

**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

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN / CNEN  
Departamento de Engenharia e Ciências dos Materiais - MMM  
Caixa Postal: 11049, CEP 05422-970, São Paulo, SP, Brasil  
*e-mail: ett@usp.br e epessine@net.ipen.br*

**RESUMO**

A eletrodeposição por corrente contínua de alguns metais e ligas sobre chapas, fios malhas, etc, pode apresentar uma morfologia que revela a presença de dendritas/nódulos, trincas e uma razoável porosidade.

A eletrodeposição por corrente pulsada com reversão ou interrupção periódica da corrente permite controlar a morfologia dos revestimentos, ao mesmo tempo reduz o consumo dos reagentes. O eletrodepósito passa a exibir grãos mais finos, a porosidade se reduz, há um menor número de trincas, a dureza se eleva, há mais brilho, há o nivelamento das dendritas/nódulos e como resultado imediato há um aumento da resistência à corrosão do material base.

Neste trabalho, serão apresentados e comparados os resultados obtidos na preparação de revestimentos de  $TiB_2$  sobre grafita, em meio de eletrólitos fundidos para a deposição por corrente contínua (DCC) e para a deposição por pulso de corrente (DPC) com interrupção periódica da corrente (IPC).

O eletrólito tem como solvente uma mistura eutética de fluoretos ( $LiF-NaF-KF$ ) e como soluto  $K_2TiF_6$  e  $KBF_4$  numa relação molar de  $1/4$ . A temperatura de trabalho é de  $600^\circ C$ .

**ABSTRACT**

The continuous current electrodeposition of some metals and alloys over foils, wires, meshes, etc, can present a morphology that reveals the dendrites/nodules and cracks presence with a reasonable porosity.

The pulsed current electrodeposition with reversion or periodic interruption of the current allows to control the morphology of the coatings, at the same time that reduces the consumption of the reagent. The deposit exhibits finer grains, the porosity and the number of cracks reduce, the hardness increases, brilliancy, the nodules leveling and as immediate result the base material corrosion resistance increases.

In this work, will be presented and compared the results obtained in the preparation of coatings of  $TiB_2$  on graphite, in molten salts medium with continuous current plating (CCP) and pulse current plating (PCP) with periodic interruption of the current.

The electrolyte has as the solvent a fluoride mixture ( $LiF-NaF-KF$ ) and as the solute  $K_2TiF_6$  and  $KBF_4$  with a molar relationship of  $1/4$ . The temperature was  $600^\circ C$ .

## INTRODUÇÃO

A técnica para deposição de metais com corrente pulsada tem sido empregada com sucesso para eletrólitos aquosos e ainda pouco aplicada em sais fundidos. Alguns destes resultados vão ser mostrados a seguir resumidamente.

Jernsted[1] obteve depósitos de cobre com grãos finos em soluções aquosas de cianetos mesmo com altas densidades de corrente, aplicando corrente periodicamente reversa, enquanto Hickling e Rothbaum[2], conseguiram a diminuição da rugosidade. Pokov[3] e Ozerov et al.[4] obtiveram resultados similares para o cobre em meio ácido.

Em soluções de sulfamato e Watts, Bercot et al.[5] compararam vários métodos de deposição concluindo que com DPC obtêm-se depósitos mais duros, lisos, brilhantes e com grãos mais finos.

Hosokawa et al.[6], ampliaram o emprego da técnica publicando um extenso trabalho para a deposição das ligas Cu-Sn, Ag-Sn, Pb-Zn. Nerdinal[7] observou as fissuras presentes nos revestimentos de cromo podem ser reduzidas ou eliminadas pelo emprego da DPC com aumento da resistência à corrosão e do rendimento tendo porém, como desvantagens a diminuição da dureza, da elasticidade e a alteração do aspecto (opaco).

Cheh[8] estudando a deposição de ouro por DPC também contribuiu com os aspectos fundamentais da técnica.

