, observou-se que o mecanismo de eletrodeposição do TiB_2 é irreversível, com uma relação entre densidade de corrente anódica e catódica ($i_p^a / i_p^c = 0,63$). Desta forma, durante estes ensaios foi fixada uma densidade de corrente de dissolução, mantendo-se a mesma densidade de corrente catódica dos ensaios anteriores e a relação entre os tempo ($t_{on} / t_{off} = 5/1$) obtida em ensaios anteriores. Neste experimento, a densidade de corrente catódica foi fixa em $0,45A/cm^2$ e variou-se a densidade de corrente anódica (i_a).

No estudo da variação da razão entre as densidades de corrente catódicas, i_c , e anódicas, i_a , sobre a qualidade dos depósitos, verifica-se que, com aumento da relação entre i_c e i_a , a espessura da camada depositada cresce de maneira pouco acentuada como mostra a figura 10.23. Para valores de i_c/i_a , maior que dois ($i_c/i_a > 2$), não ocorre uma diminuição dos nódulos, observadas nas micrografias (a), (b) e (c).

Quando entretanto a corrente anódica adquire valores mais elevados ($i_c/i_a < 2$), o processo de dissolução se torna mais acentuado, como pode ser observado nas micrografias da figura 10.23 (d) e (e), com a diminuição concomitante da espessura e dos nódulos.

A melhor relação entre espessura e qualidade do revestimento foi para uma relação de i_c/i_a entre 1,5 e 2,25.

Na figura 10.24, pode-se observar uma seção transversal da micrografia (c). A amostra foi cortada em uma serra de disco de precisão de alta velocidade, da marca *Buehler*, modelo *Isomet 2000*[®]. Em seguida, ela foi embutida em resina poliéster, polida em suspensões de diamante com tamanho de partícula de 45 μm , 9 μm e finalmente 3 μm .

O ataque químico para revelar a estrutura foi feito segundo proposto por *Boutin*⁽²⁴⁵⁾. A amostra foi mergulhada por períodos de 15 segundos em uma solução de 10 mL de HNO_3 e 100 mL de HCl e examinado em microscópio ótico.

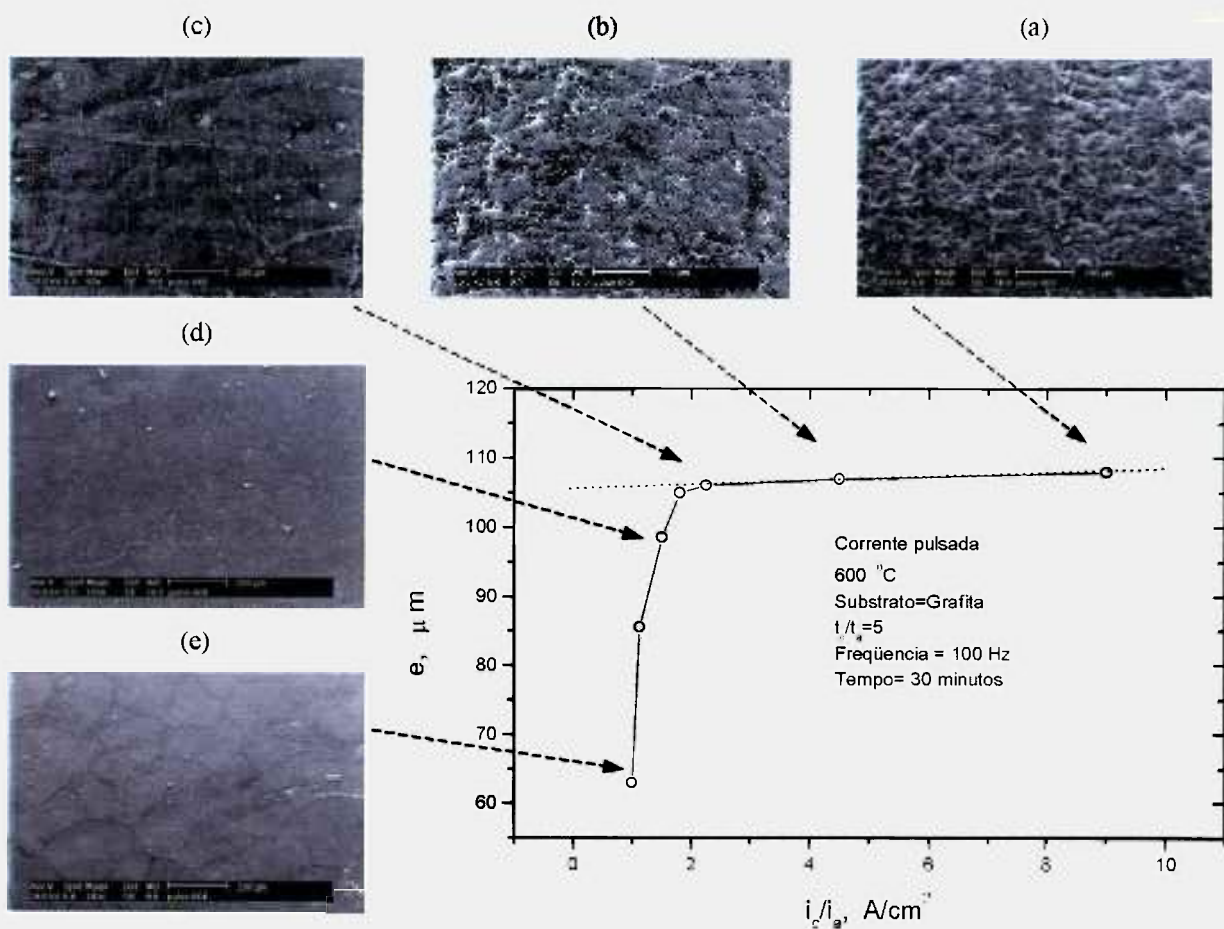


Figura 10.23: Influência da variação dos pulsos das densidades de corrente sobre a espessura do revestimento de TiB₂ e as respectivas micrografias obtidas em MEV dos pontos indicados no gráfico.

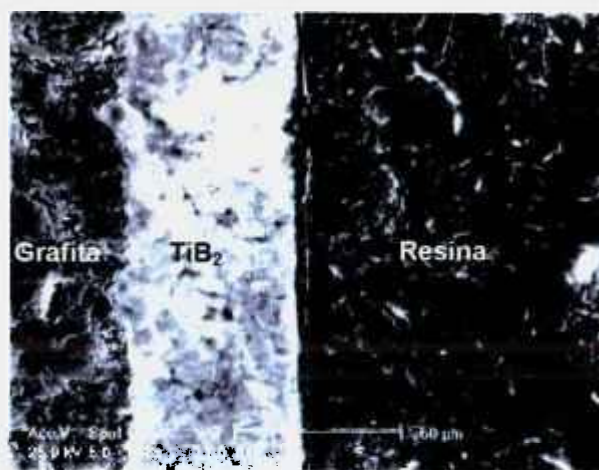


Figura 10.24: Micrografia (MEV) do TiB₂ de uma secção transversal da amostra.
 ($i_a/i_c = 2,2$; 600 °C, $t_c/t_a = 5/1$, 15 min)

Na figura 10.25, pode-se observar as fotografias dos eletrodepósitos para as distintas razões entre as densidades de corrente catódicas e anódicas aplicadas, i_c e i_a , relacionadas com a figura 10.23. Nota-se o aumento do brilho de (e) e (f) indicando um melhor nivelamento do depósito.

