

Tópico: 06. Corrosión, protecciones y electroquímica.

Crecimiento de dendritas de cinc durante el electrocincado en medio ácido: efecto del pH del electrolito

L.N. Bengoa^{a, b}, P. Pary^{a, b}, P.R. Seré^{a, b}, M.S. Conconi^{b, c}, W.A. Egli^a

^a Grupo de Análisis Electroquímico de Pinturas y Recubrimientos, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CICPBA-CONICET, La Plata, Argentina

^b Facultad de Ingeniería, Av. 1 y 47, 1900, Universidad Nacional de La Plata, Argentina

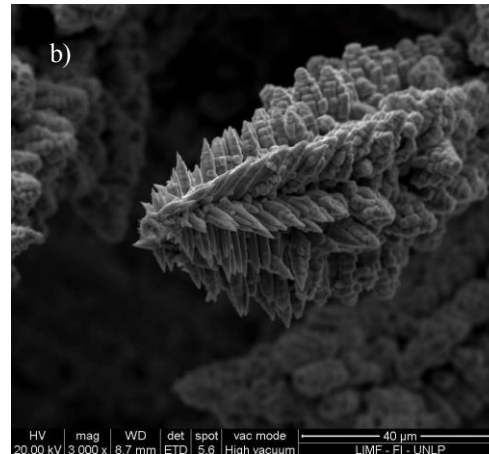
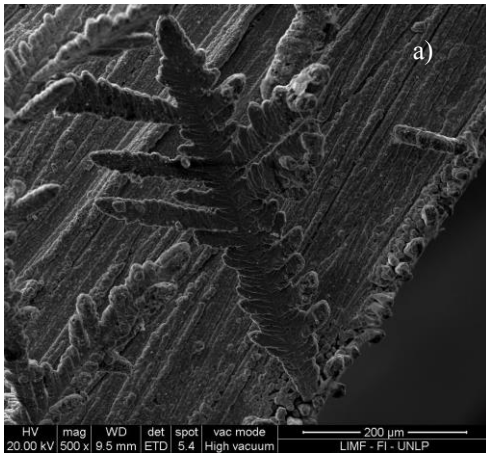
^c Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), CICPBA-CONICET, Cno. Centenario y 506, 1900, La Plata, Argentina

Email: anelpire4@cidepint.gov.ar, anelpire8@cidepint.gov.ar, anelpire2@cidepint.gov.ar, msconconi@cetmic.unlp.edu.ar, anelpire3@cidepint.gov.ar

Preferencia de presentación (oral o póster): póster

Palabras Claves: *electrodepósitos, cinc, dendritas, electrogalvanizado, textura.*

Resumen Gráfico:



Detalle de morfología de dendritas en bordes a 40 A/dm² para a) pH=3 y b) pH=1

En el presente trabajo se estudió la influencia del pH de un electrolito para cincado ácido ($ZnSO_4 + H_2SO_4$) en la generación de depósitos de tipo dendrítico. Para esto se utilizó el sistema de electrodo de arandela rotante, diseñado especialmente para reproducir las condiciones en la línea de producción. Se utilizaron cátodos de acero laminado en frío (SAE 1010) y se prepararon las soluciones con pH 1, 2 y 3, ajustado a la temperatura de trabajo (60°C). La densidad de corriente fue 60 A/dm², valor usualmente utilizado en la industria. La morfología de los depósitos se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido y su textura por difracción de rayos X. Los resultados muestran una fuerte influencia del pH en la forma y tamaño de las dendritas, en el rango estudiado. Adicionalmente se pudo determinar una marcada dependencia de la morfología de los cristales de cinc en la zona plana de los cátodos con el pH de la solución. Se observó que la morfología de la parte plana se continúa y proyecta en las dendritas, determinando su forma.

Tópico: 06. Corrosión, protecciones y electroquímica.

