

# COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DA ELETRODEPOSIÇÃO DO DIBORETO DE TITÂNIO (TiB<sub>2</sub>) EM MEIO DE SAIS FUNDIDOS

Elisabete Jorge Pessine(PQ), Gerhard Ett(PG).

Coodenadoria de Engenharia e Ciências dos Materiais-MMM  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
IPEN / CNEN - São Paulo, S.P.

**Resumo:** O estudo do comportamento eletroquímico da eletrodeposição do diboreto de titânio (TiB<sub>2</sub>) foi realizado em meio de uma mistura eutética de LiF-NaF-KF, O mecanismo do processo de síntese eletroquímica do TiB<sub>2</sub> foi estudado por meio da voltametria cíclica. Para o intervalo de temperaturas entre 550 °C e 700 °C, a partir da adição de 0.1-4M respectivamente de KBF<sub>4</sub> e K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, o processo ocorre em quatro etapas. As etapas são três eletroquímicas e uma química, na seguinte sequência:

- (1)  $Ti(IV) + e \rightleftharpoons Ti(III)$ ,  $E = -0,20V$
- (2)  $B(III) + e \rightleftharpoons B$ ,  $E = -0,85V$
- (3)  $Ti(III) + 3e \rightleftharpoons Ti$ ,  $E = -1,45V$
- (4)  $Ti + 2B = TiB_2$ ,

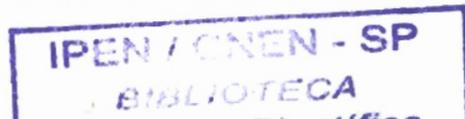
O boro despolariza a reação de deposição do Ti(III)  $\rightarrow$  Ti (-1.45V) que, quando presente isoladamente no eletrólito suporte, ocorre num potencial mais catódico (-1,90V). Além do que, a reação química de formação do TiB<sub>2</sub> é favorecida devido a sua elevada energia livre de formação ( $\Delta G^{\circ}_f$  1000K = -264KJ/mol). Os potenciais foram medidos em relação ao eletrodo de referência de Ni(II)/Ni e com o de pseudo-referência de Pt.

**Abstract:** The mechanism of the electrochemical synthesis of titanium diboride in fluoride electrolytes (LiF-NaF-KF), was studied by means of cyclic voltammetry. For the range from 550-700 °C on copper and graphites electrodes and the addition of 0.1 to 4M KBF<sub>4</sub> and/or chemical reaction, in the followings sequence:

- (1)  $Ti(IV) + e \rightleftharpoons Ti(III)$ ,  $E = -0,20V$
- (2)  $B(III) + e \rightleftharpoons B$ ,  $E = -0,85V$
- (3)  $Ti(III) + 3e \rightleftharpoons Ti$ ,  $E = -1,45V$
- (4)  $Ti + 2B = TiB_2$ ,

The potential of the deposition reaction  $Ti(III) \rightarrow Ti$  is -1.9V, if alone in the solution. Boron despolarizes the reaction bringing the potential to -1.45v. The chemical formation of TiB<sub>2</sub> is facilitate due to the high negative value of the free energy formation ( $\Delta G^{\circ}_f$  1000K =

-264KJ/mol). The potential was measured with respect a Ni(II)/Ni reference electrode and the Pt pseudo-reference electrode.



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

Devido a estas distintas propriedades, têm sido sugeridos e aplicados a inúmeros processos, devido a sua alta temperatura de fusão, esses materiais são ideais para revestir aletas de turbinas, bicos de foguetes, câmaras de combustão e eletrodos. Possuem a capacidade de resistir ao ataque de metais fundidos, escórias e sais fundidos, também têm sido utilizados como revestimento para vasos de reatores, cadinhos, impelidores de bombas e revestimento de termo- pares.

Os diboretos são resistentes aos ataques químicos e a elevadas variações de temperatura. Por também apresentarem excelentes condutividades elétricas podem ser empregados como cátodo em processos industriais de produção de alumínio, podendo resultar assim num aumento de eficiência do consumo de energia elétrica entre 43-60%.

