UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Eletrorrevestimento de substratos metálicos com tântalo em meio de fluoretos fundidos; caracterização física e eletroquímica dos revestimentos"

Denise Villela Barcza Stockler Pinto

Tese de Doutorado

ORIENTADORA

Profa. Dra. Silvia Maria Leite Agostinho

São Paulo

1998

"Eletrorrevestimento de Substratos Metálicos com Tântalo em Meio de Fluoretos Fundidos; Caracterização Física e Eletroquímica dos Revestimentos"

DENISE VILLELA BARCZA STOCKLER PINTO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química

Aprovada por:

Profa. Dra. SILVIA MARIA LEITE AGOSTINHO
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. IVANO GEBHARDT ROLF GUTZ
IQ - USP

Prof. Dr. LÚCIO ANGNES
IQ - USP

Profa. Dra. ELIZABETH JORGE PESSINE
IPEN - SP

Profa. Dra. ZEHBOUR PANOSSIAN
IPT

SÃO PAULO
14 DE AGOSTO DE 1998

Este trabalho foi realizado sob a orientação da Profa. Dra. Sílvia Maria Leite Agostinho.

Ao meu marido, Antonio Augusto e aos meus filhos Milena e Mateus, com todo meu amor, dedico este trabalho e peço perdão pelo tempo de dedicação e convívio que lhes foi roubado.

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Sílvia Maria Leite Agostinho, minha gratidão pela orientação e pelos valiosos ensinamentos de eletroquímica, assim como, pelo incentivo, carinho e amizade dispensados durante a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Antonio Fernando Sartori, do DEMAR/FAENQUIL, pela co-orientação na parte de eletrodeposição, bem como pelo apoio e amizade proporcionados.
- Ao DEMAR/FAENQUIL e CNPq/RHAE que proporcionaram a estrutura e o apoio financeiro para a realização deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Alain Marie Robin, do DEMAR/FAENQUIL, pela colaboração e gentileza em ceder os equipamentos e o laboratório para execução dos ensaios de corrosão.
- Ao Dr. Cosme Roberto M. da Silva (CTA-AMR), meu sincero agradecimento pela execução das análises de microscopia eletrônica de varredura e de energia dispersiva por raios X.
- Ao Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, DMT-FEG, pela cessão do microscópio óptico para a realização das fotografias.
- Ao técnico Jorge Luiz Rosa, do DEMAR/FAENQUIL um reconhecimento especial, pelo suporte técnico e amizade prestados.
- Ao corpo técnico e administrativo do DEMAR/FAENQUIL meus sinceros agradecimentos: José Roberto e João Carlos (Laboratório Químico); Rosinei (Laboratório de Metalografia); Dainesi, Renato, José Carlos I, Aílton, Gonzaga, Valdir Marcolino e Valdir Donizeti, Dito, Luizão, Laércio (Oficina); Rodolfo e Marco (Eletrônica); Vandir e Donizeti (Setor de

Compras); Gilbert e Emerson (Laboratório de análises de raios X); Roberto, Everaldo e em especial, Nacir (Desenho); Regina Horta e Regina Amorim (Biblioteca); Cida e Beth (telefonistas); Walter (Serviços Gerais); Vitória, Brás, Zoraide e Sr. Souza (Limpeza) e Marisa e Maria Alice (Secretárias).

- Aos amigos da Pós-Graduação do DEMAR/FAENQUIL, pela amizade e companheirismo dispensados durante todo o período de convivência no departamento.
- Aos amigos do Instituto de Química da USP, José Maria, Paulo, Hernani, Lorenzo, Maurício, Prof. Osvaldo, Fernanda, Lúcia, Ruth e Célia, pela amizade e pela simpática acolhida em São Paulo.
- Ao meu marido Antonio Augusto, pelo seu carinho, além do apoio e estímulo, incansáveis, para a conclusão deste trabalho.
- À minha mãe, Edy, pela ajuda no cuidado de meus filhos, durante minhas ausências.
- A todos aqueles que de alguma forma participaram deste trabalho e não foram nominalmente citados.

RESUMO

O estudo do eletrorrevestimento de tântalo sobre aço e sobre cobre foi realizado na mistura eutética FLINAK (29,2% LiF - 11,7% NaF - 59,1% KF - % em massa) contendo 15% em massa de K_2TaF_7. Foram estudadas as influências da densidade de corrente catódica, do tempo de eletrólise, da temperatura e da natureza do substrato sobre as eficiências de correntes catódicas e a morfologia dos revestimentos.

Depósitos de tântalo lisos, brilhantes, aderentes e uniformes foram obtidos com alta eficiência de corrente catódica usando os seguintes parâmetros: densidade de corrente catódica de 23 mA/cm^2 a 50 mA/cm^2, temperatura de 750°C e tempo de eletrólise de 30 minutos a 120 minutos. Os revestimentos obtidos nestas condições possuem espessuras de 18 μm a 41 μm.

Os depósitos de tântalo sobre aço e sobre cobre são constituídos de tântalo puro, sem formação de camada de difusão.

Ensaios de eletrodeposição de camadas delgadas de tântalo em catodos de formas e geometrias complexas mostraram o bom poder de cobertura do tântalo.

Curvas potencial de circuito aberto x tempo, feitas à temperatura ambiente em soluções de ácido nítrico a 40%, a 50% e a 60% em massa, ácido clorídrico a 3,6% em massa e ácido sulfúrico a 80% em massa, mostraram ótima concordância entre o potencial de circuito aberto estacionário do tântalo maciço comercial e dos revestimentos de tântalo sobre cobre nestes meios.

Curvas potencial de circuito aberto x tempo feitas à temperatura ambiente em meio de ácido clorídrico a 3,6% em massa, para revestimentos sobre aço mostraram que a semelhança com o tântalo maciço só é observada em depósitos recentes, o que foi atribuído à difusão do ferro do substrato para a superfície do revestimento.

Ensaios gravimétricos mostraram que a velocidade de corrosão dos revestimentos é comparável com a do tântalo comercial, em meios de ácido nítrico a 40% e a 50% em massa, à temperatura de ebulição.

ABSTRACT

The study of tantalum electroplating on copper and carbon steel has been carried out in FLINAK eutectic (29.2% LiF -11.7% NaF -59.1% KF - wt%) containing 15wt% K_2TaF_7. The effects of current cathodic density, time of electrolysis, temperature and substrate kind have been studied in relation to the cathodic current efficiencies and the coating morphology.

Tantalum deposits, with good smoothness, brightness, adherence and uniformity were obtained with high cathodic efficiency, using the following conditions: 23 mA/cm^2 to 50 mA/cm^2 cathodic current densities, 30 minutes to 120 minutes electrolysis time interval and 750°C temperature. Under these conditions the coatings are about 18 μm to 41 μm thick.

The deposits obtained on carbon steel and copper are both constituted of pure tantalum without formation of interdiffusion layer.

The results of tantalum thin coatings electrodeposition on cathodes of complex geometries and shapes showed the good throwing power of tantalum.

Open circuit potential x time curves have been recorded for massive tantalum and for tantalum coatings on copper in 40 wt%, 50 wt% and 60 wt% nitric acid, 3.6 wt% hydrochloric acid and 80 wt% sulfuric acid at room temperature. They showed similar stationary open-circuit potential values for both the massive tantalum and the tantalum coatings.

Open circuit potential x time curves for tantalum coatings on carbon steel performed in 3.6%wt hydrochloric acid at room temperature showed that the similarity with massive tantalum exists only with recent deposits, because of iron diffusion from substrate to coating surface.

Gravimetric tests showed comparable corrosion rate values for massive tantalum and tantalum coatings in boiling 40wt% and 50wt% nitric acid.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....1

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....7

2.1 - Eletrodeposição do Tântalo.....7

2.2 - Corrosão do Tântalo.....16

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....22

3.1 Materiais.....22

3.1.1 Célula de Eletrólise, Cadinho e Eletrodos.....23

3.1.2 Forno e Controlador de Temperatura.....27

3.1.3 Sistema de Vácuo e Suprimento de Gás Inerte.....28

3.1.4 Fonte de Tensão e Corrente.....29

3.1.5 Dispositivo para Ensaios Eletroquímicos.....30

3.1.6 Dispositivo para Ensaios Gravimétricos.....31

3.2 Métodos.....32

3.2.1 Preparação da Célula Eletrolítica.....32

3.2.2 Preparação dos Eletrodos.....32

3.2.3 Preparação da Solução Eletrolítica.....34

3.2.4 Procedimento de Operação da Eletrólise.....38

3.2.5 Análise Química.....39

3.2.6 Preparação Metalográfica dos Eletrodos Revestidos.....40

3.2.7 Preparação das Amostras de Tântalo Comercial e dos Eletrodos Revestidos de Tântalo para os Ensaios de Resistência à Corrosão.....41

3.2.8 Ensaios de Corrosão.....41

3.2.8.1 Ensaios Eletroquímicos.....41

3.2.8.2 Ensaios Gravimétricos.....42

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....43

4.1 Eletrorrevestimento de Aço e Cobre com Tântalo.....44

4.1.1 Influência da Densidade de Corrente Catódica.....44

4.1.1.a) Eletrorrevestimentos obtidos sobre Aço.....44

4.1.1.b) Eletrorrevestimentos obtidos sobre Cobre.....52

4.1.2 Influência da Temperatura de Eletrólise.....63

4.1.2.a) Eletrorrevestimentos obtidos sobre Aço.....63

4.1.2.b) Eletrorrevestimentos obtidos sobre Cobre.....66

4.1.3 Influência do Tempo de Eletrólise.....71

4.1.3.a) Eletrorrevestimentos obtidos sobre Aço.....71

4.1.3.b) Eletrorrevestimentos obtidos sobre Cobre.....77

4.1.4 Influência da Natureza do Substrato.....81

4.1.5 Obtenção de Revestimentos de Tântalo sob as mesmas condições de operação.....93

4.1.6 Revestimento com Tântalo de Peças de Aço e Cobre com Perfis e Geometrias diferentes.....96

4.2 - Avaliação da Resistência à Corrosão dos Revestimentos de Tântalo.....101

Ensaios Eletroquímicos.....104

4.2.1 Eletrorrevestimentos de Tântalo sobre Cobre.....104

4.2.2 Eletrorrevestimentos de Tântalo sobre Aço.....120

Ensaios Gravimétricos.....124

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....130

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....133

REFERÊNCIAS BIBIOGRÁFICAS.....134

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Diagrama Esquemático da Célula de Eletrólise e Equipamentos Periféricos.....22

Figura 3.2 - Diagrama Esquemático da Célula de Eletrólise.....23

Figura 3.3 - Representação dos eletrodos utilizados nos ensaios de eletrorrevestimento com tântalo (Perfis A e B).....26

Figura 3.4 - Representação da montagem dos eletrodos no dispositivo utilizado para obtenção de depósitos em série.....27

Figuras 3.5 a,b - Perfil da Célula de Eletrólise e Equipamentos Periféricos.....29

Figura 3.6 - Esquema de acoplamento do potenciostato e da célula eletroquímica.....30

Figura 3.7 - Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos testes eletroquímicos.....31

Figura 3.8 - Fluxograma geral do processo de obtenção do sal K_2TaF_7 através de extração por solventes.....35

Figura 3.9 - Representação esquemática do eletrodo revestido protegido com PTFE (politetrafluoretileno) - Teflon.....41

Figura 4.1 - Evolução da eficiência de corrente catódica como uma função da densidade de corrente nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; substrato: aço.....47

Figura 4.2 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre aço, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C;D.C.C.: 12.4 - 35;12.1 - 40;1.5 - 51; 12.3 - 60; 1.6 - 69; 12.5 - 100;1.7 - 115; 12.9-140; 12.12 - 160; 12.11 - 198 mA/cm^2.....47

Figura 4.3 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 5mA/cm^2; t = 1 hora e T = 750°C (Aumento 100x).....49
Figura 4.4 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 23 mA/cm^2; t = 1hora e T = 750°C (Aumento100x).....50
Figura 4.5 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 60 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 750°C (Aumento 100x).....50
Figura 4.6 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 23 mA/cm^2; t = 1hora e T = 750°C (Aumento 2000x).....51
Figura 4.7 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um depósito de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 60 mA/cm^2; t = 1hora e T = 750°C (Aumento 2000x).....51
Figura 4.8 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C.=100 mA/cm^2; t = 1hora e T=750°C (Aumento 2000x).....52

Figura 4.9 - Evolução da eficiência de corrente catódica como uma função da densidade de corrente nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; substrato: cobre.....57
Figura 4.10 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; D.C.C.: 8.20 - 45; 8.18 - 50 e 8.22 - 54 mA/cm^2.....57
Figura 4.11 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; D.C.C.: 8.7 - 60; 8.11 - 71 e 8.15 - 85 mA/cm^2.....58
Figura 4.12 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; D.C.C.: 8.8 - 100 e 8.17 - 119 mA/cm^2.....58
Figura 4.13 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um depósito de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 5 mA/cm^2; t = 1hora e T = 750°C (Aumento 2000x).....59
Figura 4.14 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 23 mA/cm^2; t = 1hora e T = 750°C (Aumento 2000x).....60
Figura 4.15 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 100 mA/cm^2; t = 1hora e T = 750°C (Aumento 2000x).....60

Figura 4.16 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; D.C.C.: 4.1 - 20; 4.2 - 20 e 4.3 - 30 mA/cm^2.....62

Figura 4.17 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; D.C.C.: 4.5 - 35; 4.6 - 40 e 4.8 - 45 mA/cm^2.....62

Figura 4.18 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 22 mA/cm^2; t = 1hora e T = 650°C (Aumento 100x).....65

Figura 4.19 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 23 mA/cm^2; t = 1hora e T = 750°C (Aumento 100x).....65

Figura 4.20 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 22 mA/cm^2; t = 1hora e T = 798°C (Aumento 100x).....66

Figura 4.21 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; D.C.C. = 25 mA/cm^2;

Temperatura: 10.1 - 730°C ; 10.2 - 650°C ; 10.3 - 700°C;

10.4 - 780°C ; 10.5 - 790°C e 10.6 - 805°C.....69

Figura 4.22 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições:

FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; t = 1hora e T = 650°C (Aumento 2000x).....69

Figura 4.23 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C.=25 mA/cm^2; t = 1hora e T=700°C (Aumento 2000x).....70

Figura 4.24 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C .= 23 mA/cm^2; t = 1hora e T = 750°C (Aumento 2000x).....70

Figura 4.25 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; t = 1hora e T = 798°C (Aumento 2000x).....71

Figura 4.26 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre aço, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; T = 750°C; D.C.C. = 25 mA/cm^2;

Tempo: 3.1 - 60; 3.4 - 90; 3.5 - 120; 5.1 - 210;

3.3 - 240 e 3.2 - 360 minutos.....74

Figura 4.27 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t = 30 minutos (Aumento 2000x).....75

Figura 4.28 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK

+ 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 23 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 2000x).....75

Figura 4.29 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t = 90 minutos (Aumento 2000x).....76

Figura 4.30 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t=300 minutos (Aumento 2000x).....76

Figura 4.31 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; T = 750°C; D.C.C = 25 mA/cm^2 ;
Tempo: 9.7 - 360 e 9.10 - 1440 minutos.....79

Figura 4.32 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t = 20 minutos (Aumento 100x).....79

Figura 4.33 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t=90 minutos (Aumento 100x).....80

Figura 4.34 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t = 240 minutos (Aumento 100x).....80

Figura 4.35 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 34 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 500x).....82
Figura 4.36 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 30 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 500x).....82
Figura 4.37 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 51 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 500x).....83
Figura 4.38 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 50 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 500x).....84
Figura 4.39 - Mapeamento do tântalo de um depósito de tântalo sobre aço, obtido nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 34 mA/cm^2 ; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 500x).....85
Figura 4.40 - Mapeamento do ferro de um depósito de tântalo sobre aço, obtido nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 34 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 500x).....85
Figura 4.41 - Energia Dispersiva por Raios X do Tântalo eletrodepositado sobre aço nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. ≐ 23 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos.....86

Figura 4.42 - Energia Dispersiva por Raios X do Tântalo eletrodepositado sobre cobre nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos.....87

Figura 4.43 - Difratograma de Raios X do Tântalo Comercial utilizado como anodo.....88

Figura 4.44 - Difratograma de Raios X do Tântalo eletrodepositado sobre aço nas seguintes condições: T = 750°C; D.C.C. = 25 mA/cm^2; t = 4horas e $e_{revestimento} \cong$ 79 μm.....88

Figura 4.45 - Difratograma de Raios X do Tântalo eletrodepositado sobre cobre nas seguintes condições: T=750°C; D.C.C. = 25 mA/cm^2 ; t = 4horas e $e_{revestimento}$ ≅ 72 μm.....89

Figura 4.46 - Micrografia óptica de um depósito de tântalo sobre aço, obtido nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 51 mA/cm^2; T = 750°C; t = 60 minutos e $e_{revestimento} \cong$ 41 μm(Aumento 500x).....90

Figura 4.47 - Micrografia óptica de um depósito de tântalo sobre cobre, obtido nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 20 mA/cm^2; T = 700°C; t = 60 minutos e $e_{revestimento} \cong$ 20 μm(Aumento 500x).....90

Figura 4.48 - Micrografia óptica de um depósito de tântalo sobre aço, obtido nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 115 mA/cm^2; T = 750°C; t = 60 minutos e $e_{revestimento} \cong$ 93 μm (Aumento 500x).....91

Figura 4.49 - Fotografia de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; T = 750°C; D.C.C.= 50 mA/cm^2 e t = 25 minutos; (Perfil B).....99

Figura 4.50 - Fotografia de revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7

11.7 - T=750°C; D.C.C.=50 mA/cm^2; t = 30 minutos; (Perfil B);

11.8-T=750°C ; D.C.C. = 20 mA/cm^2; t = 60 minutos; (Perfil B).....99
Figura 4.51 - Medidas das espessuras de um revestimento de tântalo sobre cobre (Perfil A), através de microscopia óptica. Condições de obtenção do depósito de tântalo: D.C.C. = 25 mA/cm^2; t = 60 minutos; T = 750°C. E.C.C. = 87%; espessura teórica do revestimento = 20 μm.....100
Figura 4.52 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 50 mA/cm^2; T = 750°C e t = 30 minutos (Aumento 500x).....103
Figura 4.53 - Energia Dispersiva por Raios X do Tântalo eletrodepositado sobre cobre nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 50 mA/cm^2; T = 750°C e t = 30 minutos..... 103
Figura 4.54 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 40% a 25°C.....105
Figura 4.55 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 40% a 25°C.....106
Figura 4.56 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 40% a 25°C.....106
Figura 4.57 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=21μm) em meio de HNO_3 40% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T=750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30minutos.....107
Figura 4.58 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=18μm) em meio de HNO_3 40% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T=750°C; D.C.C.=50 mA/cm^2 e t=30minutos.....108

Figura 4.59 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=45μm) em meio de HNO_3 40% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 120minutos.....109
Figura 4.60 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 50% a 25°C.....110
Figura 4.61 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 50% a 25°C.....110
Figura 4.62 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 50% a 25°C.....111
Figura 4.63 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=21μm) em meio de HNO_3 50% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T=750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30minutos.....112
Figura 4.64 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=25μm) em meio de HNO_3 50% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T=750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30minutos.....112
Figura 4.65 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 60% a 25°C.....113
Figura 4.66 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 60% a 25°C.....114
Figura 4.67 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=25μm) em meio de HNO_3 60% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30minutos.....115
Figura 4.68 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=21μm) em meio de HNO_3 60% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t= 30minutos.....115

Figura 4.69 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HCl 3,6% a 25°C.....116
Figura 4.70 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HCl 3,6% a 25°C.....117
Figura 4.71 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=18μm) em meio de HCl 3,6% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30minutos.....117
Figura 4.72 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de H_2 SO_4 80% a 25°C.....118
Figura 4.73 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=20 μm) em meio de H_2SO_4 80% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T=750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30minutos.....119
Figura 4.74 - Curva potencial x tempo do eletrodo de aço revestido com tântalo (e=45μm) em meio de HNO_3 40% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 30 mA/cm^2 e t = 120minutos.....120
Figura 4.75 - Curva potencial x tempo do eletrodo de aço revestido com tântalo (e=19 μm) em meio de HCl 3,6% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30 minutos.....121
Figura 4.76 - Curva potencial x tempo do eletrodo de aço revestido com tântalo (e=19 μm) em meio de HCl 3,6% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T=750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30minutos.....122
Figura 4.77 - Curva potencial x tempo do eletrodo de aço revestido com tântalo (e=18 μm) em meio de HCl 3,6% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30minutos.....122
Figura 4.78 - Curva de polarização anódica do tântalo comercial em meio de HNO_3 40% a 25°C.....127

Figura 4.79 - Curva de polarização anódica do tântalo comercial em meio de HNO_3 50% a 25°C.....128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Custos de revestimentos protetores resistentes à corrosão em meios agressivos (1996)[3].....3

Tabela 3.1 - Composição química dos anodos de tântalo (ppm-massa).....33

Tabela 3.2 - Análise química do heptafluortantalato de potássio obtido por extração por solventes no Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (ppm-massa).....36

Tabela 3.3 - Composição química do heptafluortantalato de potássio da H.C. Starck GmbH & Co. (ppm-massa).....37

Tabela 4.1 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da densidade de corrente catódica.
Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de aço (Fe - C) e anodos (2) de tântalo (Ta)
Temperatura = 750°C Tempo de eletrólise = 1 hora.....45

Tabela 4.2 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da densidade de corrente catódica.
Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de cobre (Cu) e anodos (2) de tântalo (Ta)
Temperatura = 750°C Tempo de eletrólise =1 hora.....54

Tabela 4.3 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da densidade de corrente catódica.
Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de cobre (Cu) e anodos (2) de tântalo (Ta)
Temperatura = 750°C Tempo de eletrólise = 1 hora.....55

Tabela 4.4 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da densidade de corrente catódica.
Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de cobre (Cu) (lâminas) e anodos (2) de tântalo (Ta)
Temperatura = 750°C Tempo de eletrólise = 1 hora.....61
Tabela 4.5 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da temperatura de eletrólise.
Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de aço (Fe - C) e anodos (2) de tântalo (Ta)
D.C.C. = 22 mA/cm^2 Tempo de eletrólise = 1 hora.....64
Tabela 4.6 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da temperatura de eletrólise.
Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de cobre (Cu) e anodos (2) de tântalo (Ta)
D.C.C. = 25 mA/cm^2 Tempo de eletrólise = 1 hora.....68
Tabela 4.7 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeito do tempo de eletrólise.
Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de aço (Fe - C) e anodos (2) de tântalo (Ta)
D.C.C. = 22 mA/cm^2 Temperatura = 750°C.....72
Tabela 4.8 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos do tempo de eletrólise.
Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de aço (Fe - C) e anodos (2) de tântalo (Ta)
D.C.C. = 25 mA/cm^2 Temperatura = 750°C.....73
Tabela 4.9 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos do tempo de eletrólise.

Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de cobre (Cu) e anodos (2) de tântalo (Ta)
D.C.C. = 25 mA/cm^2 Temperatura = 750°C.....78
Tabela 4.10 - Composição Química do anodo de tântalo, dos depósitos de tântalo sobre aço e sobre cobre e do padrão CERAC T-1000.
Concentrações dadas em ppm (μg/g).....92
Tabela 4.11 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição sob as mesmas condições.
Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de aço (Fe - C) e anodos de tântalo (Ta)
D.C.C. = 30 mA/cm^2 Temperatura = 750°C Tempo de eletrólise = 2 horas
Aspecto visual do depósito: Brilhante, aderente e uniforme; superfície lisa.....94
Tabela 4.12 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição sob as mesmas condições.
Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de cobre (Cu) e anodos de tântalo (Ta)
D.C.C. = 50 mA/cm^2 Temperatura = 750°C Tempo de eletrólise = 30 minutos
Aspecto visual do depósito: Brilhante, aderente e uniforme; superfície lisa.....95
Tabela 4.13 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da geometria do substrato.
Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de aço (Fe - C) e anodos (4) de tântalo (Ta)
Temperatura = 750°C.....97
Tabela 4.14 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da geometria do substrato.
Composição do Banho eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7
Eletrodos: catodo de cobre (Cu) e anodos (4) de tântalo (Ta)

Temperatura = 750°C.....98
Tabela 4.15 - Comparação entre os valores médios dos Potenciais de Corrosão (mV) observados para o Tântalo Maciço Comercial e para os Revestimentos de Tântalo sobre Cobre em Soluções de Ácidos em várias concentrações.....119
Tabela 4.16 - Valores médios de perda de massa observados para o teflon em meios de ácidos sulfúrico e nítrico nas correspondentes temperaturas de ebulição.....125
Tabela 4.17 - Valores de velocidade de corrosão observados para o tântalo e para os revestimentos de tântalo sobre cobre em meios de ácidos sulfúrico e nítrico nas correspondentes temperaturas de ebulição.....126

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A Ampère

ASTM American Society for Testing and Materials

CERAC CERAC Metallurgists Assayers Chemists Incorporated

D.C.C. densidade de corrente catódica

$e_{revestimento}$ espessura do revestimento

E.C.A. eficiência de corrente anódica

E.C.C. eficiência de corrente catódica

$E_{circ.aberto}$ potencial de circuito aberto

E_{corr} potencial de corrosão

E (V/ECS) potencial de eletrodo em relação ao eletrodo de calomelano saturado

FLINAK fluoretos de lítio, sódio e potássio

I.C.P. - A.E.S. Inductive Couppled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy

i_{pass} corrente de passivação

kW quilowatt

mm milímetro

mA/cm^2 miliampere por centímetro quadrado

mV milivolt

P.T.F.E. politetrafluoretileno

t tempo de eletrólise

T temperatura

XPS X-Ray photoelectron spectroscopy

$\mu A/cm^2$ microampére por centímetro quadrado

μm mícron

$\mu m/h$ mícron por hora

Ω ohm

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O tântalo é um metal refratário de alta densidade, excelente resistência à corrosão em meios agressivos e boa resistência mecânica. Suas condutividades térmica e elétrica são bastante altas em relação à de vários metais empregados industrialmente e consideravelmente melhores que as de ligas largamente usadas como "*hastelloys*", aço inoxidável e monel. Seu módulo de elasticidade é equivalente ao do níquel e aço e maior que aqueles do bronze, alumínio, titânio, vidro e grafita; essa é uma característica desejável quando é necessário manter a rigidez estrutural de componentes de engenharia. Esse valor não decresce muito quando o tântalo é aquecido em temperaturas mais altas [1].

A propriedade de limite de resistência à tração do tântalo também se aproxima de outros metais usados em estruturas de equipamentos químicos. Esta propriedade pode ser melhorada através da adição de pequenas quantidades de elementos de liga, que não afetariam a resistência à corrosão. Em temperaturas acima de 200°C, a resistência à tração do tântalo, equivalente a de outros metais estruturais, é mantida [1].

A ótima resistência à corrosão dos metais refratários em meios agressivos é resultante da formação de uma superfície passivante protetora, quando da exposição inicial a um meio contendo oxigênio: um óxido formado espontaneamente é o fator determinante na sua resposta à corrosão. Para o tântalo, o filme óxido amorfo é extremamente fino (dimensão de Ângstrons), aderente, estável, durável e eletricamente retificador. Ele inibe tão fortemente a transferência de elétrons e íons, que é essencialmente impenetrável numa grande variedade de meios eletroquímicos. Além disso, o filme de óxido de tântalo forma-se e persiste em meios extremamente deficientes em oxigênio. Exceto

para alguns exemplos isolados, as poucas observações de ataque do tântalo foram de corrosão generalizada uniforme ou de fragilização por hidrogênio. Não há conhecimento de desenvolvimento de trincas atribuído à corrosão sob tensão ou de corrosão em frestas em aplicações industriais; o ataque por pite é raro e o mecanismo não é bem elucidado [2].

Embora a indústria eletrônica ainda consuma a maior parte da produção de tântalo para capacitores eletrônicos, o uso na indústria química e outras aplicações industriais, como material resistente à corrosão, tem aumentado significativamente. Na indústria química o tântalo é um material de construção imprescindível para equipamentos submetidos a meios corrosivos, como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico e ácido bromídrico, em altas concentrações e temperaturas [2]. É também utilizado em processos de nitração, processos envolvendo cloretos orgânicos e na produção de bromo [1].

O tântalo maciço, entretanto, apresenta duas grandes desvantagens: alta densidade e alto custo. O custo de um equipamento de tântalo é consideravelmente maior que o de outros metais de bom desempenho e facilmente disponíveis; porém, a escala de comparação deve ser usada para se avaliar se outras vantagens como maior tempo de vida útil, aumento das eficiências de operação e redução nos tempos de parada para manutenção não justificariam os altos investimentos iniciais[1].

O revestimento com tântalo, de metais convencionais, mais acessíveis e de menor custo, amenizaria as desvantagens pelo emprego de apenas uma película superficial de tântalo, desde que não se altere o desempenho do material quanto à sua resistência à corrosão.

A Tabela 1.1 apresenta uma comparação dos custos de vários revestimentos metálicos protetores, referentes a uma película de espessura de 100 μm e área de 1 m^2.

Tabela 1.1 - Custos de revestimentos protetores resistentes à corrosão em meios agressivos (1996) [3].

Metal	**Custo do metal** ($ /kg)	**Custo de um revestimento de 100 μm de espessura** ($ / m^2)	**Densidade** [293 K] (ρ/kg.m^{-3})
Titânio	250	113	4.540
Zircônio	360	234	6.506
Nióbio	540	463	8.570
Tântalo	**740**	**1.232**	**16.654**
Háfnio	1.630	2.170	13.310
Irídio	4.900	11.054	22.560
Platina	17.400	37.752	21.450

Observa-se que os revestimentos metálicos mais baratos que os revestimentos de tântalo, como os de titânio, zircônio e nióbio não são resistentes à corrosão em meio de ácido sulfúrico concentrado à temperatura de ebulição [3]. Por outro lado, entre os revestimentos de excelente resistência à corrosão: tântalo, irídio e platina, o revestimento de tântalo é o de menor custo.

Assim como outros metais refratários, exceto o cromo, eletrodepósitos de tântalo não podem ser obtidos em meio aquoso pelas seguintes razões:

- seus baixos estados de oxidação reduzem a água e seus altos estados de oxidação a oxidam;
- seus oxicátions são geralmente formados e podem ser incorporados aos depósitos;
- o metal torna-se recoberto por um filme de óxido;

- os metais refratários frequentemente são eletrodepositados em potenciais mais negativos que aqueles de formação de hidrogênio.

A viabilidade da eletrodeposição de metais refratários em meio de sais fundidos foi demonstrada por vários autores. A eletrodeposição do tântalo foi estudada por Senderoff [4,5], Taxil [6] e Ahmad [7]. No entanto, somente os dois últimos autores apresentam o uso da eletrodeposição com a finalidade de revestimento.

Em princípio, as eletrólises em meio de sais fundidos e em soluções aquosas não são diferentes, mas o processo em meio ígneo é mais complexo e trabalhoso, devido à necessidade de elevadas temperaturas de operação, consequente alta reatividade dos componentes do banho eletrolítico, forças termoelétricas e dissolução do metal depositado na solução de eletrólise. Assim, os processos que ocorrem nos eletrodos e na solução não podem ser controlados da mesma forma que em soluções aquosas [8].

Entretanto, a eletrodeposição de metais em meio de sais fundidos apresenta várias vantagens em relação ao meio aquoso, tais como: alta condutividade iônica do banho eletrolítico, alta eficiência de corrente, altas taxas de deposição, extensa faixa de potenciais de estabilidade e depósitos sem porosidades, livres de tensão interna, permitindo fácil deformação.

Quase todos os estudos são executados em meio de fluoretos fundidos, especialmente misturas de metais alcalinos. Neste meio, o limite de estabilidade da solução eutética é negativo o suficiente para permitir a deposição do tântalo, além disso, os complexos de tântalo são suficientemente estáveis para fornecer revestimentos compactos e aderentes [9].

A reciclagem de metais por via eletroquímica, vem atraindo interesse crescente, devido à acelerada escassez das reservas de alguns metais refratários.

Nestas condições, a sucata destes metais, torna-se uma reserva opcional, podendo ser empregada na confecção de anodos de células eletrolíticas.

Esta pesquisa, encontra-se inserida em um programa mais amplo envolvendo metais refratários, desenvolvido pelo Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL).

Os objetivos do presente trabalho são:

- obtenção de revestimentos de tântalo sobre substratos de aço carbono e de cobre, através da técnica de eletrólise em meio de fluoretos fundidos empregando anodos de tântalo comercial;
- estudo da influência dos parâmetros de eletrólise nas propriedades dos depósitos;
- estudo comparativo da resistência à corrosão em diferentes meios ácidos inorgânicos dos substratos revestidos com tântalo e de uma amostra de tântalo maciço comercial.

Os experimentos de eletrodeposição foram realizados utilizando-se a mistura eutética LiF - NaF - KF (29,2% - 11,7% - 59,1% em massa) denominada FLINAK com adição de 15% de heptafluortantalato de potássio [5] na faixa de temperatura de 650°C a 850°C sob atmosfera controlada de argônio.

Foram estudadas as influências da densidade de corrente catódica, do tempo de eletrólise e da temperatura, sobre a eficiência de corrente catódica e sobre a morfologia dos depósitos.

Com a finalidade de se analisar o poder de cobertura do eletrólito utilizado, foram realizados ensaios de eletrodeposição de camadas delgadas de tântalo em catodos que simulam componentes com cavidades em profundidade, que são comuns em equipamentos empregados na indústria química.

Os depósitos foram analisados, químicamente por espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente e por difração de raios X e semiquantitativamente através da análise de energia dispersiva por raios X .

As características da superfície dos depósitos e da interface substrato/revestimento foram observadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura.

A comparação da resistência à corrosão dos revestimentos, com o tântalo maciço comercial foi feita através de medidas eletroquímicas. Os meios utilizados nos ensaios foram três ácidos usualmente empregados em processos químicos: ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico.

Como o presente trabalho consta basicamente de duas partes distintas: a primeira, envolvendo a eletrodeposição do tântalo e a segunda, relacionada com a resistência à corrosão em meios ácidos dos revestimentos obtidos, a revisão bibliográfica, as partes experimental e de resultados, serão também assim subdivididas, a fim de melhor organizar esta exposição.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELETRODEPOSIÇÃO DO TÂNTALO

Em 1964, Mellors e Senderoff [4] utilizando uma mistura fundida contendo o fluoreto de um metal refratário dissolvido em fluoretos de metais alcalinos, eletrodepositaram nióbio, tântalo, tungstênio, molibdênio e zircônio, usando aço, aço inoxidável, níquel, grafite e cobre, entre outros, como substrato. O depósito de tântalo apresentou estrutura colunar, com tamanho grande de grão e ausência de inclusões. O processo mostrou grande poder de cobertura, com eficiências catódicas e anódicas próximas de 100%. O objetivo da eletrodeposição era principalmente a eletroformação de peças de metais refratários; eletroformação é o processo onde um objeto de forma simples ou complexa é produzido através do eletrorrevestimento com um metal de interesse, de um substrato que é posteriormente removido pela dissolução com um ácido adequado. O controle das dimensões das peças era difícil, devido à grande variação de temperatura a que o processo é submetido.

De maneira a melhorar a compreensão do mecanismo de deposição de metais refratários em meio de fluoretos fundidos, Senderoff e colaboradores [5] desenvolveram, em 1965, um estudo dos processos de eletrodo, através de cronopotenciometria. Pesquisaram a deposição do tântalo em uma solução de K_2TaF_7 na mistura eutética FLINAK, em temperaturas variando de 640°C a 860°C. Concluíram que a eletrodeposição do tântalo ocorre em duas etapas: a primeira, reação controlada por difusão e altamente reversível, envolvendo a redução de Ta^{5+} a Ta^{2+} e a segunda etapa, redução de Ta^{2+} a Ta^{0}, não-controlada por difusão, altamente irreversível e não totalmente esclarecida.