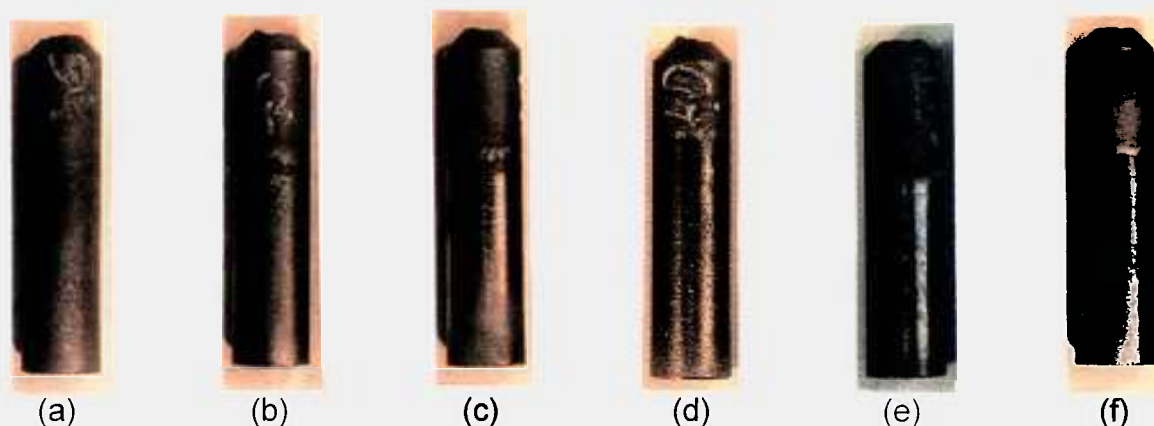


Figura 10.25: Aspecto dos depósitos, nos quais foi alterada a relação entre i_c e i_a : (a) 9/1; (b) 5/1; (c) 2,5/1; (d) 2; (e) 1,5/1 (f) 1/1. (600 °C, $t_c/t_a = 5/1$, 100 Hz, 30 min)

10.2.3.2.2 Influência da razão (i_c/i_a) em relação ao tempo

Utilizando-se a relação entre $i_c/i_a = 2,2/1$, com uma relação de $t_c/t_a = 5/1$ obtidos em ensaios anteriores, na figura 10.26 pode-se observar que o aumento da espessura é praticamente linear em relação ao tempo de deposição; porém, com um longo tempo de deposição, há a presença de pequenos nódulos.

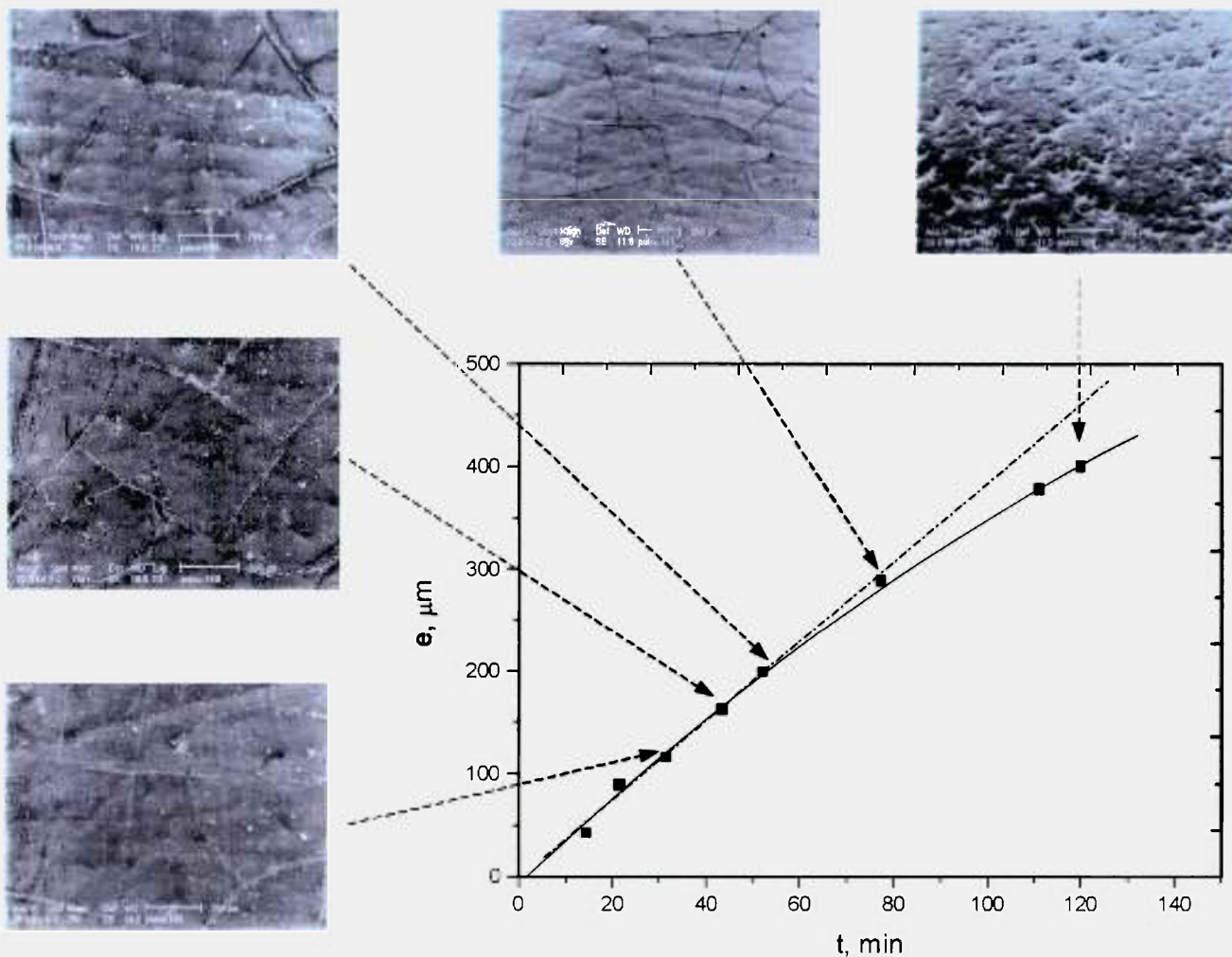


Figura 10.26: Influência do tempo de deposição sobre a espessura do revestimento de TiB_2 ao se aplicar a técnica RPC e as respectivas micrografias obtidas em MEV dos pontos indicados no gráfico. ($t_c/t_a=5$; 100 Hz; 30 min; 600 °C)