Há inúmeros processos para se preparar boretos metálicos: Sínteses a partir dos elementos: boro + hidreto do metal; redução do óxido metálico com boro; deposição química da fase vapor; redução carbotérmica; redução do óxido do metal com  $B_4C$ ; aluminiotermia; combinação direta dos elementos; redução do  $BCl_3$  com metal; sputtering e redução eletroquímica do  $K_2TiF_6$  e  $KBF_4$  em meio de sais fundidos.

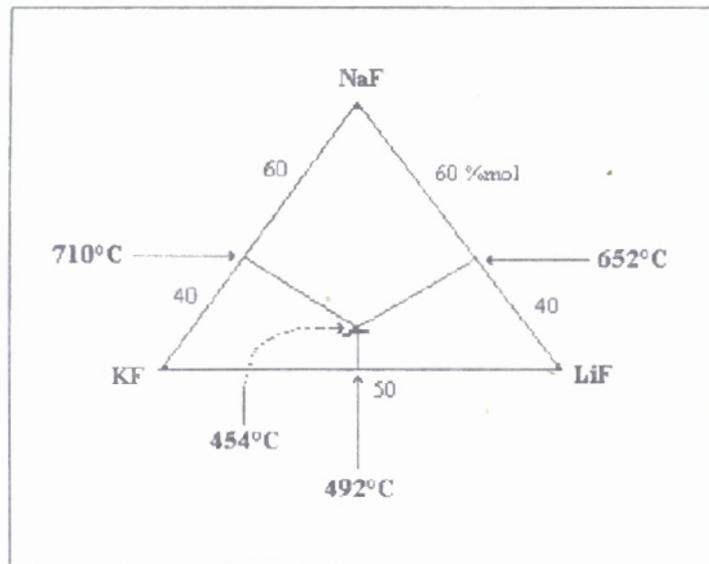
Este último processo é um dos mais promissores, pois obtém-se boretos de alta pureza e densidade, favorecendo assim as suas propriedades elétricas.

Neste processo há a codeposição de uma mistura de hexafluortitanato de potássio e de tetrafluorborato de potássio. O intermetálico eletrodepositado será da forma  $MB_2$ , os substratos utilizados foram a platina, o cobre e a grafita e o eletrólito, Flinak (mistura eutética de LiF-KF-NaF).

A deposição clássica de boretos metálicos foi iniciada por Andrieux<sup>2</sup> em 1920, a técnica baseia-se na dissolução de óxido de boro e óxido do metal em sais de haletos fundidos, utilizando o grafite como anodo e como cátodo grafite ou ferro. A célula foi operada há uma temperatura de 700- 100°C.

Os solventes mais comuns utilizados até 1970 foram os nitratos, seguidos dos cloretos. O trabalho com fluoreto é mais vantajoso pois estes possuem uma pressão de vapor inferior aos cloretos e nitratos apresentando assim uma melhor estabilidade a altas temperaturas, porém eles são naturalmente mais corrosivos e mais tóxicos.

Os fluoretos utilizados, consiste de uma mistura ternária eutética de LiF-KF-NaF, comumente denominada Flinak, cuja composição é 46,5%mol LiF - 11,5%mol NaF - 42%mol KF, cuja temperatura de fusão é 454°C. Na figura 1, pode-se verificar o diagrama de fase da mistura.



## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para se estudar a preparação de eletrodepósitos<sup>[2-5]</sup> de  $TiB_2$  de boa qualidade, é importante inicialmente verificar o comportamento eletroquímico individual dos elementos Ti e B sob as mesmas condições experimentais da liga. Este estudo pode ser executado empregando-se o método da cronopotenciometria, voltametria cíclica ou linear. No presente trabalho, a técnica escolhida foi a da voltametria cíclica. As medidas voltamétricas foram realizadas com um potenciostato PAR-173 acoplado a um programador PAR-175 e a um registrador XY da Hudson.

O eletrólito suporte<sup>[6-7]</sup> (solvente) utilizado para a eletrodeposição foi uma mistura eutética de LiF-NaF-KF ( 46,5 - 11,5 - 42 mol% ), comumente denominada por Flinak, cujo ponto de fusão é 454 °C com densidade de 1,96 g/cm<sup>3</sup> ( 700 °C ).