Kamat, Mukherjee e Gupta [10], em 1971, estudaram a produção eletrolítica de tântalo a partir de K_2TaF_7 dissolvido numa mistura equimolar de NaCl - KCl. Pesquisaram a influência da concentração de K_2TaF_7 no banho, da densidade de corrente catódica aplicada e da temperatura sobre a eficiência de corrente. A máxima eficiência de corrente (~80%) foi observada em um banho contendo 25% em massa de K_2TaF_7. Quanto à densidade de corrente, os melhores resultados de eficiência foram obtidos entre 750 mA/cm^2 e 1000 mA/cm^2. Demonstraram que a temperatura influenciou bastante a eficiência de corrente: o melhor valor para este parâmetro foi 750°C. Com exceção do carbono, as impurezas no depósito de tântalo eram comparáveis às do metal obtido através da rota de redução por sódio.

Sethi [11], em 1978, em um trabalho sobre o eletrorrevestimento de metais em meio de sais fundidos, salientou que revestimentos metálicos protetores obtidos em meio aquoso, normalmente apresentam falhas e porosidades, susceptíveis à corrosão do substrato por ação galvânica. Apontou a eletrodeposição em meio de sais fundidos como uma alternativa para a obtenção de revestimentos protetores resistentes à corrosão, com as seguintes vantagens sobre os depósitos obtidos em meio aquoso:

- maior eficiência de corrente;
- altas taxas de deposição;
- melhor poder de cobertura - ou "*throwing power*"- habilidade de um metal em recobrir uniformemente uma superfície de geometria complexa;
- depósito livre de tensão interna, de maneira que a camada eletrodepositada possa eventualmente ser deformada;
- aplicabilidade a vários substratos metálicos;

- possibilidade de depositar vários metais não passíveis de deposição em meio aquoso como nióbio, tântalo, titânio, zircônio e molibdênio.

Há dois processos principais de deposição eletrolítica em meio de sais fundidos com a finalidade de revestir substratos metálicos: a formação de ligas superficiais e o eletrorrevestimento. Na primeira, há formação de um revestimento metálico difundido no substrato enquanto que no eletrorrevestimento há produção de um revestimento metálico não-difuso, contínuo e coerente sobre o substrato.

Revestimentos de ligas superficiais podem constituir-se de soluções sólidas, compostos intermetálicos ou misturas de soluções e compostos intermetálicos. Normalmente a maior parte da camada é constituída do composto que é mais estável nas condições de deposição. A taxa de difusão do elemento a ser depositado é efetivamente a taxa controladora do processo e diminui à medida que a deposição procede.

No eletrorrevestimento propriamente dito a composição da camada eletrodepositada é constante através de toda a extensão do depósito. A taxa de deposição, independente do substrato, é determinada pela densidade de corrente e é limitada pela taxa de difusão dos íons no eletrólito fundido. Em princípio não há espessura limite para o eletrorrevestimento, embora o aumento gradativo da aspereza do depósito com o crescimento da espessura seja uma limitação prática.

Em 1981, Ahmad, Spiak e Janz [7] estudaram a obtenção de revestimentos resistentes à erosão para serem utilizados em tambores de canhões e revólveres. Metais refratários eram fortes candidatos a essa necessidade; a via eletrolítica era a mais promissora: utilizaram um banho constituído do solvente eutético FLINAK com adição de K_2TaF_7. Um dos grandes interesses desse trabalho era estudar as modificações da dureza e estrutura dos depósitos, pela adição de cromo, na forma de K_3CrF_6 ao eletrólito. Obtiveram revestimentos de tântalo densos, puros, de

estrutura colunar, com eficiência de corrente próxima de 100%. A análise do eletrólito após inúmeros experimentos mostrou que o número de oxidação do tântalo no fundido era +5, conforme proposto por Senderoff [5]. Com relação à adição de cromo ao banho eletrolítico, estes pesquisadores concluíram que a ligação com o cromo não afetou a taxa de deposição, mas a eficiência de corrente caiu de 99% para 74%. Com a elevação do teor de sal de cromo no eletrólito e consequente maior teor de cromo nos depósitos (2% a 6%), a dureza dos revestimentos aumentou.

Los e colaboradores [12], em 1984, pesquisaram a eletrodeposição do tântalo sobre níquel, cobre e diferentes tipos de aço. Verificaram que uma camada compacta de tântalo de 20 μm a 100 μm de espessura depositada em qualquer substrato metálico, apresentava a mesma resistência à corrosão que o tântalo puro. Através da eletrólise de soluções fundidas de LiF-KF-K_2TaF_7, foram obtidos revestimentos de tântalo compactos, uniformes em espessura e aderentes ao metal base. O eletrólito KF-K_2TaF_7 também foi utilizado com sucesso. A faixa de temperatura pesquisada foi de 760°C a 850°C e a densidade de corrente catódica foi variada de 1 mA/cm^2 a 1000 mA/cm^2. Os melhores resultados de eletrólise foram obtidos na faixa de diferença de potencial de 150 mV a 450 mV. Salientaram que apesar de parâmetros idênticos de eletrólise, as taxas de deposição eram diferentes conforme a natureza do substrato. Pelo espectro de emissão atômica, foi determinado que silício era a impureza principal nos depósitos. Os ensaios de resistência à corrosão, executados por voltamogramas de varredura linear e curvas potenciostáticas, indicaram alta estabilidade dos revestimentos, em soluções contendo íons Fe^{2+}, Zn^{2+}, F^- e Cl^-.

Taxil e Mahenc [6], em 1987, eletrodepositaram tântalo e nióbio em meio de fluoretos fundidos, na forma de camadas puras sobre metais menos resistentes ou na forma de ligas superficiais. A redução de íons refratários foi estudada

através de cronopotenciometria, voltametria e cronoamperometria. Segundo estes autores a redução dos íons tântalo envolveria apenas uma etapa: $Ta^{5+} + 5\ e^- \rightarrow Ta$ em aproximadamente 50 mV. Foram obtidas várias amostras de eletrorrevestimentos de tântalo sobre aço, cobre e níquel, através de eletrólise galvanostática. A eficiência catódica era próxima de 100%. Altas taxas de eletrodeposição, aproximadamente 100 μm/h, foram obtidas sem o efeito maléfico da formação de dendritas. A morfologia dos depósitos foi observada por microscopia eletrônica de varredura: os revestimentos apresentaram boa coerência e aderência. A estrutura colunar foi revelada após ataque metalográfico. Estes autores sugerem técnicas envolvendo o uso de pulsos de corrente para se evitarem formações dendríticas.

Dutra [13], em 1989, em seu estudo sobre a eletrodeposição de tântalo em meio de sais fundidos, relatou que os solventes fundidos mais usados para este fim são os cloretos e fluoretos de lítio, sódio e potássio. Os cloretos apresentam menor ponto de fusão, mas não formam complexos suficientemente estáveis com o tântalo como o fazem os fluoretos. O íon lítio possui maior mobilidade devido ao seu menor raio iônico, por isso, seus sais apresentam maior condutividade; porém, apresentam a desvantagem do maior custo. É por esta razão, que alguns pesquisadores evitam o uso dos fluoretos de lítio na composição do solvente, utilizando apenas os fluoretos de sódio e potássio. Quanto aos solutos, o mais empregado é o heptafluortantalato de potássio K_2TaF_7, às vezes, com adição de óxido de tântalo Ta_2O_5. Há de se ressaltar a importância da alta condutividade elétrica na escolha do solvente a ser usado na operação de deposição em meio de sais fundidos. A mobilidade dos íons neste meio não é claramente elucidada; o movimento dos íons em um meio fundido é bastante influenciado pelas flutuações na densidade do líquido, devido ao movimento térmico dos íons ou diretamente pela formação de cavidades no líquido[14].

Em 1990, Mukherjee e colaboradores [15], fizeram uma revisão sobre a eletrodeposição de metais em meio de sais fundidos e salientaram a importância do banho de fluoretos, que permite a deposição e difusão de inúmeros íons metálicos em diferentes substratos, inclusive de metais refratários que não podem ser depositados em meio aquoso. Alertaram que propriedades físicas como aderência, dureza e uniformidade de espessura dos revestimentos são melhores do que aquelas dos depósitos obtidos em solução aquosa. Os níveis de porosidade e tensão interna são também mais baixos.

Em 1991, Espínola, Dutra e Silva [16], estudaram o mecanismo de redução eletrolítica do tântalo na tentativa de esclarecer as controvérsias da literatura, através de cronopotenciometria. Utilizaram a mistura eutética FLINAK contendo 0,5% em massa de K_2TaF_7 em temperaturas de 680°C a 717°C e 750°C, sob atmosfera controlada de argônio. O mecanismo proposto por estes pesquisadores é constituído por três etapas: a primeira, uma reação química para liberar o íon central do complexo; seguida por duas reações eletroquímicas, das quais a primeira é reversível e controlada por difusão, com transferência de dois elétrons e a segunda envolve a transferência de três elétrons produzindo tântalo metálico. Esta proposta contraria, como se espera, o trabalho de Taxil [6], segundo o qual a redução do tântalo envolveria apenas uma etapa e concorda, de certa forma com Senderoff [5] que propôs um mecanismo de duas etapas, envolvendo três e dois elétrons.

Todos os trabalhos sobre o mecanismo de deposição do tântalo utilizaram a mesma técnica, cronopotenciometria e admitiram que o processo se dá com etapas de mais de um elétron; no caso de Taxil [6], foi proposto um mecanismo com etapa única de 5 elétrons. Embora, trate-se de reações em meio de sais fundidos, parece altamente improvável que a reação de deposição do tântalo se dê em etapas envolvendo grande número de elétrons [17]. A cronopotenciometria

pode não ter potencialidade suficiente para avaliar a presença de intermediários instáveis. Este mecanismo poderá ser melhor elucidado com o uso de técnicas mais modernas e potentes, como a impedância eletroquímica.

Os processos de eletrorrecuperação e eletrorrefino de metais refratários em meio de haletos fundidos são conhecidos por apresentarem formação de lamas e filmes que crescem do catodo ao longo da superfície do eletrólito. Polyakova e colaboradores [18], em 1992, fizeram um estudo comparativo dos processos envolvidos na dissolução anódica do tântalo e na redução catódica das espécies de tântalo na mistura eutética NaCl - KCl - CsCl contendo K_2TaF_7, com adições de NaF. Conforme a densidade de corrente aplicada, na dissolução anódica do tântalo há formação de cloretos complexos de tântalo designados por Ta $(V)_{Cl}$ e Ta $(IV)_{Cl}$ e fluoretos complexos de tântalo representados por Ta $(V)_F$. Somente os fluoretos complexos são reduzidos no catodo, pois o banho eletrolítico contém K_2TaF_7. Assim, o católito tem excesso de íons fluoretos livres liberados pela redução dos íons TaF_7^{2-}. Há duas versões possíveis para a interação entre íons fluoretos livres e os íons complexos de cloreto de tântalo formados durante a dissolução anódica. No caso de contato com íons Ta $(V)_{Cl}$, somente ocorre a substituição de íons cloreto por íons fluoreto na camada do ligante. Porém, quando íons fluoretos entram em contato com íons Ta $(IV)_{Cl}$ ocorre uma reação de desproporcionamento com formação de uma suspensão de tântalo metálico. Esta suspensão contribui para constituição da lama e formação de um filme metálico crescendo a partir dos eletrodos na superfície do banho eletrolítico. Segundo esses autores, a adição de excesso de íons fluoreto, na forma de NaF, ao eletrólito impede reações paralelas indesejadas.

Lantelme e colaboradores [19], em 1994, na tentativa de contribuir para a elucidação do mecanismo de redução de metais refratários, estudaram a redução de tântalo e nióbio em meio de sais fundidos através de voltametria cíclica.

Utilizaram os solventes eutéticos LiCl - KCl e NaCl - KCl; os eletrodos de trabalho e os contra-eletrodos eram fios de tântalo e nióbio puro, de forma que os íons metálicos em solução foram produzidos por dissolução anódica. Salientaram que a variedade de estados de oxidação dos íons metálicos em meio de sais fundidos favorecia a ocorrência de reações de desproporcionamento como $5\ Ta^{4+} \rightarrow Ta + 4\ Ta^{5+}$.

Os dados experimentais referentes a reações reversíveis controladas por difusão foram interpretados com auxílio de análise matemática. Um "*software*" foi utilizado para simular reações de multiestágios controladas por transferência de carga e envolvendo espécies adsorvidas.

Segundo estes autores, a deposição metálica ocorreria em um processo de multiestágios envolvendo estados de oxidação mais baixos. Os intermediários, normalmente compostos complexados de Ta^{2+}, Ta^{4+} e Ta^{5+}, já identificados por Polyakova [18], normalmente insolúveis na solução eletrolítica, podem ficar adsorvidos na superfície do eletrodo e atrapalhar a deposição metálica. No caso do eletrodo de nióbio, geralmente havia formação na interface metal/eletrólito, de uma fina camada de compostos insolúveis agrupados. Em soluções de cloretos de nióbio foram identificados compostos como Nb_3Cl_8 e Nb_6Cl_{14}.

Cardelli, Taxil e Savall [3], em 1996, divulgaram uma revisão da literatura para a obtenção de revestimentos de tântalo para utilização na indústria química. Apontaram o tântalo como uma excelente alternativa como material de construção para equipamentos submetidos a meios corrosivos utilizados na indústria como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorídrico e ácido bromídrico, em altas concentrações e temperaturas. Segundo esta revisão, a passividade do tântalo só é perdida quando o metal entra em contato com reagentes que impedem a formação da camada de óxido passivante, como ácido fluorídrico ou íons fluoretos, ácido sulfúrico fumegante e trióxido de enxofre, bases fortes

concentradas e carbonatos fundidos. Além da boa resistência à corrosão, o tântalo apresenta boas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Em algumas situações, como na fabricação de válvulas e acessórios, são utilizadas ligas de tântalo como KBI - 6, 10, 40, contendo respectivamente 2% W, 10% W e 40% Nb (% em massa), produzidas pela "Cabot Performance Materials Inc.", devido ao fato de apresentarem propriedades mecânicas melhores que o tântalo maciço; seu custo, entretanto, é maior. Estes pesquisadores apresentaram as seguintes técnicas para a obtenção de revestimentos de tântalo:

- deposição por explosão e aspersão térmica;
- processos físicos de deposição: deposição a vácuo e deposição por desintegração catódica;
- processo químico de deposição em fase gasosa;
- eletrodeposição.

Os revestimentos soltos são bastante econômicos, mas são inadequados para uso em vácuo e apresentam baixo coeficiente de transferência de calor devido ao espaço livre entre o revestimento e o substrato.

Pelo processo de deposição por explosão, é difícil de se obter uma interface de ligação de boa qualidade quando há diferença de densidade entre o metal do revestimentos e o substrato; esta técnica também não é adequada para revestir peças com geometrias complexas.

O processo de aspersão térmica, no caso do tântalo, requer uma fonte de aquecimento de alta temperatura e atmosfera inerte, devido ao seu alto ponto de fusão e grande reatividade química com oxigênio e nitrogênio. Esta técnica permite a obtenção de revestimentos aderentes, mas que apresentam defeitos; é necessário um depósito mais espesso para proteger o substrato do ataque por corrosão e que requer grandes quantidades de tântalo maciço.

O processo físico de deposição a vácuo apresenta alta taxa de deposição, mas os depósitos são extremamente finos e não aderentes. Além disso, no caso do tântalo, somente o aquecimento através de forno de feixe eletrônico permite que se atinjam temperaturas acima de 3350°C; a deposição por desintegração catódica apresenta potência de cobertura e taxa de deposição baixas.

A deposição química em fase gasosa fornece revestimentos coerentes, aderentes, com boas propriedades de resistência à corrosão; entretanto, a estrutura cristalina, espessura e aderência do revestimento são muito sensíveis à temperatura do substrato.

Cardelli e colaboradores citaram várias vantagens da eletrodeposição em relação às técnicas apresentadas acima como: baixo custo dos equipamentos, altas taxas de deposição, possibilidade de revestimento de peças de formas complexas (bom poder de cobertura), depósitos aderentes, coerentes, sem porosidades e de espessura controlada; em alguns casos, dependendo do substrato e da temperatura de operação, podem ser formados revestimentos de ligas superficiais.

2.2 CORROSÃO DO TÂNTALO

Em 1961, Bishop e Stern [20] alertaram para o fato de que apesar do tântalo ser um material extremamente resistente à corrosão em meios aquosos agressivos, é susceptível à fragilização por hidrogênio. Quando o tântalo reage com uma solução ácida ocorre redução dos íons hidrogênio na superfície do metal para formar gás hidrogênio. Além do desprendimento gasoso, átomos de hidrogênio em contato com a superfície metálica podem difundir-se no metal ou em alguns casos formar um hidreto. Estes pesquisadores propuseram um método

para evitar a fragilização por hidrogênio: o contato do tântalo com outro metal que tivesse baixa sobretensão de hidrogênio e que fosse catódico em relação ao tântalo. Utilizaram platina e paládio em meios de ácido clorídrico concentrado (190°C e 250°C) e solução de ácido sulfúrico a 65% em massa (temperatura de ebulição), nos ensaios em laboratório. Concluíram que o contato do tântalo com a platina é um método relativamente simples para evitar a fragilização do tântalo por hidrogênio nos meios citados.

Bishop [21], em 1963, fez um estudo do comportamento de corrosão de diversos metais refratários em meios de ácidos sulfúrico, clorídrico, nítrico e fosfórico. Os ácidos foram utilizados em concentrações variando de 1% a concentrado e em temperaturas correspondentes aos pontos de ebulição normais, sob refluxo e em tubos selados a 190°C e a 250°C. O tântalo sofreu fragilização por hidrogênio em solução de ácido sulfúrico a 85% em massa em ebulição e corrosão com uma taxa de aproximadamente $4{,}81.10^{-3}$ g/cm^{2}h em soluções de ácido sulfúrico a 70% e a 96% a 250°C. Em ácido clorídrico concentrado à 190°C, o tântalo apresentou taxa de corrosão de $5{,}77.10^{-3}$ g/cm^{2}h. Em meios de ácidos nítrico e fosfórico, o tântalo apresentou taxas de corrosão bastante baixas.

Em 1981, Lupton e colaboradores [22], visando a aplicação em ácido sulfúrico reciclado efetuaram ensaios de corrosão com tântalo em soluções de ácido sulfúrico a 85% e a 96% em massa e temperaturas de 190°C, 210°C e 230°C. As amostras de tântalo ficaram expostas às soluções corrosivas em retortas de vidro por mais de 100 horas. Constataram que o tântalo pode ser usado sob estas condições de temperatura e concentração de ácido sulfúrico; além disso, a taxa de corrosão é constante sob várias condições de ensaio. Observaram também que o potencial de corrosão do tântalo era bastante positivo em relação ao potencial padrão de hidrogênio, tornando-se cada vez mais positivo com o aumento do tempo de exposição das amostras.

Burns e colaboradores [23] em 1984, em um trabalho sobre as aplicações industriais do tântalo, nióbio e suas ligas como materiais resistentes à corrosão, alertaram que a fragilização por hidrogênio é o fenômeno limitador para a utilização desses metais. Eles absorvem intersticialmente o hidrogênio, com efeito cumulativo, que resulta na perda progressiva da resistência do material, tornando-o quebradiço.

Tamagne e colaboradores [24], em 1985, estudaram a reatividade do tântalo em meio de ácido clorídrico (20% a 38% em massa) e ácido sulfúrico (a 40% a 97% em massa) em temperaturas de 160°C, 180°C, 200°C e 220°C. Os ensaios foram realizados em tubos de vidro de parede espessa selados a –60°C sob atmosfera inerte. Os traçados das curvas representando as variações de massa das amostras em função da duração do ensaio, mostraram que a velocidade de corrosão do tântalo cresce com o aumento da concentração de ácido clorídrico e da temperatura de ensaio. Em meio de ácido clorídrico concentrado e a quente, é essencialmente o fenômeno de fragilização e não a velocidade de corrosão que limita o emprego do tântalo. Nos ensaios potenciocinéticos, a 25°C e a 100°C a presença de uma camada estável de óxido de tântalo, Ta_2O_5, acarreta um vasto domínio da passividade em corrente baixa. Em temperaturas mais altas a cinética de redução do próton vai se tornando mais importante e a corrente cresce rapidamente por deterioração da camada passiva. Quando se mantêm potenciais anódicos elevados forma-se nova camada, levando à diminuição relativa e temporária da velocidade de dissolução do tântalo.

Em meio de ácido sulfúrico concentrado e a quente a fragilização por hidrogênio é menos sensível. A velocidade de corrosão é geralmente pequena para temperaturas menores do que 160°C e concentrações de ácido menores do que 96% (porcentagem em massa). Entretanto, em concentrações mais elevadas

de ácido sulfúrico e temperaturas maiores do que 160°C, a velocidade de corrosão constitui o fenômeno limitador.

Uehara e colaboradores [25], em 1986, pesquisaram o comportamento de corrosão do tântalo em soluções de ácido bromídrico com composição superior a azeotrópica e em soluções contendo Br_2 em temperaturas variando de 25°C a 124°C. Os potenciais de repouso do tântalo, medidos em uma solução de ácido bromídrico a 47% em massa com borbulhamento de hidrogênio foram mais nobres do que 0 V/ECS. Com o aumento da temperatura e concentração de HBr houve uma tendência de deslocamento para potenciais menos nobres. Os ensaios de voltametria cíclica em solução de ácido bromídrico a 47% em massa a 100°C, indicaram que o tântalo apresenta uma curva simples, onde a corrente catódica abaixo de 0 V/ECS resultava do desprendimento de hidrogênio e a corrente anódica acima de 0,6 V/ECS resultava do desprendimento de bromo. As curvas de polarização do tântalo no estado estacionário, em solução de ácido bromídrico a 47% em massa foram influenciadas pela temperatura, estado da superfície das amostras e quantidade de impurezas em solução. As taxas de corrosão foram determinadas com base na perda de massa e análise da solução de ensaio; não ocorreu corrosão por pite até a concentração azeotrópica de 47% e temperatura azeotrópica de 124°C .

Vehlow e Wieczorek [26], em 1989, estudaram a estabilidade do tântalo como material de reator para ser usado na digestão ácida do plutônio contido em refugo de combustível. As amostras utilizadas nos ensaios estavam na forma de lâminas de tântalo sinterizadas e fundidas em forno de feixe eletrônico. Foram executados testes em meio simulado e em uma planta piloto. O meio simulado consistiu de ácido sulfúrico de grau técnico, com e sem adição de ácido nítrico e ácido clorídrico à temperatura de 150°C a 270°C. O meio real consistiu de uma suspensão de solução de ácido sulfúrico a 91% em massa, saturado com íons

inorgânicos, principalmente íons de silício, ferro, cálcio, zinco e alumínio e sulfatos ou óxidos sólidos destes íons a 250°C. O tântalo apresentou taxas de corrosão constantes em todos os sistemas estudados (espécies sinterizadas e fundidas no forno de feixe eletrônico, amostras soldadas e não soldadas). As taxas de corrosão do tântalo em ácido sulfúrico foram superiores a $1,89.10^{-2}$ g/cm^2h a 250°C e na mistura de ácidos ficou entre $3,79.10^{-3}$ g/cm^2h e $9,47.10^{-3}$ g/cm^2h. As taxas de corrosão do tântalo, obtidas sob condições reais de processo, coincidiram com aquelas calculadas nos testes em meio simulado.

Fujii e Baba [27], em 1990, visando a aplicação nuclear de metais refratários, estudaram a sua passividade em soluções de ácido nítrico, na ausência e na presença de íons Cr^{6+}, através de técnicas eletroquímicas. As soluções teste foram soluções de ácido nítrico 4M e 8M; íons Cr^{6+} foram adicionados à solução na forma de Cr_2O_3.

Os ensaios de perda de massa tiveram duração de 500 horas em soluções nos correspondentes pontos de ebulição; as amostras foram retiradas, lavadas, secas e pesadas a cada 48 horas. Foi observado que a perda de massa por corrosão aumentava quase que linearmente com o tempo.

Na solução contendo íons Cr^{6+} a resistência à corrosão dos metais refratários foi maior.

A ordem comparativa de resistência à corrosão para metais refratários foi:

$$Ti < Ti - 5\ Ta < Nb < Zr < Hf < Ta$$

Após o teste a superfície da maioria dos metais refratários ficou coberta por um filme óxido de coloração interferente. Análises por XPS (*X-Ray photoelectron spectroscopy*) da superfície mostraram enriquecimento de tântalo e oxigênio na superfície da liga Ti - 5 Ta na ausência de íons Cr^{6+} e óxidos mistos de TiO_2 e Ti_2O_3 na ausência de íons Cr^{6+}; sobre o filme de tântalo nada foi comentado.

Foram realizadas medidas eletroquímicas utilizando-se eletrodo de calomelano como eletrodo de referência; os potenciais de corrosão (E_{corr}) tornaram-se mais nobres com o tempo de exposição e o metal ficou mais resistente com o aumento do potencial.

Todos os metais apresentaram passividade típica nas curvas de polarização anódica, com exceção do zircônio que apresentou grande aumento de corrente, com ataque localizado, mas pouco profundo. A ordem de grandeza das correntes passivas foi quase a mesma daquelas determinadas pelos ensaios gravimétricos. Concluíram que a taxa de corrosão era controlada predominantemente pela estabilidade dos filmes passivos no sistema.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

A figura 3.1 mostra o diagrama esquemático do sistema utilizado na produção dos eletrorrevestimentos de tântalo em meio de sais fundidos, cujos principais componentes eram: célula de eletrólise, forno, controlador de temperatura, sistema de vácuo e suprimento de gás inerte e fonte de tensão e corrente.

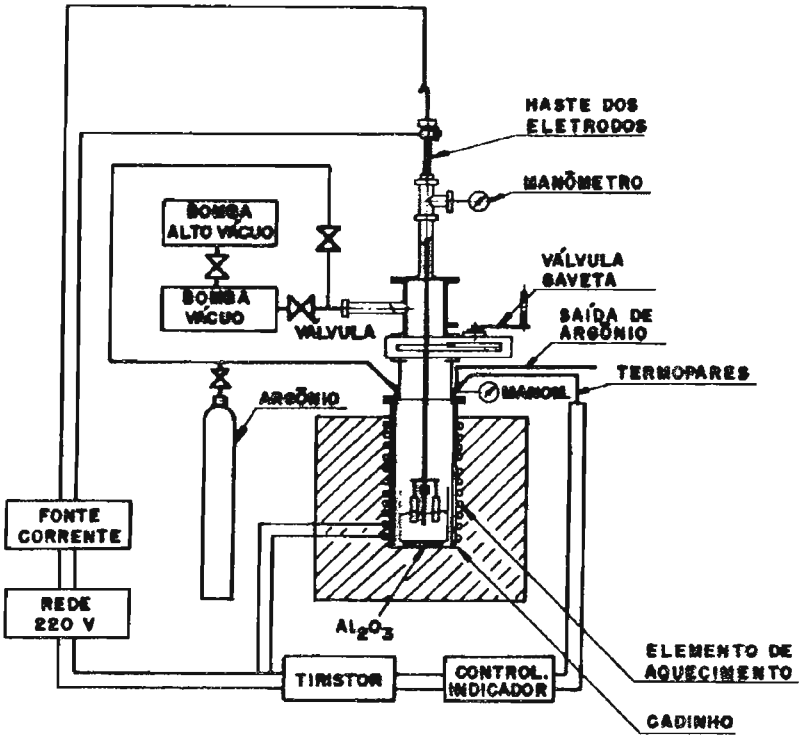
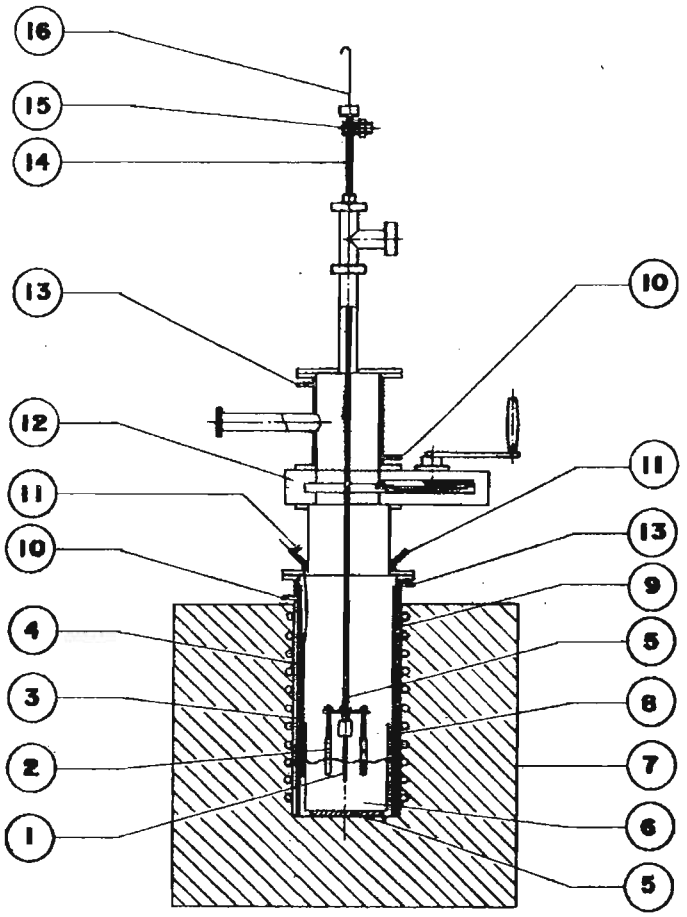


Figura 3.1 - Diagrama Esquemático da Célula de Eletrólise e Equipamentos Periféricos.

3.1.1 Célula de Eletrólise, Cadinho e Eletrodos



LEGENDA

1 - Catodo
2 - Anodo
3 - Termopar
4 - Célula
5 - Isolação de alumina
6 - Eletrólito
7 - Forno elétrico
8 - Cadinho de níquel
9 - Camisa de níquel
10 - Entrada de água
11 - Conexão para argônio
12 - Válvula gaveta
13 - Saída de água
14 - Isolação PTFE
15 - Terminal elétrico do anodo
16- Terminal elétrico do catodo

Figura 3.2 - Diagrama Esquemático da Célula de Eletrólise.

A célula eletrolítica (figura 3.2) foi totalmente construída a partir de tubos e chapas de aço inoxidável AISI 304. Era constituída de uma parte inferior cilíndrica de diâmetro interno de 150 mm, 2 mm de parede e 500 mm de altura, revestida internamente por uma chapa de níquel. No fundo foi soldado um disco circular de 9 mm de espessura; na extremidade superior foi soldado um anel de 9 mm de espessura, dotado de 8 furos de 10 mm de diâmetro, para fixação do elemento refrigerador. Este anel apresentava um canal circular para alojamento de um anel de vedação (*o 'ring*) de borracha, devidamente refrigerado, através da circulação de água em uma serpentina de cobre, soldada na parede externa do tubo e no anel de vedação.

O elemento refrigerador, de 135 mm de altura, era do tipo parede dupla com circulação interna de água. Os tubos interno e externo apresentavam, respectivamente, diâmetros internos de 100 mm e 119 mm e espessura de parede de 2 mm. Nas extremidades do tubo foram soldados dois anéis dotados de canal para anel de vedação e de furação, para fixação de um lado, da válvula de alto vácuo e do outro da parte inferior da célula. O elemento refrigerador destinava-se a resfriar a válvula e a parte superior da célula e era dotado de conexões para a entrada de termopares indicadores de temperatura, entrada e saída de argônio e instalação de manômetro que indicava a pressão no interior da célula. Sobre o conjunto foi adaptada uma câmara com dimensões semelhantes às do elemento refrigerador, denominada elemento estacionador que possuia conexões para ligação com os sistemas de vácuo e de suprimento de gás inerte. A parte superior era vedada por um disco circular de 9 mm de espessura, com uma abertura central para a passagem de uma haste (haste dos eletrodos) com 2 tubos concêntricos, isolados eletricamente, na parte superior por buchas de politetrafluoretileno (PTFE) e na parte inferior, onde a temperatura era mais alta, por um tubo de alumina. Ao tubo interno foi fixado o suporte do catodo e ao

externo foi rosqueado um disco de 3 mm de espessura onde foram fixados os anodos. Estes foram distribuídos concentricamente em torno do catodo a uma distância aproximada de 30 mm. O elemento estacionador funcionava como câmara de espera para troca de eletrodos, quando do final ou do início dos experimentos de eletrólise.

A válvula de alto vácuo, do tipo gaveta, possuia diâmetro de 100 mm e era instalada entre os elementos refrigerador e estacionador, permitindo corridas sequenciais, sem necessidade de se esfriar o banho eletrolítico para a troca de eletrodos.

A célula com todas as partes montadas apresentou altura aproximada de 1 metro. No seu interior foi colocado um cadinho de níquel de 124 mm de diâmetro, 160 mm de altura e 4,4 mm de espessura de parede, destinado a conter a solução eletrolítica.

Como catodos foram utilizadas barras cilíndricas de aço carbono e de cobre de 6,3 mm de diâmetro e 70 mm de comprimento; em alguns experimentos foram usadas chapas de cobre de dimensões (50 mm x 15 mm x 0,5 mm).

Os anodos eram constituídos de barras cilíndricas de tântalo de aproximadamente 9 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento, provenientes da fusão via feixe eletrônico de sucata comercial de tântalo e posterior forjamento do lingote obtido.

Os ensaios de eletrorrevestimento de barras cilíndricas de aço e cobre com diferentes perfis foram feitos utilizando-se um catodo e quatro anodos. Os eletrodos utilizados como catodos foram projetados de maneira a simular componentes que possuem cavidades em profundidade; foram usadas duas geometrias diferentes: uma, com canais em ângulo reto com aberturas e profundidades diferentes (Perfil A) e a outra, com canais abaulados em forma

côncava e convexa (Perfil B). A figura 3.3 apresenta as duas geometrias dos eletrodos utilizados nestes testes.

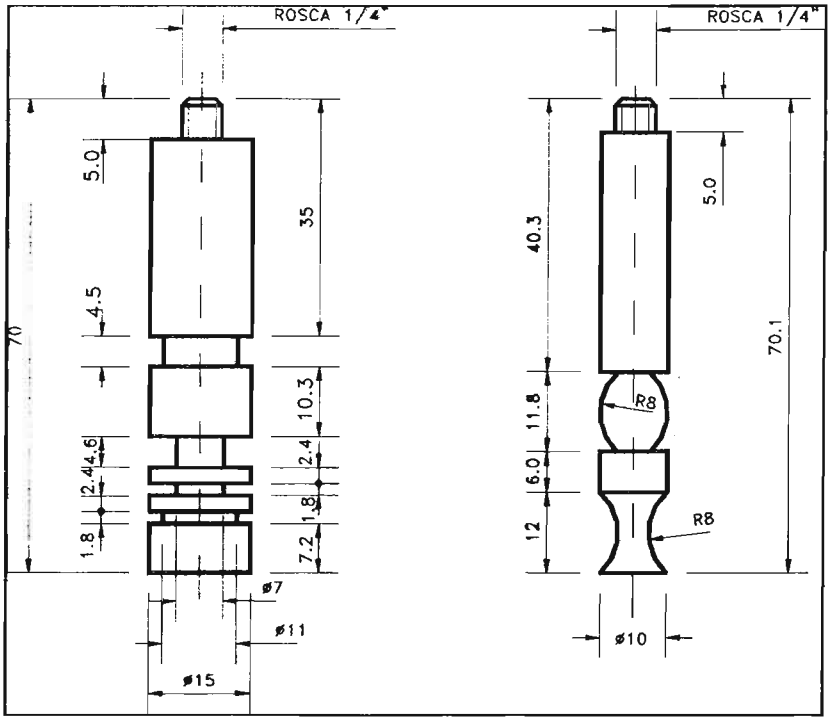


Figura 3.3 - Representação dos eletrodos utilizados nos ensaios de eletrorrevestimento com tântalo (Perfis A e B).

Os eletrorrevestimentos destinados aos ensaios de corrosão foram obtidos simultaneamente utilizando-se 4 catodos e 5 anodos. Para obtenção destes depósitos em série, utilizou-se um dispositivo em forma de cruz (figura 3.4), rosqueado ao tubo interno usado como suporte de eletrodos, com furos nas extremidades, para fixação dos catodos. Um disco de 3 mm de espessura, rosqueado ao tubo externo, servia de suporte para os 4 catodos. A montagem era feita com cuidado para evitar qualquer assimetria que pudesse provocar repartição desigual da corrente e, consequentemente, obtenção de depósitos de diferentes espessuras [28].