Crecimiento de dendritas de cinc durante el electrocincado en medio ácido: efecto del pH del electrolito

L.N. Bengoa^{a, b}, P. Pary^{a, b, *}, P.R. Seré^{a, b}, M.S. Conconi^{b, c}, W.A. Egli^a

^a Grupo de Análisis Electroquímico de Pinturas y Recubrimientos, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CICPBA-CONICET, La Plata, Argentina

^b Facultad de Ingeniería, Av. 1 y 47, 1900, Universidad Nacional de La Plata, Argentina

^c Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), CICPBA-CONICET, Cno. Centenario y 506, 1900, La Plata, Argentina

*Autor correspondiente. Dirección de correo electrónico: anelpire8@cidepint.gov.ar

ABSTRACT

Dendritic growth at the edges of electrogalvanized steel strip has been recently studied using a specially designed rotating washer electrode, which simulates the fluid dynamic conditions and the current density distribution at the steel strip edge found in a production line. This system has been used to determine the influence of relevant process variables in dendrites formation and to develop strategies to minimize their growth, therefore preventing the generation of defects caused by dendrites in further material processing (cutting and stamping). In this work, the effect of electrolyte pH on dendritic growth in an acidic zinc plating bath ($ZnSO_4$ and H_2SO_4) was addressed. To that end, the aforementioned rotating washer electrode was used, employing cold rolled steel (SAE 1010) as cathode material. Solution pH was adjusted to 1, 2 or 3 by additions of different amounts of H_2SO_4 , while the temperature was kept constant at 60 °C. The current density was fixed at a value of 60 A/dm², similar to that used in the industry. Deposits were characterized using SEM and XRD. The results showed that pH strongly affects dendrites shape, length and texture. In addition to this, the morphology of both dendrites and deposits on the flat portion of the washer, were considerably modified as solution pH was increased from 1 to 3. It was found that dendrites morphology stems from the morphology of the flat portion, which in turn determines their shape.

Keywords: electrodeposits, zinc, dendrites, electrogalvanized, texture.

RESUMEN

El crecimiento de dendritas en los bordes de la chapa electrocincada es un fenómeno que ha sido estudiado en los últimos años utilizando un electrodo de arandela rotante capaz de simular las condiciones en la línea de producción. Dicho sistema ha permitido establecer cómo influyen las variables de proceso más importantes en el crecimiento de estos cristales y diseñar, de este modo, estrategias para minimizar su generación debido a los conocidos problemas que acarrearán en posteriores procesos del material (corte, conformado, embutido). En el presente trabajo se estudió la influencia del pH en la generación de depósitos de tipo dendrítico a partir de un electrolito de cincado ácido ($ZnSO_4$ y H_2SO_4). Para esto se utilizó el sistema de arandela rotante con cátodos de acero laminado en frío (SAE 1010) y se prepararon las soluciones con pH 1, 2 y 3, ajustado a la temperatura de trabajo (60°C). Se trabajó a una densidad de corriente de 60 A/dm², valor comparable a los usualmente utilizados en la industria. La morfología de los depósitos se caracterizó por SEM y la textura por XRD. Los resultados muestran una fuerte influencia del pH en la forma y tamaño de las dendritas, en el rango estudiado. Adicionalmente se pudo determinar una marcada dependencia de la morfología de los cristales dendríticos y de los depósitos en la zona plana de los cátodos con el pH de la solución. Se observó que la morfología de la parte plana es extrapolada a las dendritas, determinando su forma.

Palabras Clave: electrodepositos, cinc, dendritas, electrogalvanizado. Textura

1. Introducción

El crecimiento dendrítico durante el depósito electrolítico de metales, es un fenómeno que ha sido estudiado por un gran número de autores desde mediados del siglo XX [1-4]. En general estos trabajos se enfocan en aspectos teóricos de este fenómeno, lo cual ha permitido el desarrollo de teorías y modelos que se ajustan correctamente a la evidencia experimental.