10.2.4 Comparação entre as técnicas de deposição com corrente contínua (DCC) e deposição com interrupção periódica de corrente (IPC)

Para se poder comparar as técnicas DCC e IPC, foi calculada a corrente média da técnica IPC, por intermédio da equação 10.4.

$$\bar{i}_m = i_c \frac{t_{on}}{(t_{on} + t_{off})} - i_{off} \frac{t_{off}}{(t_{on} + t_{off})} \quad (\text{Eq.10.4})$$

onde:

i_m = densidade de corrente média (A/cm^2)

t_c = tempo de aplicação da corrente catódica (s)

t_{off} = tempo de relaxamento

Na figura 10.27, pode-se comparar as duas técnicas com relação à espessura de camada obtida com a densidade de corrente aplicada. Observa-se que ambas as curvas apresentam o mesmo comportamento, mas comparando-se as micrografias para uma mesma densidade de corrente média, (a) $i_m=0,33 A/cm^2$ e (b) $i_m=0,30 A/cm^2$ a espessura de camada obtida em ambos depósitos é praticamente equivalente. No entanto, nota-se um melhor nivelamento da superfície para a técnica de deposição com interrupção de corrente (IPC).

Na figura 10.28 é apresentada uma comparação entre as eficiências de corrente obtidas pelos métodos de deposição por corrente contínua e pulsada.

Verifica-se que para o método com corrente contínua, a eficiência decresce para densidades de corrente superiores a $0,6 A/cm^2$. Isto ocorre porque o potencial resultante atinge o limite catódico, ou seja, a deposição de potássio. O potássio metálico por possuir uma baixa temperatura de fusão não permanece no cátodo e escoar para o fundo do cadinho. Um outro fator que também possa explicar a diminuição da eficiência é a perda de massa, devido à fragilidade das dendritas.

O método por corrente pulsada inicialmente possui uma eficiência de corrente menor, pois acredita-se que uma parte da corrente utilizada durante os pulsos é para carregar a dupla camada elétrica, além da dissolução da camada durante os períodos de relaxamento. Porém, com o aumento da densidade de corrente, a eficiência de corrente aumenta. Na figura 10.17, mostrada anteriormente, pode-se observar que o potencial de deposição não ultrapassa $-1,65V$ e a presença de impurezas é menor. Devido ao maior nivelamento da camada, o sal é mais facilmente removido.

O efeito anódico não foi observado durante os experimentos com corrente pulsada, pois com a frequência dos pulsos, o gás formado no ânodo foi removido frequentemente, toda vez que a corrente se tornava anódica no cátodo.

Desta forma, com os dados acima mencionados, a corrente pulsada é mais indicada para ser aplicada com densidade de corrente elevada, pois obtêm-se revestimentos mais lisos.

Para baixas densidades de corrente, esta diferença é menos notada. Apenas observa-se que a camada é mais uniforme, sem apresentar os vários tipos de cristais comumente encontrados na deposição com corrente contínua.

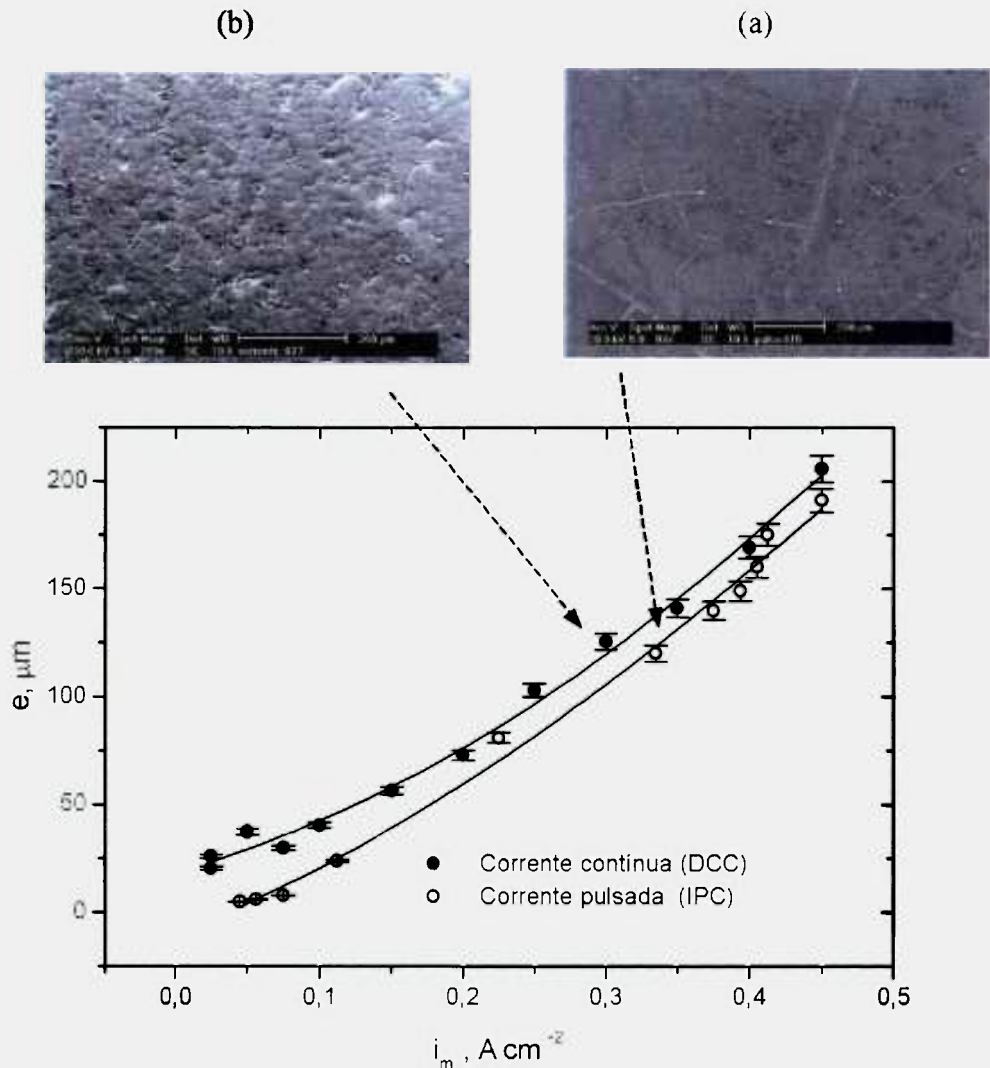


Figura 10.27: Comparação entre as espessuras de camada aplicando-se as técnicas de densidades de corrente média contínua e pulsada (600°C) e as respectivas micrografias obtidas em MEV dos pontos indicados no gráfico.