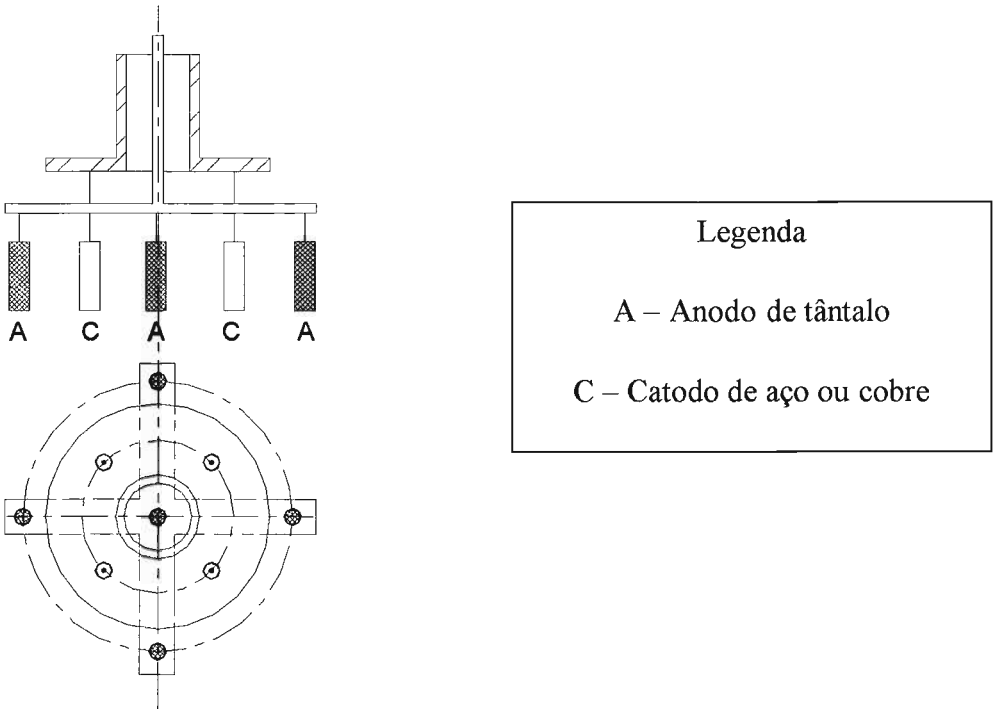


Figura 3.4 - Representação da montagem dos eletrodos no dispositivo utilizado para obtenção de depósitos em série.

3.1.2 Forno e Controlador de Temperatura

O forno utilizado para aquecimento da célula de eletrólise foi construído com resistências elétricas enroladas com fio de níquel-cromo da KANTHAL e embutidas em tijolos refratários perfurados e isolados com fibra cerâmica refratária e com lã de rocha e amianto.

Um invólucro cilíndrico de aço carbono, isolado no fundo com tijolos refratários e lateralmente com amianto, serviu de estrutura para o forno.

O forno possuia cerca de 600 mm de comprimento, diâmetro de 160 mm, potência de 4 kW (380 V) e uma zona de temperatura constante suficiente para manter toda a solução eletrolítica no nível desejado. A temperatura era regulada por um sistema liga-desliga controlado por um conjunto Indic 50 Robertshaw-

Pirotec ligado a um termopar cromel-alumel. O termopar revestido por um tubo de aço inoxidável AISI 310 e isolado por um tubo de alumina, estava colocado entre a parede da célula e o cadinho, à meia altura da solução eletrolítica [29].

3.1.3 Sistema de Vácuo e Suprimento de Gás Inerte

O sistema de vácuo era necessário para secagem da célula e dos sais antes do processo de eletrólise.

O sistema de vácuo completo era da Leybold Heraeus e era constituído de uma bomba de palhetas rotativas com vazão de $8{,}33.10^{-3}$ m^3/s modelo D-25B, bomba de difusão a óleo de 0,5 m^3/s modelo Leybodiff 1010, válvula tipo pêndulo de 150 mm modelo NW-150 e válvulas do tipo ângulo reto, com fole de 40 mm modelo NW-40KF, no sistema de "*by-pass*" (desvio).

A ligação com a célula era feita através de um tubo flexível metálico de 40 mm de diâmetro.

A pressão foi medida por medidores da Edwards, modelo Pirani 78/2 com sensor PR 10K para baixo vácuo e com modelo Penning 78 com sensor CP 25K para alto vácuo.

Com este sistema de vácuo as pressões no interior da célula podiam atingir de $2{,}67.10^{-3}$ N/m^2 a $1{,}07.10^{-2}$ N/m^2.

O argônio utilizado para manutenção da atmosfera inerte dentro da célula era da White Martins S/A do tipo SB 1 com pureza mínima de 99,997%.

3.1.4 Fonte de Tensão e Corrente

Uma fonte estabilizadora de tensão TECTROL modelo TCA-300-05 (0 - 5 A) forneceu corrente contínua constante. Um multímetro mediu a corrente aplicada através da queda de tensão em uma resistência de 1Ω, permitindo efetuar ajustes eventualmente necessários. As figuras 3.5.a e 3.5.b apresentam uma vista geral da instalação utilizada nos ensaios de eletrorrevestimento.

Figura 3.5 a

Figura 3.5 b

Figuras 3.5 a,b - Perfil da Célula de Eletrólise e Equipamentos Periféricos.

3.1.5 Dispositivo para Ensaios Eletroquímicos

As medidas dos potenciais de circuito aberto do tântalo e dos revestimentos de tântalo foram realizadas em um potenciostato E.G.& G. Princeton Applied Research (P.A.R.) modelo 273 A, acoplado a um microcomputador instalado com o respectivo "*software*" para a aquisição e representação gráfica dos dados obtidos.

A célula eletroquímica constituiu-se de um béquer de 250 cm^3 com uma tampa de cloreto de polivinila (PVC) para fixação dos eletrodos e do suporte da amostra.

As medidas de potencial foram feitas utilizando-se como eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (E.C.S.) da marca ANALION. Como contra-eletrodo foi utilizado eletrodo de platina, na forma de uma fina chapa de dimensões 22 mm x 20 mm.

A figura 3.6 apresenta o esquema de ligação dos eletrodos com o potenciostato e a figura 3.7 representa a célula eletroquímica.

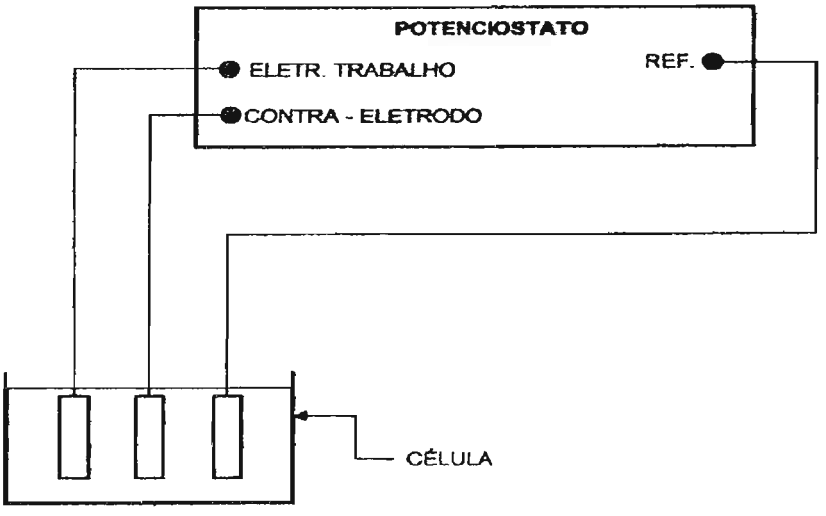


Figura 3.6 - Esquema de acoplamento do potenciostato e da célula eletroquímica.

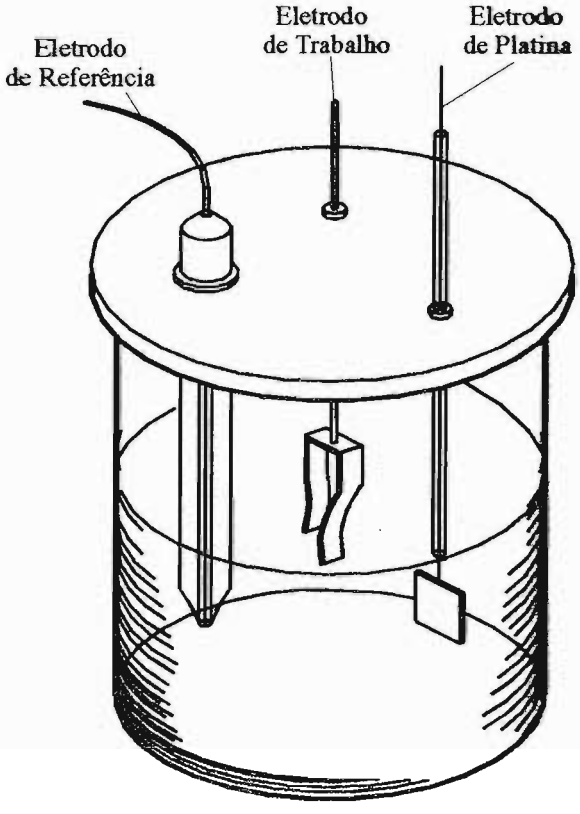


Figura 3.7 - Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nos testes eletroquímicos.

3.1.6 – Dispositivo para Ensaios Gravimétricos

Os ensaios de perda de massa foram realizados, usando-se balões de pyrex acoplados a condensadores para evitar perdas de líquido durante os ensaios. Os balões eram aquecidos por mantas semi-esféricas.

As pesagens das amostras, antes e depois dos ensaios, foram feitas em uma balança analítica da Mettler Intrument A .G. com precisão de 10^{-5} gramas.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação da Célula Eletrolítica

Neste tipo de trabalho é de suma importância que todas as partes internas da célula estejam limpas, livres de óxidos, umidade, poeira, graxas, óleos e gordura. Para isso, os componentes foram lixados com papel abrasivo de SiC até granulometria 600 e submetidos a decapagem química em meios que variaram conforme a natureza do material:

- aço inoxidável

Banho em solução contendo 67% em volume de HCl e 33% em volume de H_2O.

- cadinho e camisa de níquel

Banho em solução contendo 50% em volume de HNO_3, 45% em volume de H_2O e 5% em volume de HF.

- alumínio

Lavagem com metil-isobutil-cetona.

Após a decapagem, todos os componentes foram lavados com água destilada e deionizada, acetona e em seguida, secados com ar quente.

3.2.2. Preparação dos Eletrodos

A composição química dos anodos de tântalo é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição química dos anodos de tântalo (ppm-massa).

Al	87 max.	Mo	15 max.
Ca	0,6	Na	5
Cr	100 max.	Ni	39 max.
Cu	5,5 max.	Nb	160
Fe	42 max.	Ti	1,3 max.
Mg	0,16	Zr	24 max

Os eletrodos antes de serem utilizados foram submetidos a um tratamento de superfície para remoção de substâncias contaminantes superficiais como óleos e graxas, eliminação de produtos de corrosão superficiais e controle da natureza física da superfície a ser revestida. Este tratamento variou conforme a natureza química do substrato e constou das seguintes etapas:

- <u>anodos de tântalo</u>

- polimento com papel abrasivo de SiC até granulometria 600;
- lavagem com água destilada e detergente;
- decapagem em solução H_2SO_4 - HNO_3 - HF (50 cm^3 : 20 cm^3 : 20 cm^3) por 5 segundos a 10 segundos [30];
- lavagem com água destilada;
- lavagem com acetona;
- secagem com ar quente;

- <u>catodos de aço carbono</u>

- polimento com papel abrasivo de SiC até granulometria 600;
- lavagem com água destilada e detergente;
- decapagem com solução HNO_3 - HCl (10 cm^3 : 30 cm^3) a 50°C por 5 segundos a 10 segundos;

- lavagem com água destilada;
- lavagem com acetona;
- secagem com ar quente;

• catodos de cobre

- polimento com papel abrasivo de SiC até granulometria 600;
- lavagem com água destilada e detergente;
- decapagem com solução de HNO_3 - H_2O (20 cm^3 : 10 cm^3) por 5 segundos a 10 segundos;
- lavagem com água destilada;
- lavagem com acetona;
- secagem com ar quente.

3.2.3 Preparação da Solução Eletrolítica

O eletrólito empregado foi uma mistura de composição eutética denominada FLINAK contendo fluoreto de lítio P.A. - anidro da Merck (29,2% em massa), fluoreto de sódio P.A. - anidro da Merck (11,7% em massa) e fluoreto de potássio P.A. - anidro da Riedel-de Haen A.G. (59,1% em massa) com ponto de fusão de 454°C à qual foram adicionados 15% em massa de heptafluortantalato de potássio (K_2TaF_7) obtido no Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (DEMAR/FAENQUIL) . O K_2TaF_7 foi produzido através da técnica de extração por solventes, a partir do minério tantalita. A figura 3.8 apresenta o fluxograma geral do procedimento adotado para a produção do heptafluortantalato de potássio.

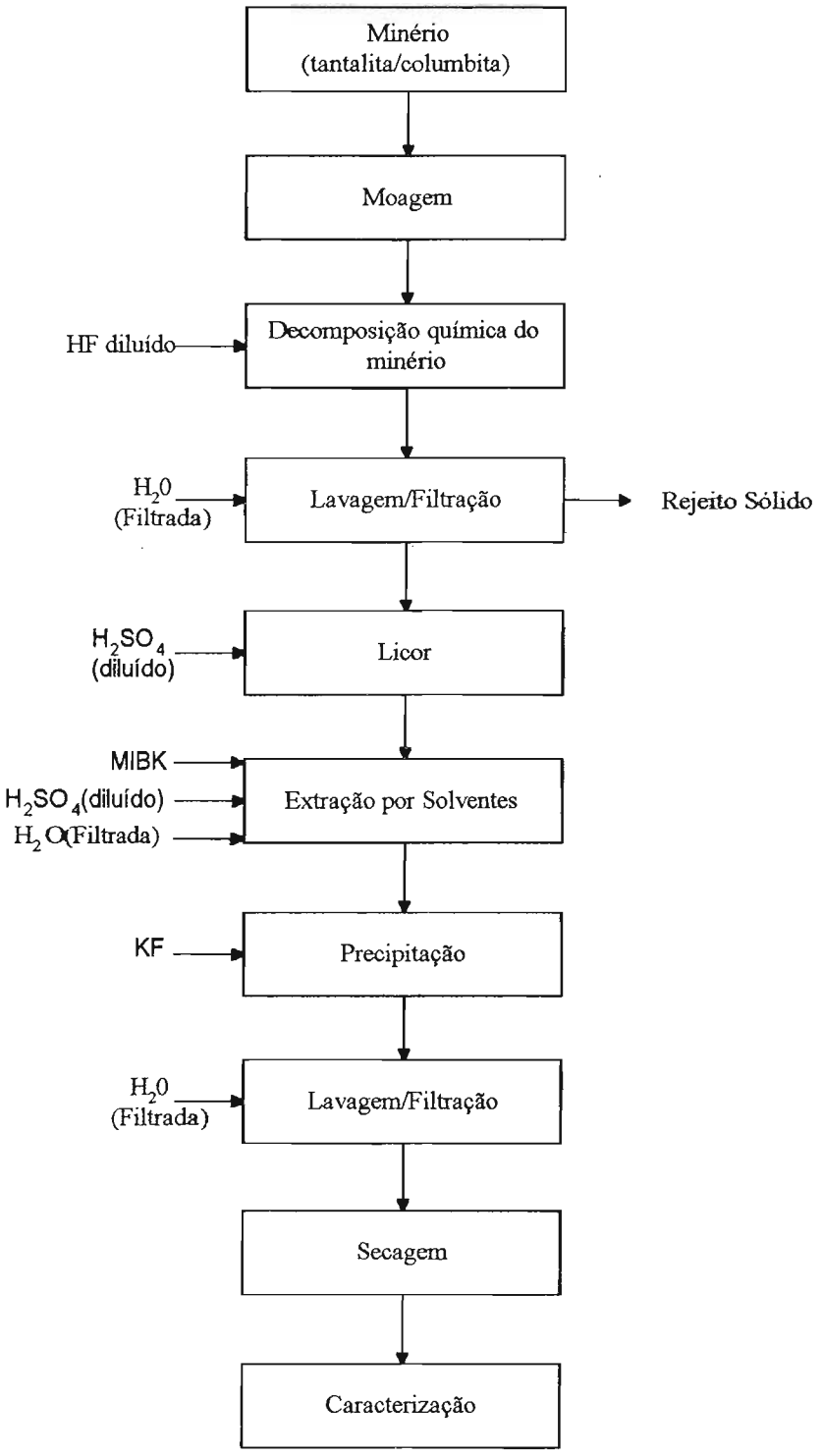


Figura 3.8 - Fluxograma geral do processo de obtenção do sal K_2TaF_7 através de extração por solventes.

Na Tabela 3.2 é mostrada a análise química típica do K_2TaF_7 obtido, feita através de espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente.

Tabela 3.2 - Análise química do heptafluortantalato de potássio obtido por extração por solventes no Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (ppm-massa).

Al	44	Nb	207
Ca	543	Ni	< 19
Cr	31	Si	124
Cu	< 9	Sn	< 23
Fe	< 24	Ti	3
Mg	30	W	< 16
Mo	< 11	Zr	< 2

Para obtenção dos revestimentos de tântalo destinados aos ensaios de corrosão, foi importado um sal de maior pureza da H. C. Starck GmbH & Co. KG. A composição química do K_2TaF_7 anidro fornecida pelo fabricante é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição química do heptafluortantalato de potássio da H.C. Starck GmbH & Co. KG (ppm-massa).

Al	< 7	Nb	< 9
B	< 7	Ni	< 7
C	< 20	P	< 11
Ca	< 7	Si	11
Cr	< 7	Sn	< 7
Fe	< 9	Ti	< 7
Mg	< 7	W	< 7
Mo	< 4	Zr	< 7
N	< 9		

Em qualquer processo eletrometalúrgico a pureza do eletrólito é fator determinante para o sucesso da operação. Nos processos de eletrodeposição de metais refratários em meio de fluoretos fundidos a desidratação é fundamental, pois a água, além de provocar a diminuição da eficiência de corrente, favorece a obtenção de depósitos com estrutura dendrítica e esponjosa.

Os fluoretos de lítio, sódio e potássio (FLINAK), após terem sido pesados nas devidas proporções foram secos individualmente a 120°C por 48 horas em estufa e resfriados sob vácuo até temperatura ambiente; a seguir foram misturados em almofariz e adicionados ao cadinho de níquel. O cadinho foi então transferido para a célula e procedeu-se a uma secagem lenta e gradual, fazendo-se pequenos aumentos de temperatura à medida que a pressão abaixava, até 300°C. No final de 5 dias atingiu-se 300°C com $2{,}67.10^{-3}$ N/m^2. Após esse período, argônio foi introduzido na célula e a temperatura foi elevada a 500°C por cerca de 24 horas a fim de que todo o sal fôsse fundido. Após

resfriamento do banho adicionou-se o K_2TaF_7 e procedeu-se a nova secagem. Após 5 dias atingiu-se 300°C com $2{,}67.10^{-3}$ N/m^2; em seguida, o banho foi fundido sob argônio a 550°C.

3.2.4 Procedimento de Operação da Eletrólise

Na execução dos experimentos os eletrodos (anodos e catodo), inicialmente permaneciam no elemento estacionador (câmara de secagem: parte acima da válvula gaveta) por cerca de 2 horas e sob pressão de $2{,}67.10^{-2}$ N/m^2. A seguir, o vácuo era desfeito com argônio. Os dois manômetros, um posicionado acima e o outro abaixo da válvula gaveta, permitiam o equilíbrio da pressão de argônio da parte superior da célula com a parte inferior e então, a abertura da válvula gaveta. Com a pressão de argônio sempre 2.666 N/m^2 a 4.000 N/m^2 acima da pressão atmosférica, os eletrodos eram então baixados até bem próximo da superfície do banho onde permaneciam para aquecimento por cerca de 30 minutos. Este aquecimento evita que parte do eletrólito se solidifique nos eletrodos, quando da imersão, causando depósitos defeituosos e não-aderentes. Os eletrodos eram então imersos, já com tensão elétrica aplicada, para evitar ataque do catodo pela solução, até profundidade pré-estabelecida (aproximadamente 30 mm). No final de cada teste os eletrodos eram retirados do banho e deixados por 15 minutos, próximos da sua superfície para que todo sal impregnado escorresse de volta para o banho. A seguir eram levantados gradativamente, conforme iam esfriando até que se pudesse fechar a válvula gaveta procedendo a troca dos eletrodos e iniciando-se assim um novo experimento. Após a retirada dos eletrodos, estes eram lavados em sistema de ultra-som com água destilada por 1 hora, a fim de remover sais aderentes, lavados com acetona, secados e pesados.

Primeiramente, foram realizados experimentos de pré-eletrólise para purificação do banho eletrolítico. Nesta eletrólise, tanto o catodo como o anodo eram constituídos de tântalo. A temperatura adotada foi de 750°C e a densidade de corrente catódica de 40 mA/cm^2 [7], totalizando um período médio de 50 horas de eletrólise.

Os experimentos de eletrólise foram executados em temperaturas compreendidas entre 650°C e 850°C.

A densidade de corrente catódica foi variada de 5 a 200 mA/cm^2.

O tempo de duração de eletrólise variou desde 10 minutos até 1440 minutos.

3.2.5 Análise Química

As análises químicas do sal utilizado como soluto (K_2TaF_7), da solução eletrolítica e dos depósitos obtidos através da técnica de eletrodeposição em meio de fluoretos fundidos, foram feitas por espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, I.C.P.-A.E.S. (*Inductive Couppled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy*) em aparelho da Applied Research Laboratories, I.N.C. (A.R.L.) modelo 3410.

O procedimento das análises dos depósitos de tântalo consistiu das seguintes etapas:

a) separação do substrato do revestimento de tântalo através de banho em solução ácida. Se o substrato era cobre, o ataque ácido era realizado em ácido nítrico concentrado; se o substrato era aço carbono, o ataque era feito em ácido clorídrico;

b) retirada do revestimento da solução, lavagem com água, imersão em em ultra-som por alguns minutos e secagem;

c) abertura da amostra (depósito de tântalo), utilizando-se solução de HF - H_2O (3 cm^3 : 1 cm^3) a quente (banho-maria);

d) avolumamento da solução com água em balão volumétrico de polietileno para que sua concentração final ficasse em torno de 5000 ppm;

e) construção de padrões e análise em I.C.P.-A.E.S.

3.2.6 Preparação Metalográfica dos Eletrodos Revestidos

Após os ensaios de eletrorrevestimento em meio de fluoretos fundidos as amostras dos depósitos de tântalo sobre aço e sobre cobre, foram preparadas através das seguintes operações:

a) corte em máquina de alta precisão tipo Isomet da BUEHLER, usando disco de diamante;

b) embutimento a quente e a frio em resina através de uma embutidora TERMOPRESS;

c) lixamento mecânico com papel abrasivo de SiC de granulometrias 220, 320, 400 e 600;

d) polimento com suspensão de alumina de 1 μm e O.P.-U. (sílica coloidal) em feltro tipo O.P.-NAP;

e) ataque químico para revelação da estrutura: H_2SO_4 - HF (10 cm^3 : 5 cm^3).

Após a preparação as amostras foram fotografadas em microscópio eletrônico de varredura da ZEISS modelo DSM 950 e/ou microscópio óptico da NEOPHOT modelo 30.

3.2.7 Preparação das Amostras de Tântalo Comercial e dos Eletrodos Revestidos com Tântalo para os Ensaios de Resistência à Corrosão

Os corpos-de-prova, cilindros de aço e cobre, eletrorrevestidos com tântalo, foram cortados e protegidos em suas extremidades por embutimentos feitos com Teflon a quente, de maneira a limitar a área exposta à solução corrosiva e isolar a face secccionada do eletrodo revestido (figura 3.9).

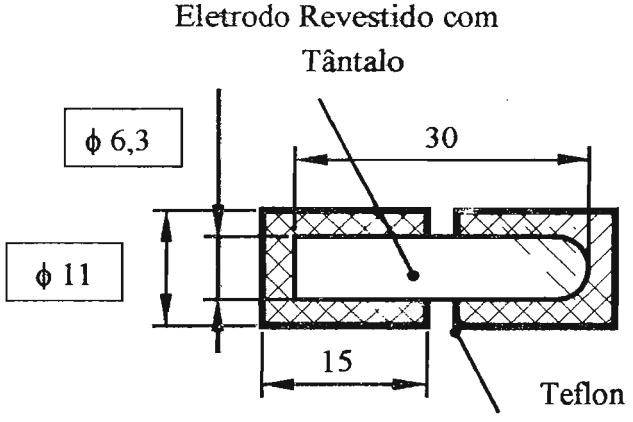


Figura 3.9 - Representação esquemática do eletrodo revestido protegido com PTFE (politetrafluoretileno) - Teflon.

3.2.8 Ensaios de Corrosão

3.2.8.1 – Ensaios Eletroquímicos

As medidas eletroquímicas foram executadas à temperatura ambiente (25°C), em aproximadamente 200 cm^3 de solução corrosiva.

Os meios utilizados foram ácido nítrico a 40%, a 50% e a 60% em massa (7,6 M, 10 M e 12,8 M, respectivamente), ácido clorídrico a 3,6% em massa (1 M) e ácido sulfúrico a 80% em massa (13,3 M).

As amostras, antes de serem utilizadas, foram lixadas com papel abrasivo de SiC até granulometria 600, lavadas com água destilada e etanol e então secadas com ar quente.

3.2.8.2 - Ensaios Gravimétricos

Os ensaios de perda de massa consistiram em imergir as amostras (tântalo maciço e eletrodos revestidos com tântalo) em aproximadamente 300 cm^3 do meio corrosivo.

Os ácidos sulfúrico a 60% em massa (9,7 M) e nítrico a 40%, a 50% e a 60% em massa (7,6 M, 10 M e 12,8 M, respectivamente) foram empregados em temperaturas correspondentes aos pontos de ebulição normais, sob refluxo.

As amostras foram lixadas com papel abrasivo de SiC até granulometria 600, lavadas com água destilada e etanol e então secadas com ar quente e pesadas.

A duração dos ensaios foi de 48 horas; após este período, as amostras foram retiradas do balão, lavadas com água destilada em sistema de ultra-som por cerca de 30 minutos, lavadas com etanol, secadas com ar quente e pesadas.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo principal deste trabalho, como já foi mencionado, é a obtenção de revestimentos de tântalo sobre substratos de aço carbono e de cobre através da técnica de eletrólise em meio de fluoretos fundidos e o estudo da influência dos parâmetros de eletrólise nas propriedades dos depósitos.

Assim, foi pesquisada a influência dos parâmetros: densidade de corrente catódica, temperatura, tempo de eletrólise e natureza do substrato, nas eficiências de corrente e nas características superficiais e estrutura cristalina dos depósitos. Foram estabelecidas as condições ideais para a eletrodeposição de tântalo no sentido de se obter o melhor depósito quanto à morfologia e à estrutura cristalina, com a mais alta eficiência de corrente.

Após a definição das condições ótimas para obtenção de revestimentos de boa qualidade, com alta eficiência de corrente, procedeu-se aos ensaios de corrosão de amostras eletrodepositadas nestas condições.

As densidades de corrente catódicas foram calculadas com relação à área geométrica inicial do eletrodo imerso. Entretanto, como as dimensões do catodo aumentam no decorrer da eletrodeposição, podemos dizer que as densidades de corrente listadas representam valores de densidades de corrente iniciais.

A qualidade dos depósitos foi avaliada pelas características externas e por meio de técnicas analíticas já citadas na Introdução e no Capítulo 3.

Embora seja desejável que um revestimento tenha boas propriedades mecânicas, são suas propriedades químicas e superficiais (uniformidade de sua espessura, aderência ao substrato, porosidade, brilho e pureza) que são mais importantes.

Os valores de eficiência de corrente anódica observados nos experimentos de eletrólise não foram listados, mas, foram todos superiores a 100% (variaram

de 102% a 196%); a explicação para este fato foi atribuída à queda de pequenas partes do anodo devido a uma dissolução mais acentuada que ocorre preferencialmente em grãos com orientação mais favorável e sobre os contornos de grão.

4.1 Eletrorrevestimento de Aço e Cobre com Tântalo

4.1.1 Influência da Densidade de Corrente Catódica

4.1.1.a) Eletrorrevestimentos obtidos sobre Aço

A tabela 4.1 apresenta os resultados dos ensaios de eletrodeposição de tântalo sobre aço carbono, utilizando-se como eletrólito solução de FLINAK com 15% em massa de K_2TaF_7, à temperatura de 750°C, variando-se a densidade de corrente catódica de 5 mA/cm^2 a 198 mA/cm^2, com tempo de eletrólise de 1 hora. São apresentados, além dos valores de densidade de corrente catódica (D.C.C.) e de eficiência de corrente catódica (E.C.C.), as espessuras estimadas dos depósitos obtidos, bem como suas propriedades superficiais.

A figura 4.1 ilustra o comportamento da eficiência de corrente catódica em função da densidade de corrente catódica: abaixo de 20 mA/cm^2 as eficiências de corrente são inferiores a 90%; com o aumento da densidade de corrente até 198 mA/cm^2, elas oscilam entre 94% e 100%. As razões para as baixas eficiências de corrente catódicas em densidades de corrente catódicas mais reduzidas não são bem elucidadas, mas os seguintes fatos devem ser considerados:

- as baixas densidades de corrente empregadas podem corresponder aos potenciais de início da curva de polarização do tântalo;
- a redissolução do metal do catodo é maior para sobretensões menores;

- há deposição simultânea de elementos de massa atômica menor, como ferro, silício, alumínio e outras possíveis impurezas.

Quanto ao aspecto dos depósitos, observou-se que os revestimentos obtidos até 50 mA/cm^2 podem ser considerados bons, pois eram lisos, aderentes e brilhantes (figura 4.2). Os depósitos obtidos a partir de 60 mA/cm^2 apresentaram a superfície um pouco áspera, sendo que em 115 mA/cm^2 já se percebeu o início de formação de dendritas. O revestimento obtido em densidade de corrente de 198 mA/cm^2 apresentou a superfície dendrítica e o depósito era pulverulento, com sal incrustado, interferindo na medida da eficiência de corrente. Além do aumento da aspereza, ocorreram outras irregularidades, como o aparecimento de um crescimento na forma de "chapéu", na altura da superfície do banho, perpendicularmente ao catodo. Sartori [29], em sua tese de doutorado sobre a eletrodeposição de nióbio em meio de fluoretos fundidos, também constatou esta irregularidade; a razão para este crescimento seria a presença de impurezas que ficam sobrenadando na superfície do banho.

Tabela 4.1 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da densidade de corrente catódica.

Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de aço (Fe - C) e anodos (2) de tântalo (Ta)

Temperatura = 750°C Tempo de eletrólise = 1 hora

D.C.C. mA/cm^2	**E.C.C.** %	**Espessura estimada da camada** µm	**Aspecto visual do depósito**
5	66	3	liso e aderente
10	79	6	liso e aderente
15	87	11	liso e aderente

17	88	12	liso, brilhante e aderente
21	98	17	liso, brilhante e aderente
23	~100	18	liso, brilhante e aderente
23	97	17	liso, brilhante e aderente
26	~100	21	liso, brilhante e aderente
34	89	25	liso, brilhante e aderente
34	96	26	liso, brilhante e aderente
35	95	27	liso, brilhante e aderente
40	95	31	liso, brilhante e aderente
51	97	40	áspero, brilhante e aderente
60	94	46	áspero, brilhante e aderente
69	~100	56	áspero, brilhante e aderente
100	91	74	áspero e aderente
115	94	87	áspero e aderente, com "chapéu"
140	95	108	áspero, com dendritas
160	97	124	áspero, com dendritas
198	98	159	dendrítico, sal retido

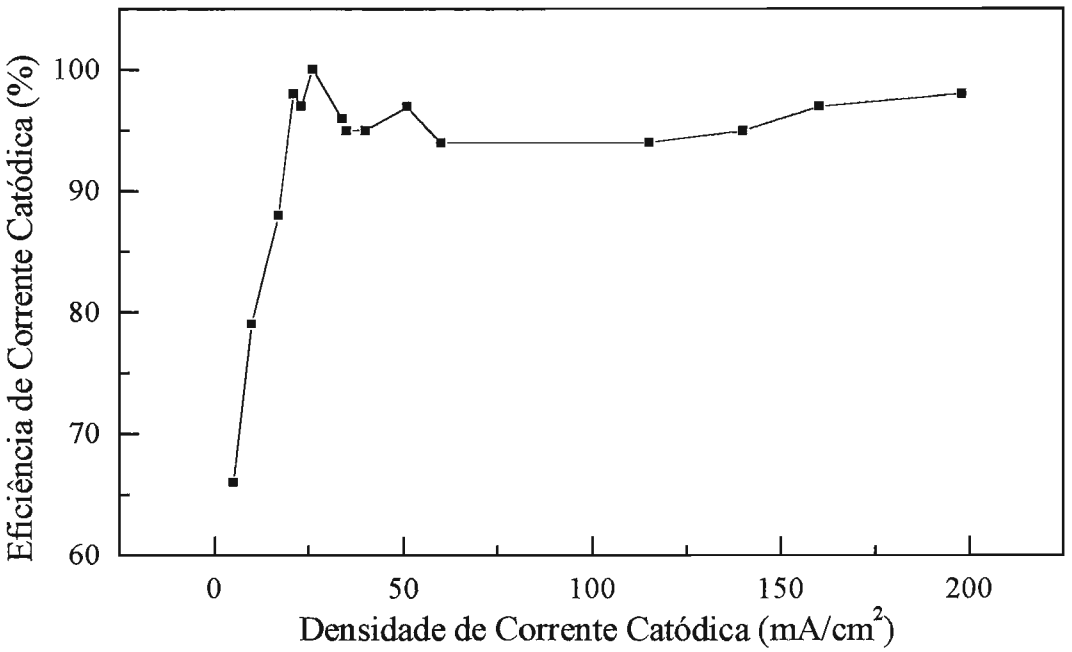


Figura 4.1 - Evolução da eficiência de corrente catódica como uma função da densidade de corrente nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; substrato: aço.

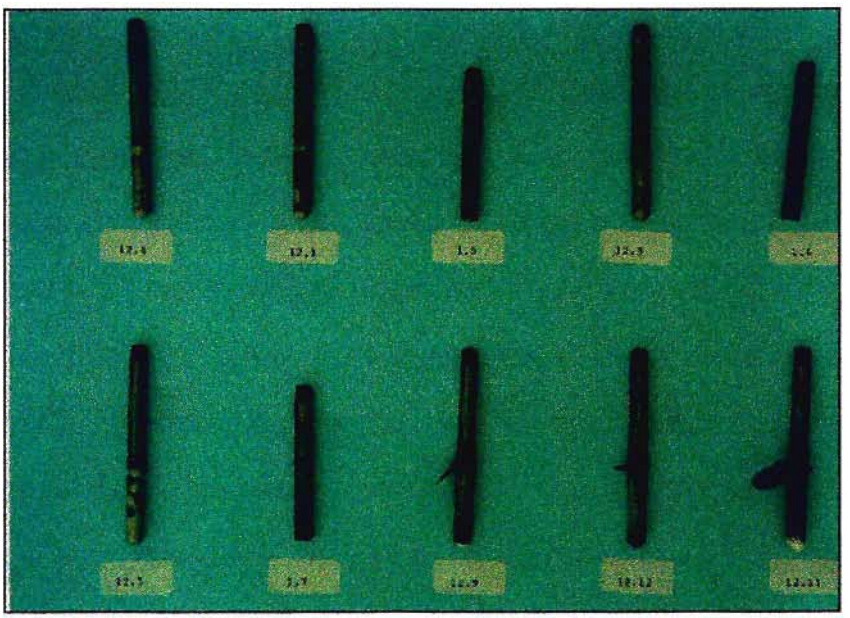


Figura 4.2 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre aço, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; D.C.C.: 12.4 - 35 ; 12.1 - 40 ; 1.5 - 51 ; 12.3 - 60 ; 1.6 - 69 ; 12.5 - 100;1.7 - 115 ; 12.9 - 140 ; 12.12 - 160 e 12.11 - 198 mA/cm^2.