Pese a la gran relevancia de estos resultados, los mismos han sido obtenidos en condiciones estáticas y utilizando geometrías muy simples, mientras que el estudio de situaciones industriales donde la formación de dendritas genera problemas no había sido abordado. Por ejemplo, la aparición de este tipo de morfología durante el electrocincado continuo de chapa de acero en medio ácido, suele ser la causa de defectos que se traducen en reclamos de clientes o rechazos de producto. En dichos procesos, el diseño de las líneas de producción se realiza de manera tal de optimizar la calidad del depósito obtenido en la parte plana de la chapa, mientras que los bordes de la misma quedan expuestos a altas densidades de corriente (DC) por problemas de distribución de la misma [5].

Teniendo en cuenta lo expuesto, se construyó una celda especialmente diseñada para simular las condiciones fluidodinámicas y la distribución de corriente del borde de chapa, la cual consta de un electrodo de arandela rotante (EAR) como cátodo. Con este sistema se estudió la influencia de la DC, temperatura (T), terminación superficial del borde y velocidad de rotación (ω), sobre el crecimiento dendrítico en un baño de cincado ácido ($ZnSO_4$ y H_2SO_4) [6-9]. Esto permitió identificar aquellos parámetros determinantes en la formación de estos depósitos y plantear estrategias para evitar su crecimiento.

Es sabido que el pH del electrolito puede afectar el proceso de electrocincado de varias maneras. Por ejemplo, para valores muy bajos del mismo, aumenta la corrosión de los elementos de la línea, lo que a su vez incrementa el contenido de impurezas en el baño. En contraste, valores muy altos dificultan la disolución de los lingotes de Zn agregados para control de la concentración del ion electroactivo. Por esta razón, el control de esta variable es muy importante y ha sido estudiada en detalle [10]. No obstante, la influencia del pH en el crecimiento dendrítico no ha sido evaluada hasta al momento. Esto último debe ser tenido en cuenta al momento de tomar decisiones sobre el valor al cual se ajusta este parámetro en la línea de producción. Por dicha razón, en el presente trabajo se estudió en el efecto del pH en la generación de dendritas durante el electrodeposición de cinc en medio ácido. El pH fue ajustado a la temperatura de trabajo considerando resultados obtenidos en un trabajo previo [10].

2. Experimental.

Para realizar las experiencias se utilizó un EAR diseñado especialmente para reproducir las condiciones hidrodinámicas y de corriente en el borde de la chapa [6-9]. Un esquema del mismo se muestra en la figura 1. Como sustrato se utilizaron

arandelas de acero SAE 1010 (40 mm de diámetro externo y 8 mm de diámetro interno), las cuales fueron obtenidas por corte láser de una chapa de 0,7 mm de espesor. Las arandelas fueron montadas en un eje de acero aislado con teflón, dejando un área expuesta de 0,194 dm². Se usó como ánodo un anillo de Zn puro (99,9 %) producido por colada a partir de un lingote de dicho material.

La solución utilizada en este trabajo se preparó disolviendo $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Biopack, 99,9 %) en agua bidestilada de manera de alcanzar una concentración de Zn^{2+} de 90 g/L. La temperatura de trabajo se fijó en 60 °C, la cual fue controlada con un baño termostático Frigomix 1495. El pH del electrolito se ajustó por agregado de ácido sulfúrico (Anedra 98%) a valores entre 1 y 3, medidos a la temperatura de trabajo (60 °C). Esto es necesario teniendo en cuenta los cambios en el valor del pH inducidos por la temperatura, adicionales a los compensados automáticamente por el pHmetro [10].

