



GENERACIÓN DE DENDRITAS EN BORDE DE CHAPA DURANTE EL ELECTROCINCADO EN MEDIO ÁCIDO

L.N. Bengoa^(1,5), S. Bruno⁽²⁾, H.A. Lazzarino⁽³⁾, P.R. Seré^(1,5), W.A. Egli^(1,4).

⁽¹⁾ Grupo de Análisis Electroquímico de Pinturas y Recubrimientos, Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas, Av. 52 e/ 121 y 122, La Plata, Argentina.

⁽²⁾ REDE-AR, Tenaris Siderca, Campana, Argentina

⁽³⁾ Siderar, Ternium, Florencio Varela, Argentina

⁽⁴⁾ Investigador Independiente CICPBA.

⁽⁵⁾ Facultad de Ingeniería, UNLP, Av. 1 y 47, La Plata, Argentina.

Correo Electrónico (autor de contacto): anelpire3@cidepint.gov.ar

Palabras claves: Electrodeposición, Crecimiento dendrítico, Cinc, Galvanizado

RESUMEN

Durante el proceso de electrogalvanizado de chapa de acero para industria automotriz, suelen generarse dendritas en los bordes del material. El desprendimiento de las mismas genera defectos superficiales en la etapa de estampado. Se estudió el efecto de las variables de proceso sobre la generación de dendritas, obteniendo depósitos sobre discos de acero, acoplados a un equipo rotante. El diseño de esta novedoso sistema logra reproducir las condiciones fluido dinámicas y de distribución de corriente encontradas en los bordes de chapa en una línea industrial de electrogalvanizado. La velocidad tangencial en el borde exterior del disco se ajustó a las velocidades relativas entre chapa y fluido utilizadas en la industria. Se analizó el efecto de la densidad de corriente, la temperatura y la rugosidad de los bordes. Ambas variables tienen una gran influencia sobre el tamaño y la morfología de las dendritas generadas.

Keywords: Electroplating, Dendritic growth, Zinc, Galvanization.

ABSTRACT

Dendritic growth on strip edges during continuous zinc electroplating of flat steel strip for the automotive industry is a well known problem. They produce surface defects during the stamping process. In this work the effect of the electrolytic process variables on dendrites formation is study. Zinc was electrodeposited on rotating steel discs. This new experimental configuration reproduces the hydrodynamic conditions and the current distribution found on the strip edge in an industrial zinc electroplating line. The tangential velocity of the outer edge of the discs was adjusted the same relative speed between strip and fluid used in the industry. The effect of current density, temperature and edge roughness was evaluated. Both variables have a great influence on the size and morphology of the growth dendrites.

1. INTRODUCCIÓN

Los estándares de calidad cada vez más exigentes de la industria automotriz han llevado en las últimas décadas al reemplazo de chapas de acero desnudo por acero galvanizado en los componentes de la carrocería de los automóviles llegando en la actualidad a más del 90% en los modelos de media gama. En este sentido, en Argentina el producto más utilizado para la fabricación de la carrocería de automóviles es la chapa

galvanizada electrolíticamente. Ternium produce este producto en su planta de Florencio Varela mediante el proceso de electrocincado en continuo en medio ácido. Cuando la chapa de acero pasa por las distintas celdas electrolíticas se produce, sobre sus bordes, el crecimiento de depósitos localizados de cinc llamados dendritas. El cinc es un material muy frágil, esto hace que durante el proceso de corte de la chapa se desprendan estas partículas, las cuales son arrastradas en la superficie de la chapa y adheridas a la misma durante el proceso de aceitado y procesado posterior. Cuando la chapa es conformada durante el estampado en prensa para fabricar un determinado componente de la carrocería del automóvil, las partículas de cinc se incrustan en la superficie del material, provocando un defecto llamado impronta. Este defecto hace que la pieza no sea apta para el uso, provocando un reclamo de calidad y en algunos casos extremos paradas de líneas de producción por falta de materia prima. Si bien se han realizado mejoras en la línea de producción de electrocincado con el fin de minimizar la generación de dendritas de cinc obteniéndose buenos resultados, en forma esporádica este defecto aparece y no se pueden establecer claramente las causas que lo producen. En la bibliografía general se dispone de nutrida información sobre el crecimiento de dendritas y su origen, pero sólo desde el punto de vista básico y formal [1-6]. El presente trabajo tiene como objetivo estudiar a escala de laboratorio la influencia de las variables del proceso de electrocincado en el crecimiento de dendritas en el borde de la chapa para dilucidar los mecanismos de formación de las mismas y de esta forma contar con herramientas que permitan controlar las variables del proceso industrial para evitar su formación.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGÍA

Para simular las condiciones fluido dinámicas y de distribución de corriente del borde de la chapa durante el proceso industrial de electrocincado continuo de chapas de acero se diseñó un sistema con la geometría indicada en el croquis de la figura 1. En base a éste se construyó una celda electroquímica como la que se muestra en la fig. 2 a). Como cátodo se utilizaron chapas de acero SAE 1010 de 0,7mm de espesor en forma de discos con un diámetro interior de 8mm y uno exterior de 40mm cortadas por láser (fig. 2 b)). Estos discos se montan sobre un soporte de acero aislado mediante un cilindro de teflón, dejando un área expuesta de $0,194 \text{ dm}^2$. Como ánodo se utilizó un anillo de cinc el cual fue construido por colada a partir un lingote de cinc puro (fig. 2c)).

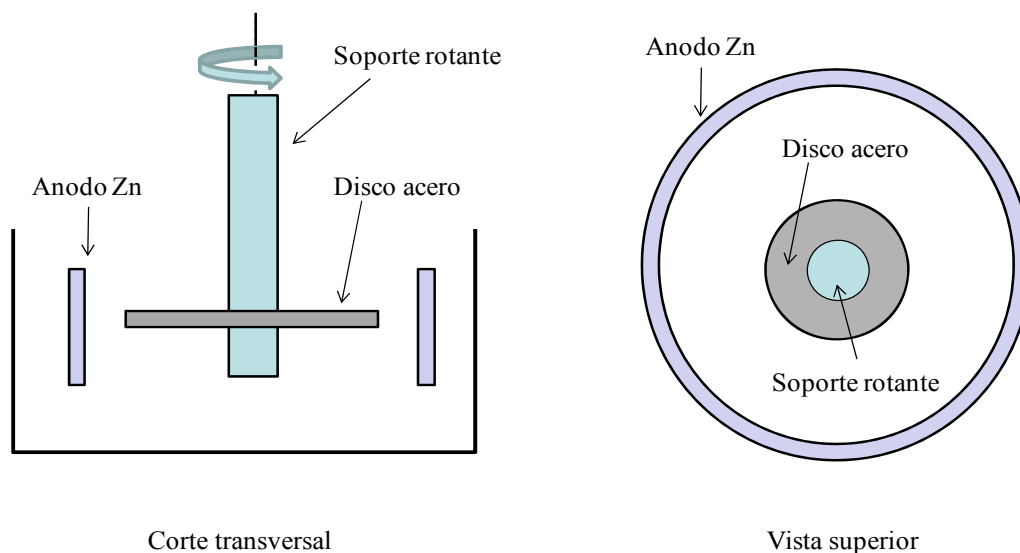


Figura 1. Esquema de celda de generación de dendritas de borde

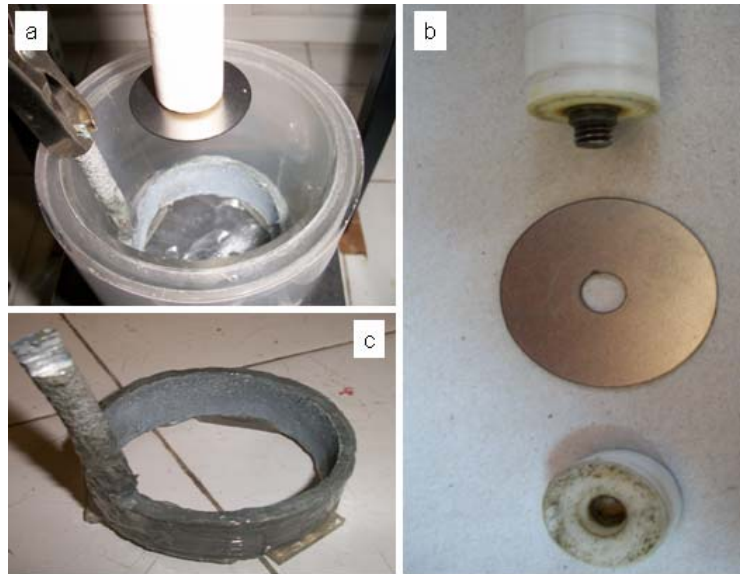


Figura 2. a) fotografía de la celda utilizada, b) detalle del cátodo, c) detalle del ánodo.

La velocidad de rotación del cátodo se mantuvo constante en todos los ensayos a 800rpm. Este valor se obtuvo a partir de considerar que el electrolito en el proceso industrial tiene un flujo en contracorriente con el sentido de avance de la chapa a una velocidad de 1m/s y la velocidad de línea promedio es de 0,67m/s. Por lo tanto se ajustó la velocidad tangencial del disco en rotación con la suma de la velocidad de flujo más la velocidad de avance de la chapa: $1 \text{ m/s} + 0,67 \text{ m/s} = 1.67 \text{ m/s}$ lo que equivale a 800 rpm. Si bien esto es una aproximación la configuración es similar a la del proceso industrial.