As figuras 4.3 a 4.8 mostram a morfologia da superfície dos depósitos sobre aço, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. As regiões mostradas nas figuras 4.6 e 4.7 são as mesmas que as mostradas nas figuras 4.4 e 4.5, porém, com um aumento 20 vezes maior.

O aspecto circular dos depósitos, visto somente nos revestimentos menos espessos (figuras 4.3 e 4.4), deve-se ao fato de ter sido fotografada a região da extremidade do substrato que foi usinado e lixado por rotação. Isto mostra que a deposição acompanha as condições de superfície do metal base. À medida que o depósito se espessa esta característica é perdida, como pode ser visto na figura 4.5.

A eletrodeposição de um metal sobre um substrato metálico envolve dois aspectos distintos: o primeiro deles consiste em uma série de etapas, desde o deslocamento do íon solvatado do interior da solução em direção ao catodo até sua completa dessolvatação e perda total de carga num conveniente sítio da superfície do substrato. O segundo aspecto está relacionado com a incorporação do átomo à rede cristalina do metal base, isto é, ao processo de cristalização.

Em baixas densidades de corrente a difusão superficial é rápida, quando comparada com a transferência de elétrons; os cristais obtidos serão maiores e mais bem ordenados. Em densidades de corrente mais altas, a difusão superficial não é tão rápida, quando comparada com a transferência de elétrons e serão formados mais núcleos, com cristais menores e menos ordenados. À medida que aumenta mais a sobretensão, a nucleação de novos sítios de crescimento passa a ser predominante e a rede construída será menos ordenada ainda, até que o processo passa a ser controlado por transporte de massa e a estrutura do depósito será dendrítica.

Os depósitos apresentaram-se sem trincas, oclusões e falhas e aqueles obtidos em densidades de corrente superiores a 20 mA/cm^2, recobriram completamente o substrato.

Com 60 mA/cm^2 o crescimento dendrítico (formação de nódulos) é mais acentuado devido provavelmente ao fato do processo passar a ser controlado por transporte de massa.

A presença de nódulos é difícil de ser explicada e, geralmente, seu aparecimento em deposição em meio aquoso, é atribuída a impurezas do substrato como FeS e Fe_2O_3, a imperfeições do metal base ou a adsorção de impurezas sólidas condutoras, em suspensão no eletrólito [31].

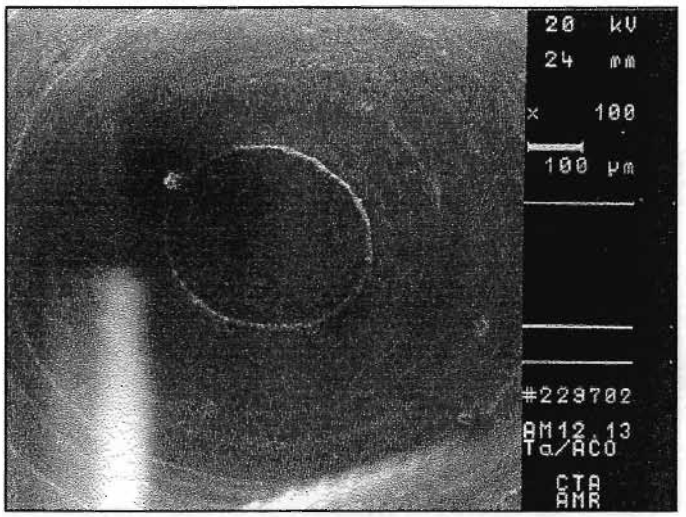


Figura 4.3 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 5 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 750°C (Aumento 100x).

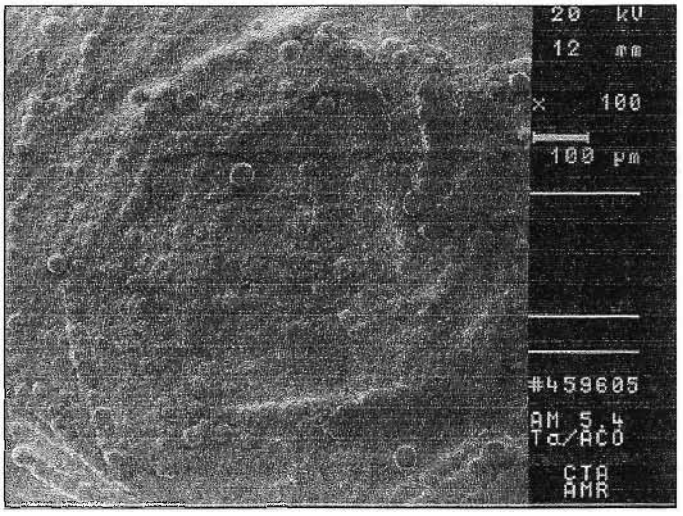


Figura 4.4 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 23 mA/cm^2; t = 1hora e T=750°C (Aumento 100x).

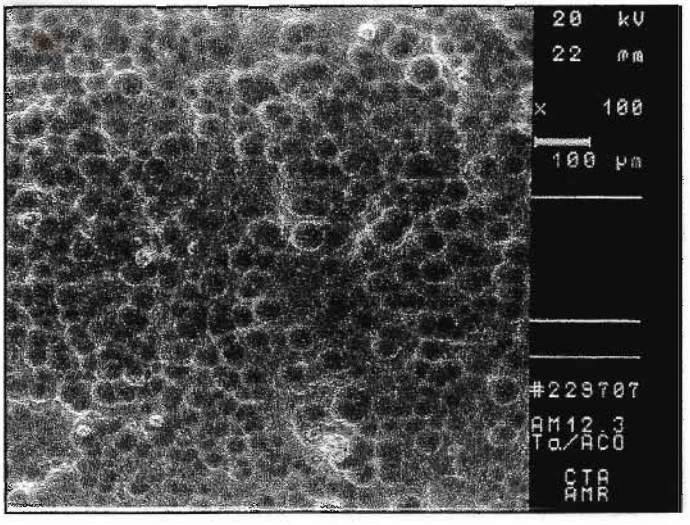


Figura 4.5 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 60 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 750°C (Aumento 100x).

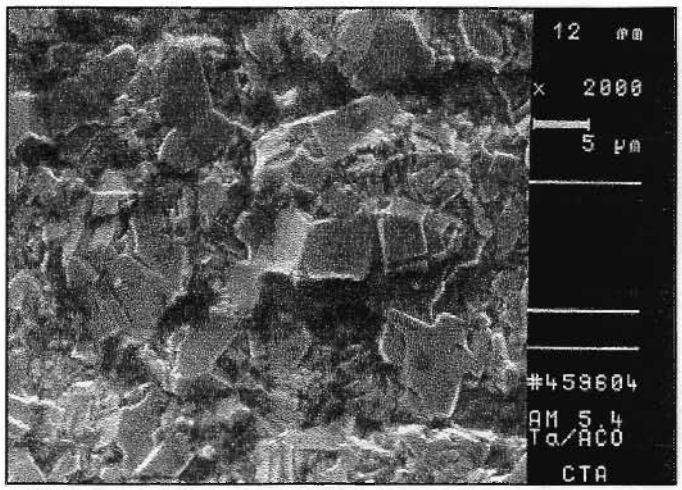


Figura 4.6 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 23 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 750°C (Aumento 2000x).

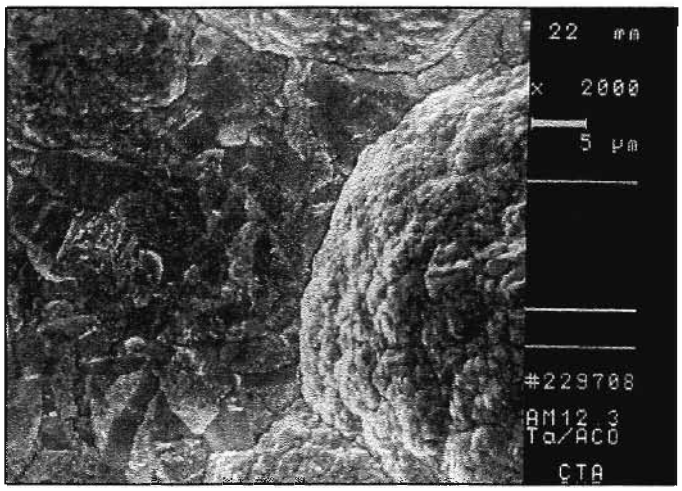


Figura 4.7 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 60 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 750°C (Aumento 2000x).

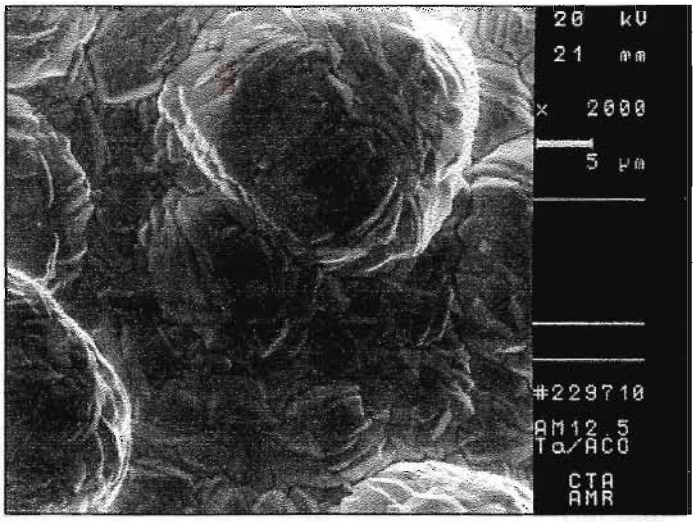


Figura 4.8 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 100 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 750°C (Aumento 2000x).

A faixa de densidade de corrente catódica na qual se obtiveram depósitos de tântalo sobre aço, de boa qualidade e com alta eficiência de corrente situou-se entre 22 mA/cm^2 e 50 mA/cm^2, quando se manteve a temperatura em 750°C e o tempo de duração da eletrólise em 1 hora. Estes valores foram concordantes com os valores encontrados por Lós [12].

4.1.1.b) Eletrorrevestimentos obtidos sobre Cobre

As tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os resultados dos ensaios de eletrodeposição de tântalo sobre cobre, utilizando-se como eletrólito solução de FLINAK com 15% em massa de K_2TaF_7 à temperatura de 750°C, fazendo-se variar a densidade de corrente catódica desde 5 mA/cm^2 até 200 mA/cm^2, com tempo de eletrólise de 1 hora. São apresentados, além dos valores de densidade de corrente catódica (D.C.C.) e de eficiência de corrente catódica (E.C.C.), as

espessuras estimadas dos depósitos obtidos, assim como suas características superficiais.

A figura 4.9 mostra o comportamento da eficiência de corrente catódica em função da densidade de corrente catódica (dados da tabela 4.3); para valores de densidade de corrente inferiores a 22 mA/cm^2 as eficiências são menores do que 90%, entre 25 mA/cm^2 e 45 mA/cm^2 as eficiências situam-se entre 92% e 95%, até que atingem valores máximos, de 97% a 99%, entre 50 mA/cm^2 e 200 mA/cm^2. Aqui, valem as observações já feitas para os depósitos de tântalo sobre aço no que diz respeito às baixas eficiências de corrente em densidades de corrente menores, relacionadas aos potenciais de início da curva de polarização do tântalo, à deposição simultânea de eventuais impurezas e à redissolução do metal do catodo em baixas sobretensões.

Depósitos de boa qualidade foram obtidos em densidades de corrente catódicas até 50 mA/cm^2 (figura 4.10); a partir de 60 mA/cm^2 a superfície dos revestimentos começou a se tornar áspera; em aproximadamente 150 mA/cm^2, os revestimentos começaram a perder a coerência e tornaram-se dendríticos (figura 4.11) .

Importante também, é associar o início do crescimento dendrítico, menos evidente no caso do depósito de tântalo sobre cobre, a densidades de corrente mais elevadas, quando a difusão superficial não é tão rápida comparada com a transferência de elétrons; são formados mais núcleos, dando origem a cristais menores e menos ordenados. Além do aumento da aspereza, os depósitos de tântalo sobre cobre também apresentaram, em densidades de corrente mais altas, o crescimento em forma de "chapéu" (figura 4.12).

Tabela 4.2 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da densidade de corrente catódica.

Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de cobre (Cu) e anodos (2) de tântalo (Ta)

Temperatura = 750°C Tempo de eletrólise =1 hora

D.C.C. mA/cm^2	**E.C.C.** %	**Espessura estimada da camada** µm	**Aspecto visual do depósito**
5	31	1	liso e aderente
10	51	4	liso e aderente
15	75	9	liso, brilhante e aderente
20	74	12	liso, brilhante e aderente
20	78	13	liso, brilhante e aderente
25	79	16	liso, brilhante e aderente
30	89	22	liso, brilhante e aderente
38	85	27	liso, brilhante e aderente
50	76	31	liso, brilhante e aderente

Tabela 4.3 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da densidade de corrente catódica.

Composição do Banho Eletrolítico : FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de cobre (Cu) e anodos (2) de tântalo (Ta)

Temperatura = 750°C Tempo de eletrólise = 1 hora

D.C.C. mA/cm^2	**E.C.C.** %	**Espessura estimada da camada** µm	**Aspecto visual do depósito**
5	52	2	liso e aderente
10	82	7	liso e aderente
15	87	9	liso e aderente
18	95	14	liso, aderente, com falhas
19	82	13	liso, brilhante e aderente
22	89	16	liso, brilhante e aderente
23	94	17	liso, brilhante e aderente
25	92	18	liso, brilhante e aderente
30	93	23	liso, brilhante e aderente
36	98	28	liso, brilhante e aderente

38	91	28	liso, brilhante e aderente
45	95	35	liso, brilhante e aderente
50	97	39	liso, escuro e aderente
54	97	43	liso, brilhante e aderente
60	91	44	liso, brilhante e aderente
71	99	57	liso, brilhante e aderente
85	99	69	liso, manchado, não aderente
100	89	72	liso e aderente
119	99	96	liso, escuro, não aderente
140	97	110	liso e aderente
158	99	127	áspero e aderente
200	97	157	áspero e aderente, com "chapéu"

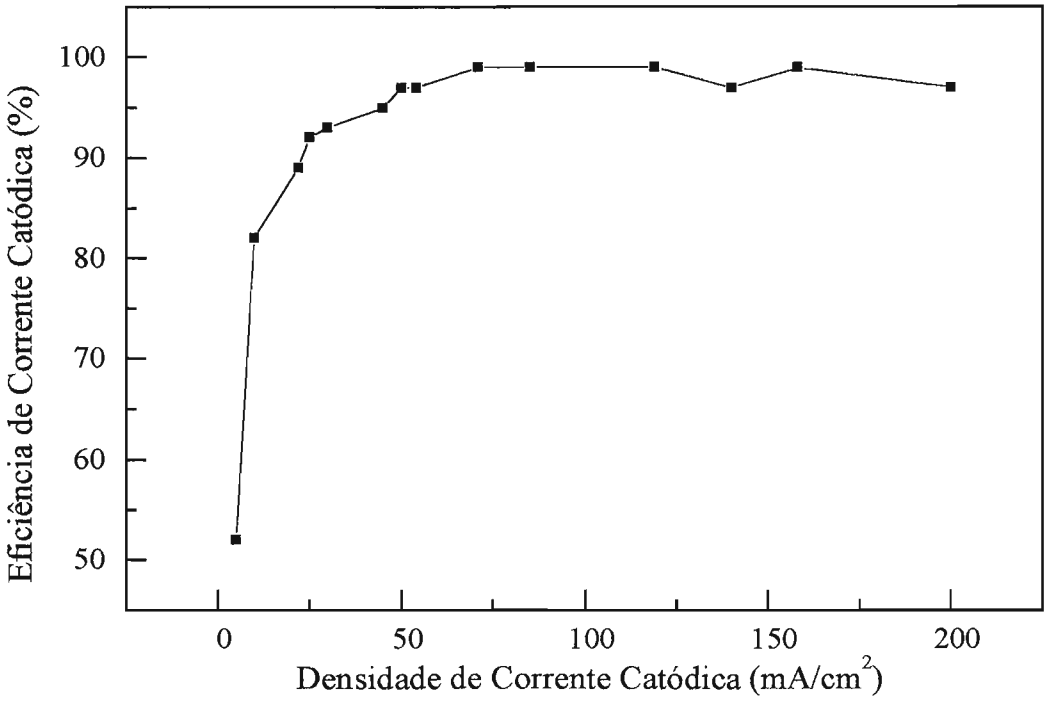


Figura 4.9 - Evolução da eficiência de corrente catódica como uma função da densidade de corrente nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; substrato: cobre.

Figura 4.10 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; D.C.C.: 8.20 - 45 ; 8.18 - 50 e 8.22 - 54 mA/cm^2.

Figura 4.11 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; D.C.C.: 8.7 - 60 ; 8.11 - 71 e 8.15 - 85 mA/cm^2.

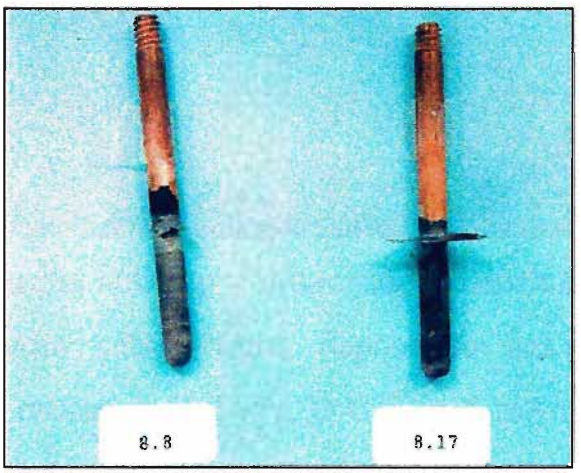


Figura 4.12 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; D.C.C.: 8.8 - 100 e 8.17 - 119 mA/cm^2.

O efeito do aumento da densidade de corrente sobre a morfologia da superfície do depósito de tântalo pode ser visto nas figuras 4.13, 4.14 e 4.15.

O aspecto da superfície do depósito de tântalo sobre cobre é bastante semelhante ao do depósito de tântalo sobre aço, notando-se apenas depósitos um pouco mais ásperos, quando se utilizou o aço como substrato. Isto pode ser

observado nas figuras 4.8 e 4.15, que mostram micrografias, com o mesmo aumento (2000x), respectivamente para depósitos sobre aço e sobre cobre, obtidos nas mesmas condições operacionais de eletrodeposição. Pode ser visto que em 100 mA/cm^2, o depósito sobre aço tem uma superfície mais dendrítica que o depósito sobre cobre, devido talvez à qualidade inferior da superfície do substrato (aço carbono).

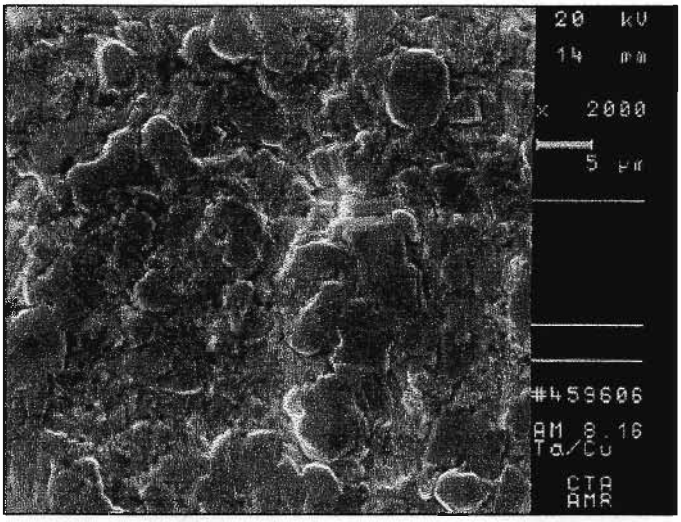


Figura 4.13 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 5 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 750°C (Aumento 2000x).

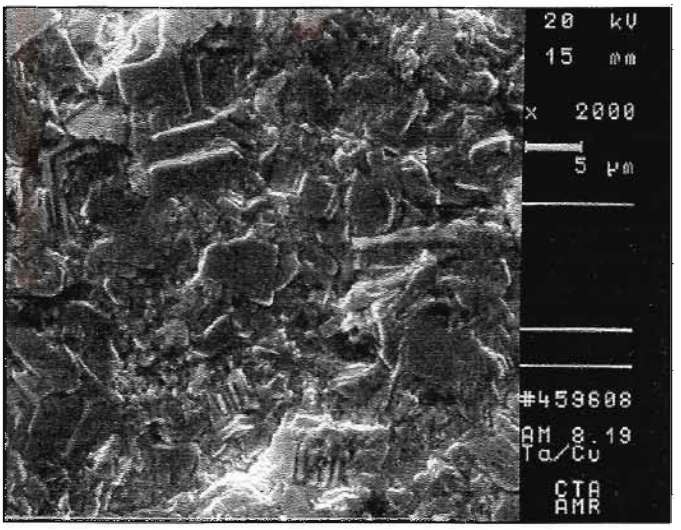


Figura 4.14 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 23 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 750°C (Aumento 2000x).

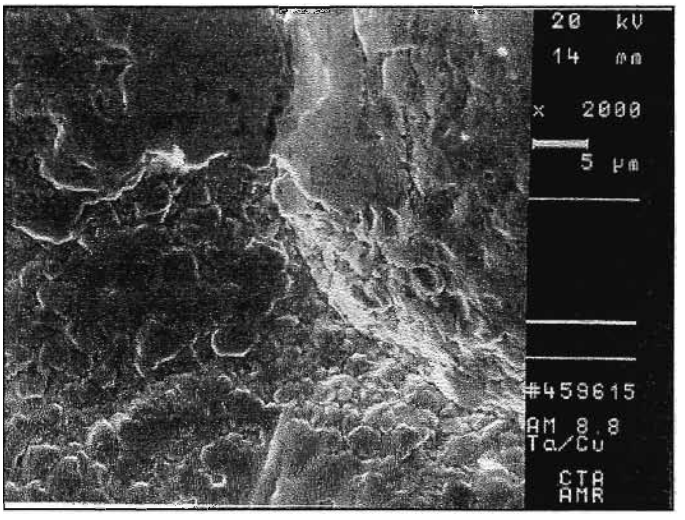


Figura 4.15 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 100 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 750°C (Aumento 2000x).

Foram feitos alguns ensaios à temperatura de 750°C em densidades de corrente variando desde 20 mA/cm^2 até 45 mA/cm^2, com duração de 1 hora, utilizando-se como catodos lâminas de cobre, com a finalidade de se verificar a influência da geometria do substrato na qualidade dos depósitos e para fins de análise de raios X. A tabela 4.4 mostra os resultados destes ensaios. Os depósitos foram visualmente de boa qualidade: lisos, aderentes e brilhantes; foi observado, como esperado, o efeito de borda, isto é, deposição preferencial nas arestas e cantos vivos do catodo [32].As figuras 4.16 e 4.17 apresentam as macrografias das lâminas de cobre com tântalo eletrodepositado. Há de se observar o excelente aspecto do depósito de tântalo obtido nesta faixa de densidade de corrente de 20 mA/cm^2 a 45 mA/cm^2.

Tabela 4.4 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da densidade de corrente catódica.

Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de cobre (Cu) (lâminas) e anodos (2) de tântalo (Ta)

Temperatura = 750°C Tempo de eletrólise = 1 hora

D.C.C. mA/cm^2	**E.C.C.** %	**Espessura estimada da camada** µm	**Aspecto visual do depósito**
20	88	14	liso, brilhante e aderente
25	90	18	liso, brilhante e aderente
30	86	21	liso e aderente
35	92	26	liso e aderente
40	92	30	áspero e aderente
40	95	31	liso e aderente
45	91	33	liso e aderente

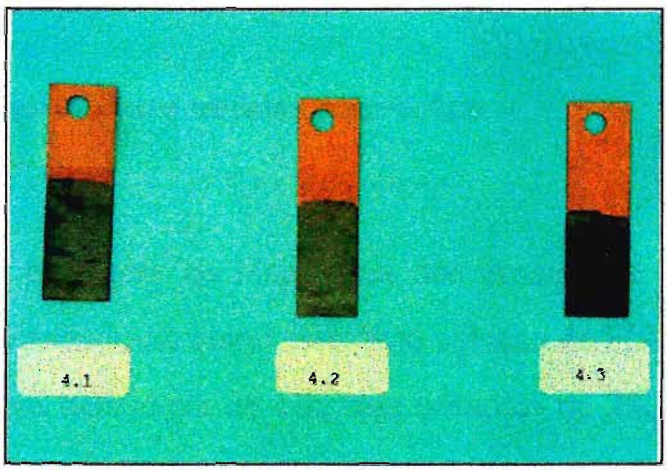


Figura 4.16 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T = 750°C; D.C.C.: 4.1 - 20; 4.2 - 20 e 4.3 - 30 mA/cm^2.

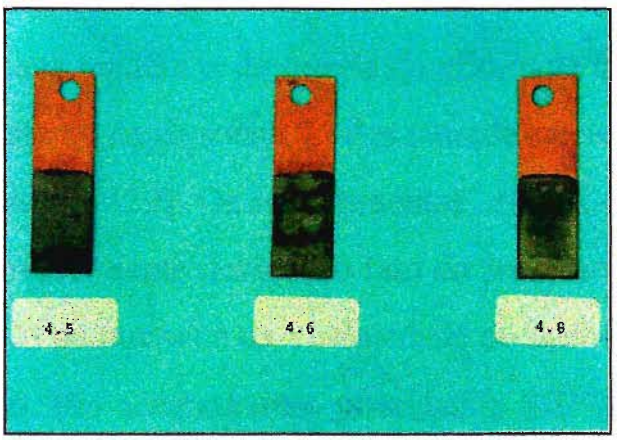


Figura 4.17 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; T= 750°C; D.C.C.: 4.5 - 35 ; 4.6 - 40 e 4.8 - 45 mA/cm^2.

Os resultados apresentados indicam que bons depósitos de tântalo sobre cobre, podem ser obtidos com alta eficiência de corrente, na faixa de 23 mA/cm^2 a 50 mA/cm^2.

4.1.2 Influência da Temperatura de Eletrólise

4.1.2.a) Eletrorrevestimentos obtidos sobre Aço

A tabela 4.5 apresenta os resultados dos ensaios de eletrodeposição de tântalo sobre aço, utilizando-se como eletrólito solução de FLINAK com 15% em massa de K_2TaF_7, em densidade de corrente catódica de 22 mA/cm^2, tempo de eletrólise de 1 hora e temperaturas variando desde 650°C até 850°C. São mostrados os valores da temperatura (T) e da eficiência de corrente catódica (E.C.C.), além da espessura estimada dos depósitos, bem como suas características superficiais. Observa-se que entre 650°C e 757°C as eficiências de corrente foram próximas ou superiores a 90%. Por outro lado, entre 757°C e 850°C parece haver uma tendência de queda da eficiência de corrente, que pode ser explicada pelo aumento na dissociação dos complexos de fluor, que tornam os depósitos menos coerentes [29]. Os revestimentos obtidos em 650°C não foram de boa qualidade, provavelmente devido ao fato do processo tornar-se controlado por difusão, em virtude do aumento da viscosidade do banho e do decréscimo do coeficiente de difusão. Em temperaturas próximas a 800°C, além da excessiva volatilização dos sais do eletrólito, a superfície dos revestimentos começou a apresentar irregularidades (dendritas e "chapéu") e os depósitos tornaram-se pulverulentos. É desejável que a operação da célula se dê em temperaturas mais baixas para minimizar a taxa de deterioração de seus componentes, aumentando sua vida útil e diminuindo a possibilidade de contaminação dos depósitos.

As figuras 4.18, 4.19 e 4.20 mostram as fotografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de depósitos de tântalo sobre aço, eletrodepositados nas mesmas condições de tempo e densidade de corrente

catódica e em diferentes temperaturas. Verificou-se que depósitos de boa qualidade e com alta eficiência de corrente catódica foram obtidos a 750°C.

Tabela 4.5 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da temperatura de eletrólise.

Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de aço (Fe - C) e anodos (2) de tântalo (Ta)

D.C.C. = 22 mA/cm^2 Tempo de eletrólise = 1 hora

Temperatura ° C	**E.C.C.** %	**Espessura estimada da camada** µm	**Aspecto visual do depósito**
650	94	17	áspero, aderente, com falhas
650	100	18	áspero, aderente, com falhas
700	92	16	liso e aderente
750	90	16	liso, brilhante e aderente
757	92	16	liso, brilhante e aderente
770	88	16	liso, brilhante e aderente
777	88	14	liso, brilhante e aderente
798	90	14	liso, brilhante e aderente
850	105	18	áspero, escuro, início formação de dendritas

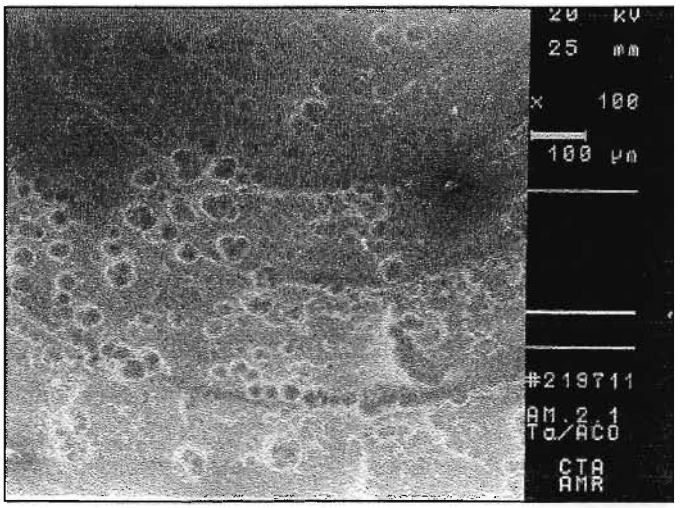


Figura 4.18 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 22 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 650°C (Aumento 100x).

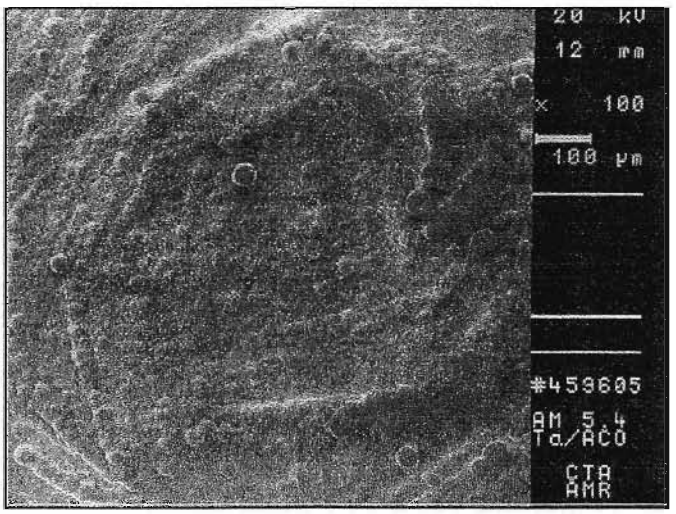


Figura 4.19 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 23 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 750°C (Aumento 100x).

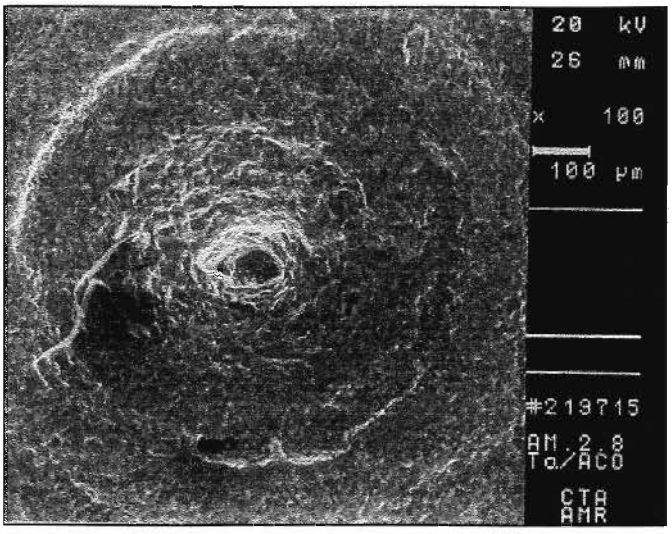


Figura 4.20 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 22 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 798°C (Aumento 100x).

4.1.2.b) Eletrorrevestimentos obtidos sobre Cobre

A tabela 4.6 apresenta os resultados dos testes de eletrodeposição de tântalo sobre cobre, utilizando-se como eletrólito solução de FLINAK com 15% em massa de K_2TaF_7 em densidade de corrente catódica de 25 mA/cm^2, tempo de eletrólise de 1 hora e temperaturas variando desde 650°C até 805°C. São mostrados os valores da temperatura (T) e da eficiência de corrente catódica (E.C.C.), além da espessura estimada dos depósitos, bem como suas características superficiais.

Os ensaios mostraram que entre 650°C e 750°C as eficiências de corrente são superiores a 90%, enquanto que na faixa de 750°C a 805°C, há uma tendência de queda da eficiência de corrente, também devida ao aumento na dissociação dos complexos iônicos que tornam os depósitos menos coerentes.

Quanto à superfície dos revestimentos, notou-se que a 650°C o depósito obtido não era de boa qualidade; em temperaturas próximas a 800°C, como para o substrato aço, a superfície dos revestimentos de tântalo apresentou irregularidades e os depósitos tornaram-se pulverulentos.

A figura 4.21 apresenta a fotografia dos depósitos referentes às condições apresentadas na tabela 4.6.

As figuras 4.22 a 4.25 mostram a influência da temperatura na morfologia da superfície dos depósitos. Na figura 4.22 percebe-se a má qualidade do depósito obtido a 650°C. A partir de 700°C as superfícies dos depósitos foram se tornando mais regulares; em aproximadamente 800°C o aspecto da superfície pode ser considerado dendrítico.

Em vista dos resultados apresentados pode-se concluir que à temperatura de 750°C é possível se obterem depósitos de boa qualidade e isentos de defeitos, com alta eficiência de corrente.

A temperatura é um parâmetro que tem efeitos antagônicos no processo de eletrodeposição: seu aumento favorece a mobilidade dos íons metálicos e diminui a viscosidade do banho eletrolítico; por outro lado, favorece a formação de depósitos com estruturas cristalinas grosseiras. É importante também comentar que independentemente do tipo de substrato, a temperatura provoca efeitos paralelos na operação da célula. Nos ensaios feitos em temperaturas próximas ou superiores a 800°C observou-se uma quantidade significativa de sal condensada nas partes frias da célula provocando perda excessiva de eletrólito e prejudicando o funcionamento da válvula gaveta. Há produção excessiva de potássio metálico devido à reação de redução eletroquímica dos íons K^+(limite catódico do solvente)[33].

A maioria dos trabalhos sobre eletrodeposição de metais refratários em meio de cloretos ou fluoretos fundidos é realizada entre 700°C e 750°C.

Tabela 4.6 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da temperatura de eletrólise.

Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de cobre (Cu) e anodos (2) de tântalo (Ta)

D.C.C. = 25 mA/cm^2 Tempo de eletrólise = 1 hora

Temperatura ° C	**E.C.C.** %	**Espessura estimada da camada** µm	**Aspecto visual do depósito**
650	92	19	liso, aderente, com falhas
700	91	19	liso, brilhante e aderente
730	94	19	liso, brilhante e aderente
750	92	18	liso, brilhante e aderente
780	81	16	liso, brilhante e aderente
790	81	16	liso e aderente
805	81	16	áspero, escuro e aderente

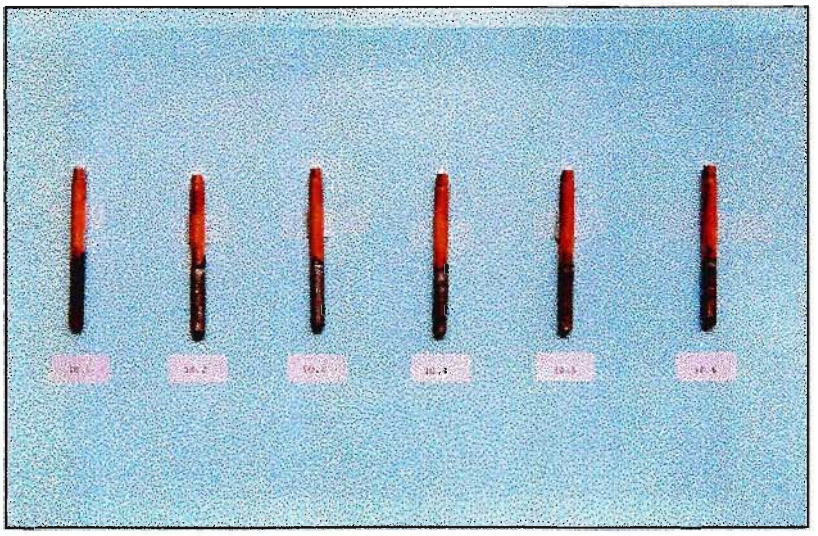


Figura 4.21 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; t = 1 hora; D.C.C. = 25 mA/cm^2;

Temperatura: 10.1 - 730°C ; 10.2 - 650°C ; 10.3 - 700°C ;
10.4 - 780°C ; 10.5 - 790°C e 10.6 - 805°C .

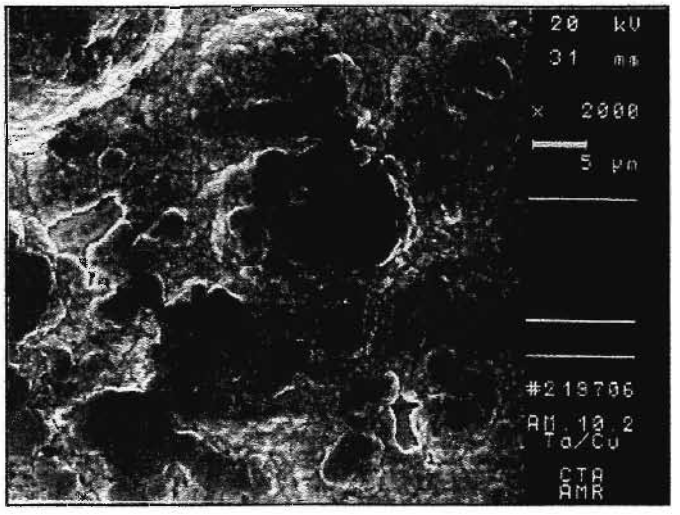


Figura 4.22 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 650°C (Aumento 2000x).

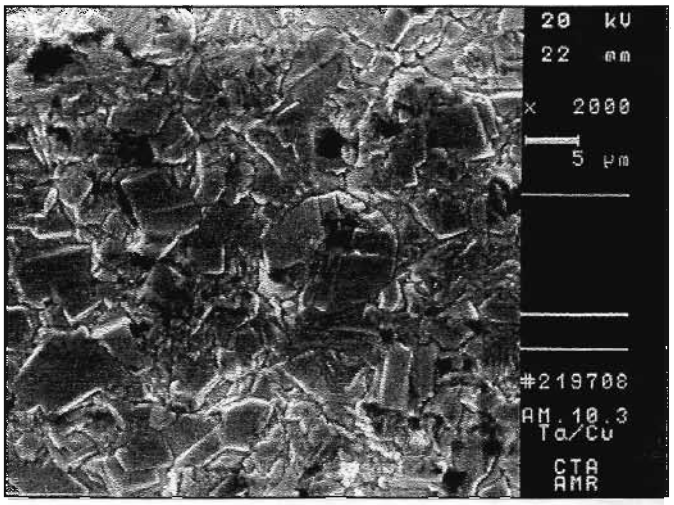


Figura 4.23 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 700°C (Aumento 2000x).

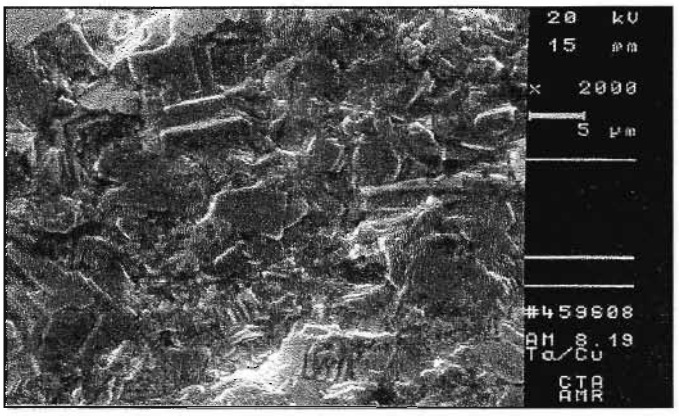


Figura 4.24 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 23 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 750°C (Aumento 2000x).

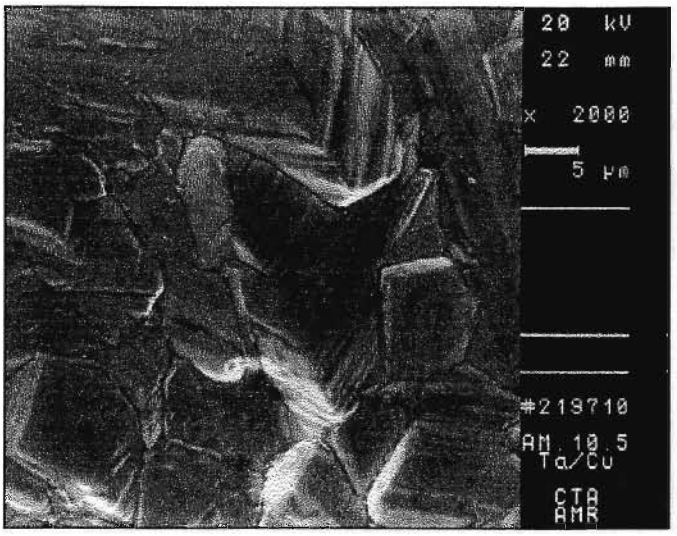


Figura 4.25 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; t = 1 hora e T = 798°C (Aumento 2000x).

4.1.3 Influência do Tempo de Eletrólise

4.1.3.a) Eletrorrevestimentos obtidos sobre Aço

As tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os resultados dos ensaios de eletrodeposição de tântalo sobre aço, em densidades de corrente catódicas de 22 mA/cm^2 e 25 mA/cm^2 respectivamente, tempo de eletrólise variando de 1 hora até 6 horas e a temperatura de 750°C. São mostrados os valores do tempo de eletrólise (t) e da eficiência de corrente catódica (E.C.C.), além da espessura estimada dos depósitos e de suas características superficiais.

Os valores de eficiência de corrente não apresentaram um comportamento uniforme, variando entre 87% e 99%.

A superfície externa dos depósitos não apresentou variações importantes. Os ensaios com duração de até 5 horas apresentaram depósitos lisos, aderentes,

brilhantes e homogêneos. Com o aumento do tempo de duração da eletrólise a superfície dos revestimentos começou a se tornar áspera, com tendência à formação do crescimento na forma de "chapéu". A figura 4.26 mostra a macrografia dos depósitos obtidos nas condições apresentadas na tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos do tempo de eletrólise.

Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de aço (Fe - C) e anodos (2) de tântalo (Ta)

D.C.C. = 22 mA/cm^2 Temperatura = 750°C

Tempo de eletrólise minutos	**E.C.C. %**	**Espessura estimada da camada** µm	**Aspecto visual do depósito**
60	88	16	liso, brilhante e aderente
90	93	25	liso, brilhante e aderente
120	92	33	liso e aderente
210	91	46	liso e aderente
240	98	70	liso e aderente
360	94	100	liso, aderente e brilhante

Tabela 4.8 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos do tempo de eletrólise.

Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de aço (Fe - C) e anodos (2) de tântalo (Ta)

D.C.C. = 25 mA/cm^2 Temperatura = 750°C

Tempo de eletrólise minutos	**E.C.C.** %	**Espessura estimada da camada** µm	**Aspecto visual do depósito**
30	89	9	liso e aderente
30	86	9	liso e aderente
60	~100	20	liso, brilhante e aderente
90	84	26	liso, brilhante e aderente
120	87	35	liso, brilhante e aderente
240	85	69	liso, brilhante e aderente
300	83	84	liso, brilhante e aderente
300	87	88	liso, brilhante e aderente

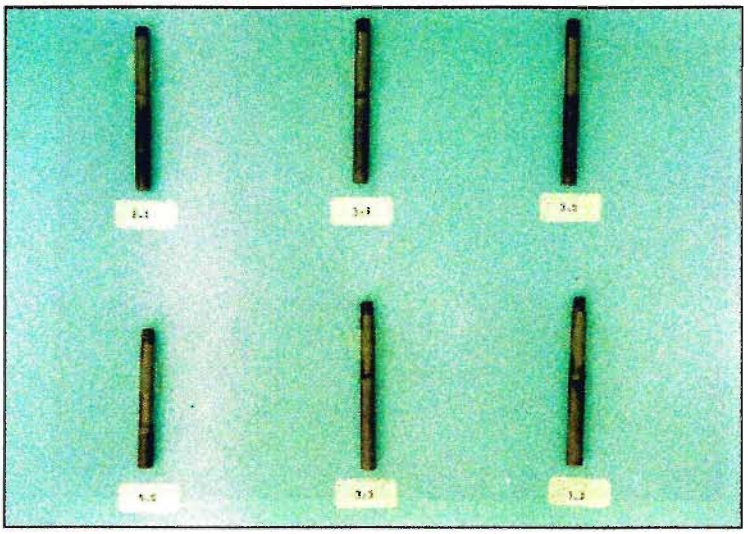


Figura 4.26 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre aço, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; T = 750°C; D.C.C. = 25 mA/cm^2;

Tempo: 3.1 - 60 ; 3.4 - 90 ; 3.5 - 120 ; 5.1 - 210;
3.3 - 240 e 3.2 - 360 minutos.

A influência do tempo de eletrólise sobre a morfologia da superfície dos depósitos poder ser vista através das figuras 4.27 a 4.30, que mostram as micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de revestimentos de tântalo depositados em diferentes tempos de eletrólise. Percebe-se que com o espessamento da camada, a superfície dos depósitos foi se tornando gradativamente mais dendrítica.

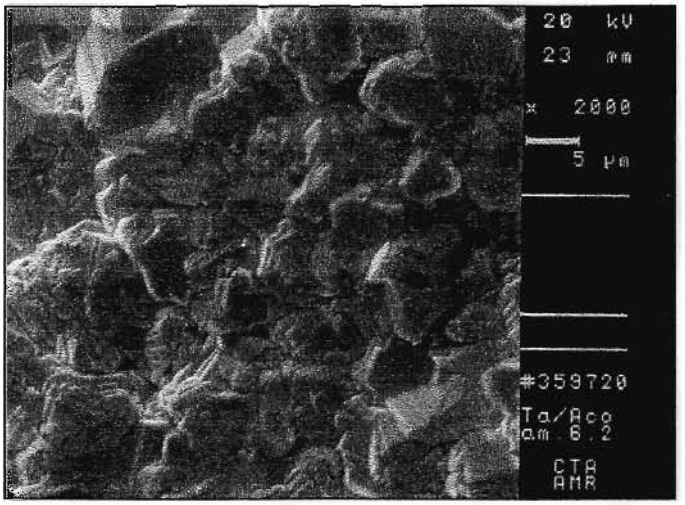


Figura 4.27 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t = 30 minutos (Aumento 2000x).

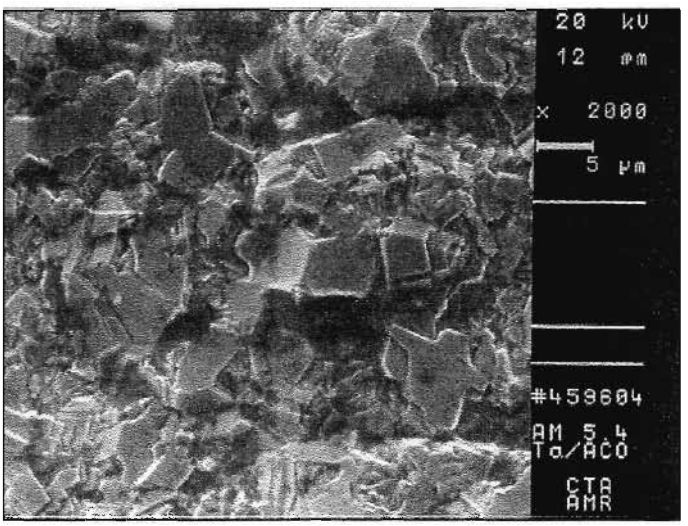


Figura 4.28 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 23 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 2000x).

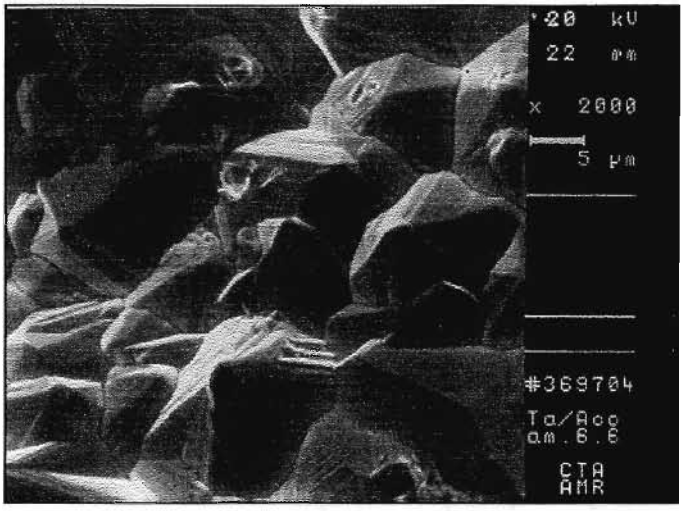


Figura 4.29 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t = 90 minutos (Aumento 2000x).

Figura 4.30 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t = 300 minutos (Aumento 2000x).

4.1.3.b) Eletrorrevestimentos obtidos sobre Cobre

A tabela 4.9 apresenta os resultados dos ensaios de eletrodeposição de tântalo sobre cobre, mantendo-se a temperatura em 750°C e a densidade de corrente catódica em 25 mA/cm^2 e tempo de eletrólise variando de 10 minutos até 24 horas. São mostrados os valores do tempo de eletrólise (t) e da eficiência de corrente catódica (E.C.C.), além da espessura estimada dos depósitos e de suas características superficiais. Sob as condições adotadas, observaram-se valores de eficiência de corrente catódica abaixo de 90%, exceto para o tempo de 1 hora que foi de 92%.

A superfície dos depósitos não apresentou variações importantes; os ensaios com duração de até 4 horas apresentaram depósitos lisos, aderentes, brilhantes e uniformes. Com o aumento do tempo de eletrólise para 24 horas a superfície do revestimento tornou-se um pouco dendrítica e houve crescimento de intenso "chapéu" (figura 4.31).

Observando-se a superfície dos revestimentos através de microscopia eletrônica de varredura, percebe-se que com o aumento gradativo do tempo de duração da eletrólise e consequente espessamento da camada depositada, o crescimento passou a ser dendrítico. As figuras 4.32 a 4.34 evidenciam este comportamento.

Tabela 4.9 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos do tempo de eletrólise.

Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de cobre (Cu) e anodos (2) de tântalo (Ta)

D.C.C. = 25 mA/cm^2 Temperatura = 750°C

Tempo de eletrólise (minutos)	**E.C.C.** (%)	**Espessura estimada da camada** (μm)	**Aspecto visual do depósito**
10	71	2	liso, aderente, com falhas
20	86	6	liso, aderente, com falhas
30	88	9	liso e aderente
45	87	13	liso e aderente
60	92	18	liso, brilhante e aderente
90	88	27	liso, brilhante e aderente
120	88	36	liso, brilhante e aderente
180	78	47	liso, brilhante e aderente
240	87	71	liso, brilhante e aderente
360	82	100	áspero, brilhante e aderente
1440	70	341	dendrítico, brilhante e aderente

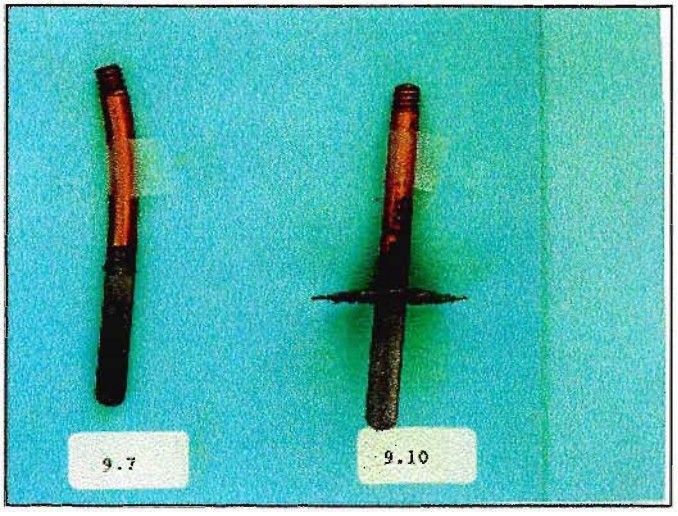


Figura 4.31 - Fotografia dos revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; T = 750°C; D.C.C. = 25 mA/cm^2;

Tempo: 9.7 - 360 minutos e 9.10 - 1440 minutos.

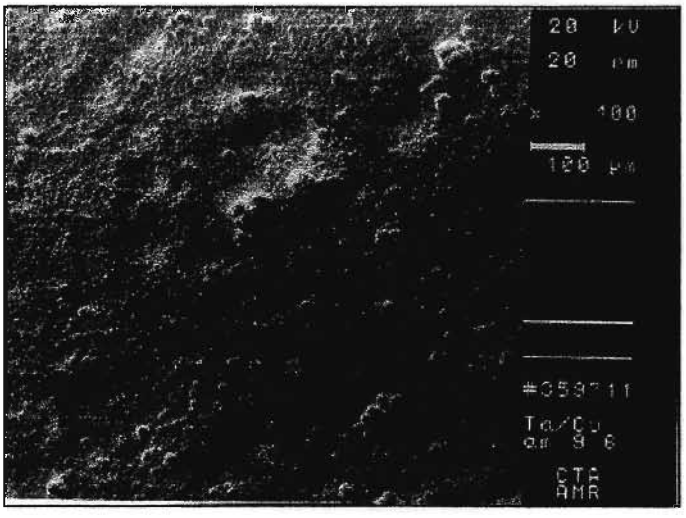


Figura 4.32 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t = 20 minutos (Aumento 100x).

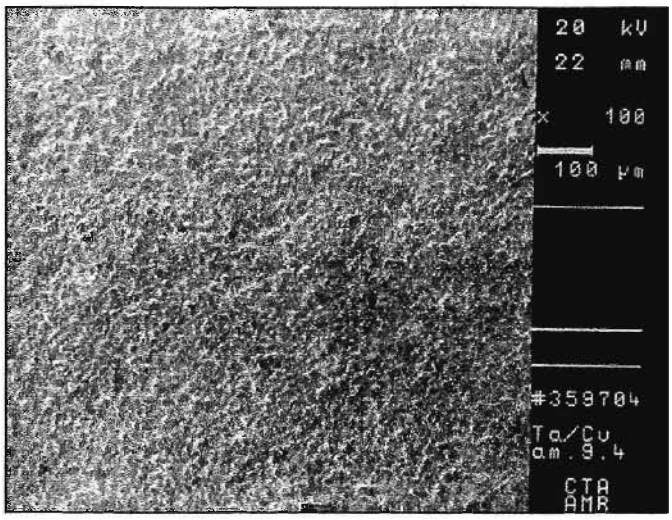


Figura 4.33 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t = 90 minutos (Aumento 100x).

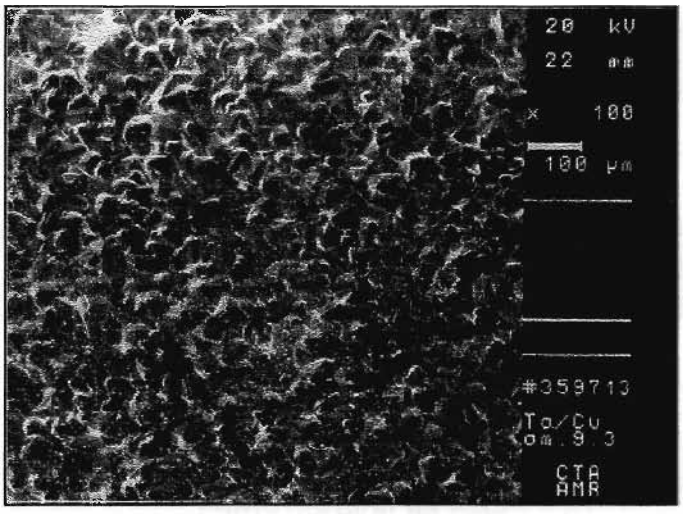


Figura 4.34 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura de um depósito de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t = 240 minutos (Aumento 100x).

4.1.4 Influência da Natureza do Substrato

Do ponto de vista macroscópico, quanto à superfície externa, observou-se que os depósitos de tântalo sobre cobre foram um pouco mais lisos do que sobre aço, quando se compararam revestimentos obtidos sob as mesmas condições de eletrólise.

As fotografias das superfícies dos revestimentos de tântalo sobre aço e sobre cobre, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, já apresentadas nos tópicos anteriores, sugerem que as morfologias dos depósitos de tântalo sobre aço e sobre cobre, são bastante semelhantes.

As figuras 4.35 e 4.36 exibem as seções transversais dos revestimentos de tântalo sobre aço e sobre cobre, eletrodepositados à temperatura de 750°C, em densidades de corrente catódicas de 34 mA/cm^2 e de 30 mA/cm^2, respectivamente, e duração do ensaio de 60 minutos, condições estas que em vista dos resultados apresentados anteriormente, foram consideradas ótimas.

O exame destas seções transversais revela interfaces bem definidas, sem formação de camada de difusão, boa aderência entre revestimento e substrato e ausência de porosidades e incrustações, quando se usou aço ou cobre como metal base. Destaca-se também a boa uniformidade na espessura do depósito.

Aço Ta

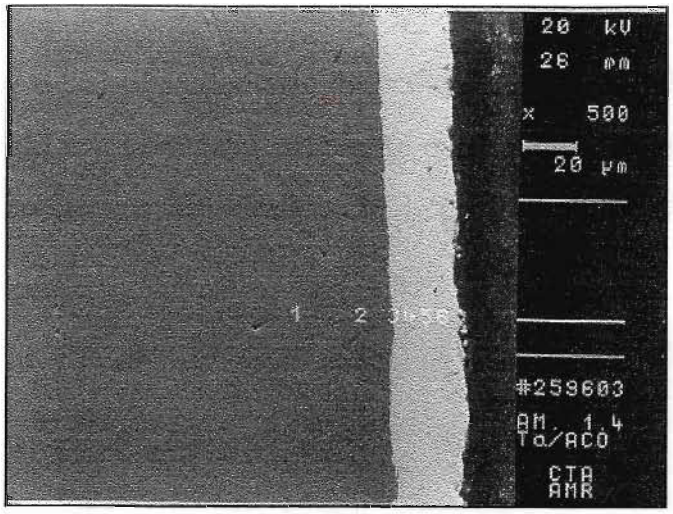


Figura 4.35 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 34 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 500x).

Cobre Ta

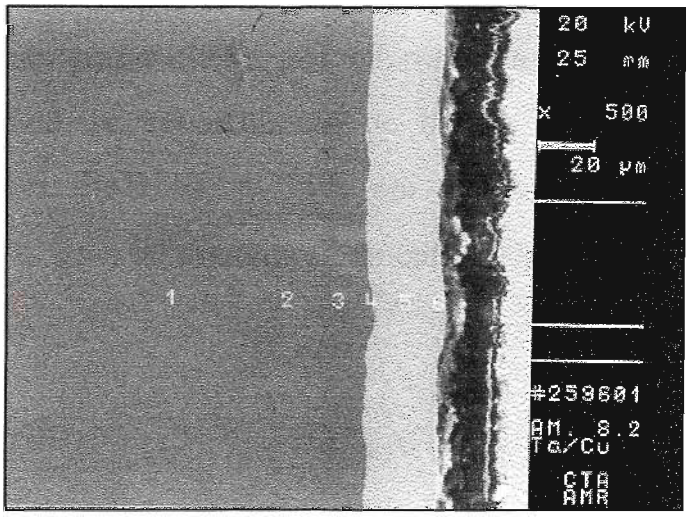


Figura 4.36 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 30 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 500x).

As figuras 4.37 e 4.38 mostram as seções transversais de revestimentos de tântalo sobre aço e sobre cobre, obtidos sob as mesmas condições de eletrólise, temperatura de 750°C, densidade de corrente catódica de 50 mA/cm^2 e tempo de 60 minutos. Há de se observar a excelente qualidade das interfaces tântalo/aço e tântalo/cobre, mesmo em uma densidade de corrente mais alta.

Ta Aço

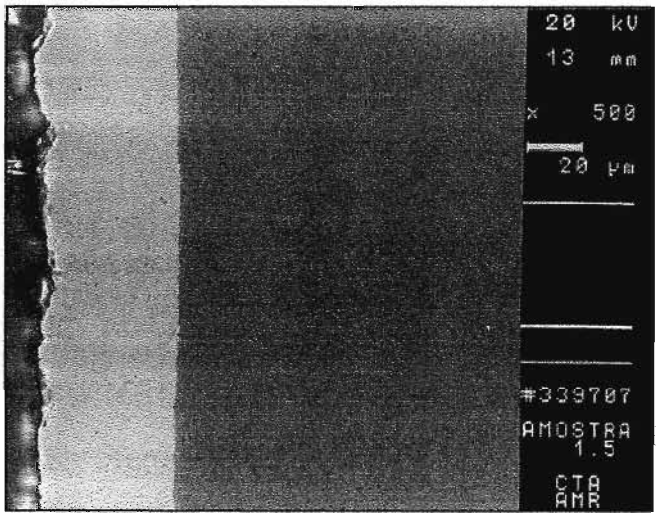


Figura 4.37 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 51 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 500x).

Cobre Ta

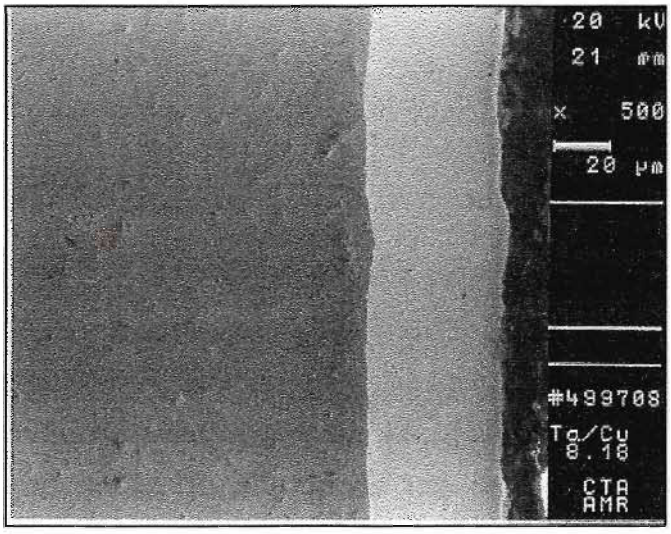


Figura 4.38 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 50 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 500x).

A análise semiquantitativa por energia dispersiva por raios X (E.D.X.) das seções transversais dos revestimentos de tântalo sobre aço e sobre cobre (figuras 4.35 e 4.36) revelou a composição da região mais interna da camada:

- 100% de tântalo no depósito de tântalo sobre cobre;
- 96,2% de tântalo e 3,8% de ferro no depósito de tântalo sobre aço.

Na amostra de tântalo depositado sobre aço foram realizados mapeamentos do tântalo e do ferro, representados nas figuras 4.39 e 4.40. No mapeamento do ferro, a região de pontos mais claros significa a presença de ferro e a região mais escura a sua ausência, enquanto que no mapeamento do tântalo acontece o inverso. No mapeamento do ferro (figura 4.40), percebe-se na região mais escura, que representa o depósito de tântalo, pontos mais claros, confirmando a difusão do ferro para o revestimento de tântalo.

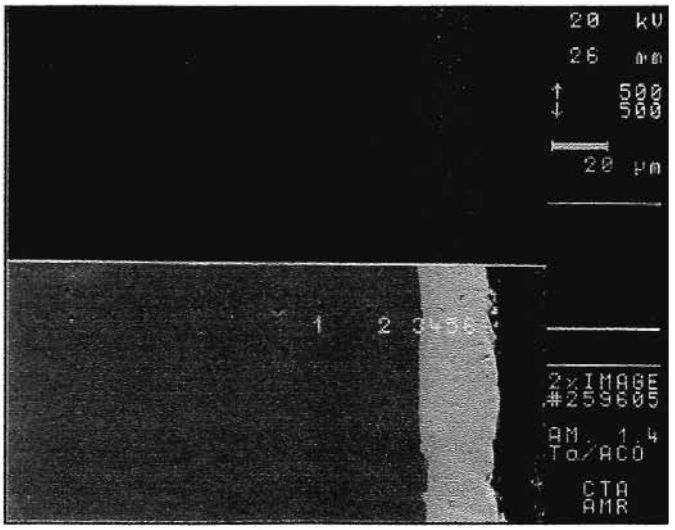


Figura 4.39 - Mapeamento do tântalo de um depósito de tântalo sobre aço, obtido nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 34 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 500x).

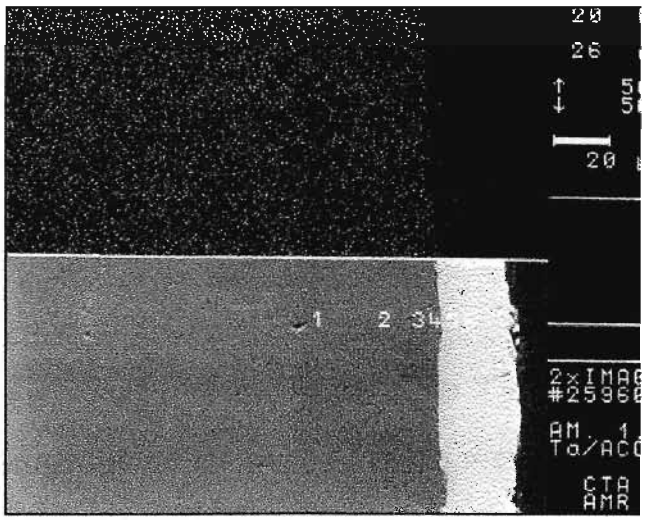


Figura 4.40 - Mapeamento do ferro de um depósito de tântalo sobre aço, obtido nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 34 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos (Aumento 500x).

As figuras 4.41 e 4.42 apresentam os espectros de energia dispersiva por raios X de amostras de depósitos de tântalo, obtidos sobre aço e sobre cobre, em condições semelhantes de eletrólise.

Nos revestimentos de tântalo sobre aço, foram detectadas as impurezas carbono, oxigênio, ferro e alumínio. Nos revestimentos de tântalo sobre cobre foram identificadas as impurezas carbono e alumínio.

Os sais que constituem a solução eletrolítica geralmente contém impurezas orgânicas, que quando submetidas à pirólise em temperaturas elevadas sob atmosfera inerte, levam a carbono dissolvido no banho [18].

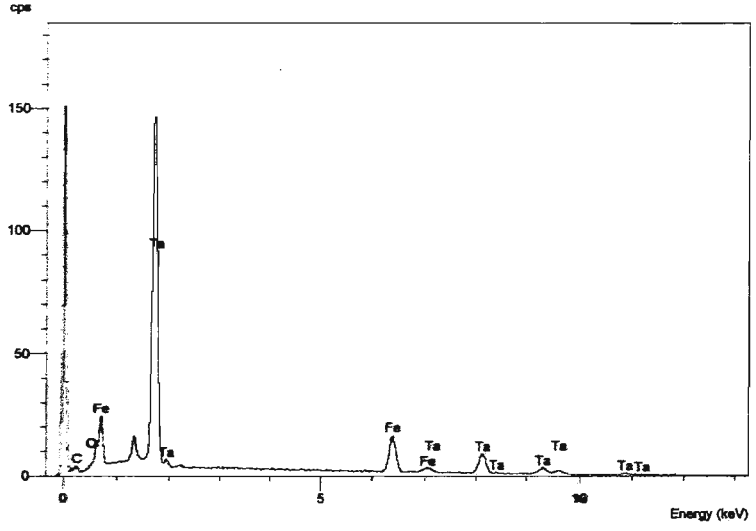


Figura 4.41 - Energia Dispersiva por Raios X do Tântalo eletrodepositado sobre aço nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 23 mA/cm^2; T = 750°C e t = 60 minutos.

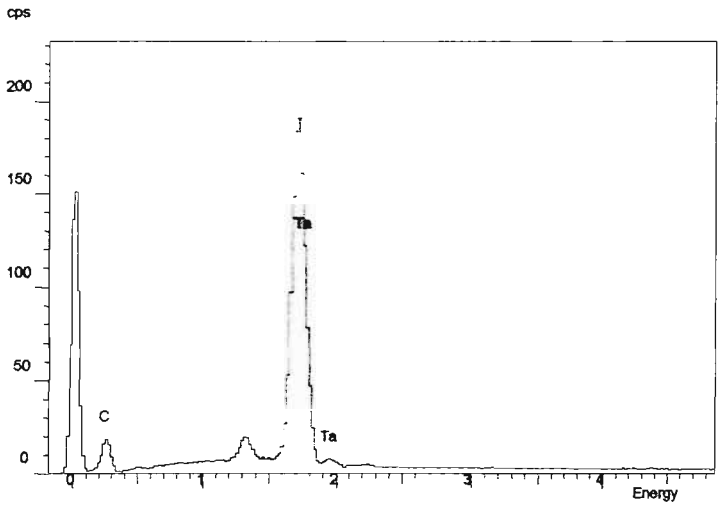


Figura 4.42 – Energia Dispersiva por Raios X do Tântalo eletrodepositado sobre cobre nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e t=60 minutos.

Os espectros de difração de raios X obtidos de amostras de depósitos de tântalo sobre aço e sobre cobre são semelhantes ao espectro de uma amostra do tântalo comercial utilizado como anodo, como pode ser observado nas figuras 4.44, 4.45 e 4.46. Há de se observar a excelente concordância entre os picos.

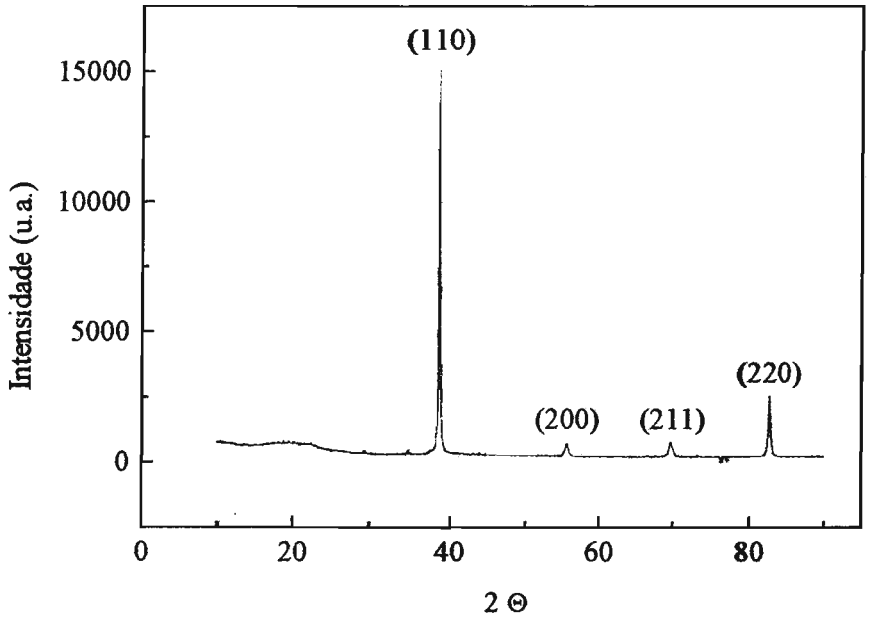


Figura 4.43 - Difratograma de Raios X do Tântalo Comercial utilizado como anodo.