O eletrólito foi mantido em uma câmara de desidratação à 140 °C, durante 48 horas sob vácuo, com a finalidade de eliminar a água presente no KF. A seguir a mistura de sais foi homogenizado, em uma túrbula por 30 minutos e em seguida acondicionado a um cadinho de grafita de 97% de pureza.

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



O boro e o titânio foram adicionados ao eletrólito como  $KBF_4$  e  $K_2TiF_6$  respectivamente e compactados na forma de pastilhas para minimizar a perda dos e facilitar o próprio manuseio. Para eliminar as eventuais impurezas presentes no eletrólito, foi realizado uma pré-eletrólise sob um potencial fixo num eletrodo de grafita

durante 24 horas. A seguir, foi construído um voltamograma cíclico<sup>[8]</sup> com um novo eletrodo, para constatar a ausência de impurezas.

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

Os eletrodos utilizados foram:

Os eletrodos de trabalho: Cu, C, W.

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

O eletrodo auxiliar: o próprio cadinho de grafite.

A platina foi utilizada como pseudo-referência.

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

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

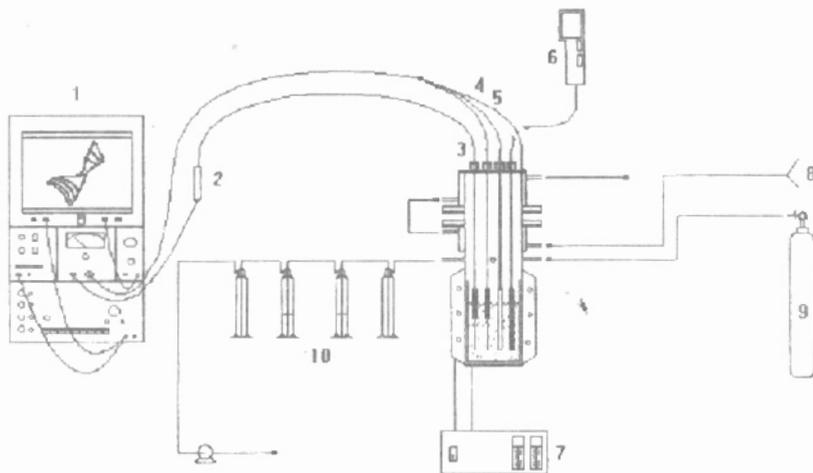


Figura 1. Vista do sistema. 1- potenciostato, 2- electrometer (model 178), 3- eletrodo de pseudo-referência, 4- eletrodo de trabalho, 5- eletrodode referência de Ni/Ni(II), 6- indicador de temperatura, 7- entrada de água, 9- argônio, 10-tratamento dos gases de exaustão.

O estudo do comportamento eletroquímico do titânio<sup>[5,10-12]</sup>

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

Na figura 2 identifica-se a presença dos picos de corrente (  $A/A'$  ) e (  $B/B'$  ) nos potenciais  $-0,20\text{ V}$  e  $-1,95\text{V}$ , indicando que a eletrodeposição do titânio ocorre segundo um processo de transferência de elétrons em duas etapas consecutivas do tipo:

- (a)  $Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$   
relacionada com o par (B/B')
- (b)  $Ti^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ti$   
relacionada com o par (A/A')

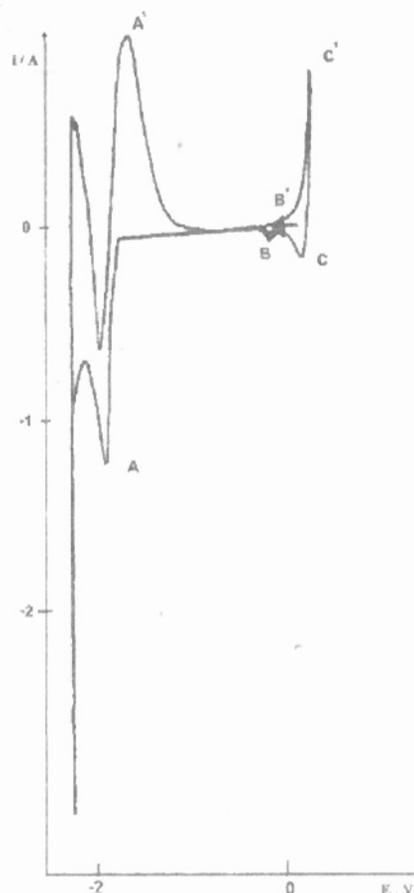


Figura 2 Voltamograma cíclico com 2M de  $K_2TiF_6$ ,  $T = 550\text{ }^\circ\text{C}$ , sobre Cu com uma velocidade de varredura  $v = 100\text{ mVs}^{-1}$

