

Nota: Esta primera página se utilizará como portada del trabajo y ella deberá incluir el Tópico, el Título, los Autores y las Afiliaciones.

Tópico: S06. Corrosión, Protección y Electroquímica

Estudio del crecimiento y la textura de dendritas de cinc en el borde de un disco rotante durante el electrocincado en medio ácido.

L.N. Bengoa^{a,b}, P.R. Seré^{a,b}, W.A. Egli^a

^a CIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, (CICBA – CONICET), Av. 52 e/ 121 y 122, La Plata, Argentina.

^b Facultad de Ingeniería, UNLP, Av. 1 y 47, La Plata, Argentina.

Preferencia de presentación: Poster

Tópico: S06. Corrosión, Protección y Electroquímica**Estudio del crecimiento y la textura de dendritas de cinc en el borde de un disco rotante durante el electrocincado en medio ácido.****L.N. Bengoa^{a,b}, P.R. Seré^{a,b,*}, W.A. Egli^a**^aCIDEPINT, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, (CICBA – CONICET), Av. 52 e/ 121 y 122, La Plata, Argentina.^bFacultad de Ingeniería, UNLP, Av. 1 y 47, La Plata, Argentina.

*Autor correspondiente. Dirección de correo electrónico: anelpire2@cidepint.gov.ar

ABSTRACT

The generation of large poor adherent dendrite crystals during steel strip electrogalvanizing is a phenomenon that causes several product defects during stamping process, which usually lead to product rejections. In order to avoid their formation, it is necessary to know the process variables that govern their growth. In this paper, a rotating steel disc was used to simulate the industrial conditions and the effect of rotation speed on dendrite formation at the edge of the electrode was studied. The influence of the rotation speed and the current density on the texture of the dendrites formed was analysed. Dendrite precursors on the edge of the disc were well characterized and its nucleation and growth were also studied. In addition, the induction time in several experimental conditions was determined. The results indicated that the rotation speed has a great influence on dendrite growth but has little effect on crystal orientation. In contrast current density strongly modifies dendrite's texture.

Keywords: Electroplating; Dendritic growth; Zinc; Galvanization, Texture

RESUMEN

La formación de dendritas de cinc en borde de chapa durante el proceso de electrocincado de acero es un fenómeno que genera problemas de calidad durante los procesos posteriores de conformado. Para controlar su formación es importante conocer cuáles son las variables del proceso que controlan su crecimiento. En este trabajo se estudió la influencia de la velocidad de rotación sobre la generación de dendritas en el borde de un disco rotante de acero que simula el proceso industrial de depósito electrolítico de cinc. La influencia de esta variable de proceso y de la densidad de corriente sobre la textura de las dendritas formadas fue analizada. Además, se determinó el tiempo de inducción en distintas condiciones experimentales y el proceso de germinación y posterior crecimiento de las mismas. Los resultados indicaron que el cambio en la velocidad de rotación tiene una marcada influencia en la generación de dendritas. La variación de la densidad de corriente modifica la textura de las mismas, mientras que el cambio en la velocidad de rotación del electrodo no influye sobre la orientación de los cristales.

Palabras Clave: Electrodeposición, Crecimiento dendrítico, Cinc, Galvanizado, Textura.

1. Introducción

La obtención de electrodepositos metálicos homogéneos sobre superficies planas es un proceso relativamente simple. Sin embargo, cuando las piezas a ser cubiertas poseen formas intrincadas (superficies rugosas o con rendijas) algunas consideraciones deben ser tenidas en cuenta para evitar problemas de distribución de corriente, tanto primaria como secundaria [1, 2]. Las mismas producen zonas de baja o alta densidad de corriente lo cual conduce a la producción de un recubrimiento heterogéneo, o incluso disperso. Esto último se genera cuando la superficie presenta protuberancias o picos, puntos donde el metal se deposita preferentemente (alta densidad de corriente) y sobre los cuales, en ciertas condiciones, ocurre el crecimiento dendrítico [3, 4]. Este tipo de crecimiento suele observarse en los bordes de chapa electrogalvanizada, la cual se obtiene a través del electrodeposito de Zn en un medio ácido. El resultado de este proceso es la presencia de depósitos no adherentes que se desprenden fácilmente generando