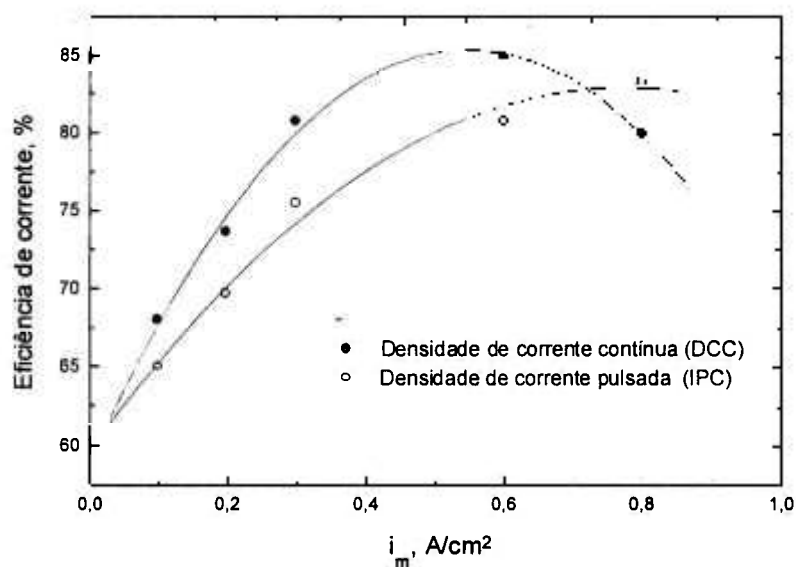


Figura 10.28: Efeito da densidade de corrente média contínua e pulsada sobre a eficiência de corrente. (600°C)

10.2.5 Poder de penetração

A habilidade de um banho de eletrodeposição de produzir uma camada de revestimento com espessura mais ou menos uniforme numa superfície de geometria macroscopicamente complexa independente da distância entre os eletrodos é denominada de poder de penetração.

Um bom poder de penetração é quando a diferença de espessura entre cátodos iguais dispostos a distâncias distintas do ânodo for pequena.

Na figura 10.29, pode-se observar a seção transversal de um cátodo, no qual há uma fenda. Nota-se que a espessura de camada obtida no fundo da fenda é distinta da obtida na superfície do tarugo, 40 e 52 μm respectivamente, mas a camada obtida é uniforme. O bom poder de nivelamento é devido a alta condutividade do eletrólito.

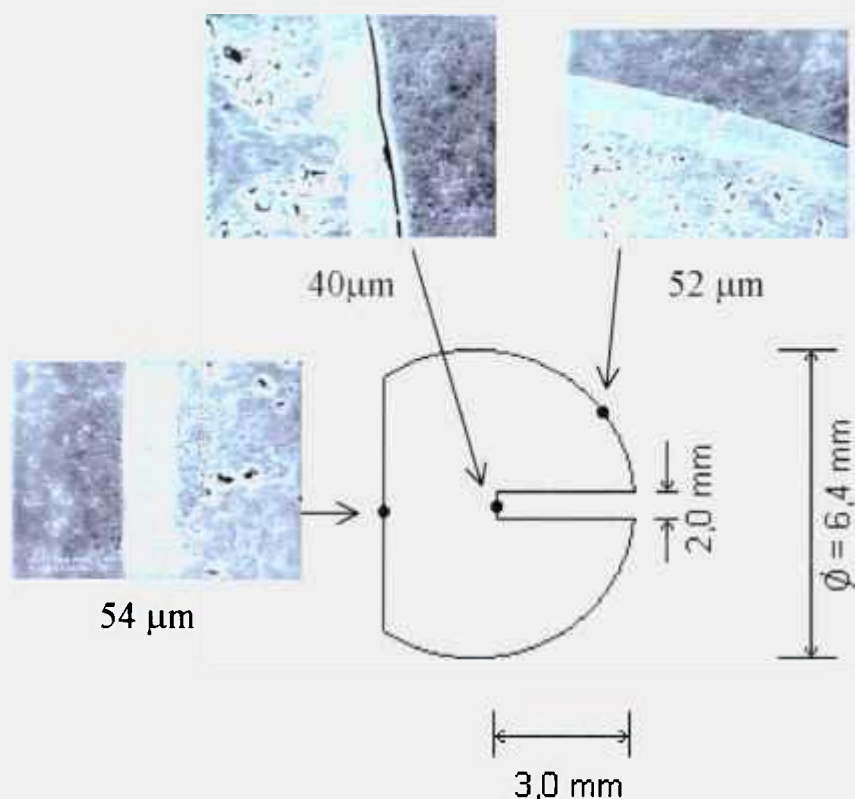


Figura 10.29: Poder de penetração.

(100 Hz, $t_c/t_{off}=5/1$; $i_c/i_{off}=0,45/1$, 600 °C, E_{trab} =Grafita)

10.2.6 Ensaio de oxidação do TiB_2 eletrodepositado

Foi realizada uma série de ensaios de oxidação pela técnica de termogravimetria. Na figura 10.30 pode-se comparar três ensaios de oxidação: (a) relacionado com o TiB_2 em pó (Aldrich); (b) com o TiB_2 eletrodepositado em um substrato de grafita e (c) o próprio tarugo de grafita. Os três ensaios foram realizados em uma atmosfera controlada com ar sintético com fluxo de 50mL/min etapa de aquecimento de 156°C/min.

Na curva (a) observa-se que a partir de 700 °C, a amostra ganha massa e estabiliza entre 800 e 1400°C. Acredita-se que, nesta região, formou uma camada de óxido protetora; no entanto acima de 1500 °C voltou a oxidar, porém com uma intensidade maior.

Na curva (c), pode-se observar que, acima de 700 °C, o tarugo de grafita perde massa, devido a sua oxidação, com a formação de CO_x (gás).

Na curva (b), observa-se que inicialmente o TiB_2 perde massa, provavelmente devido à perda de água, oriunda da desidratação do KF (eletrólito suporte). Em torno de 700 °C, comparando-se com a curva (a), há um ganho massa, provavelmente devido à oxidação do TiB_2 . Qualitativamente não é possível comparar, devido às áreas expostas à oxidação serem diferentes. Porém, acima de 1100 °C, há uma perda de massa. Comparando-se com a curva (c) este é devido à formação de CO_x do substrato.