Foi possível observar em alguns voltamogramas um segundo pico que aparece após a etapa de reoxidação do  $Ti \rightarrow Ti^{3+}$ , este pico está relacionado com a dissolução da liga CuTi que se forma antes do Ti puro, dentro de uma faixa estreita de potenciais. Segundo Lepinay<sup>(13)</sup> o titânio metálico forma uma liga com o substrato de Cu, composta de várias camadas sucessivas de outras ligas que vão desde a solução sólida Cu-Ti até as de  $Cu_4Ti$ ,  $Cu_3Ti_2$ ,  $TiCu$ ,  $Ti_2Cu$ , etc.

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

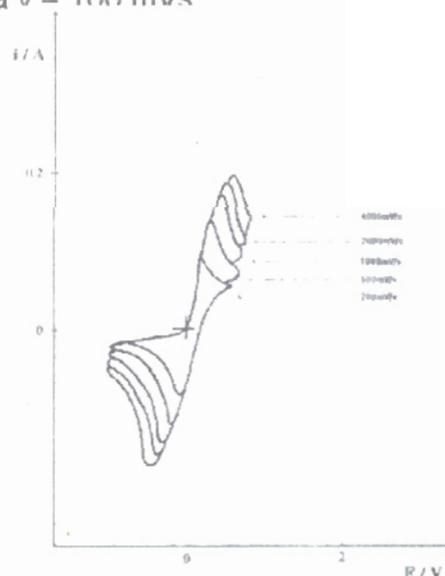


Figura 3: Voltamograma cíclico do par  $Ti(III)/Ti$ ,  $Et=Pt$ ,  $Er=Pt$ ,  $550\text{ }^\circ\text{C}$

Na figura 3 foi utilizado como eletrodo de trabalho e como pseudo referência a platina, o voltamograma refere-se a oxi-redução do par  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$  a diferentes velocidades de varredura, nestes voltamogramas é possível verificar o aumento da corrente de pico catódico assim como o anódico com o aumento da velocidade de varredura. Aplicando-se a equação de Randles-Sevcik<sup>[9]</sup>, equação [I] ao voltamograma obtido para o processo do par  $Ti^{4+}/Ti^{3+}$ , foram construídas as curvas das densidades de corrente de pico em função da variação da velocidade de varredura

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

onde:

$i_p$  = corrente faradaica (mA),

$F$  = Faraday (96487 Coulomb),

$A$  = área do eletrodo ( $cm^2$ )

$D$  = coeficiente de difusão ( $cm^2/s$ ),

$n$  = número de elétrons envolvidos

$R$  = 8,315 Joule/mol grau

$C$  = concentração (M)

$v$  = velocidade de varredura (V/s).

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

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

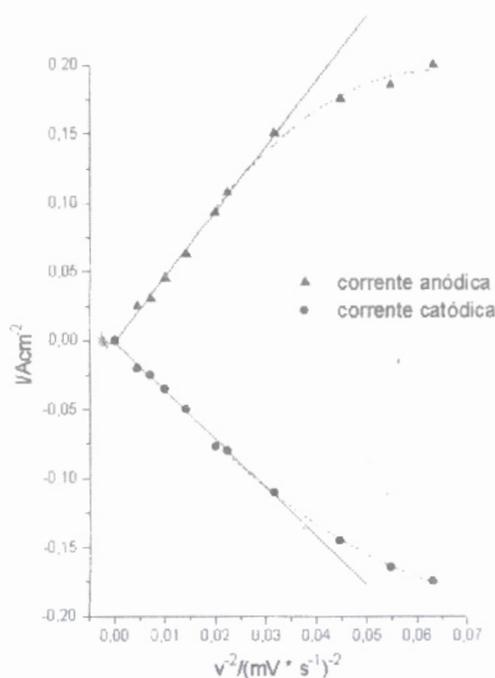


Figura 4  $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$   $E_{trab} = Pt$ ,  $E_{ref} = Pt$ ,  $2M\ K_2TiF_6$ ,  $550\text{ }^\circ\text{C}$