### *Aspectos das Técnicas Eletroquímicas Empregadas*

A qualidade do eletrodepósito varia de acordo com a sua estrutura cristalina e esta também depende do método empregado na deposição. Existem diversos métodos para se eletrodepositar, mas, são basicamente variações de dois muito empregados:

- Potenciostático: no qual é fixada um potencial e se tem uma corrente resultante e,
- Galvanostático: no qual é fixado uma densidade de corrente e se tem um potencial resultante.

No método galvanostático se ao invés de se manter o sinal contínuo (Deposição por Corrente Contínua), pulsá-lo, teremos a deposição por pulso de corrente. Na deposição por pulso de corrente (DPC) é possível aplicar um programa de sinais e os dois mais usuais são: *interrupção periódica de corrente (IPC)*[9] onde o sinal contínuo é interrompido periodicamente em intervalos regulares com uma etapa de desligamento, formando uma onda quadrada unidirecional; quando porém durante esta etapa é aplicada uma corrente anódica(ia), formando uma onda quadrada bidirecional, este sinal é denominado, *reversão periódica de corrente (RPC)* [10,11,12]

As vantagens que mais se destacam da aplicação desta técnica (DPC) são: Depósitos uniformes, densos, grãos finos e isentos de poros; velocidade de deposição elevada; aumento da eficiência de corrente, da ductilidade, da aderência; emprego de baixas concentrações das espécies eletroativas, menor quantidade de trincas, diminuição do efeito anódico, ampliação do valor da corrente limite, alteração na orientação dos cristais (morfologia).

Os parâmetros experimentais importantes da deposição por pulso (fig.1) são a simetria dos pulsos, a densidade de corrente catódica e anódica do pulso ( $j_c$  e  $j_a$ ), a duração com que os pulsos são aplicados (tempo catódico =  $t_c$ , tempo anódico =  $t_a$ ), tempo de desligamento ( $t_{off}$ ) e a frequência dos pulsos (ciclos/s) (100Hz = 100 pulsos/segundo).

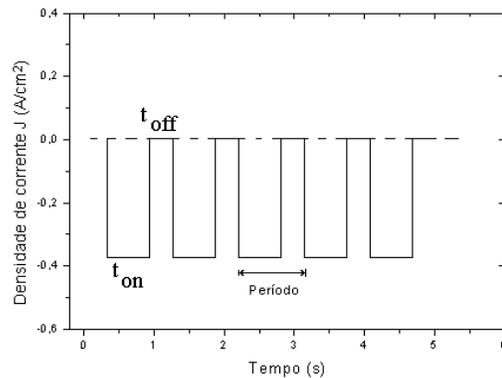


Figura 1. Sinal de onda de corrente pulsada.

A teoria do pulso é muito simples. Na região próxima ao cátodo a concentração das espécies eletroativas é muito alta e com baixa impureza, mas, à medida que a inicia-se a eletrodeposição, a concentração dos íons metálicos diminuem, podendo chegar a zero conforme a densidade de corrente aplicada (corrente limite). Este fenômeno pode ser observado por exemplo na cronopotenciometria, figura 2, onde o tempo de transição,  $\tau$ , é o tempo necessário para esgotar a concentração das espécies eletroativas em torno do eletrodo. Se o tempo de transição for 3 segundos, nunca será possível depositar, por exemplo, durante 15 minutos com a mesma densidade de corrente. Quando aplica-se o pulso de corrente isto torna-se possível, porém, o tempo catódico do pulso deve ser inferior ao tempo de transição, assim, na situação do tempo de relaxamento (*off*) a concentração tende a igualar. Aumentando-se a concentração aumenta-se o tempo de transição, mas, nem sempre é possível, no caso da deposição do ouro o custo é elevado.