defectos de calidad durante los procesos de conformado subsecuentes. Una posible solución consiste en determinar los valores de las variables operativas de la línea en las cuales es posible evitar este tipo de crecimiento. La influencia de las variables que afectan la formación de las dendritas ha sido extensamente estudiada en las últimas décadas [4-6], principalmente en condiciones estáticas y con geometrías simples las cuales no se asemejan a las encontradas en líneas industriales. Por lo tanto, con el fin de comprender como influyen las variables de proceso en el crecimiento dendrítico durante el electrocincado, se diseñó una celda que reproduce la fluidodinámica y la distribución de corriente sobre el borde de chapa.

En este trabajo se estudió el efecto de la velocidad de rotación sobre la generación y crecimiento de dendritas en el borde de discos de acero, el efecto de esta variable y de la densidad de corriente sobre la textura de las mismas. A su vez se determinó el tiempo de inducción de su formación y se estudió la nucleación de las dendritas.

2. Materiales y métodos

Para realizar las experiencias se utilizó una celda diseñada especialmente para tal fin, como fue mencionado anteriormente. Los detalles de la misma y sus dimensiones han sido presentados previamente [7-9]. Se utilizó como sustrato discos de acero SAE 1010 con un diámetro externo 40 mm y 8 mm de diámetro interno. Los mismos fueron obtenidos por corte con láser de una chapa del mismo material de 0,7 mm de espesor. Estos se montaron en un eje de acero aislado con teflón, dejando un área expuesta de 0,194 dm². Como ánodo se utilizó un anillo de Zn de 70mm de diámetro interno, el cual fue obtenido por colada a partir de un lingote de Zn puro (99,9%).

Los depósitos se obtuvieron a partir de una solución de ZnSO₄·7H₂O (Biopack, 99,9 %) disuelto en agua bidestilada ([Zn²⁺]= 90 g/L). El pH de la misma se ajustó en un valor de 2 (a 20°C) por agregado de ácido sulfúrico (Anedra 98%). La temperatura a la cual se realizaron los depósitos se fijó en 60°C y la misma fue controlada utilizando un baño termostático Frigomix 1495. Los depósitos de Zn se obtuvieron de manera galvanostática controlando la corriente con una fuente de corriente directa FullEnergy HY3020. La densidad de corriente catódica (*j*) en este trabajo se varió entre 20 A/dm² y 60 A/dm². Por su parte el rango de velocidades de rotación de los discos fue de 400-1200 rpm. Una explicación del criterio utilizado para seleccionar estos valores puede encontrarse en trabajos publicados previamente por los autores [7-9]. Se realizaron depósitos potencioestáticos en los cuales el potencial del cátodo se midió con un electrodo de calomel saturado (ECS). Este último consta de un capilar de Luggin el cual se colocó a ≈ 0,3 – 0,5 mm del borde del disco. Los valores de potencial medidos fueron corregidos teniendo en cuenta la caída óhmica [10], y fueron convertidos a valores de sobrepotencial. Los mismos se presentan a lo largo de este trabajo como valores positivos por cuestiones de simplicidad y deben ser considerados como el valor absoluto de la magnitud real. El sobrepotencial (*η*) se varió entre 3,8 V y 5,3 V y la densidad de corriente se registró con un multímetro digital de alta precisión (Pro'sKit MT-1860) conectado en serie con la fuente de corriente y el ánodo.

Dado que el corte láser genera un borde con una rugosidad que no es representativa de los bordes encontrados en la industria, los bordes de los discos fueron lijados utilizando un procedimiento sistemático. Se obtuvieron dos rugosidades similares a las observadas en la chapa con lija G80 y lija G600. Estas medidas se realizaron con un rugosímetro Homer T1000: las muestras G80 presentaron una rugosidad media (Ra) de 0,80 μm mientras que para las G600 el valor fue de 0,24 μm. Por su parte, la chapa utilizada industrialmente tiene una rugosidad que se encuentra entre 0,50 μm y 1,50 μm.