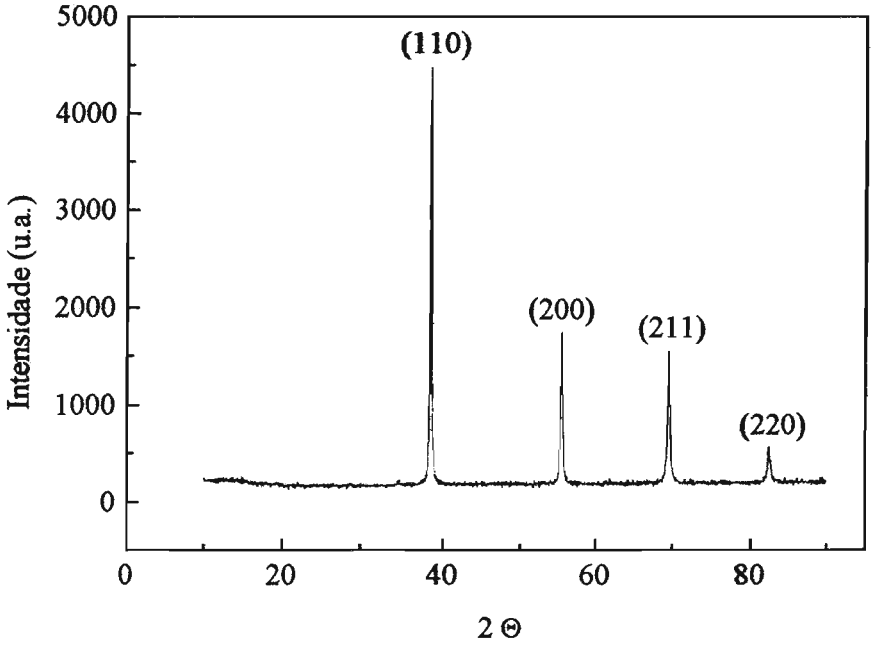


Figura 4.44 - Difratograma de Raios X do Tântalo eletrodepositado sobre aço nas seguintes condições: T = 750°C; D.C.C. = 25 mA/cm^2; t = 4horas e $e_{revestimento} \cong$ 79μm.

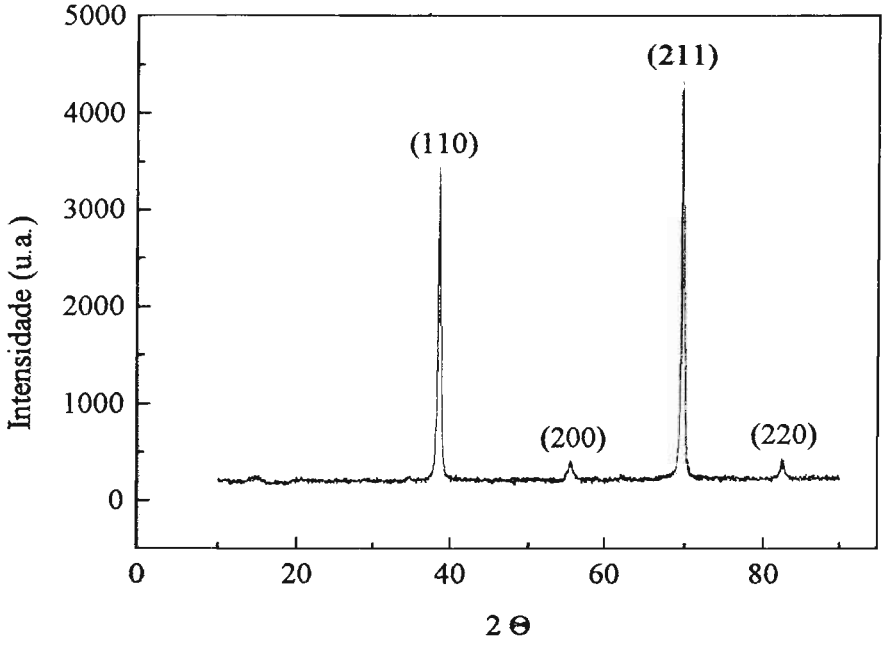


Figura 4.45 - Difratograma de Raios X do Tântalo eletrodepositado sobre cobre nas seguintes condições: T = 750°C; D.C.C. = 25 mA/cm^2; t = 4horas e $e_{revestimento}$ ≅ 72 μm.

As figuras 4.46, 4.47 e 4.48 apresentam as micrografias ópticas de depósitos de tântalo sobre aço e sobre cobre, mostrando a estrutura do crescimento eletrolítico.

Os depósitos apresentam estrutura do tipo colunar, característica de metais eletrodepositados.

Observa-se uma boa aderência entre os substratos aço e cobre e o depósito de tântalo, sem formação de camada de difusão. Pode ser visto que depósitos de diferentes espessuras, obtidos em condições distintas de eletrodeposição, apresentaram as interfaces substrato/depósito de tântalo muito bem definidas.

Examinando-se o diagrama de fases Fe - Ta [34], verifica-se que a difusão intermetálica começa a ser observada a partir de 800°C, com formação de compostos intermetálicos, Fe_2Ta e FeTa em 1300°C. Los e colaboradores [12] salientaram a ausência de camada de difusão entre aço e o depósito de tântalo,

quando utilizaram a mistura eutética LiF - KF com adição de K_2TaF_7, na eletrodeposição do tântalo. Há de se ressaltar também a homogeneidade na espessura dos depósitos, mesmo quando se observam as amostras com aumento de 500 vezes.

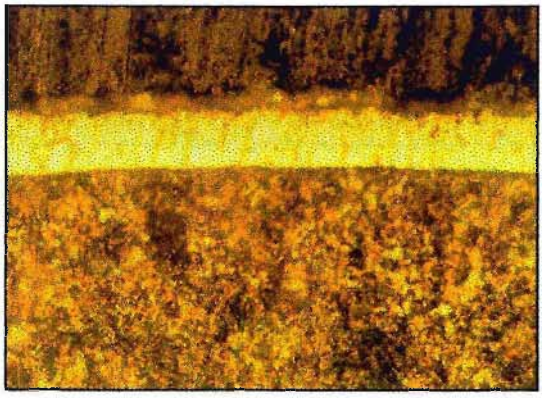


Figura 4.46 - Micrografia óptica de um depósito de tântalo sobre aço, obtido nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C.=51 mA/cm^2; T = 750°C; t = 60 minutos e $e_{revestimento} \cong 41 \mu m$ (Aumento 500x).

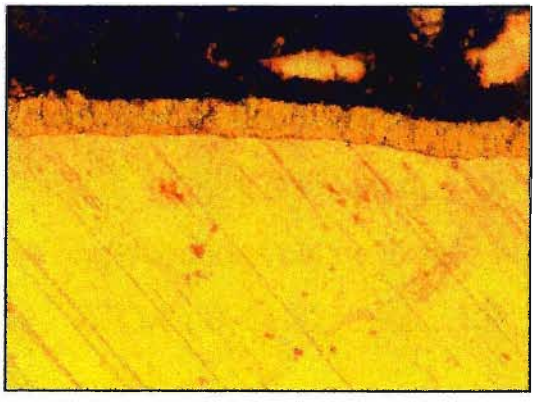


Figura 4.47 - Micrografia óptica de um depósito de tântalo sobre cobre, obtido nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C.=25 mA/cm^2; T = 700°C; t = 60minutos e $e_{revestimento} \cong 20$ μm(Aumento 500x).

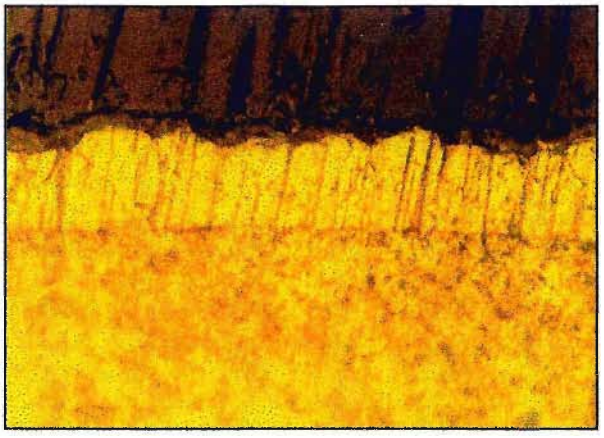


Figura 4.48 – Micrografia óptica de um depósito de tântalo sobre aço, obtido nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C.=115 mA/cm^2; T = 750°C; t = 60 minutos e $e_{revestimento} \cong 93$ μm (Aumento 500x).

A tabela 4.10 apresenta a análise química feita por I.C.P.-A.E.S. (*Inductive Couppled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*) do tântalo comercial utilizado como anodo, dos depósitos de tântalo sobre aço e sobre cobre, obtidos com K_2TaF_7 importado (índice 1) e com K_2TaF_7 obtido no DEMAR/FAENQUIL (índice 2), assim como a composição química do padrão de tântalo CERAC T-1000. As condições de obtenção dos depósitos de tântalo destinados às análises foram: D.C.C. = 25 mA/cm^2; T = 750°C e tempo de eletrólise de 6 horas.

Os teores máximos recomendados para o tântalo fundido em forno de feixe eletrônico pela norma ASTM B-64-82, são 100 ppm e 1000 ppm, respectivamente, para ferro e nióbio.

Tabela 4.10 - Composição Química do anodo de tântalo, dos depósitos de tântalo sobre aço e sobre cobre e do padrão CERAC T-1000

Concentrações dadas em ppm (μg/g).

Elemento	Padrão CERAC	Anodo de Tântalo	Depósito de Ta/Cu_1	Depósito de $Ta/Aço_1$	Depósito de Ta/Cu_2	Depósito de $Ta/Aço_2$
Al	< 100	87 max	< 100	< 100	50	200
Ca	-	0,6 max	0,6	0,6	-	-
Cr	-	100 max	< 100	< 100	12	285
Cu	< 100	5,5	19	8	-	-
Fe	< 100	42 max	210 max	254 max	1000	alto
Mg	-	0,16	1	1	-	-
Mo	-	15 max	< 6	< 6	-	-
Nb	20	160	< 20	< 20	180	200
Ti	-	1,3 max	< 10	< 10	-	-

Com relação à pureza dos depósitos de tântalo, podemos observar que algumas impurezas como cobre e ferro tendem a ter seus teores aumentados nos depósitos, em relação aos teores do anodo de tântalo. O cobre pode ser proveniente da solução eletrolítica. O ferro pode ser proveniente do próprio banho eletrolítico, dos anodos e/ou das partes da célula feitas em aço inoxidável. Há de se observar que os revestimentos analisados por I.C.P. foram de duração mais longa, com a finalidade de se obter a massa mínima de tântalo necessária à análise; assim, um tempo maior de eletrólise pode ter favorecido a deposição do ferro.

Os depósitos obtidos com K_2TaF_7 sintetizado no DEMAR/FAENQUIL apresentaram, além do ferro (em maior quantidade que nos depósitos obtidos com sal importado), nióbio, cobre, cromo e alumínio no depósito sobre aço.

A eliminação dessas impurezas no revestimento poderá ser conseguida com o uso de um sal mais puro, obtido da otimização do processo de extração por solventes e de uma etapa de recristalização final do K_2TaF_7.

A redução do teor de ferro nos depósitos de tântalo pode ser conseguida através de uma pré-eletrólise do banho eletrolítico, em densidade de corrente mais baixa, de maneira que uma maior quantidade de ferro seja depositada nesta etapa, tornando a solução eletrolítica mais purificada para a etapa seguinte de eletrólise propriamente dita.

4.1.5 Obtenção de Revestimentos de Tântalo sob as mesmas condições de operação.

As tabelas 4.11 e 4.12 apresentam as condições experimentais e os resultados obtidos em ensaios onde foram mantidas constantes as variáveis operacionais, com a finalidade de se verificar a reprodutibilidade do processo de eletrodeposição de tântalo sobre aço e sobre cobre. Os valores escolhidos para os parâmetros de operação: temperatura, densidade de corrente catódica e tempo de eletrólise, estão dentro da faixa, já determinada como ótima, para a obtenção de depósitos de tântalo de boa qualidade, utilizando-se aço e cobre como substrato. Nestas tabelas estão incluídos resultados de depósitos obtidos a partir de eletrólitos distintos, embora de mesma composição, bem como de testes realizados após diferentes tempos de utilização das soluções eletrolíticas. São mostrados os valores de eficiência de corrente catódica (E.C.C.) e de eficiência de corrente anódica (E.C.A.) observados em cada um dos experimentos.

Tabela 4.11 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição sob as mesmas condições.

Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de aço (Fe - C) e anodos de tântalo (Ta)

D.C.C. = 30 mA/cm^2 Temperatura = 750°C Tempo de eletrólise = 2 horas

Aspecto visual do depósito: Brilhante, aderente e uniforme; superfície lisa.

Ensaio	**E.C.C.** %	**E.C.A.** %
12.15	96	115
12.16	96	106
12.17	99	118
12.18	97	105
12.19	98	106
12.20	97	104
12.21	96	105
12.22	98	109
12.23	97	105

Tabela 4.12 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição sob as mesmas condições.

Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de cobre (Cu) e anodos de tântalo (Ta)

D.C.C. = 50 mA/cm^2 Temperatura = 750°C Tempo de eletrólise = 30 minutos

Aspecto visual do depósito: Brilhante, aderente e uniforme; superfície lisa.

Ensaio	E.C.C. %	E.C.A. %
12.50	98	121
12.59-3	106	105
12.60-2	98	94
12.63-4	105	140
12.69-3	97	109
12.72	96	160
12.75-1	98	114
12.78-3	97	118

Os resultados dos testes realizados, utilizando-se aço como substrato revelaram que a eficiência de corrente catódica variou entre 96% e 99%, com valor médio de (97±1)%. Devido às dificuldades encontradas nos ajustes de certos parâmetros, como o comprimento imerso dos eletrodos e devido a erros instrumentais, ocorrem variações em valores que deveriam ser mantidos constantes [29]. Essas variações, juntamente com os efeitos do processo, provocaram uma variação total de 1% na eficiência de corrente catódica.

Os resultados dos testes realizados sobre cobre, revelaram que a eficiência de corrente catódica, desprezando-se os valores superiores a 100%, variou entre

96% e 98%, com valor médio de (97±1)%, dando uma variação total, devido também a erros instrumentais e de processo de 1%.

Há de se ressaltar que diferentes condições de operação na faixa de trabalho determinada como ótima, para a eletrodeposição de tântalo sobre aço e sobre cobre, apresentaram idênticos valores médios para as eficiências de corrente catódicas.

Os valores de eficiência de corrente catódicas inferiores a 100% podem ter sido causados pelas seguintes razões:

- perda de massa do material já depositado devido a reações químicas ou falta de aderência;
- reações paralelas de oxiredução e de codeposição de impurezas;
- perdas por corrente de fuga.

Os valores de eficiência de corrente catódica superiores a 100% podem ser explicados pela formação de algum óxido na superfície do depósito ou pela presença de umidade quando da determinação da eficiência de corrente catódica.

Os valores de eficiência de corrente anódica superiores a 100%, como já foi citado, foram causados pela queda de pequenas partes do anodo devido a uma dissolução mais acentuada que agiu em grãos com orientação mais favorável e sobre os contornos de grão.

4.1.6 Revestimento com Tântalo de Peças de Aço e Cobre com Perfis e Geometrias diferentes

Com a finalidade de se avaliar o poder de cobertura do processo, foram realizados ensaios de eletrodeposição de camadas delgadas de tântalo sobre catodos que simulavam componentes com cavidades em profundidade e com canais abaulados em forma côncava e convexa. Nestes ensaios foram utilizadas

duas geometrias diferentes para os catodos de aço e de cobre, perfis A e B, apresentadas no Capítulo 3 (figura 3.4).

As tabelas 4.13 e 4.14 apresentam os resultados e as condições experimentais dos ensaios realizados.

Tabela 4.13 - Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da geometria do substrato.

Composição do Banho Eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de aço (Fe - C) e anodos (4) de tântalo (Ta)

Temperatura = 750°C

Perfil do catodo	**D.C.C.** mA/cm^2	**Tempo de eletrólise** (minutos)	**E.C.C.** %	**Espessura estimada da camada** µm	**Aspecto visual do depósito**
A	25	60	98	20	liso, aderente
A	25	60	100	20	liso, aderente
B	50	25	89	24	liso, manchado e aderente

Tabela 4.14 Resultados e condições experimentais de vários ensaios de eletrodeposição. Efeitos da geometria do substrato.

Composição do Banho eletrolítico: FLINAK + 15% K_2TaF_7

Eletrodos: catodo de cobre (Cu) e anodos (4) de tântalo (Ta)

Temperatura = 750°C

Perfil do catodo	**D.C.C.** mA/cm^2	**Tempo de eletrólise** (minutos)	**E.C.C.** %	**Espessura estimada da camada** µm	**Aspecto visual do depósito**
B	25	90	10	30	liso, brilhante e aderente
B	23	180	87	53	liso, brilhante e aderente
B	25	120	85	34	liso, brilhante e aderente
B	25	60	87	18	liso, brilhante e aderente
B	50	30	91	19	liso, brilhante e aderente
B	20	60	86	14	liso, brilhante e aderente
A	50	30	92	19	liso, brilhante e aderente
A	25	60	87	18	liso, brilhante e aderente

Quando se utilizou cobre como substrato todos os revestimentos apresentaram superfície lisa, sem defeitos, de cor cinza metálico. Os depósitos de tântalo sobre aço apresentaram uma superfície mais áspera, em algumas

condições. Observou-se que, para uma mesma temperatura, mantendo-se constante a carga (I x t) obteve-se um revestimento melhor na condição em que a corrente era maior e o tempo de eletrólise era menor, muito embora o aumento da intensidade de corrente pareça favorecer a formação do crescimento na forma de "chapéu". As figuras 4.49 e 4.50 apresentam as fotografias de algumas peças de aço e de cobre, com tântalo eletrodepositado.

Figura 4.49 - Fotografia de um revestimento de tântalo sobre aço, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2; t = 25 minutos; (Perfil B).

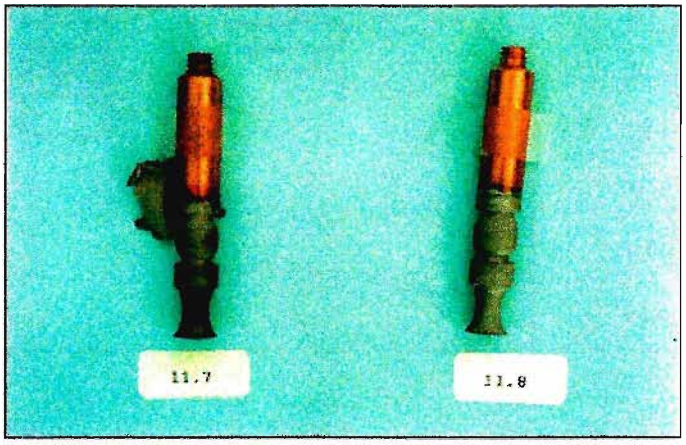


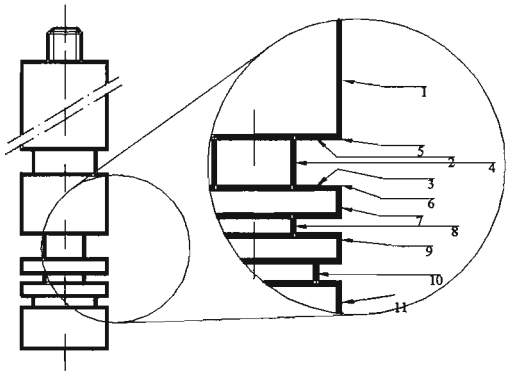
Figura 4.50 - Fotografia de revestimentos de tântalo sobre cobre, depositados nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7

11.7 - T=750°C; D.C.C. = 50mA/cm^2; t=30 minutos; (Perfil B);

11.8 - T=750°C ; D.C.C. = 20 mA/cm^2; t=60 minutos; (Perfil B).

A observação da espessura dos revestimentos através de microscopia óptica, em diferentes posições do catodo revelou uma uniformidade de espessura depositada na região central do depósito. A figura 4.51 apresenta as medidas feitas das espessuras de um depósito de tântalo sobre um catodo de cobre, com o perfil A. Com relação à deposição do tântalo nas cavidades, observou-se que a espessura da camada depositada foi mais uniforme nas cavidades pouco profundas e com pouca abertura do que naquelas com grande profundidade e grande abertura.

O efeito de borda, isto é, espessura maior de camada depositada nas arestas e cantos vivos dos catodos, foi bastante visível nestes experimentos[35].



1 – 21 μm
2 – 6 μm
3 – 18 μm
4 – 12 μm
5 – 25 μm
6 – 31 μm
7 – 22 μm
8 – 6 μm
9 – 24 μm
10 – 18 μm
11 – 25 μm

Figura 4.51 – Medidas das espessuras de um revestimento de tântalo sobre cobre (Perfil A), através de microscopia óptica. Condições de obtenção do depósito de tântalo: D.C.C. = 25 mA/cm^2; t = 60 minutos; T = 750°C. E.C.C. = 87%; espessura teórica do revestimento = 20 μm.

4.2 – Avaliação da Resistência à Corrosão dos Revestimentos de Tântalo

Como já foi mencionado na Introdução, o último objetivo deste trabalho é a comparação da resistência à corrosão dos revestimentos de tântalo com a do tântalo comercial maciço, através de medidas eletroquímicas.

Do ponto de vista de qualidade de depósito, o revestimento ideal é aquele que apresenta uma superfície lisa, com ausência de porosidades e incrustações e é aderente ao substrato. Sabe-se que revestimentos metálicos protetores espessos normalmente não apresentam porosidades, mas não são economicamente viáveis, principalmente quando se trata de metais refratários. Porém, depósitos muito finos geralmente não apresentam resistência à corrosão em meios agressivos; por outro lado, revestimentos mais espessos são obtidos em densidades de corrente mais elevadas ou tempos de duração de eletrólise mais longos, que favorecem o crescimento de superfícies ásperas e de irregularidades, chegando até a formar dendritas. Se o metal do revestimento é mais nobre que o metal do substrato, qualquer porosidade faz com que o metal base torne-se o anodo de uma célula de ação local. A combinação de grandes áreas catódicas do revestimento e pequenos anodos microscópicos do metal base pode acarretar a corrosão por pite do substrato. Microtrincas e irregularidades na superfície do depósito também podem dar origem a este tipo de ataque. A corrosão normalmente ocorre sob o revestimento, até que o aumento de volume causado pelos produtos da corrosão resulta na esfoliação do revestimento protetor [8].

Tensão interna nos depósitos é outra propriedade importante; em geral, a resistência à corrosão de um material eletrodepositado diminui com o aumento da tensão interna no depósito. Tensões internas podem ser causadas por:

- ajustamento defeituoso do retículo cristalino entre o substrato e as camadas iniciais do depósito ou

- modo de deposição e cristalização[35].

Em vista disto, foram realizados diversos ensaios eletroquímicos exploratórios visando testar a resistência à corrosão de revestimentos de tântalo obtidos com alta eficiência de corrente, nas condições operacionais definidas como ótimas nos tópicos 4.1.1, 4.1.2 e 4.1.3. Estas medidas foram acompanhadas de análises químicas da solução de ensaio. Nos ensaios dos eletrorrevestimentos de tântalo sobre cobre em meio de ácido nítrico, muitas vezes foi possível detectar a presença de cobre em solução, devido a porosidades ou falhas nos depósitos, através da simples observação visual da coloração azulada da solução. A análise da solução através de espectroscopia por plasma indutivamente acoplado (I.C.P.) confirmou e quantificou o teor de cobre dissolvido.

Consequentemente, definiram-se as seguintes condições ideais para obtenção, com alta eficiência de corrente, de revestimentos de boa qualidade e resistentes à corrosão em meios agressivos: temperatura de 750°C, densidade de corrente catódica de 50 mA/cm^2 e tempo de eletrólise de 30 minutos; os depósitos assim eletrodepositados apresentaram espessuras na faixa de 18 μm a 25 μm. Estes revestimentos, destinados aos testes de corrosão, foram obtidos simultaneamente utilizando-se o dispositivo apresentado na figura 3.5, fazendo-se uso de 4 catodos e 5 anodos. Os depósitos, obtidos com eficiência de corrente média de 97%, não apresentaram nenhuma alteração na superfície externa em comparação aos revestimentos obtidos com um único catodo.

A figura 4.52 mostra a seção transversal de um revestimento de tântalo sobre cobre, eletrodepositado nas condições operacionais citadas. Observa-se, através da micrografia, a excelente qualidade da interface substrato/revestimento, bem como a homogeneidade na espessura da camada, mesmo com um aumento de 500 vêzes.

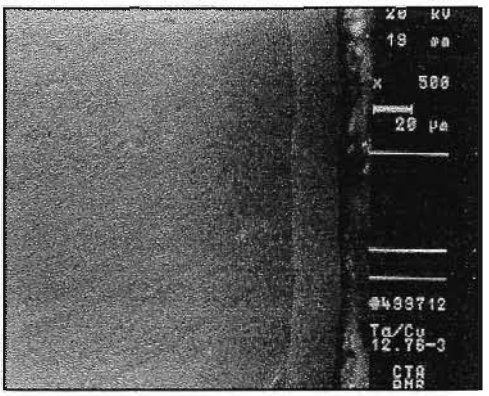


Figura 4.52 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal de um revestimento de tântalo sobre cobre, depositado nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C.=50 mA/cm^2; T = 750°C e t = 30 minutos (Aumento 500x).

A figura 4.53 mostra a análise por energia dispersiva de um depósito de tântalo sobre cobre, obtido nas condições escolhidas como ótimas para os revestimentos destinados aos ensaios de corrosão; foram detectadas impurezas de carbono, oxigênio e alumínio.

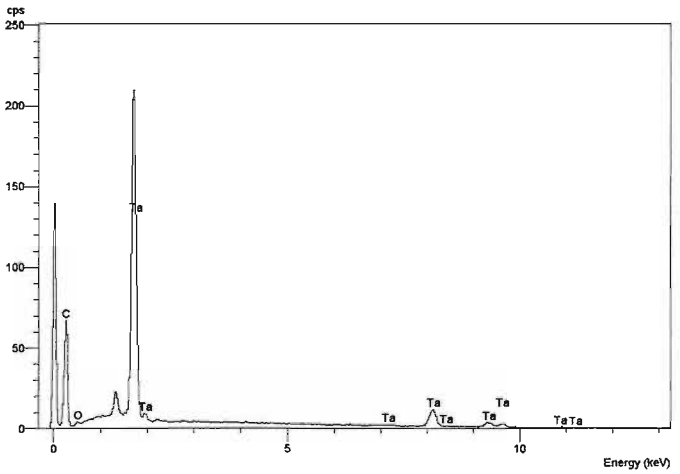


Figura 4.53 – Energia Dispersiva por Raios X do Tântalo eletrodepositado sobre cobre nas seguintes condições: FLINAK + 15% em massa de K_2TaF_7; D.C.C. = 50 mA/cm^2; T = 750°C e t = 30 minutos.

O acompanhamento do potencial eletroquímico em função do tempo de imersão, em um determinado meio, permite obter informações sobre a nobreza do material, bem como sobre a formação ou ruptura de películas passivantes sobre o mesmo.

Assim, as curvas de potencial de circuito aberto em função do tempo até o atendimento de um valor "quase" estacionário, constituíram um meio simples, mas, bastante seguro para comprovar a resistência do material estudado em um determinado meio, a partir da comparação com um padrão, no caso o tântalo maciço.

Neste trabalho foi considerado potencial de corrosão (E_{corr}) o valor obtido em condições estácionárias para o potencial de circuito aberto ($E_{circ.aberto}$), isto é, quando $E_{circ.aberto}$ independe do tempo, ou melhor atinge um valor "quase" estacionário.

A seguir são apresentados os resultados das curvas potencial de circuito aberto x tempo, feitas à temperatura ambiente, para os sistemas estudados, nos seguintes meios ácidos inorgânicos: ácido nítrico, ácido clorídrico e ácido sulfúrico.

Ensaios Eletroquímicos

4.2.1 Eletrorrevestimentos de Tântalo sobre Cobre

♦ Em meio de Ácido Nítrico a 40% em massa

As figuras 4.54, 4.55 e 4.56 apresentam as curvas potencial x tempo, feitas à temperatura ambiente, do tântalo comercial em meio de ácido nítrico em concentração de 40% em massa. Em cada uma delas é apresentado o valor do

potencial de circuito aberto "quase" estacionário, isto é, potencial de corrosão, E_{corr}. Observou-se uma diferença máxima de apenas 40 mV entre os 3 valores para o potencial de circuito aberto "quase" estacionário: 741 mV, 770 mV e 781 mV.

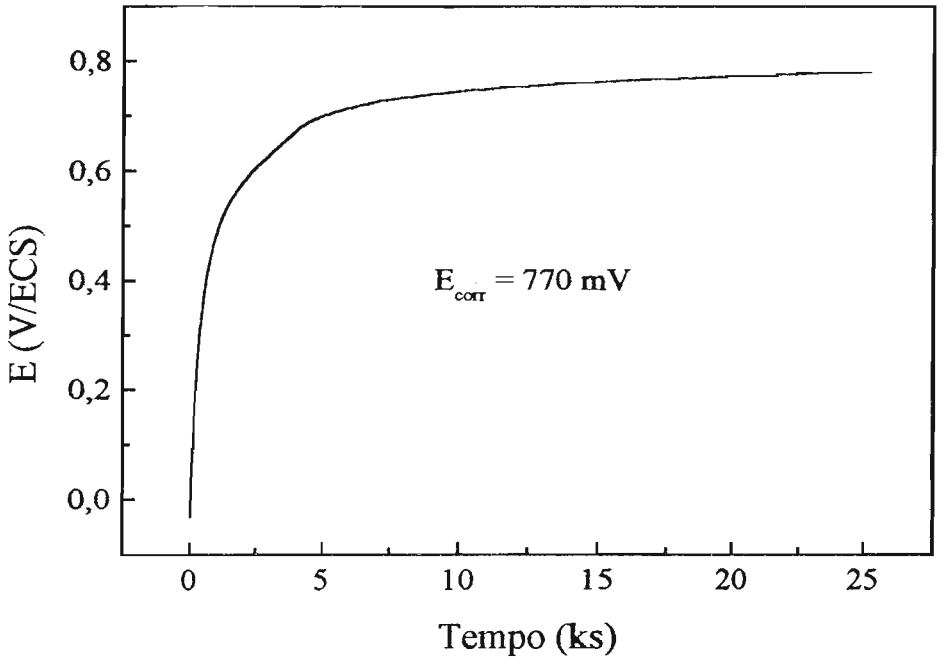


Figura 4.54 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 40% a 25°C.

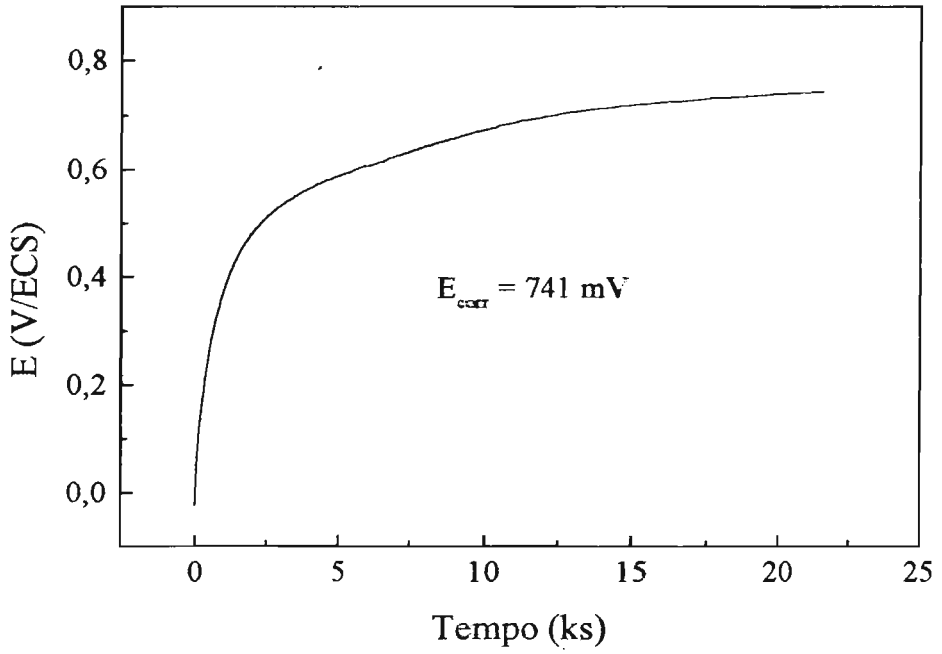


Figura 4.55 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 40% a 25°C.

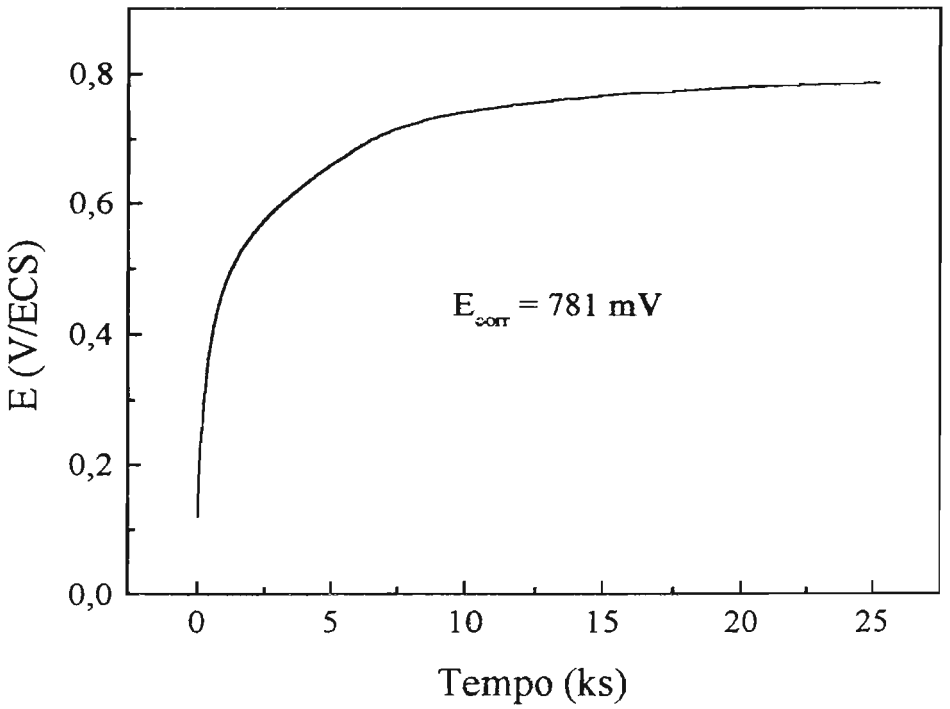


Figura 4.56 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 40% a 25°C.

As figuras 4.57 e 4.58 mostram as curvas potencial x tempo de revestimentos de tântalo sobre substrato de cobre em meio de ácido nítrico a 40% em massa à temperatura ambiente. Observa-se que revestimentos bastante delgados com espessuras de 21 μm e 18 μm apresentaram curvas com excelente aspecto. Os revestimentos exibiram valores de potencial de corrosão bastante concordantes com aqueles do tântalo maciço no mesmo meio.