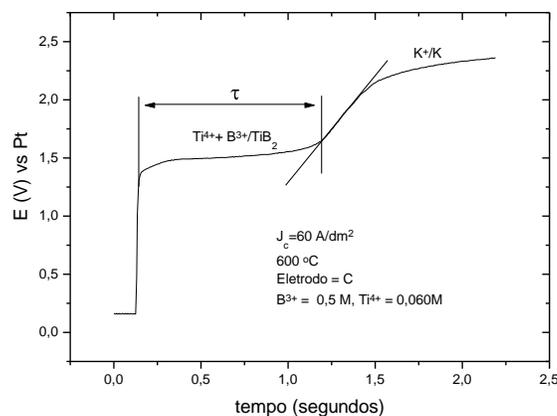


Figura 2. Cronopotenciograma da eletrodeposição do  $TiB_2$

Durante uma parte do ciclo quando a corrente é zero (*off*), os íons metálicos difundem do meio do eletrólito para próximo do cátodo aumentando a concentração novamente (este processo

é cíclico). Durante o tempo de repouso (*off*) pode-se borbulhar gás para que impurezas, eventualmente adsorvidas no cátodo, possam ser removidas.

Existem diversos parâmetros na deposição por pulsos que devem ser controlados, para que as características físicas e químicas do depósito sejam constantes, estes parâmetros são difíceis de se determinar pois variam conforme o processo.

O intermetálico a ser estudado é o  $TiB_2$  pois observou-se que ao eletrodepositá-lo utilizando-se corrente contínua o depósito apresentou nódulos. Desta forma o intuito deste trabalho é comparar as técnicas empregadas e observar as diferenças morfológicas dos revestimentos obtidas entre as técnicas com corrente contínua e pulsada.

#### *Propriedades do $TiB_2$*

O diboreto de titânio passou a ser estudado por apresentar como propriedades[13] especiais: elevada dureza ( $3350\text{ Hv}_{0,5N}$ ), elevada temperatura de fusão ( $2980^\circ\text{C}$ ), baixa resistividade elétrica ( $9\ \mu\ \Omega\ \text{cm}$ ), boa seção de choque de absorção de nêutrons térmicos (1524 barns), elevada molhabilidade, boa resistência a choque térmico e possuem a capacidade de resistir ao ataque de metais fundidos, HF, HCl e de sais fundidos.

Devido a estas propriedades são indicados a serem utilizados como revestimento em eletrodos, aletas de turbinas, câmaras de combustão, vasos de reatores químicos, cadinhos, impelidores de bombas, envoltórios para termopares e ferramentas de corte.

Existem diversos processos disponíveis para a preparação de boretos mas sempre sob temperaturas elevadas. Os mais utilizados industrialmente são os seguintes: Síntese direta a partir dos elementos B e Ti, deposição química na fase vapor (CVD), redução carbotérmica, aluminotermia, redução do óxido do metal +  $B_4C + C$  e eletrólise a partir de uma mistura de sais fundidos.

#### *Eletrodeposição do $TiB_2$ em meio de sais fundidos.*

A eletrólise em meio de sais fundidos tem entretanto se mostrado bastante eficiente na preparação de depósitos não só aderentes, isentos de poros, como também isentos de impurezas

Andrieux[14], considerado o precursor da preparação eletroquímica de  $TiB_2$ , em meio de sais fundidos, produziu sobre um substrato de inonel e grafita, inúmeras composições distintas de boretos a partir de duas misturas eletrolíticas, ou sejam:  $MgO$ ,  $MgF_2$ ,  $2B_2O_3$ ,  $\frac{1}{2} TiO_2$  e  $CaO$ ,  $CaF_2$ ,  $2B_2O_3$ ,  $\frac{1}{4} TiO_2$  a  $750^\circ\text{C}$ .

Em 1969 Schlain, McCawley e Smith[15], utilizaram uma mistura de  $NaBO_2 + LiBO_2 + Na_2TiO_3 + TiO_2$  a  $900^\circ\text{C}$ , utilizando como substrato, cobre. Após 3 anos de contínuos trabalhos, obtiveram depósitos aderentes, duros e brilhantes, patenteando o procedimento.

Matiasovský, Gjortheim, Makyta[16] em 1988, consolidaram como soluto o  $K_2TiF_6$  e o  $KBF_4$  e como solvente as misturas de fluoretos, LiF-KCl e KF-KCl a  $750^\circ\text{C}$ . Os resultados apresentados envolveram tanto os aspectos fundamentais da cinética eletroquímica, como também os dos inúmeros ensaios voltados à melhoria do processo de preparação de revestimentos sobre alguns substratos.