O processo de eletrodeposição do boro em Flinak foi investigado utilizando como eletrodo de trabalho e como de referência a platina. A este sistema foi adicionado 0,1M de  $\text{KBF}_4$  e pode-se observar na figura 5 os picos de redução B(-0,8V) e os de oxidação B' (-0,4V) referentes ao par  $\text{B}/\text{B}^{3+}$  e os picos A/A' referentes ao par  $\text{K}/\text{K}^+$  à 600 °C.

Na figura 6 utilizando como eletrodo de trabalho o cobre e como referência a platina a uma concentração de 1,5M de  $\text{KBF}_4$ , observa-se nos voltamogramas obtidos os picos A/A' correspondentes a deposição/dissolução do boro e um outro pico A". A formação do pico A" não é observado quando se emprega um eletrodo de grafita, além disso de cobre também foi verificado por meio do mesmo voltamograma que a redução do boro ocorre em apenas uma única etapa. Desta forma, não é possível considerar a formação de espécies de boro com valências intermediárias, logo a presença deste pico pode ser atribuído à dissolução das eventuais combinações intermetálicas entre o boro e o cobre.

De acordo com Brookes<sup>[14]</sup> nenhum composto de boro é estável a altas temperaturas ( $\pm 600$  °C). A altas temperaturas a dissociação do  $\text{KBF}_4$  ocorre segundo a reação:  $\text{KBF}_4 \rightarrow \text{KF} + \text{BF}_3$ . Os eletrólitos contendo  $\text{KBF}_4$  exercem uma pressão de vapor finita devido ao  $\text{BF}_3$  e certamente diminuirá a concentração de  $\text{KBF}_4$  no eletrólito no decorrer do tempo. Este fato foi por nós confirmado, pois verificou-se a presença de boro na saída de argônio da célula, confirmando a constatação acima.

Por meio dos mesmos voltamogramas verificamos que a redução do boro ocorre em apenas uma etapa ( $\text{B}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{B}$ ) em um potencial de  $E = 0,8^{\pm} .05\text{V}$

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

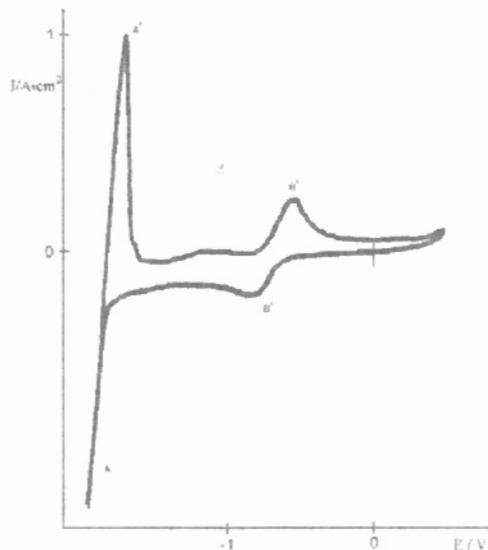


Figura 5 Voltamograma cíclico de 1.5M  $\text{KBF}_4$  Et=Pt, Er=Pt, 600 °C

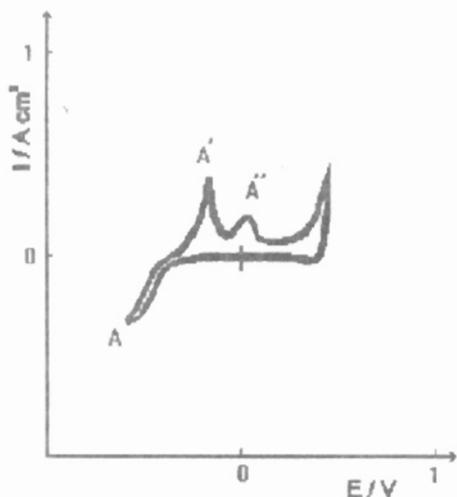


Figura 6 Voltamograma cíclico de 1,5M  $\text{KBF}_4$  Et=Cu, Er=Pt, 600 °C.