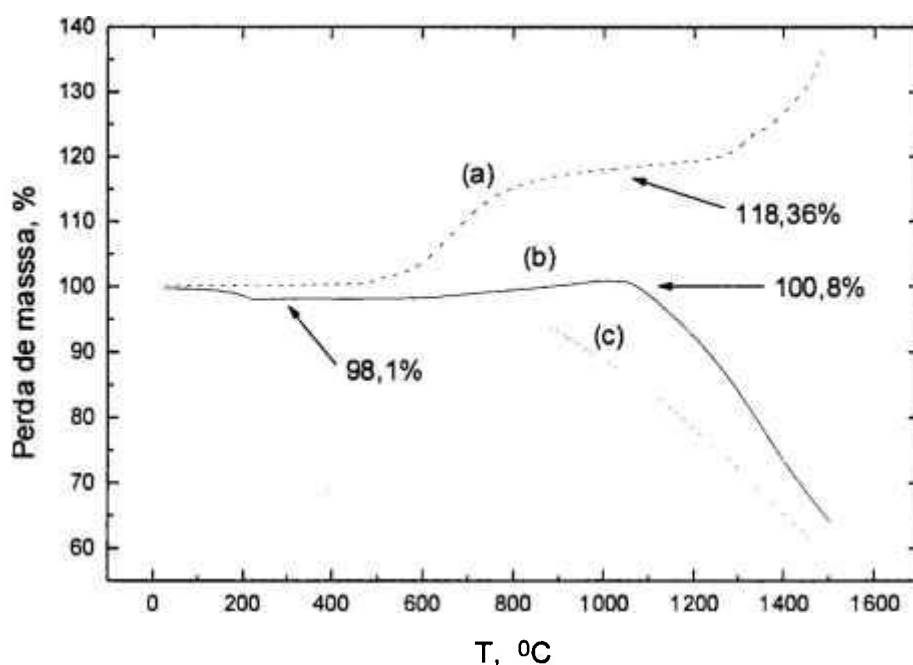


Figura 10.30: Termogravimetria do TiB_2 comparando três ensaios de oxidação. A curva (a) está relacionada com o TiB_2 em pó (Aldrich), (b) TiB_2 depositado + grafita (substrato), (c) grafita (substrato).

A diferença de 400 °C entre as curvas (b) e (c) da formação de CO_x é devido à camada de TiB_2 na superfície que protegeu a grafita de oxidação; porém, acima de 1100 °C, esta se rompeu e a grafita se oxidou. Analisando a amostra após o resfriamento, não foi encontrado o tarugo de grafita, apenas óxido de boro e titânio.

10.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS.

A deposição por pulso de corrente apresenta uma série de vantagens em relação à deposição por corrente contínua para a eletrodeposição do TiB_2 :

(1) A eletrodeposição com corrente pulsada produz revestimentos com melhor qualidade, com diminuição das trincas, mais aderentes ao substrato, maior poder de nivelamento e coerentes;

(2) O intervalo de frequências mais adequado para a aplicação dos pulsos de corrente está entre 1 e 100 Hz; a melhor relação qualidade e espessura obtida foi com 100 Hz;

(3) A melhor relação entre a duração dos pulsos t_o/t_{off} de corrente está entre 5/1 e 1,8/1; porém, a melhor relação qualidade e espessura obtida foi com 5/1;

(4) A melhor relação entre as correntes i_o/i_a está compreendida entre 1,5 e 2,20 e a melhor relação foi 2/1; e

(6) Não foi observado o efeito anódico, mesmo para densidades de correntes elevadas na deposição com corrente pulsada.

10.4 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- (230) RANSLEY, C.E. Refractory carbides and borides for aluminum reduction cells. **Journal of Metals**, fev. p.129-135, 1962.
- (231) 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 TiB_2 composite cathode. **J. Appl. Electrochem.** v.18, p. 863-868, 1988.
- (232) WILSON, B.A.; TURLEY, D.M., Development and characteristics of crack-free chromium coatings produced by electroplating. **C.Trans. IMF**, v.67, p.104, 1989.
- (233) DUTRA, A.J.B; VAZQUEZ, .C; ESPÍNOLA, A. Aplicação de correntes pulsantes na eletrodeposição de tântalo em fluoretos fundidos. **Anais do XII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**, ABM, São Paulo, p.453-470, 1993.
- (234) KUZNETSOV, S.A. Reversibility – Irreversibility of electrolytic eeduction of the complexes of high-melting metals in salt melts and structure of cathodic deposits. **Russian Journal of Appl. Chemistry.**, v.70, n.1, p.59-67, 1997.
- (235) ESPÍNOLA, A; DUTRA, A.J.B. Influência da concentração do Ta_2O_5 na eletrorrecuperação de tântalo em fluoretos fundidos, **Anais do Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, p. 518-524, 1988.
- (236) ZAZULLA, J. Retificador de corrente pulsante de onda quadrada. **Tratamento de Superfície**, n.91, p.18-28, 1998.
- (237) HORN, V. C., Pulsed – current plating, **Metals Handbook 13**, p.282-284 (1986).
- (238) BERCOT, P.; JAQUET, A.; PAGETTI, J. Gold iron alloy deposits obtained by pulse plating, **International Union of Surface Finishing-Interfinish** v.2, p.205-213, 1992.
- (239) VAZQUEZ, J.C. e DUTRA, A.J.B. Um estudo da aplicação de corrente reversa periódica à eletrorrecuperação de tântalo em fluoretos fundidos. **XI Congresso Ibero-americano de electroquímica**, Brasil, V25, p.694, 1994.
- (240) SOARES, D.M., Técnicas elétricas para caracterização de eletrodos em células eletroquímicas. **Tese de Doutorado** - Universidade de Campinas, São Paulo, 1990.
- (241) Ett, G.; Pessine, E. J.; SOARES, D.M.; SALVADOR, V.L., **1st Latin-American Interfinish**, São Paulo, Brasil, October 9-14, D031, 1997.
- (242) FREIRE, C.M.A.; SANTOS,M.B. Eletrodeposição por corrente pulsada. **Tratamento de Superfície**, n.91, p.30-33, 1998.
- (243) MURRAY, J.L.; LIAO, P.K.;SPEAR, K.E. **Alloy phase diagrams**, ASM Handbook, v.3, ASM International. The Material Information Society.
- (244)Ett, G.; Pessine, E. J. **12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – CBCIMAT**, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil, 1996.
- (245) BOUTIN, J.; MIRTCHI, A. Surface characterization of titanium diboride-aluminum composite. **Microstrutural science**, v. 22, p. 223-236, 1996.

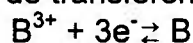
CAPÍTULO 11. CONCLUSÕES

O arranjo experimental do eletrodo de referência de Ni/Ni²⁺ mostrou-se eficiente, à variação de inúmeros ciclos de aquecimento e resfriamento por mais de 1000 horas de trabalho mantendo as suas propriedades físico-químicas.