Los depósitos de Zn fueron caracterizados con microscopía de barrido electrónico (SEM) utilizando un equipo Quanta200 FEI (filamento de Tungsteno). La longitud de las dendritas fue medida a partir de micrografías ópticas (MOs) utilizando un programa de análisis de imágenes. Se midieron 50 dendritas y se calculó el valor de la longitud promedio (\bar{A}). Los espectros de rayos X (DRX) de las dendritas y los recubrimientos fueron determinados con un difractor Phillips X'Pert con una radiación CuKα = 1,5405 Å. Se utilizó el modo de escaneo del detector con un paso de 0,05° y un tiempo de muestreo de 3 s (scan rate 0,0167 %/s). La orientación cristalográfica se determinó mediante el cálculo del valor del coeficiente de textura. Para ello se evaluó la intensidad relativa de las reflexiones correspondientes a los planos cristalográficos utilizando la

ec. (1). Esta se aplicó a las muestras del laboratorio y a los datos obtenidos de la carta ASTM 4-831 para una muestra de polvo de cinc sin orientación cristalográfica preferida. Finalmente se determinó el valor del coeficiente de textura, CT_(hkl), a partir de la ec. (2).

$$R_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum I_{(hikil)}} * 100 \quad (1)$$

$$CT_{(hkl)} = \frac{R_{(hkl)}}{R_{p(hkl)}} \quad (2)$$

Donde R_(hkl) y R_{p(hkl)} son las intensidades relativas porcentuales correspondientes a los planos (hkl) de la muestra y el patrón respectivamente; I_(hkl) es la intensidad de la reflexión correspondiente a los planos (hkl) y $\sum I_{(hikil)}$ es la suma de las intensidades de todas las reflexiones analizadas.

3. Resultados y discusión

3.1 Tamaño de dendritas

Para estudiar el efecto de la velocidad de rotación (ω) sobre el tamaño de las dendritas, medido como longitud promedio (\bar{A}), se realizaron depósitos sobre muestras G600 y G80, a *j* = 49 A/dm² y 60 °C durante 30 s. En la Fig. 1 puede observarse el efecto de la velocidad de rotación sobre \bar{A} . Un incremento en ω reduce considerablemente la formación de dendritas en el borde del disco. Esto resulta lógico al tener en cuenta que una dendrita es un depósito puntual que crece bajo control activado mientras que el electrodo se encuentra bajo control mixto o difusional. Bajo estas condiciones, la velocidad de reacción sobre la superficie del electrodo está limitada por la velocidad de transporte de materia. Generalmente, esto genera recubrimientos que presentan una morfología globular. Sin embargo, bajo ciertas condiciones de potencial o densidad de corriente la presencia de pequeñas protuberancias puede fomentar el crecimiento dendrítico. Estas estructuras son altamente regulares y cristalinas, lo cual es característico de un crecimiento bajo control activado.

La definición de dendritas dada por Popov et al. junto con la teoría desarrollada por los mismos autores [3], permiten interpretar los resultados obtenidos. Para ello, debe tenerse en cuenta que el aumento de la velocidad de rotación en un electrodo como el usado en este trabajo produce un incremento en la densidad de corriente límite (*j_L*), es decir, en la velocidad de transporte de materia. De esta forma, al trabajar a la misma *j* e incrementar *j_L* el electrodo se aleja de las condiciones de control difusional (o mixto) necesario para la formación de este tipo de depósitos.

3.2 Tiempos de inducción y formación de precursores

Experiencias potencioestáticas fueron llevadas a cabo sobre muestras G80 con el objetivo de determinar el tiempo de inducción (τ) al cual inicia el crecimiento dendrítico. Para ello se realizaron depósitos a varios sobrepotenciales durante los cuales se registró la densidad de corriente.

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 2. En ella puede observarse que, excepto para $\eta = 3,8$ V, todas las curvas *j* vs *t* presentan

un cambio de pendiente a un tiempo dado, el cual corresponde al valor de τ como ha sido descrito previamente [3, 6, 11]. La dependencia de τ con η , mostrada en la Fig. 3, es exponencial tal como fue postulado por Bockris et al. [3] para depósitos de Zn en medio alcalino.