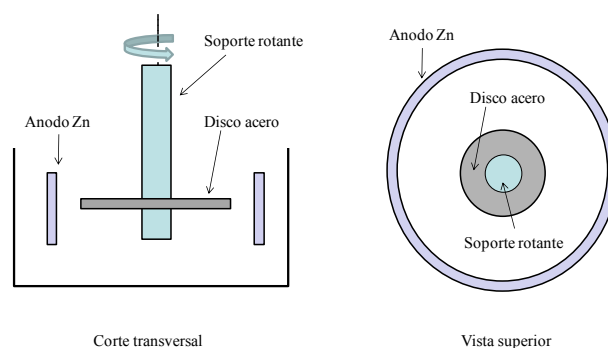


Fig. 1. Esquema del EAR y la celda utilizada

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 fijó en 60 A/dm². Por su parte, la velocidad de rotación se mantuvo en 800 rpm en todas las experiencias. Este valor se seleccionó de manera que la velocidad tangencial del fluido en el borde del EAR sea igual a la velocidad relativa entre el electrolito y la chapa en la línea de producción [7, 8].

La superficie del sustrato es una variable de primer orden en la generación de dendritas [7, 8]. 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 utilizando lija grado G80. Con este procedimiento se obtuvo una rugosidad media (R_a) de 0,24 μm (rugosímetro Hommel Tester[®] T1000).

Los depósitos de Zn fueron caracterizados por microscopía de barrido electrónico (SEM), utilizando un equipo Quanta200[®] FEI (filamento de Tungsteno). Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las dendritas y los depósitos de la parte plana fueron obtenidos con un goniómetro Philips[®] 3020 y un controlador PW 3710 utilizando radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) y un filtro de níquel. El detector fue escaneado entre 10° y 100° utilizando un paso de 0,04° y un tiempo de muestreo de 2 s. La

orientación cristalográfica preferencial se determinó mediante el cálculo del valor del coeficiente de textura. Para ello se utilizó la Ec. 1 tomando como patrón los datos obtenidos de la carta ASTM 4-831 para una muestra de polvo de cinc sin orientación cristalográfica preferida.

$$CT (\%) = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{(1/N) \times \sum I_{hkl}/I_{hkl}^0} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Donde $I(hkl)$ y $I^0(hkl)$ son la intensidad difractada del plano cristalino (hk.l) en el depósito y en el patrón de cinc, respectivamente y N es el número total de planos de reflexión considerados.

3. Resultados y Discusión

La figura 2 muestra la morfología de los cristales de cinc en la parte plana de arandelas electrocincadas a distintos pH. Se puede observar que a pH=1 los cristales de cinc (denominados “plateletas” debido a que su espesor es mucho menor que sus otras dimensiones) se ubican con los hexágonos paralelos a la superficie de la arandela. Esta morfología resulta de un proceso de nucleación 3D, el cual promueve una textura basal; esto es con los planos (00.2) paralelos a la superficie [11-14]. Los valores de CT mostrados en la Tabla 1 verifican esta observación, ya que un valor de este parámetro mayor a uno implica que hay una orientación preferencial de esa familia de planos paralelos al sustrato. A pH=2 la morfología de los cristales no cambió sustancialmente, pero se observa un leve aumento del CT de los planos piramidales. Cuando el pH aumenta a 3, el tipo de nucleación cambia pasando de 3D a 2D y el crecimiento de los cristales es epitaxial. Esto hace que los cristales hexagonales se ubiquen mayoritariamente inclinados con distintos ángulos con respecto a la superficie, adquiriendo una morfología laminar donde quedan expuestos a la superficie los bordes de los cristales (Fig. 2). A esta morfología se la conoce como “ridge”, la cual se desarrolla debido al apilamiento o “bunching” de microescalones formando los macroescalones característicos de esta morfología [13, 15]. La misma genera una textura piramidal (planos piramidales paralelos al sustrato), que resulta de la inclinación antes mencionada de las plateletas de Zn [15]. Por tal motivo, para evaluar el efecto del pH sobre la textura se consideró la mayor contribución de la familia de planos piramidales, esto es (10.1), (10.2), (10.3) y (11.2). El CT de esta familia de planos aumenta a medida que se incrementa el pH (tabla 1). Según algunos autores, el cambio de tipo de nucleación de 3D a 2D que hace que cambie la textura y la morfología de los recubrimientos de cinc se debe a la formación sobre la superficie del sustrato de una película de hidróxido de cinc [11-14]. Según estos autores, la presencia de este compuesto bloquea los sitios de nucleación 3D,

promoviendo el crecimiento epitaxial (2D). Sin embargo, también remarcan que esto sólo ocurre a bajos sobrepotenciales, condición en la que la nucleación 3D no es energéticamente favorable en aquellos sistemas en los que el metal que se deposita tiene una cierta afinidad por el sustrato [16, 17].