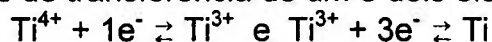
A platina favorece a deposição dos íons de boro em potenciais menos catódicos

Na presença de boro eletrodepositado sobre o eletrodo de trabalho há o favorecimento da reação de deposição dos íons de potássio em potenciais menos catódicos, com a formação de um intermetálico B-K.

A redução dos íons de BF₄⁻ em Flinak sobre a platina ocorre em apenas uma etapa de transferência de três elétrons sob um mecanismo irreversível.



A redução dos íons de TiF₄²⁻ em Flinak sobre a platina ocorre em apenas duas etapas de transferência de um e dois elétrons respectivamente.



O amplo espaço voltamétrico da platina é o mais adequado para o estudo da redução dos íons de TiF₄²⁻

A melhor relação de concentração para os sais K₂TiF₆ e KBF₄ para a formação de TiB₂ em Flinak à 600 °C é de 4/1

Em potenciais mais catódicos do que -1,7V os íons de potássio se co-depositam com o TiB₂

A energia livre de Gibbs determinada experimentalmente para a formação do TiB₂ ($\Delta G^\circ = -260,5\text{kJ/mol}$) é próximo do valor determinado termodinamicamente ($\Delta G_f^\circ = -265,556\text{kJ/mol}$)

A diminuição de eficiência de corrente na deposição potenciostática do TiB₂ (-1,8V) é devido a co-deposição dos íons potássio e sódio.

A morfologia do depósito do TiB₂ é nodular na deposição galvanostática contínua com o aumento da densidade de corrente, da temperatura e da duração do tempo de deposição.

O efeito anódico ocorre somente na deposição galvanostática contínua do TiB₂ para densidades de corrente superiores a 0,7 A/cm².

Para baixas densidades de corrente os revestimentos obtidos de TiB₂ por corrente contínua e pulsada apresentam a mesma morfologia lisa e isenta de nódulos.

Para elevadas densidades de correntes revestimentos obtidos de TiB_2 por corrente pulsada apresentam uma melhor qualidade comparados com os produzidos por corrente contínua. Revestimentos mais aderentes ao substrato e com menos trincas.

Os melhores revestimentos de TiB_2 obtidos por deposição com corrente pulsada forma para os seguintes parâmetros:

$$f = 100 \text{ Hz}; t_o/t_{off} = 5/1 \text{ e } i_o/i_a = 2,20$$

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.

CAPÍTULO 12. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

01. Verificar a influência das diferentes concentrações de NiF_2 no eletrodo de referência Ni/Ni^{2+} sobre o potencial de equilíbrio. Estudar o uso do par Fe/Fe^{2+} , pois conforme literatura possui um comportamento mais reversível que o par Ni/Ni^{2+} .

02. O eletrólito sem convecção forçada apresenta um baixo poder de penetração, observado nesta tese. Será introduzida a técnica do eletrodo rotatório, com o intuito de melhorar a qualidade do revestimento.

03. Na eletrodeposição do TiB_2 em temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre a evaporação do KBF_4 , para minimizar este efeito será estudado a eletrodeposição sob pressão.

04. Verificar se, com a adição de outros materiais, tais como CrB_2 e carbeto há uma diminuição das trincas nos revestimentos de TiB_2 .

05. Estudar o comportamento da oxidação do TiB_2 a altas temperaturas na literatura é muito controverso. Por intermédio dos equipamentos (T.G.A. e M.E.V.) existentes no IPEN, é possível obter resultados bem confiáveis, ao se utilizar os revestimentos de TiB_2 obtidos como amostra.

06. Estudar as aplicações do TiB_2 como revestimento sobre substratos de aço carbono, aço inox e tungstênio, pois são interessantes industrialmente, como por exemplo anéis de motores de combustão interna e ferramentas de corte.

07. Estudo da corrosão e da molhabilidade do TiB_2 em meio da criolita para o emprego como revestimento de eletrodos para a produção de alumínio.

08. Eletrodeposição a baixas temperaturas ($200\text{ }^\circ\text{C}$) por uma mistura de tetrafluorborato de 1 – Ethyl 3-methylimidazolio (EtMelmBF_4), tetrafluorborato de potássio (KBF_4) e hexafluortitanato de potássio.

APENDICE. CURRICULUM VITAE

GERHARD ETT

Rua Aquiramon nº 55, Alto de Pinheiros
São Paulo/SP – Cep:05446-030
Tel: 8134829 (res)
e-mail: ett@usp.br

Nasc: 30.09.66
Solteiro
Brasileiro

Formação Acadêmica:

- Doutorado pela Universidade de São Paulo (1996-1999)
- Mestrado (1993 - passagem direto para doutorado em 1996)
- Graduação:
 1. Engenharia Química
Universidade Mackenzie (1987-1991)
 2. Bacharel em Química com atribuições tecnológicas
Universidade Mackenzie (1990-1993)
- Técnico:
Mecânico Aeronáutico
Escola de Mecânico Aeronáutico – EMA (1988 - 1989)
Habilitado pelo D.A.C. (Departamento de Aviação Civil)

Atividade Acadêmica.

- Docente do 68º Curso de Galvanoplastia promovido pela Associação Brasileira de Tratamento de Superfície, Porto Alegre, Setembro 28.08 – 9.10 de 1998.
- Docente do 69º Curso de Galvanoplastia promovido pela Associação Brasileira de Tratamento de Superfície, Campinas, Setembro 14.08 – 25.09 de 1998.
- Docente do 70º Curso de Galvanoplastia promovido pela Associação Brasileira de Tratamento de Superfície, ABTS junto a Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, ABM, São Paulo, 19-30 de Outubro de 1998.
- Docente do 72º Curso de Galvanoplastia promovido pela Associação Brasileira de Tratamento de Superfície, ABTS junto Fundação Armando Álvares Penteado - Faap, São Paulo, 2-27 de Julho de 1999.

Participação na organização de Eventos técnicos

- Eleito membro do Conselho Diretor da Associação Brasileira de Tratamento de Superfície para o triênio 1998/2000;
- Coordenador técnico e Moderador do 1º INTERFINISH Latino-Americano, 1996.
- Moderador do CBECIMAT, Águas de Lindóia, 8-12 dezembro de 1996.
- Diretor e Coordenador técnico do 'Ebrats 2000' - Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfícies, ano 2000.
- Colaborador do Grupo de Células à Combustível do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- Colaborador do Grupo de eletroquímica em Sais Fundidos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Idiomas:

Domínio nos idiomas: inglês e alemão;
Francês e espanhol (leitura técnica).