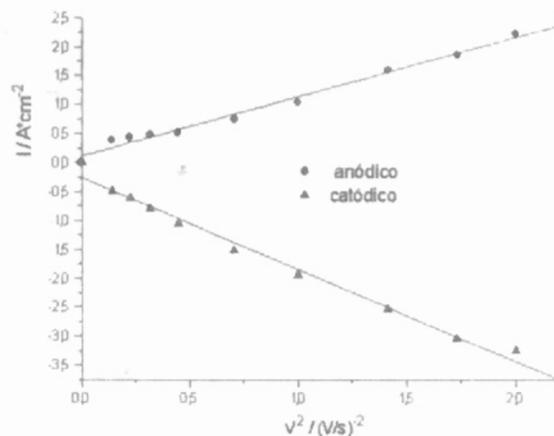


FIGURA 7: Densidade de corrente anódica e catódica em relação a raiz quadrada da velocidade de varredura. Eletrodo de trabalho de Cu e referência de Pt. 600°C, 0,5M  $\text{KBF}_4$ .

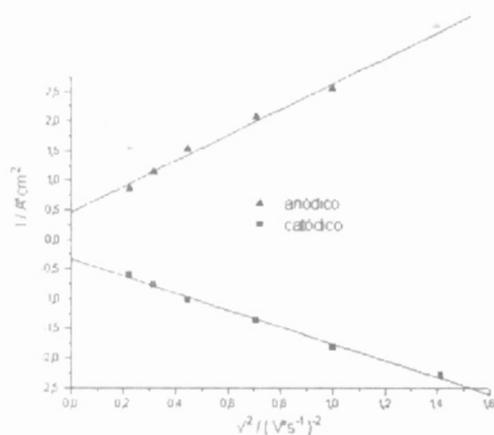


FIGURA 8: Densidade de corrente anódica e catódica em relação a raiz quadrada da velocidade de varredura. Eletrodo de trabalho de Pt e referência de Pt. 600°C, 0,5M  $\text{KBF}_4$ .

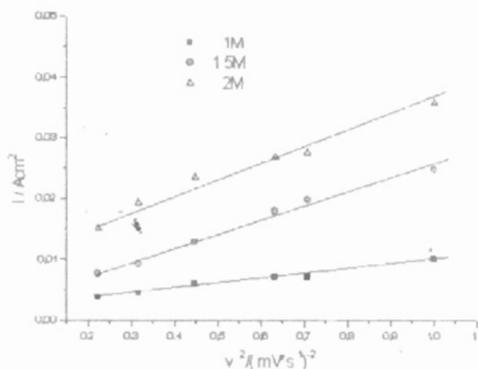


FIGURA 9: Densidade de corrente catódica em relação a raiz quadrada da velocidade de varredura. Eletrodo de trabalho de C e referência de Pt. 600°C, 0,5M  $\text{KBF}_4$ .

Para melhor visualizar a influência do boro sobre a eletrodeposição do titânio durante a etapa de formação do intermetálico  $TiB_2$  foram superpostos na fig.10 os voltamogramas individuais das espécies envolvidas no processo. Assim é possível observar a variação do perfil dos voltamogramas na região catódica entre os sistemas  $LiF-NaF-KF-KBF_4$  (curva 1),  $LiF-NaF-KF-K_2TiF_6$  (curva 2) e  $LiF-NaF-KF-KBF_4-K_2TiF_6$  (curva 3).

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

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

Matiasovsky<sup>[16]</sup> observou também esta despolarização em meio de  $LiF-KF$  e que ela pode ser explicada pelo elevado valor negativo da energia de Gibbs que favorece a formação do  $TiB_2$  ( $\Delta G_f^\circ 1000K = -264kJ/mol$ ).