Concomitantemente aos trabalhos de Matiasovský et al [5], Wendt et al [17], em 1989 e 1991, publicaram dois trabalhos completos nos quais descreveram o comportamento eletroquímico e a eletrodeposição em meio de fluoretos sobre substratos de cobre.

Novos resultados foram publicados em 1996 pelo grupo de Makyta[18], todos voltados à otimização do processo de preparação de revestimentos de  $TiB_2$  alterando ora a mistura eletrolítica, ora a técnica experimental.

Existem diversos eletrólitos fundidos adequados, para se preparar revestimentos de  $TiB_2$  com baixo teor de contaminação. Os mais empregados são: mistura de cloretos e fluoretos, cloretos, fluoretos, criolita e óxidos.

Dentre estes eletrólitos, os que resultam em melhores depósitos, são os de fluoretos, cloretos e as misturas de fluoretos + cloretos. Os eletrólitos de cloretos apresentam algumas vantagens em relação aos fluoretos: são mais baratos, menos corrosivos aos materiais utilizados na confecção da aparelhagem e o sal é mais facilmente removido dos depósitos. Os eletrólitos constituídos por misturas de fluoretos têm sido entretanto, os mais utilizados por permitirem a obtenção de camadas mais espessas de revestimentos e com melhores rendimentos.

## PARTE EXPERIMENTAL

O solvente utilizado na eletrodeposição foi uma mistura eutética de LiF-NaF-KF ( 46,5 - 11,5 - 42 mol% ) Flinak (p.f.=454 °C e  $\rho=1,96 \text{ g/cm}^3$  / 700 °C ) e o soluto empregado uma mistura de  $K_2TiF_6$  e  $KBF_4$  na relação de  $\frac{1}{4}$  .

O eletrólito sofre desidratação à 140 °C, durante 48 horas sob vácuo, para eliminar essencialmente a água presente no KF. Após homogeneização acondiciona-se em um cadinho de grafita de elevada pureza no interior de um reator eletrolítico[19,.

A temperatura utilizada neste ensaio foi de 600 °C, pois foi observado em ensaios de termogravimetria que a temperaturas superiores ocorre uma acentuada diminuição do rendimento, devido a evaporação do  $KBF_4$  na forma de  $BF_3$ .

O eletrodo de trabalho utilizado foi a grafita, com o intuito de se estudar os vários parâmetros de eletrodeposição no revestimento obtido, pois possui um coeficiente de expansão térmico ( $4,3 \mu\text{m/cm} \text{ } ^\circ\text{C}$ ) próximo ao do  $TiB_2$  ( $4,6 \mu\text{m/cm} \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

Para monitorar o potencial de deposição durante os ensaios, utilizou-se um fio de platina como eletrodo de pseudo referência e quando necessário um eletrodo de  $Ni/Ni^{2+}/BN$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estudos anteriores [20] permitiram estabelecer condições experimentais importantes para a aplicação da técnica de deposição por pulso de corrente e por corrente contínua. A figura 3 mostra no voltamograma cíclico um único pico de corrente correspondente a formação do  $TiB_2$  em  $E = -1,4V$  sobre eletrodo de cobre, para uma relação entre  $B/Ti = 4/1$ , velocidade de varredura de  $200\text{mV/s}$ , a 600 °C.

A adição de pequenas concentrações de boro ao eletrólito contendo inicialmente apenas cátions de titânio, altera significativamente o potencial de redução do titânio, de  $-1,85V$  para  $-1,40V$ , como mostrado na figura 4.

O mesmo acontece, quando somente íons de boro estão inicialmente presentes e se adicionam íons de titânio, o potencial de redução dos íons de boro vai de ( $E = -0,8V$ ) para ( $E = -1,3V$ ), e continua a variar conforme a concentração adicionada. A alteração dos potenciais de redução de ambas as espécies eletroativas é que torna possível a codeposição de boro e titânio para a formação do  $TiB_2$ .