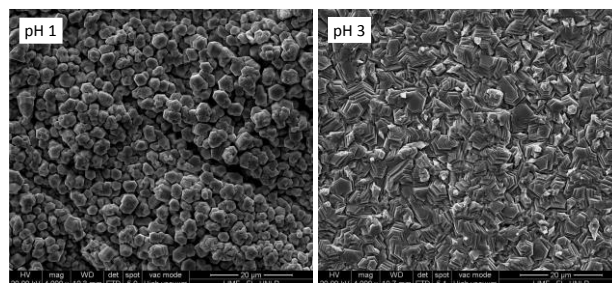


Fig. 2. Fotografía SEM de la parte plana de arandelas electrocincadas.

Muestra	CT (00.2)	CT (10.3)
pH 1	3,59	0,07
pH 2	3,50	0,43
pH 3	2,21	1,73

Tabla 1. Coeficiente de texturas de la parte plana de arandelas electrocincadas.

Con respecto a las dendritas, éstas comienzan a formarse en los bordes del cátodo donde la densidad de corriente es mayor y son depósitos de crecimiento localizado que crecen 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.

Las dendritas se forman manteniendo la morfología original del recubrimiento de cinc. Esto implica que a pH 1, donde los hexágonos se encuentran paralelos a la superficie, en algunos sitios singulares los cristales comienzan a apilarse (Fig. 3A) generándose un precursor a partir del cual se inicia el desarrollo del brazo principal de las dendritas. La dirección principal de crecimiento de las dendritas es perpendicular al plano basal (00.2), pero simultáneamente comienzan a crecer los brazos secundarios (Fig. 3B) formando ángulos de 60° entre ellos y perpendiculares al brazo principal. Esto hace que las dendritas adquieran una forma de estrella de 6 puntas (Fig. 3C). Es evidente que el aspecto y el crecimiento de este tipo de depósitos, se encuentra gobernado por la estructura cristalina del metal que se deposita.

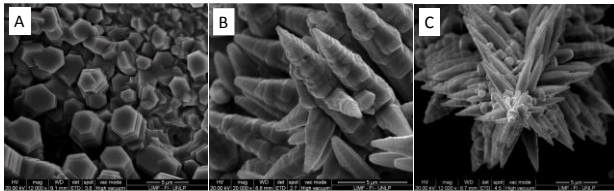


Fig. 3. Fotografía SEM de las etapas de crecimiento de dendritas en muestras cincadas a pH1.

Por otro lado, cuando el pH aumenta a 3 las dendritas comienzan a nuclear a partir de cristales que están inclinados con respecto a la superficie (Fig. 4A). Como se observa en la figura 4B, las dendritas mantienen la inclinación y la orientación de crecimiento inducidas por la morfología de la parte plana. Sin embargo, a medida que crecen los cristales que las constituyen crecen con orientaciones cristalográficas aleatorias, lo que le confiere a las dendritas morfologías más globulares (Fig. 4C). Esto último puede deberse a la transición de un mecanismo de nucleación 2D a uno 3D que suele observarse cuando el espesor del recubrimiento aumenta. Este comportamiento ha sido observado durante la formación de depósitos de Zn sobre acero [15], y corresponde al mecanismo de Stranski-Krastanov [16, 17] para sistemas donde el metal tiene afinidad por el sustrato pero el “missfit” entre las redes cristalinas de ambos es grande. Esto último genera tensiones internas muy grandes que son aliviadas al reemplazar el crecimiento epitaxial por la nucleación 3D.