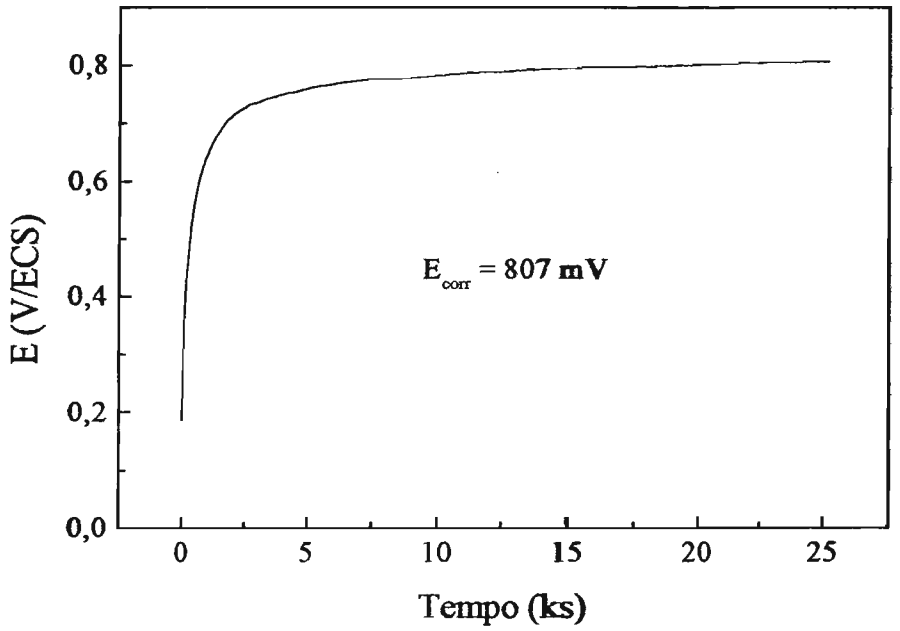


Figura 4.57 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=21 μm) em meio de HNO_3 40% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30 minutos.

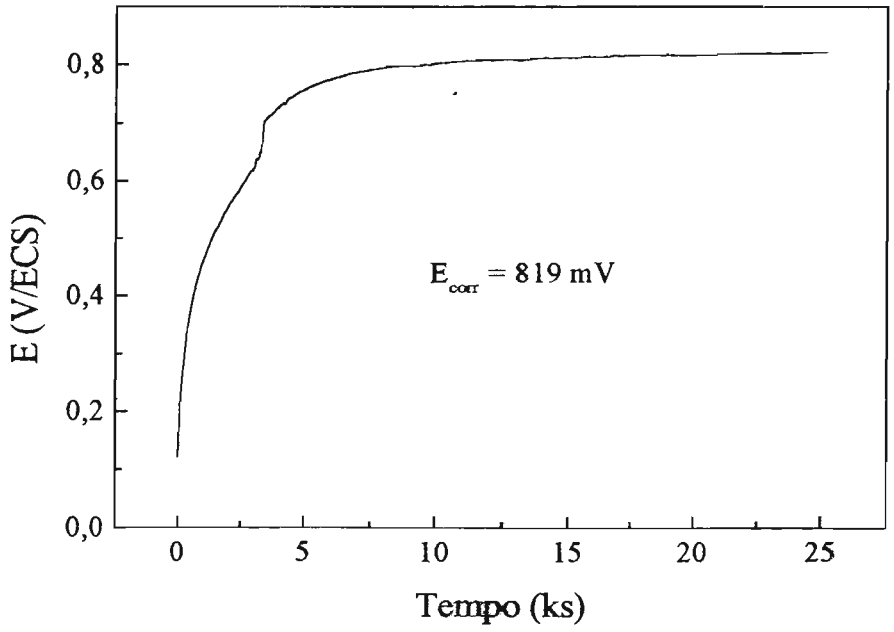


Figura 4.58 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=18 μm) em meio de HNO_3 40% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30 minutos .

Fujii [27] encontrou o valor de 883 mV para o potencial de corrosão do tântalo em meio de solução de HNO_3 8 M em ebulição. Este valor parece concordante com o valor encontrado neste trabalho (813 ± 6) mV para o tântalo e revestimentos de tântalo sobre cobre, em meio de HNO_3 7,6 M (solução de ácido nítrico a 40% em massa) à temperatura ambiente.

A figura 4.59 mostra a curva potencial x tempo, em meio de ácido nítrico a 40% em massa, de um revestimento de tântalo sobre cobre de espessura maior, 45 μm, obtido em densidade de corrente de 30 mA/cm^2 e tempo de eletrólise de 120 minutos. Observou-se que o potencial foi um pouco sensível à presença de irregularidades na superfície, provocadas pelo tempo maior de eletrólise. O potencial de circuito aberto "quase" estacionário foi menos positivo em relação aos potenciais observados nas curvas de revestimentos menos espessos apresentadas nas figuras 4.57 e 4.58, mas foi bastante concordante com os valores encontrados para o tântalo maciço.

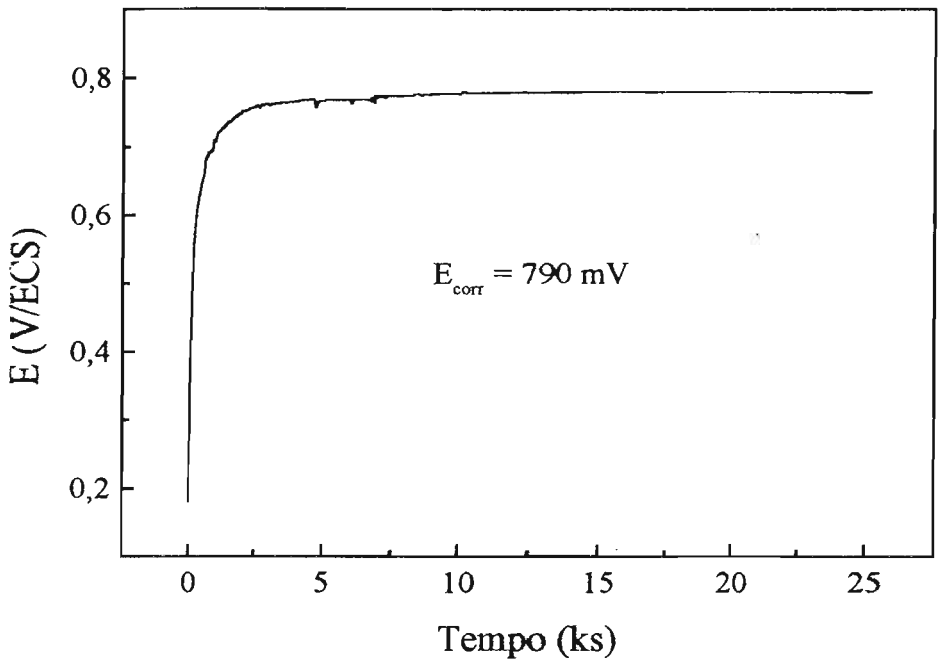


Figura 4.59 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=45 μm) em meio de HNO_3 40% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 30 mA/cm^2 e t = 120 minutos.

♦ **Em meio de Ácido Nítrico a 50% em massa**

As figuras 4.60, 4.61 e 4.62 apresentam as curvas potencial x tempo do tântalo maciço, feitas à temperatura ambiente em meio de ácido nítrico a 50% em massa. Os valores do potencial de corrosão do tântalo neste meio variaram de 826 mV a 862 mV.

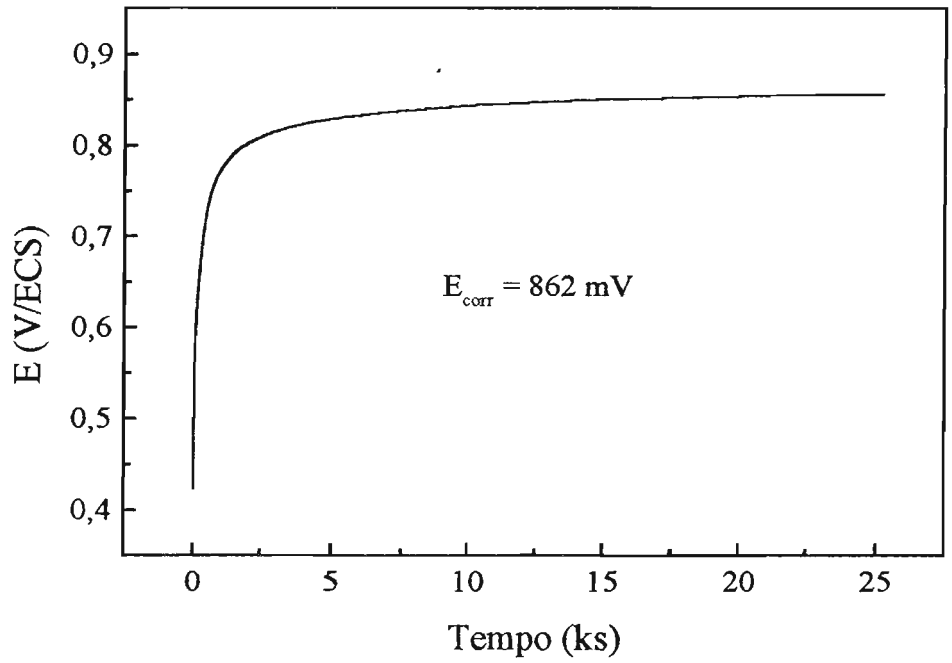


Figura 4.60 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 50% a 25°C.

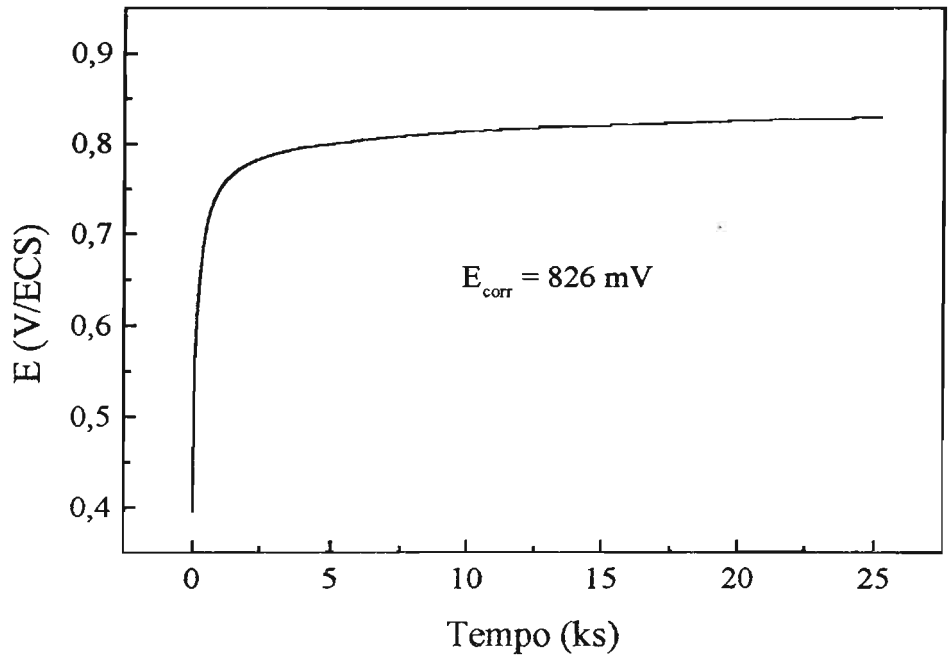


Figura 4.61 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 50% a 25°C.

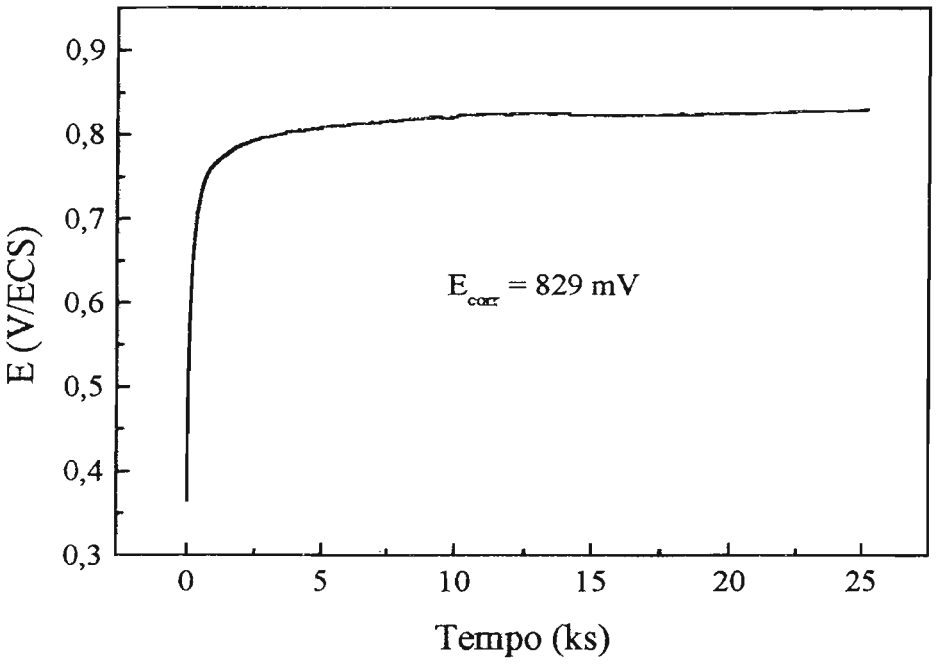


Figura 4.62 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 50% a 25°C.

As figuras 4.63 e 4.64 mostram as curvas de potencial feitas à temperatura ambiente, de revestimentos de tântalo sobre cobre obtidos nas condições definidas como ideais: temperatura de 750°C, densidade de corrente catódica de 50 mA/cm^2 e tempo de duração da eletrólise de 30 minutos, em meio de ácido nítrico a 50% em massa. Os potenciais de circuito aberto "quase" estacionários calculados, de 853 mV e 850 mV, coincidem com a faixa encontrada para o tântalo em meio de ácido nítrico a 50% em massa. Há de se observar o excelente comportamento do potencial na curva apresentada pelo revestimento de tântalo de espessura de 21 μm.

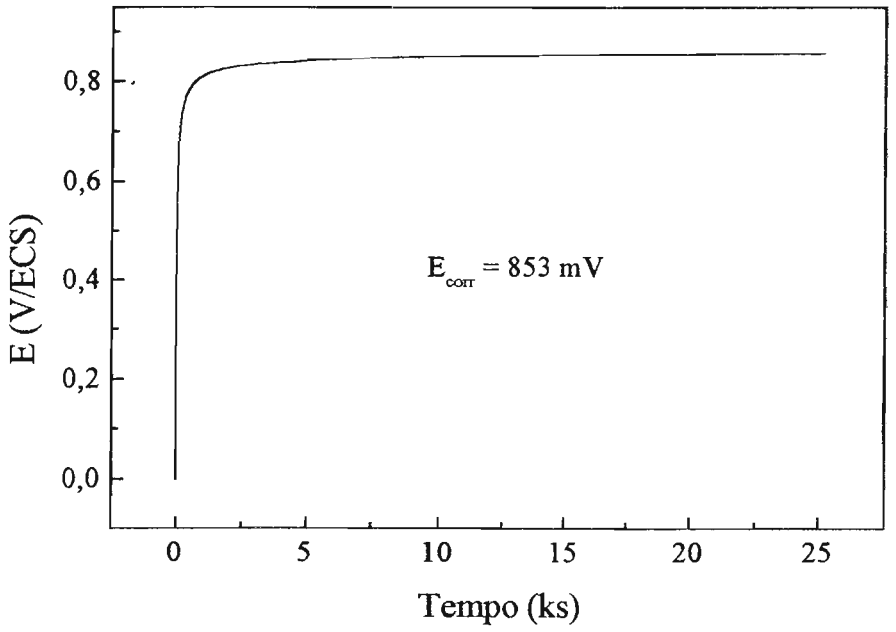


Figura 4.63 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=21 μm) em meio de HNO_3 50% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30 minutos.

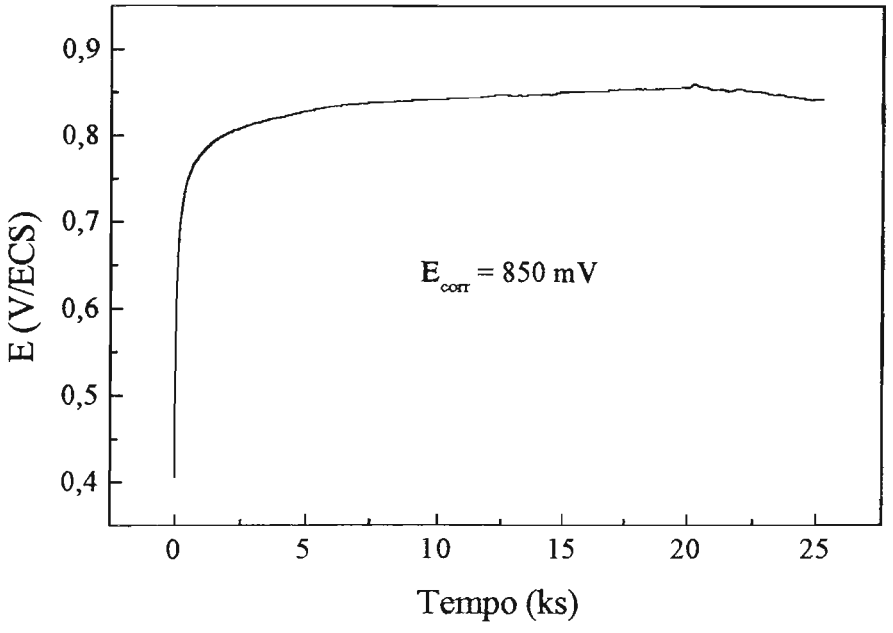


Figura 4.64 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=25 μm) em meio de HNO_3 50% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C .= 50 mA/cm^2 e t = 30 minutos.

♦ **Em meio de Ácido Nítrico a 60% em massa**

Em ácido nítrico a 60% em massa o tântalo comercial apresentou curvas potencial x tempo semelhantes àquelas feitas em ácido nítrico a 50% em massa; com o aumento da concentração de ácido o potencial tende a se deslocar para valores mais nobres. As figuras 4.65 e 4.66 mostram as curvas de potencial feitas para o tântalo comercial em meio de ácido nítrico a 60% em massa à temperatura ambiente. O potencial evoluiu de maneira bastante comportada com o metal começando a passivar após aproximadamente 2 horas de imersão na solução de ácido. Os potenciais de corrosão de 863 mV e 882 mV foram bastante próximos.

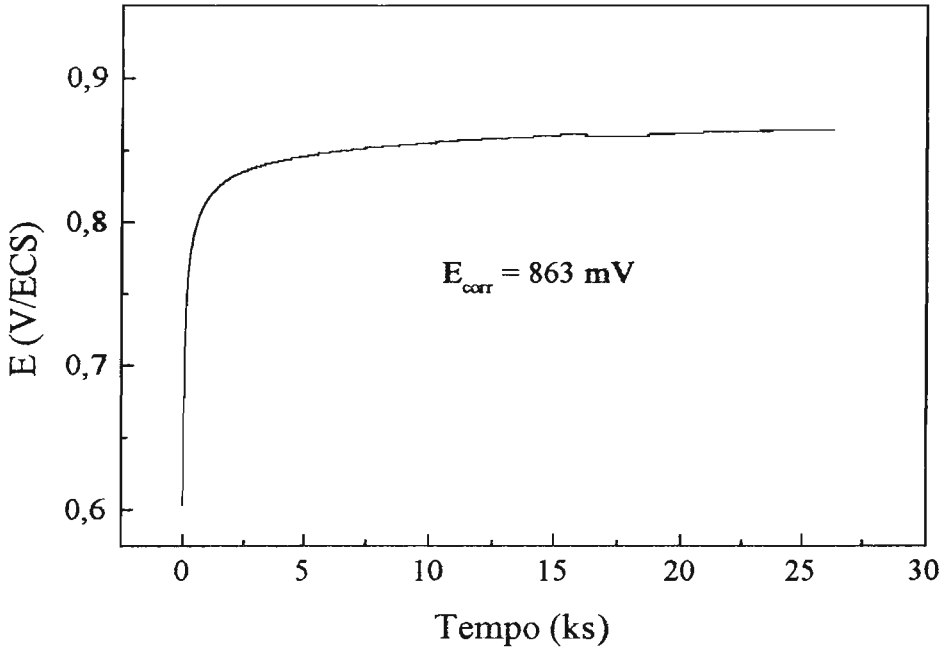


Figura 4.65 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 60% a 25°C.

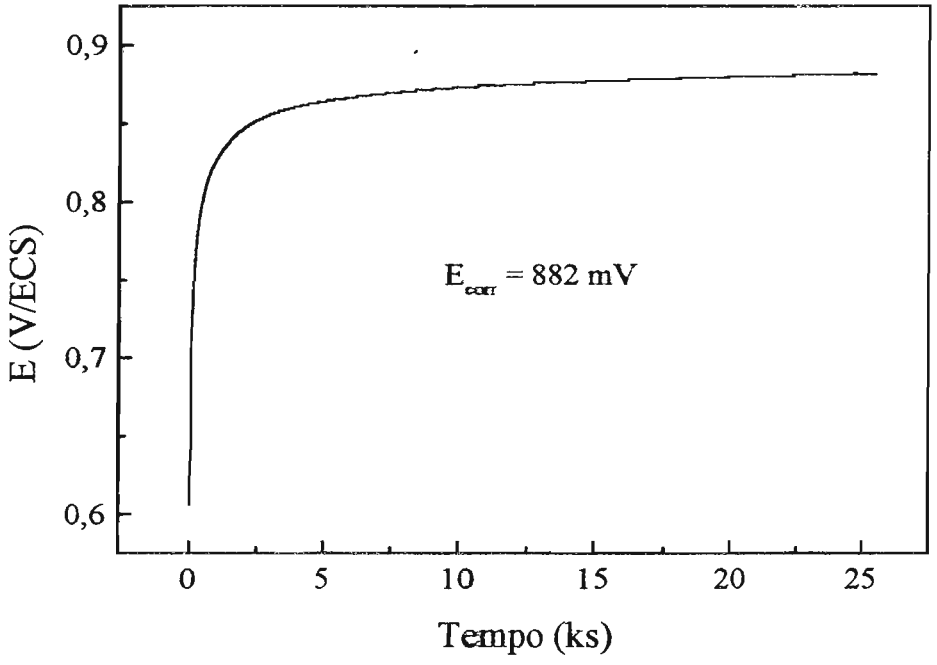


Figura 4.66 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de HNO_3 60% a 25°C.

Revestimentos de tântalo sobre cobre obtidos nas condições de eletrólise consideradas ideais, com espessuras de 25 μm e 21 μm, apresentaram comportamento eletroquímico idêntico ao do tântalo comercial em meio de ácido nítrico a 60% em massa. As figuras 4.67 e 4.68 apresentam as curvas para estes revestimentos, feitas em ácido nítrico a 60% em massa à temperatura ambiente. A evolução do potencial foi idêntica àquela apresentada pelo tântalo; os revestimentos passivaram em potenciais de 862mV e 883 mV, exatamente os valores apresentados pelo tântalo comercial.

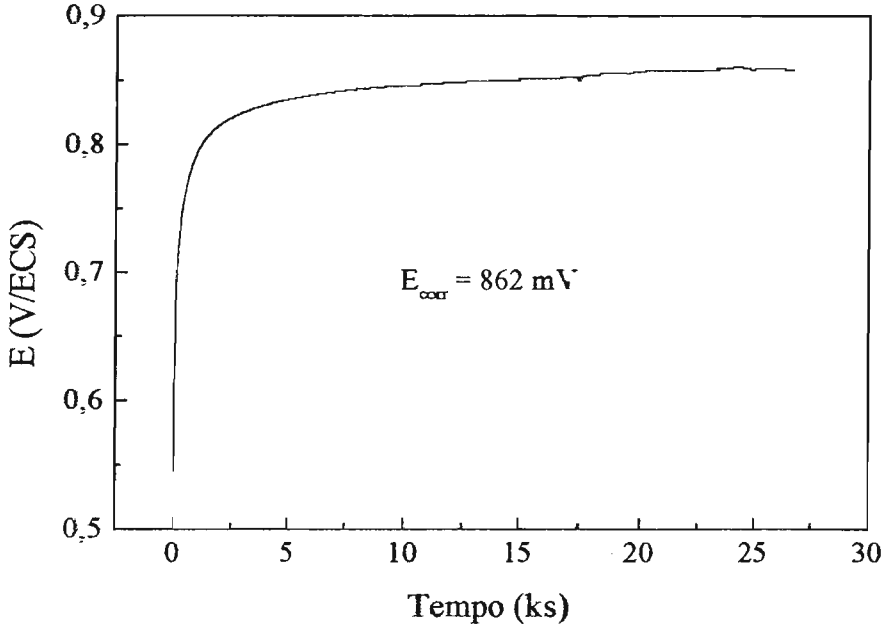


Figura 4.67 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=25 μm) em meio de HNO_3 60% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30 minutos.

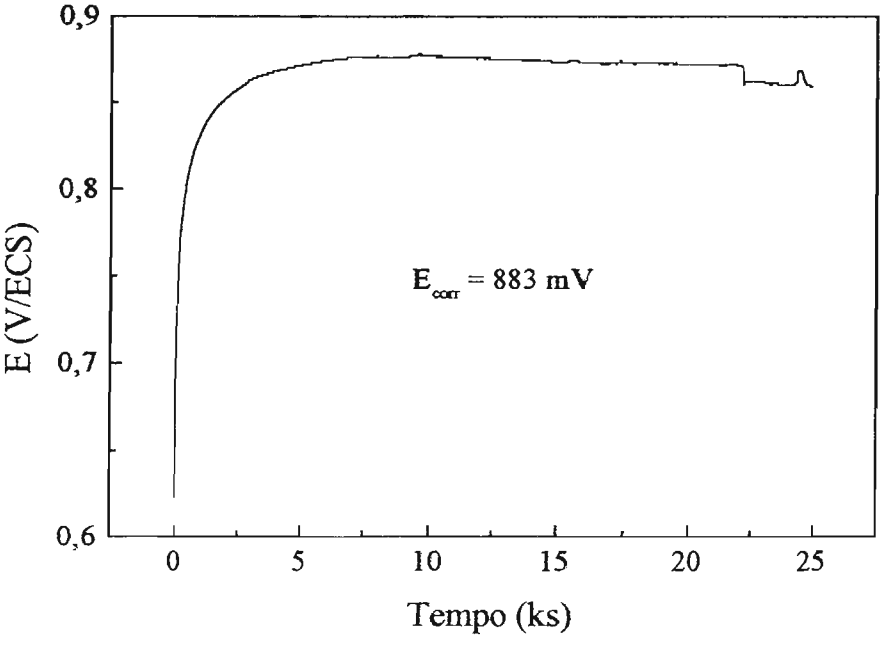


Figura 4.68 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=21 μm) em meio de HNO_3 60% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30 minutos.

♦ **Em meio de Ácido Clorídrico a 3,6% em massa**

Ensaios exploratórios executados em soluções de ácido clorídrico mostraram que o tântalo demorava para passivar neste meio. As figuras 4.69 e 4.70 mostram as curvas feitas para o tântalo maciço em solução de ácido clorídrico a 3,6% em massa à temperatura ambiente. As curvas apresentaram aproximadamente a mesma evolução, com potenciais de circuito aberto "quase" estacionários tendendo a se estabilizarem na faixa de –206 mV (figura 4.69) a –245 mV (figura 4.70). Revestimentos de tântalo obtidos nas condições determinadas como ideais, temperatura de 750°C, densidade de corrente catódica de 50 mA/cm^2 e tempo de eletrólise de 30 minutos, com espessuras de 18 μm, apresentaram uma curva potencial x tempo bastante semelhante à do tântalo no mesmo meio com valor do potencial de corrosão tendendo a – 220 mV (figura 4.71).

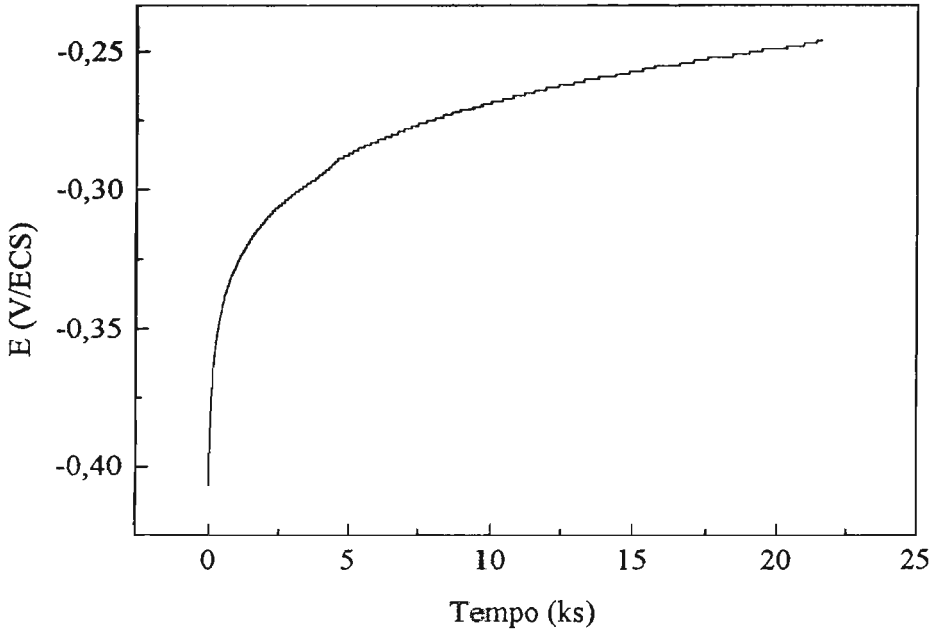


Figura 4.69 - Curva potencial x tempo do tântalo comercial em meio de HCl 3,6 % a 25°C.

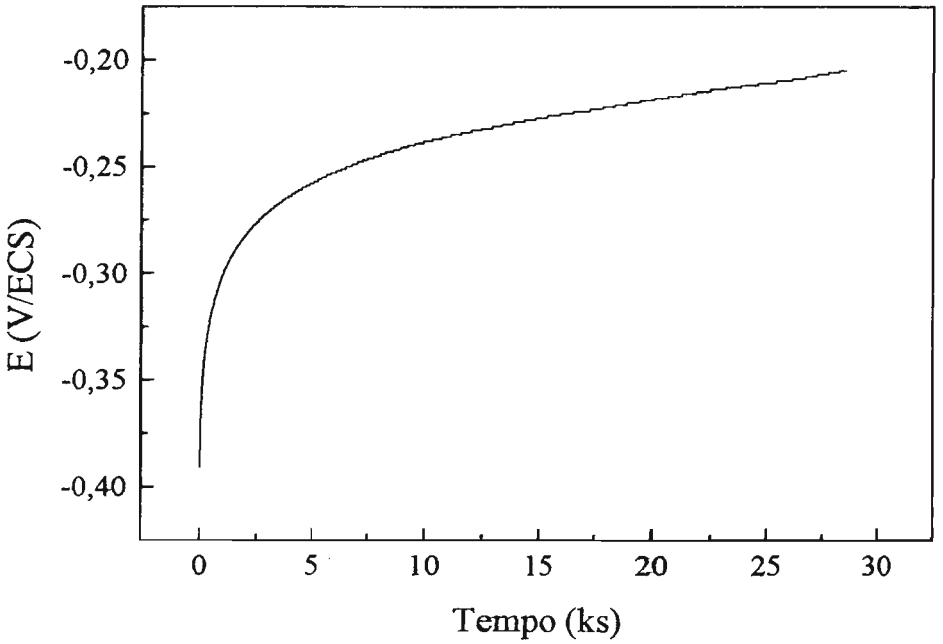


Figura 4.70 - Curva potencial x tempo do tântalo comercial em meio de HCl 3,6% a 25°C.

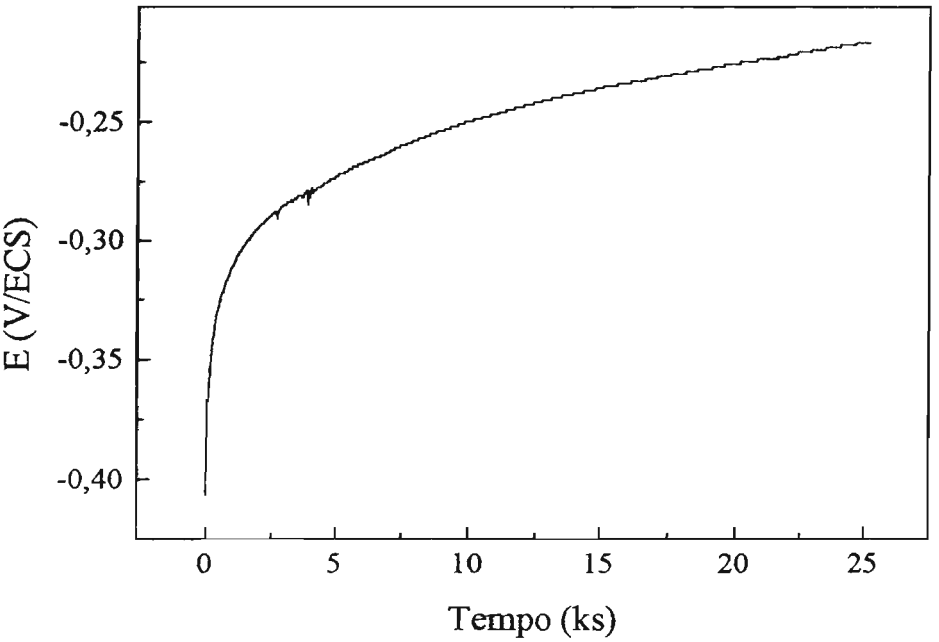


Figura 4.71 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=18 μm) em meio de HCl 3,6% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30 minutos.

♦ Em meio de Ácido Sulfúrico a 80% em massa

Em soluções de ácido sulfúrico a 80% em massa à temperatura ambiente, o tântalo apresentou uma curva razoável, tendendo à passivação em potenciais próximos de 400 mV (figura 4.72). Revestimentos de tântalo sobre cobre, com espessura de 20 μm, eletrodepositados à temperatura de 750°C, em densidade de corrente catódica de 50 mA/cm^2 e tempo de eletrólise de 30 minutos, mostraram uma curva potencial x tempo de aspecto melhor que o tântalo comercial, com formação do filme passivante em potencial mais positivo, 487 mV (figura 4.73).

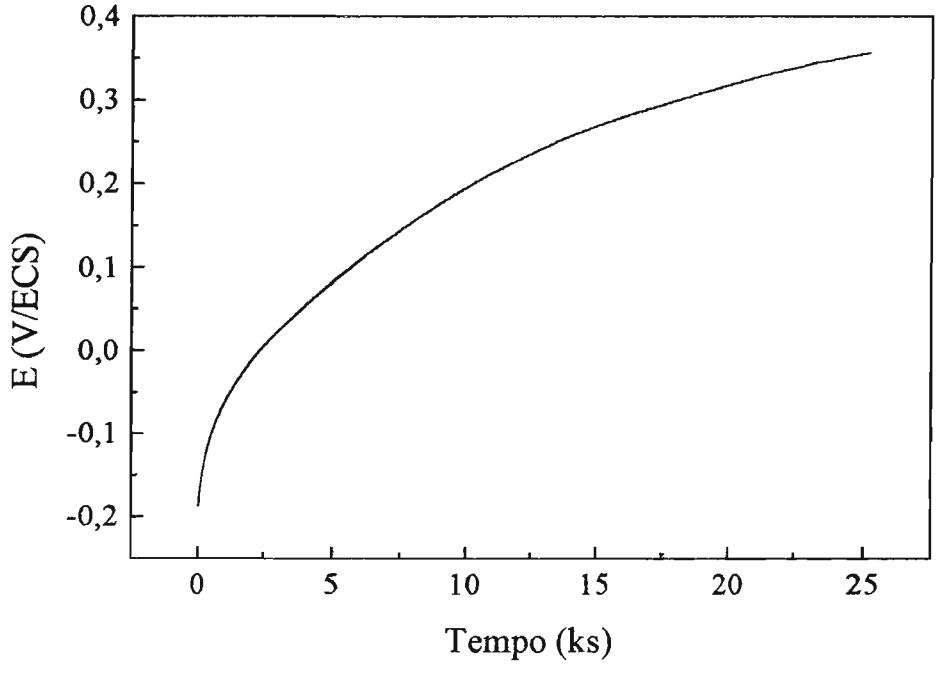


Figura 4.72 - Curva potencial x tempo do tântalo maciço em meio de H_2SO_4 80% a 25°C.