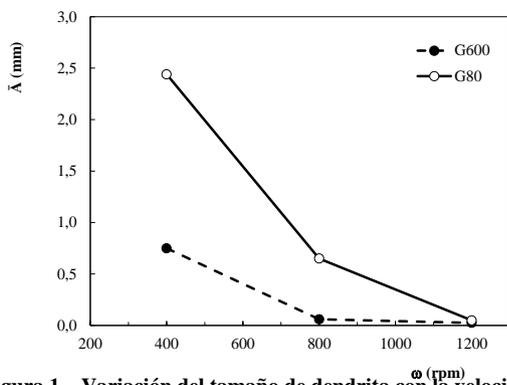


Figura 1 – Variación del tamaño de dendrita con la velocidad de rotación para las muestras G80 y G600

Para detectar los sitios de nucleación y crecimiento de las dendritas se realizaron experimentos galvanostáticos en los cuales los tiempos de depósito (t_d) fueron menores a τ . Los mismos se realizaron a 38,6 A/dm², 60 °C y 800 rpm, condiciones en las cuales $\tau = 20$ s. Las imágenes SEM de los bordes de los discos (Fig. 4(a)-(c)) permiten identificar a la esquina de dicho borde como el lugar preferencial de crecimiento. Esto último es el resultado de la concentración de líneas de corriente en dichos puntos [1, 12, 13]. En la Fig. 4(a) ($t_d = 2$ s) no se observan diferencias significativas entre la morfología entre los depósitos de la esquina y las regiones planas. Sin embargo ya a $t_d = 5$ s los cristales en la esquina del borde poseen un mayor tamaño (Fig. 4(b)). En la Fig. 4(c) se observan cristales aún más grandes con una morfología levemente distinta a la las partes planas. Finalmente cuando $t_d = \tau$ (Fig. 4 (d)) los precursores de dendritas se han formado. Es importante resaltar que los mismos están formados por cristales facetados, morfología característica del crecimiento bajo control activado [14-16].

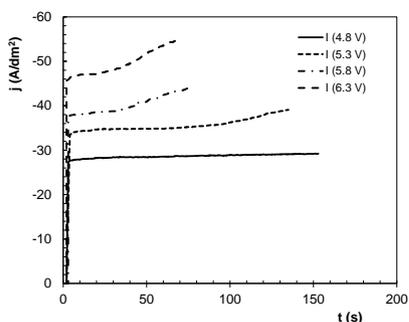


Figura 2 – Curvas de j en función del tiempo para muestras G80 determinadas a 800 rpm y 50 °C para varios sobrepotenciales (η)

3.3 Textura

El coeficiente de textura de la superficie plana de un disco electrocincado a 800 rpm se muestra en la Fig. 5, en ella se puede observar que el recubrimiento de cinc tiene una gran componente de

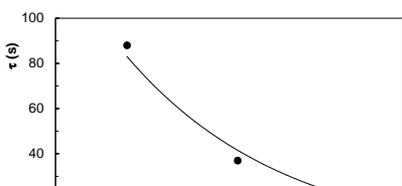


Figura 3 – τ en función de η para discos G80 a 800 rpm y 50 °C

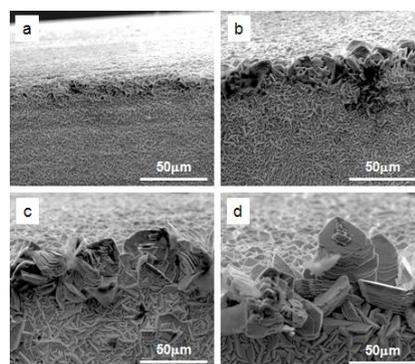


Figura 4 – Imágenes SEM del borde de disco de depósitos obtenidos a distintos t_d : (a) 2 s, (b) 5 s, (c) 10 s y (d) 20 s