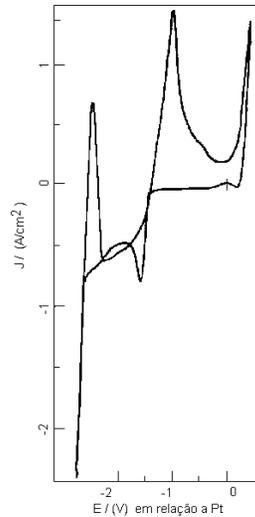


Figura 3. Voltamograma cíclico do  $\text{TiB}_2$ .  $v=200\text{mV/s}$ , a  $600^\circ\text{C}$ , relação de  $\text{B/Ti} = 4/1$  sobre eletrodo de cobre.

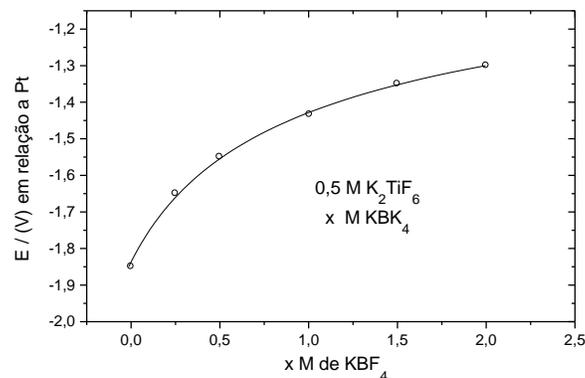


Figura 4. Influência da variação da concentração do  $\text{KBF}_4$ , com concentração de  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  constante sobre o potencial de deposição do Ti

Na fig.5 tem-se a variação da espessura dos depósitos de  $\text{TiB}_2$  preparados sobre a grafita em função da densidade de corrente aplicada, empregando deposição por corrente contínua (DCC) assim como as suas respectivas micrografias. A temperatura fixada em todos os experimentos estudados foi determinada anteriormente e, o tempo apresentado é arbitrário, uma vez que foram realizados vários ensaios.

Ao se aplicar uma densidade de corrente constante durante 30 minutos, a espessura de camada cresce linearmente mesmo para valores de até  $0,4\text{A/cm}^2$ , seguindo desta forma a 1ª lei de Faraday, porém com valores superiores a  $0,6\text{A/cm}^2$ , o desvio desta linearidade, pode ser explicado pela formação de um depósito com dendritas.

A densidade de corrente aplicada foi fixada em  $0,45\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , que no ensaio anterior corresponde a densidade de corrente máxima obtida. O aumento do tempo de deposição (fig.6), produz depósitos mais espessos, porém há o favorecimento do crescimento dendrítico, que infere desvios na tomada das espessuras devido.

A eletrodeposição por pulso de corrente permite melhorar a qualidade de alguns tipos de revestimento<sup>14</sup>. Algumas vezes entretanto, um parâmetro específico como a espessura pode passar a exibir um resultado menos significativo, diante da melhora da qualidade do revestimento.

A variação da qualidade/espessura do revestimento de  $TiB_2$  com a frequência é mostrada na (fig. 7) com as frequências aplicadas no intervalo entre 0,5 e 1000Hz e densidades de corrente  $J_c = 0,45 A/cm^2$ ,  $J_a = 0$  com uma relação entre os tempos de duração de  $t_c/t_d = 10$ .

Na região dos valores decrescentes da espessura, o depósito exibe uma mescla de cristalização nodular e dendrítica; com pouco desgaste, provocado pela etapa de dissolução anódica como pode ser constatado na micrografia eletrônica de varredura em 0,5 Hz (fig.7) sugerindo um comportamento semelhante ao observado durante a deposição contínua (fig.5). A seguir, na mesma variação, a curva passa por um mínimo em uma frequência intermediária e retorna com um aumento de espessura.