Para evaluar la textura de las dendritas, se desprendieron algunas de ellas de las arandelas, se colocaron sobre una placa de vidrio y se adhirieron a la placa con una cinta bifaz. Como las dendritas se encuentran paralelas a la superficie, la dirección de crecimiento es paralela a la misma y su textura será la de los planos que no difracten ya que se encuentran perpendiculares a la superficie.

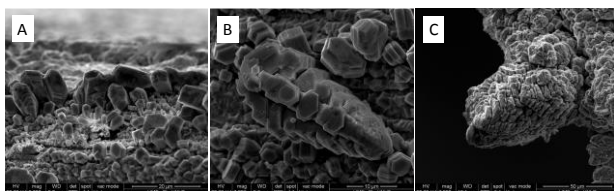


Fig. 4. Fotografía SEM de las etapas de crecimiento de dendritas en muestras cincadas a pH3.

Si se observan los resultados de XRD de las muestras obtenidas a distintos pH (Tabla 2), se puede inferir que las dendritas a bajos pH tuvieron una textura principalmente basal, ya que este es el plano que menos difractó (bajo CT), lo que concuerda con la morfología observada (Fig. 3). Por otro lado, a medida que aumenta el pH las dendritas se hacen más piramidales (baja el CT de esta familia de planos de 5,8 a 4,0). Esto también concuerda con la morfología observada a mayor pH (Fig. 4).

Muestra	CT (00.2)	CT (10.3)
pH 1	0,89	2,83
pH 2	1,04	1,78
pH 3	1,37	1,23

Tabla 2. Coeficiente de texturas de las dendritas.

Con respecto a la influencia del pH sobre el crecimiento dendrítico, se observó que a medida que aumenta el pH se incrementa notablemente la formación y crecimiento de las dendritas. Estas pasan de tener un crecimiento homogéneo y leve a pH 1 a un mayor desarrollo en algunas zonas del borde de la arandela a pH 2 y a un gran desarrollo a lo largo de todo el borde a pH 3 (Fig. 5). Este hecho es de vital importancia en el proceso industrial, ya que el control del pH debería ser prioritario para evitar la formación de dendritas de borde durante la producción de chapa electrocincada de calidad automotriz. Una de las razones que podría explicar este comportamiento, es la mayor descarga de hidrógeno a bajos pH. La misma genera burbujas favoreciendo el transporte de materia por agitación y alejando al electrodo de la condición de control difusional necesaria para la aparición de este tipo de depósitos [4]. Debido a la mayor contribución del H₂ a la corriente total, a las altas densidades de corriente encontradas en el borde de la chapa, la corriente de depósito de cinc será menor, disminuyendo la posibilidad de generación de dendritas.

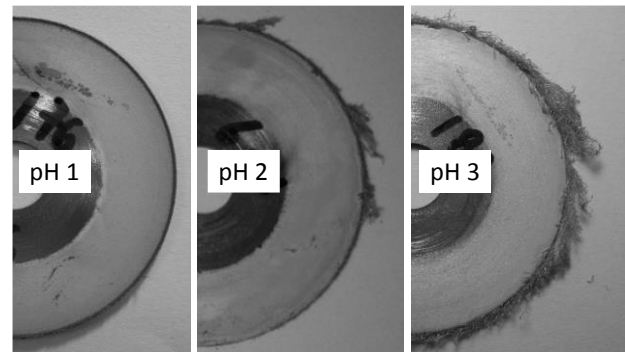


Fig. 5. Fotografías de las muestras electrocincadas a distintos pH.