planos piramidales (101, 102 y 103) paralelos a la superficie y, en menor medida, de planos basales. Esto está de acuerdo a lo encontrado por otros autores en experiencias de electrocincado en medio ácido en condiciones similares a las ensayadas [17, 18]. La textura preponderantemente piramidal genera una morfología superficial compuesta por cristales con picos agudos (Fig. 6) [17]. Por otro lado, las dendritas formadas en el borde de estas muestras tienen una mayor componente basal (002) que la parte plana de las mismas (Fig.7). Esta diferencia en la textura hace que la morfología de las dendritas generadas sea diferente a los cristales observados en la superficie plana de los discos. En los primeros estadios del crecimiento dendrítico se observaron cristales en forma de plateletas hexagonales en el borde de los discos (Fig. 8).

Con respecto a la influencia de la velocidad de rotación sobre la textura de las dendritas formadas en el borde de los discos no se encontró influencia. Las muestras obtenidas a velocidades de 400, 800 y 1200 rpm mostraron idénticas texturas.

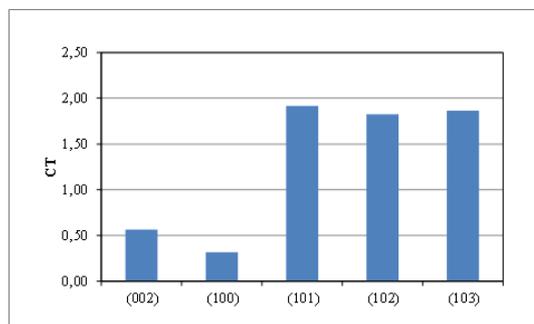


Figura 5 – Coeficiente de textura de la parte plana de un disco

La densidad de corriente provocó cambios en el CT de las dendritas formadas. Si bien la textura siguió siendo

preponderantemente piramidal, al aumentar la densidad de corriente se observó un aumento de textura basal en las dendritas formadas (Fig. 9).

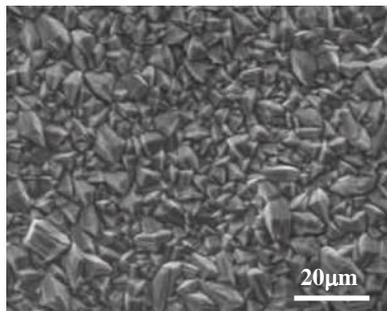


Figura 6 – Fotografía SEM de la parte plana de un disco

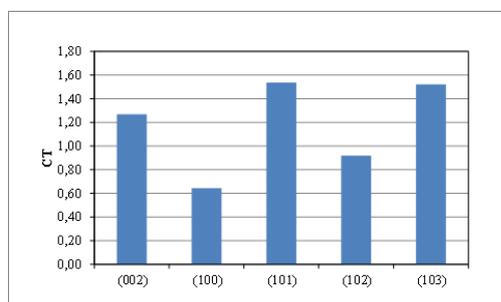


Figura 7 – Coeficiente de textura de las dendritas formadas en el borde de un disco

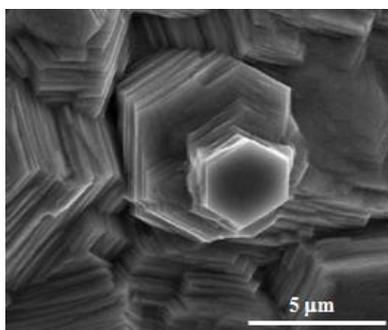


Figura 8 – Fotografía SEM del borde de un disco

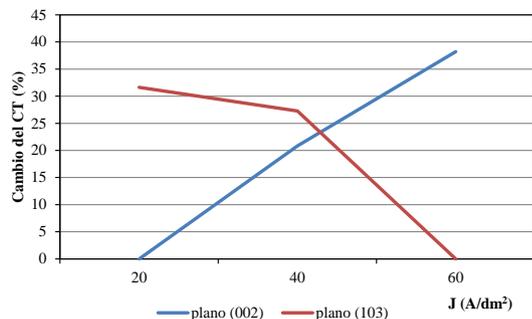


Figura 9 – Cambio del CT en función de la densidad de corriente aplicada

3. Conclusión

Los resultados obtenidos en este trabajo permitieron verificar las teorías desarrolladas sobre sistemas estáticos. Se encontró que el tiempo de inducción disminuye a medida que el sobrepotencial crece.