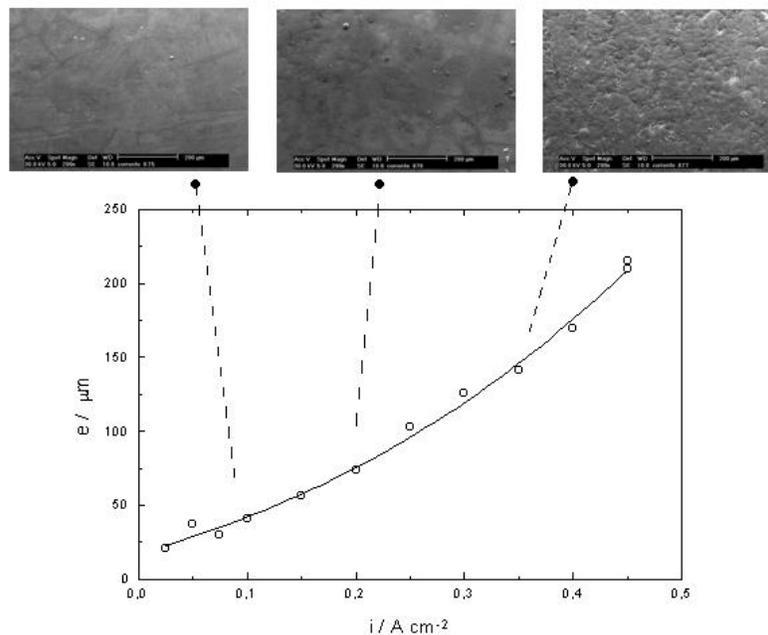


Figura 5. Variação da espessura do revestimento com a densidade de corrente (DCC)

A variação da espessura do depósito é pouco significativa porém o ganho em qualidade é bem razoável como pode ser observado comparando-se as micrografias obtidas com 0,5 e 100Hz do revestimento do  $TiB_2$  sobre a grafita. Os nódulos sofreram um nivelamento, o que produz brilho metálico e a presença mais visível de trincas é decorrente das diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica da grafita e do  $TiB_2$ , podendo ser visto na micrografia para 10 Hz (fig.7).

Na figura 8 observa-se que a medida que a frequência aumenta os potenciais de oxidação e redução 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, sendo suficiente para formar os nódulos, porém a duração do intervalo de 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 da (fig. 1).

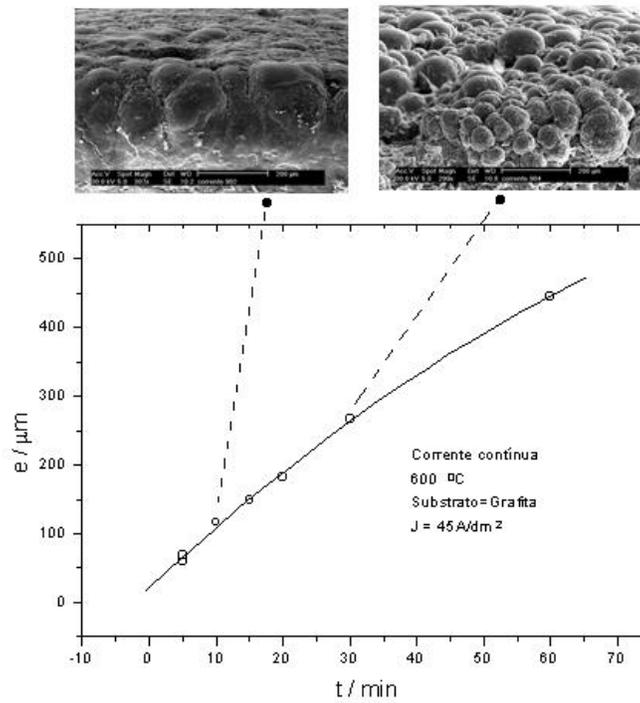


Figura 6. Variação da espessura do revestimento com o tempo de deposição, (DCC).