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

uma espessura de camada em média de  $80\mu m$  pra um tempo de deposição de 30 minutos

## CONCLUSÕES

A técnica da voltametria cíclica permitiu estabelecer que a codeposição de  $Ti$  e  $B$  apartir do  $K_2TiF_6$  e do  $KBF_4$ , dissolvidos em Flinak, sobre

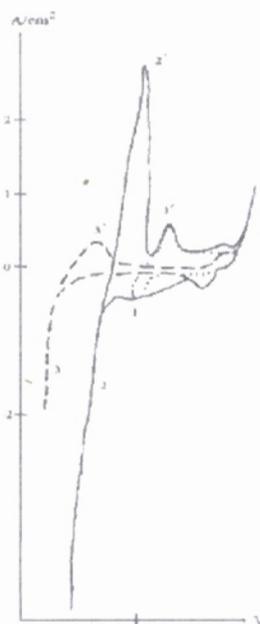


Figura 10., Voltamogramas cíclicos para o B, Ti e  $TiB_2$ ,  $T=650^\circ C$ , eletrodo de trabalho de  $Cu$ ,  $A=1cm^2$  e  $v=100mV/s$ .

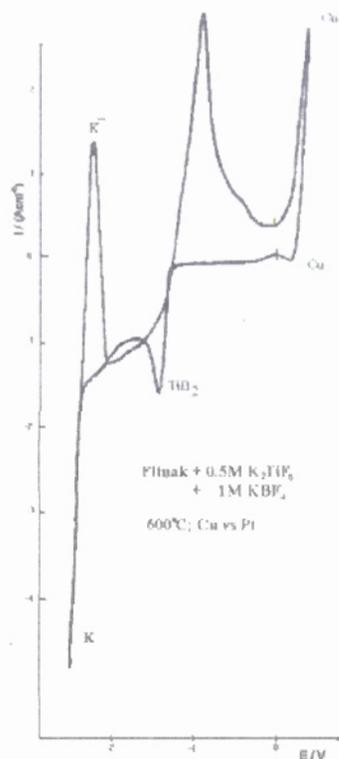


Figura 11., Voltamogramas cíclicos para o  $TiB_2$ ,  $T=650^\circ C$ , eletrodo de trabalho de  $Cu$ ,  $A=1cm^2$  e  $v=100mV/s$ .

eletrodos de trabalho de Cu e C, entre 550 e 700 °C ocorre segundo um mecanismo do tipo:



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Materials Handbook, Ceramic Industry, 37, 1993.
- [2] ANDRIEUX, L., Thesis; Ann.Chem., 12: 423, 1929.
- [3] INMAN D. & WHITE S. H., "Molten Salt Electrolysis in Metal Production", The Institution of Mining and Metallurgy, London, 51, 1977.
- [4] SENDEROF, S., MELLORS, G. W., REINHART W. I., J. Electrochem. Soc., 112: 840, 1965.
- [5] MELLORS, G. W. & SENDEROF, S. J. Electrochem. Soc., 112:266, 1965.
- [6] VOLKOV S. V.; SHAPOVAL V. I.; BURYAK N. I.; V. LUTSENKO. G. Zh. Neorg. Khim., 25:2993, 1980.
- [7] MARKOV, B. F. & PODAFA, B. P. Ukr. Khim. Zh., 36:20, 1970.
- [8] BARD, A. J. & FAUKNER, L. R., Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, Plenum Press, 1980.
- [9] ETT G.; E PESSINE. J.; BOUTEILLON J., XI CIBAE- Congresso Iberoamericano de Eletroquímica, IX SIBEE- Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, II-50, Águas de Lindóia, S.P., 1994.
- [10] ETT, G & PESSINE, E.J. ABMM-Congresso Internacional de Tecnologia metalúrgica e de Materiais, São Paulo, 1994.
- [11] CLAYTON, F. R. & MAMANTOV, G., J. Electrochem. Soc., 20:1193, 1973.
- [12] LEPINAY, J. & PAILLIERE, P. Electrochem. Acta, 29:1243, 1984.
- [13] PESSINE, E. J. & ETT, G., Ninth International Symposium on Molten Salts, San Francisco, EUA, 558, 1994.
- [14] BROOKES, H.C.; GIBSON, P.S.; HILLS, G.J.; NARAJAN, N.; Transactions of the Institute of Metal Finishing, 54:1976
- [15] WIGLEY, D.A., Transaction of. He Metal Finishing, 54:191-195, 1976.
- [16] MAKYTA, M. & MATIASOVSKY, K., Electromichica Acta, 34(6):861-866, 1989.