4. Conclusiones

De los resultados se puede inferir que si el proceso de electrocincado se produce a bajos pH la nucleación de los cristales hexagonales de cinc es de tipo 3D, lo que genera una morfología con dichos cristales paralelos a la superficie desarrollando primordialmente una textura basal (00.2). A mayor pH cambia el mecanismo de nucleación, pasando a 2D, lo que promueve el crecimiento epitaxial y genera una morfología prioritariamente laminar, “ridge”, con los cristales de cinc inclinados con distintos ángulos con respecto al sustrato. Como resultado la textura del depósito es piramidal. El tipo de nucleación y crecimiento de los cristales son los que determinan la morfología que tendrán las dendritas formadas en los bordes de las arandelas: a bajo

pH el crecimiento es muy ordenado presentando una morfología que refleja la estructura hexagonal del Zn. En cambio las dendritas que se forman a partir de cristales inclinados (piramidales) a mayor pH crecen por apilado de cristales orientados al azar como resultado de la transición en el mecanismo de nucleación. Esto genera dendritas menos direccionales con formas globulares. Por otro lado, El pH tiene una marcada influencia sobre la cantidad de dendritas formadas, aumentando notoriamente a mayor pH la cantidad de las mismas.

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 financiamiento para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1].G. Wranglén "Dendrites and growth layers in the electrocrystallization of metals" *Electrochim. Acta.* **1960** 2 130-146
- [2].J. L. Barton and J. O. Bockris "The Electrolytic Growth of Dendrites from Ionic Solutions" *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* **1962** 268 (1335) 485-505
- [3].S. W. Watson and R. P. Walters "The effect of chromium particles on nickel electrodeposition" *J. Electrochem. Soc.* **1991** 138 (12) 3633-3637
- [4].K. I. Popov and N. D. Nikolic, en *Electrochemical Production of Metal Powders*, S. S. Djokić Editor, p. 1-62, Springer Science+Business Media, New York (2012).
- [5].N. Ibl, en *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, p. 239-311, Plenum Press (1983).
- [6].L. N. Bengoa, S. Bruno, H. A. Lazzarino, P. R. Seré and W. A. Egli, en *13er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales 2013*, p. T6C – N° 15, Puerto Iguazú, Argentina (2013).
- [7].L. N. Bengoa, S. Bruno, H. A. Lazzarino, P. R. Seré and W. A. Egli "Dendritic Zinc Growth on the Edges of Flat Steel Strip During Electro Galvanizing" *Procedia Materials Science.* **2015** 8 1174-1183
- [8].L. N. Bengoa, S. Bruno, H. A. Lazzarino, P. R. Seré and W. A. Egli "Study of dendritic growth of zinc crystals on the edges of steel sheet" *J. Appl. Electrochem.* **2014** 44 (12) 1261-1269
- [9].L. N. Bengoa, P. R. Seré and W. A. Egli, en *XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica*, La Serena, Chile (2014).
- [10].P. Pary, W. A. Egli, S. Bruno and H. A. Lazzarino, en *20° Conferencia del Acero*, Rosario, Argentina. (2014).
- [11].K. R. Baldwin, C. J. E. Smith and M. J. Robinson "Study into the electrodeposition mechanisms of zinc-nickel alloys from an acid-sulphate bath" *Trans. Inst. Met. Finish.* **1994** 72 (2) 79-88
- [12].T. Tsuru, S. Kobayashi, T. Akiyama, H. Fukushima, S. K. Gogia and R. Kammel "Electrodeposition behaviour of zinc-iron group metal alloys from a methanol bath" *J. Appl. Electrochem.* **1997** 27 (2) 209-214
- [13].G. Xun-lei, S. Yu-qiao, L. Jing and L. Chang-sheng "Morphology

and texture of high speed galvanized coatings on interstitial free steel sheet" *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* **2011** 21 488-492

[14].A. R. Despić and K. I. Popov, en *Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway and J. O. M. Bockris Editors, p. 304-310, Butterworths, London (1972).

[15].K. Raeissi, A. Saatchi, M. A. Golozar and J. A. Szpunar "Texture and surface morphology in zinc electrodeposits" *J. Appl. Electrochem.* **2004** 34 (12) 1249-1258

[16].N. Kanani, en *Electroplating*, N. Kanani Editor, p. 141-177, Elsevier, Oxford (2004).

[17].Y. Gamburg and G. Zangari, en *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*, p. 97-122, Springer New York (2011).