Cursos de pós graduação e aperfeiçoamento:

- *Células a Combustível – Estado da Arte e perspectivas*
Dr. Harmut Wendt
(Institut für Chemische Technologie, Darmstadt, Alemanha)
São Paulo, Ipen, USP, 1998
- *Fundamentos e Tecnologia de Células a Combustível*,
Dr. Harmut Wendt
(Institut für Chemische Technologie, Darmstadt, Alemanha)
São Paulo, Ipen, USP, 1998
- *Mecanismo de eletrodeposição de metais –*
Dr. Stephan Wolyneć
São Paulo, Escola Politécnica/USP, 1997
- *Treinamento em usos básicos de lasers*
São Paulo, IPEN/USP, 1997
- *The Mechanical Properties of Engineering Ceramics.*
Dr. Robert Danzer (Institut für Struktur – und Funktionskeramik Montanuniversität Leoben); Dr. Douglas Gouvêa; Dr. Michael Pohl (Fakultät für Maschinenbau, Ruhr – Universität Bochum, Alemanha)
São Paulo, IPT/USP, 1997.
- *Deposição por aspersão térmica*
Dr. Carlos Bergmann (Universidade Federal do Rio Grande do Sul)

Campinas, Universidade de Campinas- Unicamp, 1996

- *Avanços nas tecnologias de vácuo para pesquisa e aplicações industriais.*
São Paulo IPT/USP, 1995
- *Novel Processing of Ceramic Composites,*
Prof. Peter Greil (University of Earlargen – Nürberg, Alemanha),
São Paulo, Ipen/USP, 1997
- *Fundamentos da cronopotenciometria,*
Dra. Maria Elisabete de Almeida, Universidade Federal da Paraíba.
São Paulo, Ipen/USP. 1997
- *Segurança no trabalho*
São Paulo, Ipen/USP. 1995
- *Solidificação rápida e compostos de Matriz Metálica,*
Dr. Panos Tsakiropoulou, University of Surrey, Inglaterra),
São Paulo, Ipen/USP. 1994
- *Mecanismos de sinterização*
Dr Francisco Ambrósio Filho
São Paulo, Escola Politécnica/USP, 1993
- *Eletroquímica em Sais Fundidos*
Prof. Jacques Bouteillon (Centre de Recherche en Electrochimie Minérale et en
Génie des Procédés – Grenoble, França, 1993,
São Paulo, IPEN/ USP.
- *Economical and High – Performance Parts by Powder Metallurgy and Related
Techniques,*
Dr. W.A. Kaysser (D.L.R. Institut für Werkstoff – Forschung, Köln – Alemanha),
1993
São Paulo, IPEN/ USP.
- *Fundamentos de tecnologia Nuclear.*
São Paulo, IPEN/ USP, 1993.
- *Fundamentos de Tecnologia Nuclear*
São Paulo, IPEN/ USP, 1993.
- *Produção de metais por eletrólise de sais fundidos*
Dra. Elisabete Jorge Pessine.
São Paulo, Escola Politécnica/USP, 1993
- *Thermal spray coating technology*
Thermal Spray Society - ASM
EUA 1992
- *Métodos Experimentais da Eletroquímica III, Voltametria cíclica.*
Dr. Paulo Teng-Na Sumudjo.
Instituto de química, USP, 1992.
- *Metallographic techniques applied to plasma sprayed coating*
Thermal Spray Society –ASM, EUA, 1992

- *Corrosão e oxidação de materiais nucleares e sua prevenção*
Dr. Lalgudi Venkataraman Ramanathan
São Paulo, IPEN/USP, 1992
- *Eletroquímica eletródica e iônica*
Dra. Silvia Maria Leite Agostinho
São Paulo, Instituto de Química/USP, 1992
- *Segurança em laboratório*
São Paulo, IPEN/USP, 1992
- *Métodos de aplicação de resinas poliéster e epoxi*
São Paulo, AEROJET/ SP, 1992
- *Tratamento de SO_x*,
São Paulo, Instituto de Engenharia/S.P., 1990

Viagens profissionais:

- 193th Meeting of the Electrochemical Society - EUA, maio de 1998
- National Thermal Spray Conference/NTSC – EUA, 1994
- American Electroplaters and Surface Finishers Conference - EUA, 1994
- International Thermal Spray Conference/ITSC – EUA, 1992
- American Electroplaters and Surface Finishers Conference – EUA, 1982

Qualificações profissionais:

- Processos de Galvanoplastia (niquelação, anodização, cobreação e cromação);
- Participação no desenvolvimentos de processos: Eletrodeposição de diboreto de titânio; cério; titânio; neodímio; boro; reprocessamento de urânio (convênio IPEN/CTA); síntese de cloreto de cério; desenvolvimento de um reator para desidratação de cloreto de cério; desenvolvimento de eletrodos de referência para altas temperaturas; projeto e construção de fornos resistivos;
- Aspersão Térmica (Plasma, Arco, Chama, Hipersônico);
- Usinagem e Soldagem (PTA, MIG, TIG, Arco submerso) de materiais;
- Formulação de tintas;
- Manutenção mecânica e elétrica;
- Caracterização de materiais: Preparação e embutimento de amostras; Microscopia ótica; Microscopia eletrônica de varredura; Ensaio de macro e microdureza; Ensaio de condutividade; Difração de raios X; Rugosidade; Aderência; Espessura; Porosidade; Granulometria; Tensão superficial; Fluorescência de raios X; Espectrofotômetro de absorção atômica; Análise termogravimétrica; Espectrometria de plasma; Análise titulométrica;
- Controle de qualidade e estatístico em processos e produtos;
- Otimização de processos (método Taguchi);

- Acostumado a trabalhar nos moldes das normas: ISO 9000, ISO14000, ASTM, DIN, AFNOR e outras;
- Identificação, avaliação e qualificação de fornecedores de matérias primas, equipamentos e processos;
- Manutenção, montagens e instalação de microcomputadores e rede;
- Conhecimento dos ambientes operacionais: Windows, OS2, Unix e Macintosh; aplicativos: MS-Office, protocolo TCP/IP, Origin, Autocad, Corel Draw, Page Maker, Sigma Plot, H.Graphic., PhotoShop.
- Noções de Marketing industrial e Contabilidade básica;

Trabalhos em Congressos Nacionais e Internacionais

• 1992

1. "Desenvolvimento de uma aparelhagem para a preparação de CeCl_3 anidro".
Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine.
10º Encontro Regional de Química.
Ribeirão Preto, SP, 1992
2. "Método de avaliação para barreiras térmicas aplicadas por aspersão térmicas".
Bardia Ett, Gerhard Ett e Arno Ett.
International Congress for Surface Finishing- Interfinish 92
São Paulo, SP, 5 - 8 de outubro de 1992