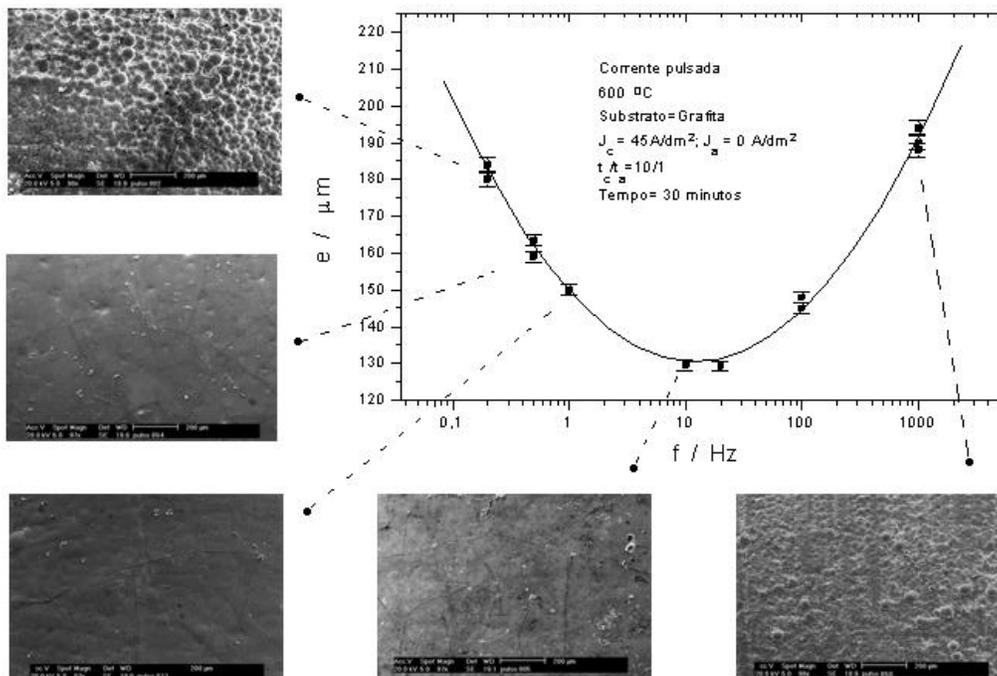


Figura 7. Variação da espessura com a freqüência dos pulsos de corrente.

Em altas frequências (1000Hz) os períodos entre os processos de oxidação e redução são menores, o potencial de deposição é alcançado, não acontecendo o mesmo para o de oxidação apresentado no voltamograma da (fig. 1). O depósito obtido é mais espesso e também com mais nódulos, semelhante ao observado na micrografia com 0,5 Hz (fig. 7). Em frequências superiores a 2000 Hz o potencial de redução e oxidação permanecem praticamente idênticos, assemelhando-se muito com a deposição com corrente contínua.

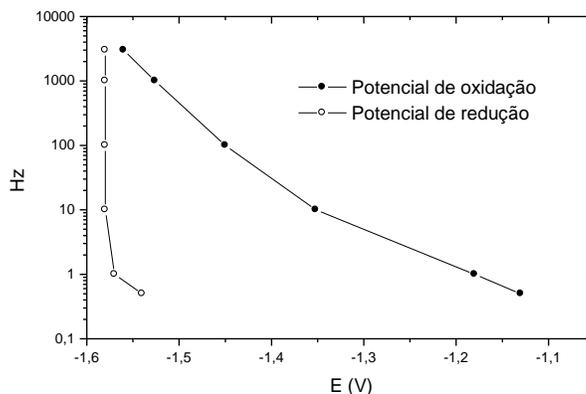


Figura 9. Variação da frequência em relação ao potencial anódico e catódico resultante da fixação de uma corrente

O efeito anódico não está presente quando são mantidas densidades de corrente elevadas para a DPC; em torno de  $1 \text{ A/cm}^2$  para a DCC já é observado.

A estrutura hexagonal[21] dos depósitos de  $\text{TiB}_2$  foi identificada por difração de raios-X e os resultados da porcentagem molar de B, Ti no  $\text{TiB}_2$  determinados por fluorescência de raios-X (tab.1).

Tabela 1. Variação da porcentagem molar de Ti e B no  $\text{TiB}_2$  com a frequência.

Hz	%B	%Ti
0,2	26,632	73,367
1	36,518	63,481
10	23,642	76,357
20	30,599	69,400
1000	30,417	69,582
média	29,562	70,437
teórico	31,0	68,9

O pequeno desvio entre o valor teórico calculado e a média pode ser devido, a superfície cilíndrica do eletrodo e principalmente ao fato do boro ser considerando um elemento leve, quase no limite de detecção do equipamento.