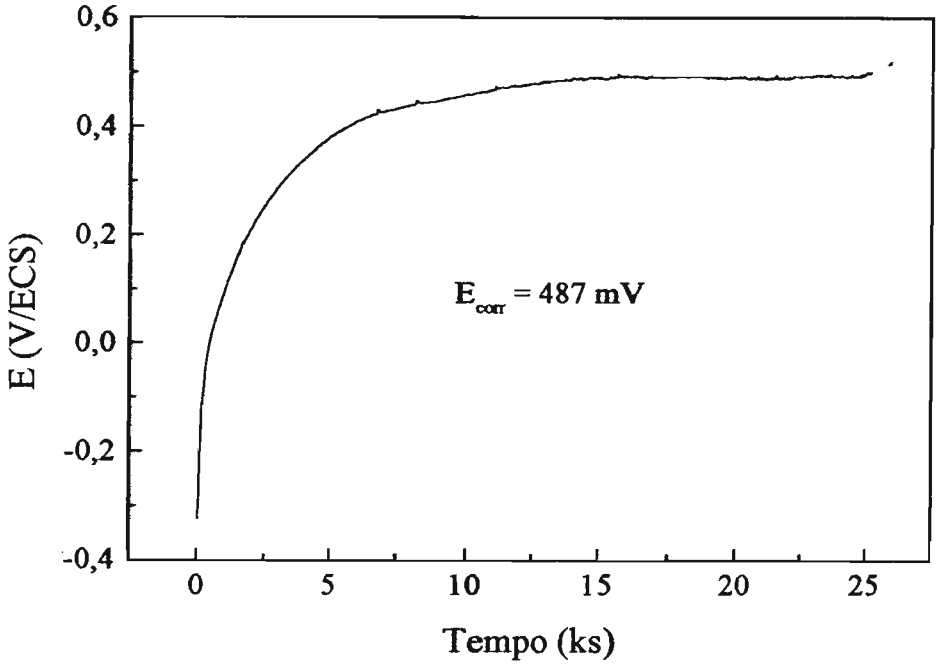


Figura 4.73 - Curva potencial x tempo do eletrodo de cobre revestido com tântalo (e=20 μm) em meio H_2SO_4 80% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30 minutos.

A tabela 4.15 apresenta os valores médios dos potenciais de corrosão (E_{corr}) observados para o tântalo maciço e para os revestimentos de tântalo sobre cobre nos diversos meios ácidos estudados.

Tabela 4.15 - Comparação entre os valores médios dos Potenciais de Corrosão (mV) observados para o Tântalo Maciço Comercial e para os Revestimentos de Tântalo sobre Cobre em Soluções de Ácidos em várias concentrações.

Meio (% em massa)	**Tântalo Maciço**	**Revestimento Ta/Cu (e = 18μm a 25μm)**
HNO_3 40%	764 ± 15	813 ± 6
HNO_3 50%	839 ± 15	852 ± 2
HNO_3 60%	873 ± 10	873 ± 11
HCl 3,6%	-226 ± 15	-220
H_2SO_4 80 %	~400	487

4.2.2 Eletrorrevestimentos de Tântalo sobre Aço

♦ **Em meio de Ácido Nítrico a 40% em massa**

Na figura 4.74 está representada a curva potencial x tempo em meio de ácido nítrico a 40% em massa, de um revestimento de tântalo sobre aço, de espessura de 45 μm, obtido em densidade de corrente de 30 mA/cm^2, temperatura de 750°C e tempo de eletrólise de 120 minutos. O potencial de circuito aberto "quase" estácionário, de 750 mV coincidiu com o do tântalo maciço no mesmo meio (figuras 4.54 a 4.56); note-se um maior intervalo de tempo para a estabilização do potencial. Os ensaios eletroquímicos foram feitos três dias após o experimento de eletrorrevestimento.

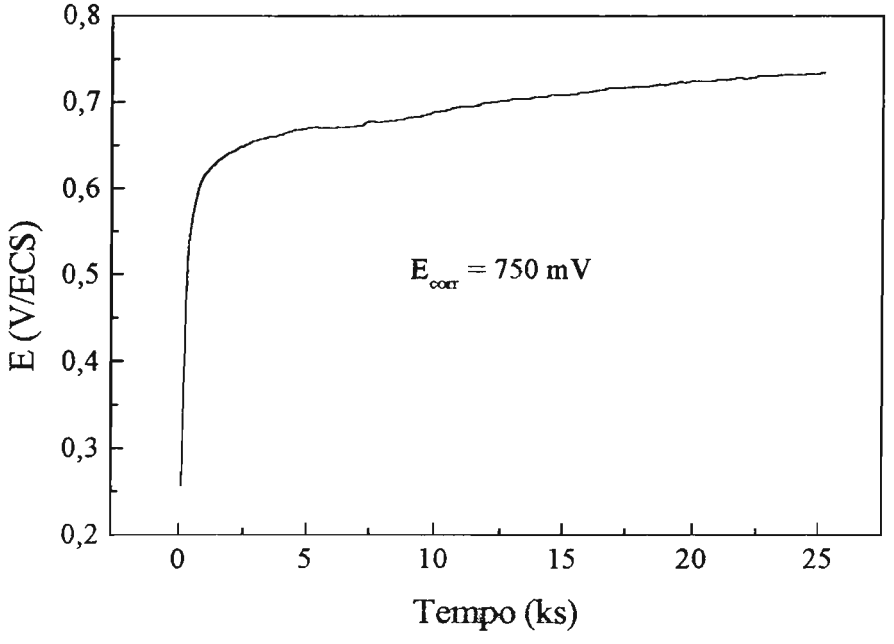


Figura 4.74 - Curva potencial x tempo do eletrodo de aço revestido com tântalo (e=45 μm) em meio de HNO_3 40% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 30 mA/cm^2 e t = 120 minutos .

♦ **Em meio de Ácido Clorídrico a 3,6% em massa**

A figura 4.75 apresenta a curva potencial x tempo em meio de ácido clorídrico a 3,6% em massa para um revestimento de tântalo sobre aço, recém depositado.

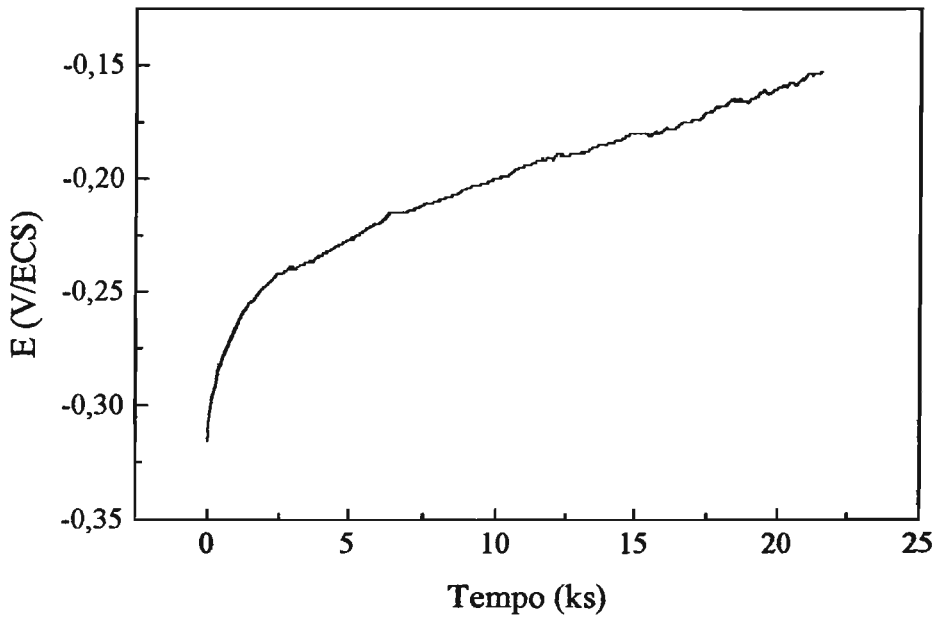


Figura 4.75 - Curva potencial x tempo do eletrodo de aço revestido com tântalo (e=19 μm) em meio de HCl 3,6% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30 minutos.

As figuras 4.76 e 4.77 apresentam as curvas potencial x tempo para dois revestimentos eletrodepositados sob as mesmas condições, mas o intervalo de tempo entre os eletrorrevestimentos e os ensaios eletroquímicos foi de 6 meses (figura 4.76) e 3 meses (figura 4.77).

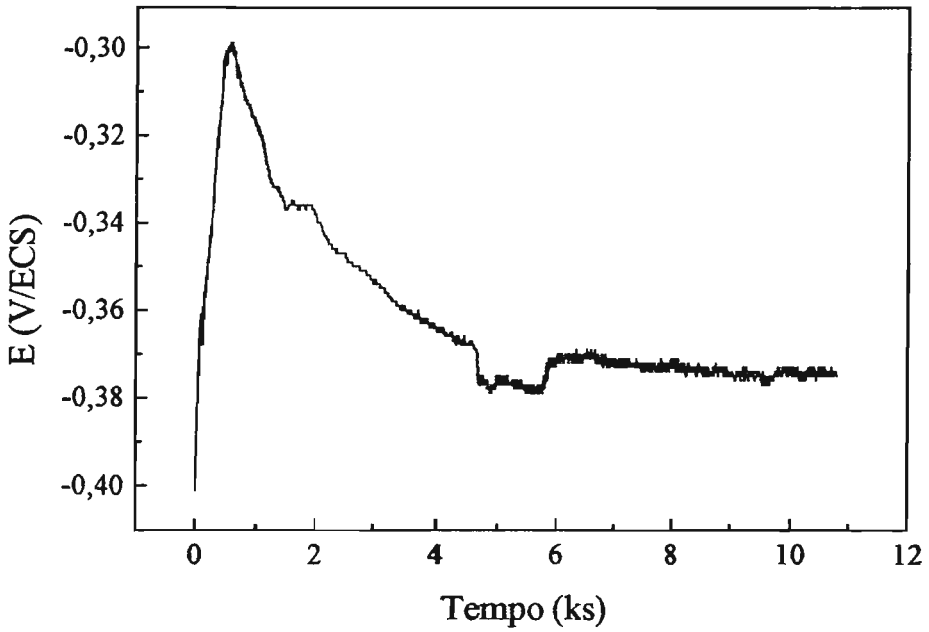


Figura 4.76 - Curva potencial x tempo do eletrodo de aço revestido com tântalo (e=19 μm) em meio de HCl 3,6% a 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T=750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30 minutos.

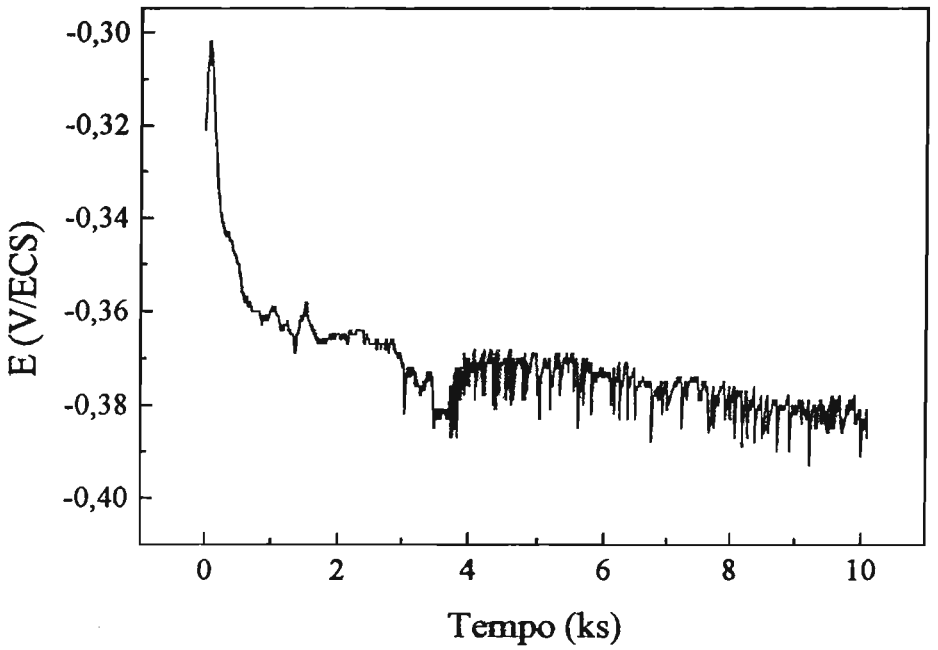


Figura 4.77 - Curva potencial x tempo do eletrodo de aço revestido com tântalo (e=18 μm) em meio de HCl 3,6% à 25°C. Condições de obtenção do depósito de tântalo: T = 750°C; D.C.C. = 50 mA/cm^2 e t = 30 minutos .

Percebeu-se nestes casos que a curva $E_{circ.aberto}$ x tempo foi totalmente diferente das observadas para o tântalo maciço (figura 4.70) e para o eletrodo de aço recém-revestido (figura 4.75). O potencial de circuito aberto evoluiu para valores mais negativos, sugerindo que com o tempo o eletrodo se torna mais ativo em vez de se passivar. Diante do fato de ser o substrato constituído de aço carbono surgiu a suspeita de que o ferro metálico estivesse difundindo para superfície. Análise por energia dispersiva por raios X do depósito constatou a presença de 3,8% de ferro no revestimento de tântalo sobre aço. Este teor de ferro corresponde a 38.000 ppm, número que deve ser apresentado para mostrar que o referido teor é muito superior aos apresentados na tabela 4.10, onde o ferro comparado a este é residual. É importante salientar que no caso de eletrodos de cobre, diferentes intervalos de tempo entre os ensaios de eletrodeposição e os ensaios eletroquímicos não mostraram qualquer mudança de comportamento da interfase. Além disso, análise por energia dispersiva por raios X confirmou a presença de 100% de tântalo no depósito de tântalo sobre cobre.

Os estudos feitos com revestimentos de tântalo sobre aço em outras concentrações de ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico mostraram comportamento totalmente diverso daquele observado para o tântalo maciço, provavelmente, devido também à presença de ferro no depósito.

Ensaios Gravimétricos

Como já foi citado no Capítulo 3, os eletrodos utilizados nos ensaios de eletrorrevestimento eram cilindros que foram revestidos com tântalo até altura aproximada de 3 cm. Para execução dos testes gravimétricos os eletrodos revestidos foram seccionados de maneira a eliminar a parte do substrato (cobre) não revestida. Entretanto, o grande problema era como isolar a seção transversal do substrato, exposta devido ao seccionamento do eletrodo. Parecia que a melhor opção era revestir as 2 extremidades do eletrodo seccionado, com embutimentos feitos com Teflon a quente, com as seguintes finalidades:

- proteger a face exposta do substrato que, devido ao seccionamento do eletrodo, sofreria ataque da solução corrosiva;
- proteger a ponta revestida do eletrodo, que é normalmente a região mais propensa a apresentar irregularidades no revestimento, como porosidades, crescimento de superfícies mais ásperas e até de dendritas.

Desta maneira, a área do depósito exposta à solução corrosiva seria a região central do revestimento, que é aquela que apresenta maior uniformidade e homogeneidade.

Porém, após vários ensaios, suspeitou-se que quando exposto a meios ácidos em ebulição, o Teflon sofreria ataque, o que afetaria suas propriedades mecânicas.

A tabela 4.16 apresenta os valores de perda de massa observados para peças de Teflon após 48 horas de imersão em soluções de ácidos nas correspondentes temperaturas de ebulição.

Tabela 4.16 - Valores médios de perda de massa observados para o Teflon em meios de ácidos sulfúrico e nítrico nas correspondentes temperaturas de ebulição.

Meio	**Perda de Massa** gramas
H_2SO_4 60%	$1,4.\ 10^{-4}$
HNO_3 50%	$2,5.\ 10^{-4}$

Após a execução de vários ensaios em soluções de ácido sulfúrico e de ácido nítrico em ebulição, observou-se que alguns testes foram reprodutíveis e outros não. A razão para este insucesso, talvez fosse a eventual deformação do Teflon, permitindo que a solução corrosiva penetrasse através de possíveis frestas entre o revestimento e o embutimento e atingisse a parte nua do substrato. A tabela 4.17 apresenta os valores de velocidade de corrosão ($\Delta m / \Delta t.S$) observados para o tântalo comercial e para os revestimentos de tântalo sobre cobre, embutidos com Teflon, em meios de ácidos sulfúrico e nítrico em ebulição, após 48 horas de imersão.

Tabela 4.17 - Valores de velocidade de corrosão observados para o tântalo e para os revestimentos de tântalo sobre cobre em meios de ácidos sulfúrico e nítrico nas correspondentes temperaturas de ebulição.

Meio	Amostra	Velocidade de corrosão g /cm^{2}h
H_2SO_4 60%	Tântalo Comercial	$7{,}1.\ 10^{-7}$
H_2SO_4 60%	Revestimento Ta/Cu	$1{,}5.\ 10^{-5}$
H_2SO_4 60%	Revestimento Ta/Cu	$7{,}6.\ 10^{-6}$
HNO_3 40%	Tântalo Comercial	$8{,}4.\ 10^{-7}$
HNO_3 40%	Tântalo Comercial	$1{,}8.\ 10^{-6}$
HNO_3 40%	Revestimento Ta/Cu	$3{,}7.\ 10^{-6}$
HNO_3 50%	Tântalo Comercial	$7{,}5.\ 10^{-7}$
HNO_3 50%	Tântalo Comercial	$4{,}9.\ 10^{-7}$
HNO_3 50%	Revestimento Ta/Cu	$1{,}4.\ 10^{-5}$

Levando em conta a perda de massa verificada nos ensaios só com Teflon (tabela 4.16) e a possibilidade de infiltração de líquido entre o Teflon e o metal, os resultados de velocidade de corrosão (v_{corr}) para o tântalo comercial e para os revestimentos, devem ser comparados de forma qualitativa. O que se deseja mostrar é que os valores de velocidade de corrosão para os revestimentos foram muito baixos e não representariam os valores para o substrato, cobre, muito menos resistente nos meios empregados.

Foram feitas curvas de polarização anódicas, à temperatura ambiente para o tântalo comercial, em soluções de ácido nítrico a 40% e a 50% em massa, com a finalidade de se estimarem as correntes de passivação do metal nestes meios; as figuras 4.78 e 4.79 apresentam estas curvas.

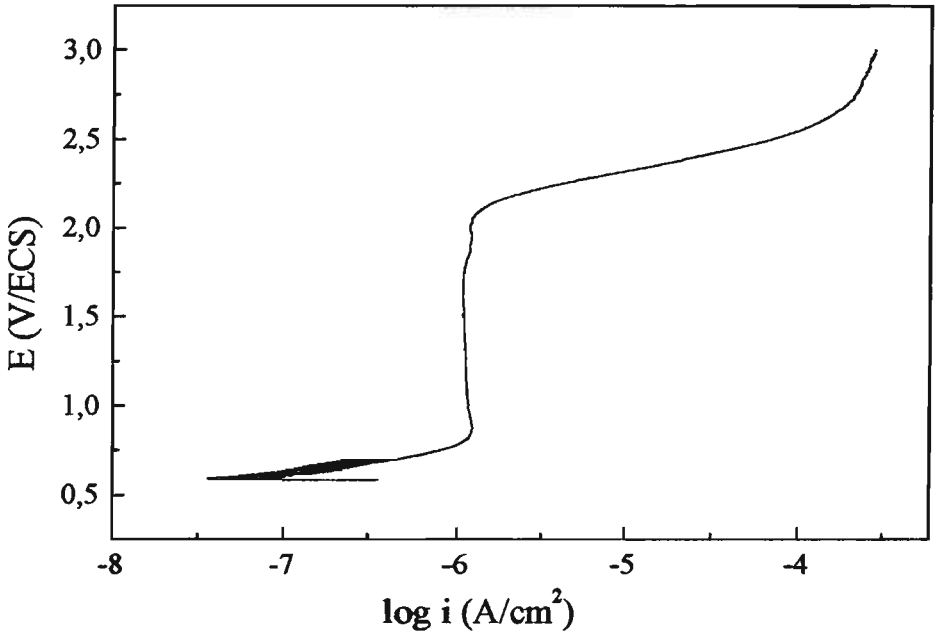


Figura 4.78 - Curva de polarização anódica do tântalo comercial em meio de HNO_3 40% a 25°C.

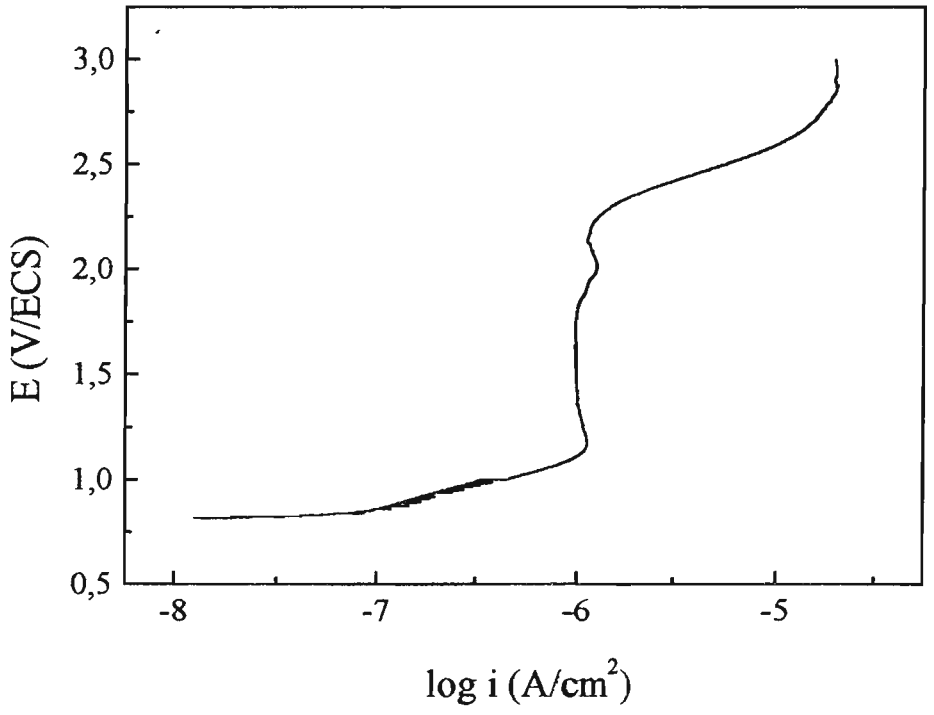


Figura 4.79 - Curva de polarização anódica do tântalo comercial em meio de HNO_3 50% a 25°C.

A partir das curvas, considerando-se a região de Tafel, foram calculadas as correntes de passivação para o tântalo:

- HNO_3 40% → $i_{pass} = 1{,}14\ \mu A/cm^2$
- HNO_3 50% → $i_{pass} = 1{,}05\ \mu A/cm^2$

Voltando à tabela 4.17, encontram-se os valores de velocidade de corrosão, v_{corr}, iguais a $8{,}41.10^{-7}$ e $7{,}52.10^{-7}$ $g/cm^2.h$, em meios de ácido nítrico a 40% e 50% em massa, respectivamente, para o tântalo comercial. Aplicando-se a lei de Faraday estes valores de v_{corr} foram convertidos a densidade de corrente de corrosão, i_{corr}. Os valores obtidos foram 0,97 $\mu A/cm^2$ e 4,63 $\mu A/cm^2$, respectivamente, para o tântalo comercial em meios de ácido nítrico a 40% e 50% em massa.

Os resultados obtidos para i_{corr} foram concordantes com os valores de corrente de passivação calculados pelas curvas de polarização, considerando a ordem de grandeza.

Os testes gravimétricos, portanto, embora pouco precisos, foram considerados válidos como critério de comparação entre os revestimentos de tântalo e o tântalo comercial tomado como padrão.

5 - CONCLUSÕES

♦Dos resultados obtidos nas condições estudadas, concluiu-se que revestimentos de tântalo sobre aço e sobre cobre, foram eletrodepositados com alta eficiência de corrente catódica, utilizando-se como banho eletrolítico FLINAK (29,2% - 11,7% - 59,1% - % em massa) contendo 15% em massa de K_2TaF_7.

♦Os depósitos de tântalo apresentaram-se lisos, brilhantes, aderentes e uniformes, sem porosidades, oclusões ou microtrincas, com cor e brilho característicos do tântalo metálico.

♦Os seguintes parâmetros operacionais são recomendados:

a) Densidade de Corrente Catódica (D.C.C.): 22 mA/cm^2a 50 mA/cm^2;

b) Temperatura (T): 750°C;

c) Tempo de Eletrólise (t): 30 minutos a 120 minutos.

♦Em densidades de corrente menores foram observadas eficiências de corrente catódicas mais baixas. Os depósitos obtidos em densidades de corrente superiores a 20 mA/cm^2 recobriram completamente o substrato; a partir de 60 mA/cm^2 o crescimento dendrítico (presença de nódulos) foi mais acentuado.

♦Os revestimentos obtidos a 650°C não foram de boa qualidade. Entre 750°C e 850°C observou-se uma tendência de queda da eficiência de corrente. Em temperaturas próximas a 800°C, além da excessiva volatilização dos sais do eletrólito, a superfície dos revestimentos apresentou irregularidades e os depósitos tornaram-se pulverulentos.

♦Com o aumento do tempo de eletrólise e consequente espessamento da camada, a superfície dos depósitos foi se tornando gradativamente mais dendrítica.

♦As morfologias das superfícies dos depósitos de tântalo sobre aço e sobre cobre mostraram-se semelhantes. Quando se utilizou aço e cobre como substrato, a 750°C, os depósitos de tântalo exibiram interfaces bem definidas, sem formação de camada de difusão e boa aderência entre revestimento e metal base.

♦Os espectros de difração de raios X obtidos de amostras de depósitos de tântalo sobre substratos de aço e de cobre são semelhantes ao espectro de uma amostra de tântalo comercial.

♦Análises por energia dispersiva por raios X e por espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, revelaram a presença de impurezas de alumínio, carbono, cromo, ferro e oxigênio nos depósitos obtidos com K_2TaF_7 do DEMAR/FAENQUIL; os revestimentos obtidos com sal importado apresentaram ferro como impureza principal.

♦O eletrorrevestimento com tântalo, de catodos de cobre e aço com diferentes perfis e geometrias, mostrou o excelente poder de cobertura do banho eletrolítico utilizado; por mais complexa que fosse a geometria todas as partes dos substratos foram revestidas.

♦As condições de operação: densidade de corrente catódica de 50 mA/cm^2, temperatura de 750°C e tempo de eletrólise de 30 minutos, foram consideradas ideais para se obter, com eficiência de corrente catódica de 97%, depósitos de tântalo com espessuras de 18μm a 25μm, com boa morfologia da superfície e ao mesmo tempo, resistentes à corrosão em meios ácidos agressivos.

♦As curvas potencial de circuito aberto x tempo feitas à temperatura ambiente em meio de soluções de ácido nítrico a 40%, a 50% e a 60% em massa, ácido clorídrico a 3,6% em massa e ácido sulfúrico a 80% em massa, mostraram excelente concordância entre os potenciais de corrosão, (E_{corr}), do tântalo comercial e dos revestimentos de tântalo sobre cobre nestes meios.

♦Medidas de potencial de circuito aberto x tempo para revestimentos feitos sobre aço, imersos em solução de ácido clorídrico a 3,6% em massa, mostraram que a semelhança com o tântalo só é obedecida para depósitos recentes, o que foi atribuído à difusão para a superfície do depósito, do ferro presente no substrato (confirmada pela detecção por difração de raios X de alto teor de ferro no depósito).

♦Ensaios gravimétricos mostraram que a velocidade de corrosão dos revestimentos de tântalo sobre cobre é bem mais comparável com a observada para o tântalo comercial, do que a observada para o cobre em meios de ácido nítrico a 40% e a 50% em massa à temperatura de ebulição; em muitos experimentos as velocidades de corrosão chegaram a ser da mesma ordem de grandeza para o tântalo comercial e para o revestimento de tântalo sobre cobre.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

♦Revestimento com tântalo de outros substratos, como molibdênio, aço inoxidável e níquel.

♦Emprego de métodos estatísticos na otimização das condições operacionais de eletrólise.

♦A partir das condições operacionais determinadas como boas, obtenção de depósitos de tântalo através da aplicação de pulsos de corrente.

♦Estudo dos efeitos das impurezas presentes no banho nas características e na composição do depósito de tântalo.

♦Continuidade dos estudos eletroquímicos, utilizando técnicas estacionárias e não estacionárias com objetivos de caracterizar o depósito metálico obtido, assim como os óxidos formados sobre sua superfície, quando da imersão em diferentes meios.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] - HUNKELER, F.J. Properties of Tantalum for Applications in the Chemical Process Industry. In: SMALLWOOD, R. E. (Ed.). *Refractory Metals and their Industrial Applications.* American Society for Testing and Materials, Philadelphia: 1984. p. 28 - 49.

[2] - HUNKELER, F. J. Tantalum. In: BABOIAN, R. (Ed.). *Corrosion Tests and Standards. Application and Interpretation.* Race Street, Philadelphia: ASTM, 1995. p. 511 - 512.

[3] - CARDELLI, F.; TAXIL, P.; SAVALL A. Tantalum Protective Thin Coating Techniques for the Chemical Process Industry: Molten Salts Electrocoating as a New Alternative. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials,* v.14, nº 5-6, p. 365 - 381 (1996).

[4] - MELLORS, G. W.; SENDEROFF, S. The Electroforming of Refractory Metals. *Plating,* nº 51, p. 972 - 975 (1964).

[5] - MELLORS, G. W.; SENDEROFF, S.; REINHART, W. J. The Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals II-The Electrode Reactions in the Deposition of Tantalum, *Journal of the Electrochemical Society,* nº 8, p. 840 - 845 (1965).

[6] - TAXIL, P.; MAHENC, J. Formation of corrosion-resistant layers by electrodeposition of refractory metals or by alloy electrowinning in molten fluorides. *Journal of Applied Electrochemistry,* n° p. 261 - 269 (1987).

[7] - AHMAD, I.; SPIAK, W. A.; JANZ, G. J. Electrodeposition of tantalum and tantalum-chromium alloys. *Journal of Applied Electrochemistry,* n°11, p. 291 - 297 (1981).

[8] - KORTUM, G. *Treatise on Electrochemistry.* Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1965. p. 441 - 547: Electrical Polarization and the Kinetics of Electrode Processes.

[9] - WHITE, S. H.; TWARDOCH, U. M. The chemistry and electrochemistry associated with the electroplating of group VI A transition metals. *Journal of Applied Electrochemistry,* v. 17. p. 225 – 242 (1986).

[10] - KAMAT, G. R.; MUKHERJEE, T. K.; GUPTA, C. K. Preparation of tantalum by fluoride electrolysis. *Transactions of the Indian Institute of Metals,* v.24, n°1, p. 55 - 60 (1971).

[11] - SETHI, R. S. Electrocoating from molten salts. *Journal of Applied Electrochemistry,* n° 9, p. 411 - 426 (1979).

[12] - LÓS, P.; JOSIAK, J.; BOGACZ, A.; SZKLARSKI, W. Tantalum Coatings Deposition from Molten Fluoride electrolytes. *Archiwum Hutnictwa,* v. 29, n° 24, p. 515 - 527 (1984).

[13] - DUTRA, A J. B. Extração Eletrolítica de Tântalo em Fluoretos Fundidos. Rio de Jáneiro (RJ): Universidade Federal do Rio de Janeiro (1989). 187p. Tese de Doutorado.

[14] - KORYTA, J.; DVORAK, J; KAVAN, L. *Principles of Electrochemistry.* England: John Wiley & Sons Ltda, 1993. p. 79 - 143: Transport Processes in Electrolyte Systems.

[15] - MUKHERJEE, D.; VENKATAKRISHA, I.; GURUVIAK, S. Fused Salt Plating for Corrosion Protection of Metals. *Tool & Alloy Steels,* v. 24, n°10, p. 333 -341 (1990).

[16] - ESPÍNOLA, A.; DUTRA, A. J. B.; SILVA, F. T. Mechanism of the electrochemical reduction of tantalum in molten fluorides. *Analytica Chimica Acta,* n° 251, p. 53 - 58 (1991).

[17] - LANTELME, F.; BARHOUN, A.; LI, G. Electrodeposition of Tantalum in NaCl-KCl-K_2TaF_7 Melts. *Journal of the Electrochemical Society,* v.139, n° 5, p.1249 – 1255 (1992).

[18] - POLYAKOVA, L.P.; POLYAKOV, E.G.; SOROKIN, A . I.; STANGRIT, P.T. Secondary processes during tantalum electrodeposition in molten salts. *Journal of Applied Electrochemistry,* n°7, v.22, p. 628 - 637 (1992).

[19] - LANTELME, F.; BERGHOUTE, Y.; SALMI, A . Cyclic voltametry at a metallic electrode: application to the reduction of nickel, tantalum and niobium

salts in fused electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry,* v.24, p. 361 - 367 (1994).

[20] - BISHOP, C.R.; CLAUDE, R.; STERN, M. A Method for Prevention of Hydrogen Embrittlement of Tantalum in Aqueous Media. *Corrosion - NACE,* v.17, n° 8, p. 379 - 385 (1961).

[21] - BISHOP, C. R. Corrosion Tests at Elevated Temperatures and Pressures. *Corrosion,* n° 19, p.308 - 314 (1963).

[22] - LUPTON, D.; SCHIFFMANN, W.; SCHREIBER, F.; HEITZ, E.; HANAU. Corrosion Behavior of Tantalum and Possible Substitute Materials under Extreme Conditions. *International Congress on Metallic Corrosion,* Maintz - R.F.A. - DECHEMA Publisher - Frankfurt/Main, 8, p.1441 - 446 (1981).

[23] - BURNS, R. H.; SHUKER, F. S.; MANNING, P. E. Industrial Applications of Corrosion-Resistant Tantalum, Niobium and their Alloys. In: SMALLWOOD, R. E. (Ed.). *Refractory Metals and their Industrial Applications.* American Society for testing and Materials, Philadelphia, 1984. p.51 - 69.

[24] - EICHNER, P.; FERAT, A.; MAZILLE, H.; TAMAGNE, C. Reactivité du Tantale en milieu acide concentre chaud: Corrosion et Fragilisation. *Conf. Reactivity of Solids-* Part A - p.201 - 203 (1985).

[25] - UEHARA, I.; SAKAI, T.; ISHIKAWA, H.; ISHU, E.; NAKANE, M. The Corrosion Behávior of Tantalum and Niobium in Hydrobromic Acid Solutions. *Corrosion - NACE,* v. 42, nº 8, p. 492 - 498 (1986).

[26] - VEHLOW, J.; WIECZOREK, H. Corrosion Studies of Tantalum in oxidizing media - Intercomparison of data obtained in model media and in a test facility. *Werkstoffe und Korrosion,* v. 40, p. 588 - 592 (1989).

[27] - FUJII, T.; BABA, H. The effect of oxidizing ions on the passivity of the valve metals in boiling nitric acid solutions. *Corrosion Science,* v. 31, p. 275 - 280 (1990).

[28] - ROBIN, A. ; ALMEIDA, M. E. Proteção Anticorrosiva de Aço Carbono por Eletrodeposição de Nióbio em Fluoretos Fundidos. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e de Eletroanalítica. *Anais:* Ribeirão Preto, 1990, v.2, p. 521 - 526.

[29] - SARTORI, A. F. Eletrodeposição de Nióbio em Meio de Fluoretos Fundidos. São Paulo: USP (1987). 178p. Tese de Doutorado.

[30] - PETZOW, GUNTER. *Metallographic Etching.* Ohio: American Society for Metals , 1978. p. 37 - 90: Preparation of Metals and Alloys.

[31] - GAGO, I. M. M. *Eletrometalurgia das Soluções Aquosas.* Editora Nacional de Investigação Científica. Lisboa (1987).

[32] - CHAGAS, H. C. Processos Industriais de Eletrodeposição de Metais. In: *Introdução à Engenharia Eletroquímica - Processos Eletrometalúrgicos.* São Paulo: ABM (1983).

[33] - VIEIRA, L.L.G.S. Eletrodeposição de Zircônio em Meio de Fluoretos Fundidos. Lorena (SP): FAENQUIL (DEMAR) (1996). Dissertação de mestrado.

[34] - MURRAY, J.L.; BENNETT, L.H.; BAKER, H. (Ed.) *Binary Alloy Phase Diagrams.* American Society for Metals, 1986. p. 1107 e 1111.

[35] - RAMANATHAN, L. Controle da Corrosão. In: Corrosão e seu Controle. Editora Hemus Editora Limitada, (s.d.). São Paulo.