Por su parte, las imágenes SEM de depósitos obtenidos a tiempos menores que el tiempo de inducción, permitieron identificar a la esquina del borde del disco como el sitio de nucleación de las dendritas. Como se mencionó previamente estos sitios son puntos de alta densidad de corriente, lo cual está de acuerdo con las teorías actuales.

Se encontró que el aumento en la velocidad de rotación disminuye la longitud promedio de dendritas de borde, pero no afecta la textura de las mismas. Por otro lado, el aumento en la densidad de corriente promueve una textura basal en las dendritas generadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) por el apoyo económico brindado para la realización del presente trabajo y a REDE-AR, Tenaris-Siderca, por su colaboración en el análisis de DRX.n

REFERENCIAS

- [1] N. Ibl, Current Distribution, in: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, 6, Plenum Press, 1983, pp. 239-311.
- [2] J.S. Newman, Electrochemical systems, Second ed., Prentice Hall Inc., New Jersey, 1991.
- [3] K.I. Popov, N.D. Nikolic, General Theory of Disperse Metal Electrodeposits Formation, in: S.S. Djokić (Ed.) Electrochemical Production of Metal Powders, Springer Science+Business Media, New York, 2012, pp. 1-62.
- [4] K.I. Popov, M.G. Pavlovic, M.D. Maksimovic, J. Appl. Electrochem. 12 (1982) 525-531.
- [5] G. Wranglén, Electrochim. Acta 2 (1960) 130-146.
- [6] J.W. Diggle, A.R. Despić, J.O.M. Bockris, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1503-1514.
- [7] L.N. Bengoa, S. Bruno, H.A. Lazzarino, P.R. Seré, W.A. Egli, in: 13er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales 2013, Puerto Iguazú, Argentina, 2013, pp. T6C – N° 15.
- [8] L.N. Bengoa, P.R. Seré, W.A. Egli, in: XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, La Serena, Chile, 2014.
- [9] L.N. Bengoa, S. Bruno, H.A. Lazzarino, P.R. Seré, W.A. Egli, Procedia Materials Science (2014).
- [10] K.J. Vetter, The theory of overvoltage, in: S. Bruckenstein, B. Howard (Eds.) Electrochemical Kinetics. Theoretical and Experimental Aspects, Academic Press, New York, 1967, pp. 392-395.
- [11] K.I. Popov, L.M. Djukić, M.G. Pavlović, M.D. Maksimović, J. Appl. Electrochem. 9 (1979) 527-531.
- [12] K.I. Popov, S.S. Djokić, B.N. Grgur, Surface morphology of metal electrodeposits, in: Fundamental Aspects of Electrometallurgy, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002, pp. 29-100.

-
- [13] A.R. Despić, K.I. Popov, Transport Control Deposition and Dissolution of Metals, in: B.E. Conway, J.O.M. Bockris (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry*, 7, Butterworths, London, 1972, pp. 304-310.
- [14] N.D. Nikolić, K.I. Popov, P.M. Živković, G. Branković, J. *Electroanal. Chem.* 691 (2013) 66-76.
- [15] N.D. Nikolić, G. Branković, U.Č. Lačnjevac, J. *Solid State Electrochem.* 16 (2012) 2121-2126.
- [16] V.D. Jović, N.D. Nikolić, U.Č. Lačnjevac, B.M. Jović, K.I. Popov, Morphology of different electrodeposited pure metal powders, in: S.S. Djokić (Ed.) *Electrochemical Production of Metal Powders*, Springer Science+Business Media, New York, 2012, pp. 63-123.
- [17] H. Park, J.A. Szpunar, *Corros. Sci.* 40 (1998) 525-545.
- [18] S.H. Hong, J.B. Kim, S.K. Lee, *Mater. Sci. Forum* 408-412 (2002) 1025-1030.