Entre 5 e 100 Hz obteve-se depósitos mais lisos, isentos de nódulos, porém a 100 Hz obteve-se a maior camada eletrodepositada, desta forma esta foi a frequência escolhida para os próximos experimentos

## CONCLUSÕES

(1) A eletrodeposição com corrente pulsada produz revestimentos de melhor qualidade com diminuição das trincas e mais aderentes ao substrato, quando comparada com os obtidos por corrente contínua.

(2) O intervalo de frequências mais adequado para a aplicação dos pulsos de corrente está entre 5 e 100 Hz; a melhor espessura foi obtida para 100 Hz

(3) Há a despolarização do Ti com a adição do B e vice-versa na formação do  $TiB_2$

(4) Não foi observado o efeito anódico, mesmo para densidades de correntes elevadas na deposição com corrente pulsada.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fapesp pela bolsa de auxílio à pesquisa (96/7923-0) e ao Sr. Celso V. de Moraes pelas análises no Microscópio Eletrônico de Varreduras.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 G.W.Jernsted, Ann. Proc. Amer. Electroplaters Soc; v.37, p.151, 1950.
- 2 A.Hickling, and H.P.Rothbaum, Trans.Inst.Met. Finishing, v.34, n.53, p.199, 1957.
- 3 A.P.Popkov, J.Appl.Chem. USSR, v.39, p.1963,1966.
- 4 A.M.Ozerov, N.P.Litvishko, I.N.Vavinila, P.M.Chetvertnov, and, Ya. E. Zhak, J.Appl.Chem. USSR, v.40, p.1101, 1967.
- 5 P.Bercot, F.Creusat, G.Messin, J.Pagetti, Interfinish, v.1, p301-312, 1992.
- 6 K.Hosokawa, Y.Tsuru, S.Hamaguchi, K.Otsuka, A. Ablimit, H.Takagi, e M.Matsunga, Interfinish, v.1 p.421-430, 1992.
- 7 V.L.Nesdinal, Intern. Pulse Plating Sym. Boston, 1979.
- 8 H.Y.Cheh, J electrochem. Soc. V.118, n.4, p551-557, 1987.
- 9 C. VanHorn, *Metals Handbook* v.13, p.282-284, 1986.
- 10 B.A. Wilson and D.M. Turley, *Trans.IMF*, v.67, n.104, 1989.
- 11 J.C.Vazquez e A.J.B.Dutra, *XI Congresso Ibero-americano de electroquímica*, Brazil, V25, p.694, 1994
- 12 D.M. Soares, *Tese de Doutorado* - Universidade de Campinas, São Paulo, 1990.
- 13 J. F. Shackelford Ed. *The CRC Materials Science and Engineering Handbook*, (1995)
- 14 M. L. Andrieux. *Annales de Chimie*, v.12, p.423, 1929
- 15 D.Schlain, F.X.McCawley e G.R.Smith, J. Electrochem. Soc. V.116 n.9, p.1227, 1969
- 16 M.Makita, K.Gjortheim e M. Matiasovsky, *Metall* v.42, n.12, p.1196, 1988
- 17 H.Wendt, K.Reuhl e V. Schwarz, *Electrochim. Acta* v.37, n.2, p.263, 1991.
- 18 M.Makya, V.Danék, G.H.Haarberg e J.Thonstad, *J.App. Electrochem.* V.26, p.349, 1996
- 19 G. Ett, E. J. Pessine. *III-Congresso Ibero-americano de Engenharia Metalúrgica e de Materiais-IBEROMAT*. São Paulo S.P.-Brasil, 9-14 de outubro de 1994
- 20 G. Ett e E. J. Pessine. X - SIBEE, *Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*. São Carlos, SP, Brazil, 27 a 30 de outubro de 1996.
- 21 G.Ett, E. J. Pessine. *12o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - CBCIMAT*  
Águas de Lindóia, São Paulo, Brazil, 8 - 12 dezembro, 1996