• 1994

3. "Eletrodo de Referência de Ni/Ni(II) com Membrana de Nitreto de Boro para uso em meio de Fluretos Fundidos."
Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine e J.Bouteillon.
XI Congresso Iberoamericano de Eletroquímica- XI Cibae
Águas de Lindoia S.P. Brasil, 4-9 abril 1994
4. "Electrochemical Reduction of Boron ions in Molten Flinak."
Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine.
185th Meeting the Electrochemical Society
Ninth International Symposium on Molten Salts
São-Francisco-USA, 22-27 de maio de 1994
5. "A Estabilidade do eletrodo de referência Ni/Ni(II) com Membrana de Nitreto de Boro em Meio de Sais Fundidos."
Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine.
46º Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência-SBPC
Vitoria E.S.-Brasil, 17-22 de julho de 1994.
6. "Eletrodeposição de Diboreto de Titânio em Meio de Sais Fundidos"
Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine.
VIII Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfície-EBRATS

São Paulo S.P.-Brasil, 17-20 de outubro de 1994

7. "Eletr deposição de diboreto de titânio (TiB_2) em cátodo de Grafite em meio de sais fundidos"

Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine.

11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - CBCIMAT

Águas de São Pedro, S.P. 11-14 de Dezembro de 1994

8. "Eletr deposição de titânio em Meio de Sais Fundidos"

Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine.

III-Congresso Ibero-americano de Engenharia Metalúrgica e de Materiais-IBEROMAT

São Paulo S.P.-Brasil, 9-14 de outubro de 1994

9. "Eletr deposição de diboreto de titânio (TiB_2) meio de sais fundidos"

Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine.

2º Semana de integração do Ipen - 2º Sipe

Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares

São Paulo, SP, 21-25 novembro 1994.

• 1995

10. "Comportamento eletroquímico do TiB_2

Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine.

18ª Reunião Anual da Soc.Brasileira de Química

Caxambú-MG, 30 de maio a 02 de Junho de 1995.

11. "Revestimento de TiB_2 em eletrodos de cobre e grafita".

Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine.

XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia

Rio de Janeiro, 3-6 de Setembro 1995.

• 1996

12. "Comportamento de um eletrodo de Ni/Ni^{2+} // BN entre 600 °C -800°C em uma mistura eutética de LiF-NaF-KF"

Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine.

X Simpósio Brasileiro de eletroquímica e eletroanalítica.

São Carlos, SP, 27 a 30 de Outubro de 1996.

13. "Síntese eletroquímica do diboreto de titânio em meio de LiF-NaF-KF"

Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine.

19ª Reunião Anual da Soc.Brasileira de Química

Poços de Caldas - MG, 27 a 30 de Maio de 1996.

14. "Síntese e Caracterização do eletr deposito de diboreto de titânio (TiB_2)"

Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine.

12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - CBCIMAT

Águas de Lindóia, 8 - 12 dezembro, 1996.

15. "Estudo da eletr deposição do diboreto de titânio (TiB_2) em meio de sais fundidos."

Gerhard Ett e Elisabete Jorge Pessine.

X Congresso da Sociedade Panamericana de eletroquímica

Mérida, Venezuela 24-29 de março, 1996

• 1997

16. "Eletrodeposição do intermetálico (TiB_2) utilizando corrente com reversão periódica (CRP) e por pulso."

Gerhard Ett, Elisabete J. Pessine, David M. Soares e Vera L. R. Salvador.

INTERFINISH LATINO-AMERICANO, , São Paulo, S.P., 6-9 de outubro de 1997

• 1998

18. " TiB_2 plating using continuous and pulse current in molten salts electrolyte"

Gerhard Ett and Elisabete J. Pessine

XI - Eleventh International Symposium on Molten Salts. 193rd Meeting - San Diego, California May 3-8, 1998

19. "Comparação das técnicas de eletrodeposição por corrente contínua e corrente pulsada na preparação de revestimentos: eletrodeposição do TiB_2 em meio de fluoretos fundidos"

Gerhard Ett e Elisabete J. Pessine

13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT

Curitiba, Paraná, 06 a 09.12.1998.

20. "A estabilidade de eletrodos de referência do tipo $Ni/NiF_2/FLINAK/BN$ em eletrólitos fundidos"

Alessandra Mollo, Gerhard Ett e Elisabete J. Pessine

13º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT

Curitiba, Paraná, 06 A 09.12.1998..

21. "Estudo da eletrodeposição dos íons de boro em sais fundidos"

Gerhard Ett e Elisabete J. Pessine

XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa e I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral, Águas de São Pedro, S.P., 23 a 26 de agosto de 1998.

1999

22. "The catalytic effect of a pt electrode surface on the electrodeposition of boron in molten salts"

Gerhard Ett and Elisabete Jorge Pessine.

October, 1999, Hawaii, USA.

2000

23. "Titanium Diboride (TiB_2) Formation by Electroplating in Molten Salt with Continuous and Pulsed Current"

Gerhard Ett and Elisabete Jorge Pessine.

5th. International Pulse Plating Symposium, Chicago, IL, 26-29 de Junho

TRABALHOS SUBMETIDOS A REVISTA INTERNACIONAL

1. "TiB₂ plating using continuous and pulse current in molten salts electrolyte"

Gerhard Ett e Elisabete J. Pessine

Proceedings of the Eleventh International Symposium on Molten Salts XI, Ed. Trulove, P.C.; De Long, H.C.; Stafford, G.R.; Deki, S. N.Y., USA, *Proceedings* Volume 98-11, p.146-157, 1998.

2. "Pulse Current Plating of TiB₂ in Molten Fluoride

Gerhard Ett e Elisabete J. Pessine

Electrochimica Acta, v.44, p. 2859-2870, 1999

3. "Titanium Diboride (TiB₂) Formation by Electroplating in Molten Salt with Continuous and Pulsed Current"

Gerhard Ett e Elisabete J. Pessine

Journal of the American Electroplaters and Surface Finishers Society – AESF.
Julho – (Aguardando publicação)

4. "Boron Nitride Membrane Covering a Graphite Casing to Ni/Ni²⁺ Internal Reference Couple for Electrochemical Studies in Molten Fluoride

Gerhard Ett and Elisabete J. Pessine

Electroanalytical Acta. (A ser submetido).

5. "Estudo Eletroquímico da co-redução do tetrafluortitanato de potássio e hexafluortitanato de potássio em meio de uma mistura eutética de LiF-NaF-KF.

Gerhard Ett and Elisabete J. Pessine

Química Nova. (A ser submetido).

6. "Electrochemical reduction of boron ions in molten Flinak"

Gerhard Ett and Elisabete J. Pessine

Electrochimica Acta. (A ser submetido).

7. "Estudo da oxidação do TiB₂ a altas temperaturas"

Gerhard Ett and Elisabete J. Pessine

Metalurgia, ABM. (A ser submetido).