Como electrolito se utilizó una solución de sulfato de cinc con una concentración de Zn^{+2} de 90g/l. El pH de la solución se ajustó a 2 mediante agregado de ácido sulfúrico. La temperatura de la solución se controló entre 40 y 70 °C mediante un baño termostático marca Frigomix 1495. La corriente aplicada se varió entre 4 y 12 A ($20,6 \text{ A/dm}^2$ y $61,8 \text{ A/dm}^2$). En algunos casos se agregó 18 g/l de Na^+ para evaluar la influencia de esta sal en la generación de dendritas, por ser la misma de uso frecuente en la línea de producción. Los recubrimientos obtenidos fueron evaluados mediante microscopía óptica y SEM. El tamaño de las dendritas se cuantificó mediante tratamiento estadístico con un programa de análisis de imágenes (Piximetre, versión 5.4). Como se mencionó anteriormente los discos se cortaron por láser, este proceso deja un borde característico (fig. 3 a)) que no es representativo del borde que usualmente se encuentra en la línea (fig. 4). Por tal motivo, las muestras se pulieron mediante un procedimiento sistemático con lijas grado 80 y grado 600 a fin de obtener dos rugosidades reproducibles y que se asemejen más a las obtenidas en el proceso industrial (fig. 3 b) y c)).

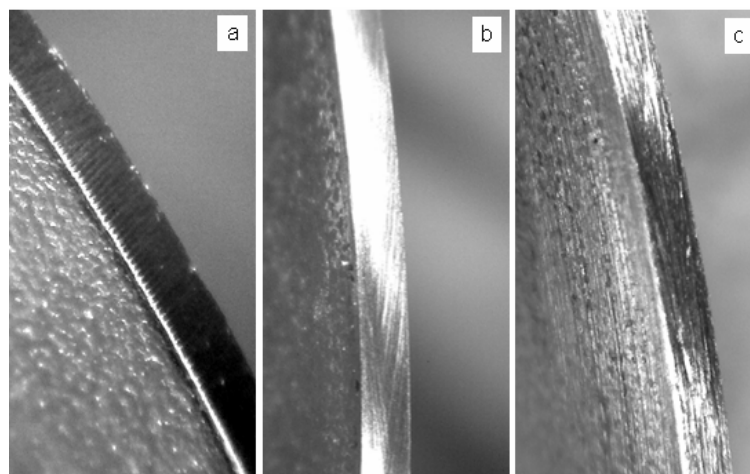


Figura 3. Fotografía de los bordes de los discos, a) cortado por láser, b) lijado con lija grado 600, c) lijado con lija grado 80.

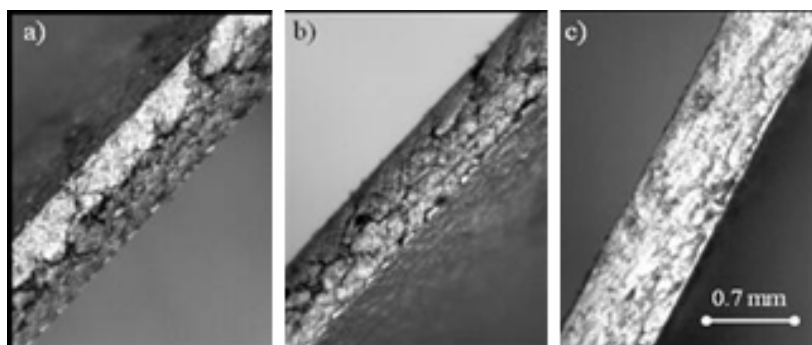


Figura 4. Fotografía de los bordes de la chapa.

3. RESULTADOS

3.1. Densidad de corriente.

Se evaluó la influencia de la densidad de corriente en la generación de dendritas para un espesor de recubrimiento de $7\mu\text{m}$, el cual es representativo del recubrimiento de materiales cincados para industria automotriz. Para mantener este valor constante durante todos los ensayos, se calculó el tiempo necesario de electrolisis para cada experiencia mediante la ley de Faraday (Tabla 1). La masa de cinc depositada se determinó, además, por diferencia de peso de los discos antes y después del proceso de cincado.

Tabla 1. Densidad de corriente y tiempo de electrolisis para obtener un espesor de recubrimiento de $7\mu\text{m}$

J (A/dm^2)	t (s)
24,7	60
37,1	40
48,9	30
60.8	24

En la figura 5 se muestra la evolución del tamaño promedio de dendritas (longitud de la mayor dimensión en mm) y el desvío estándar de dichas mediciones para la mayor de las rugosidades de borde de disco ensayadas.

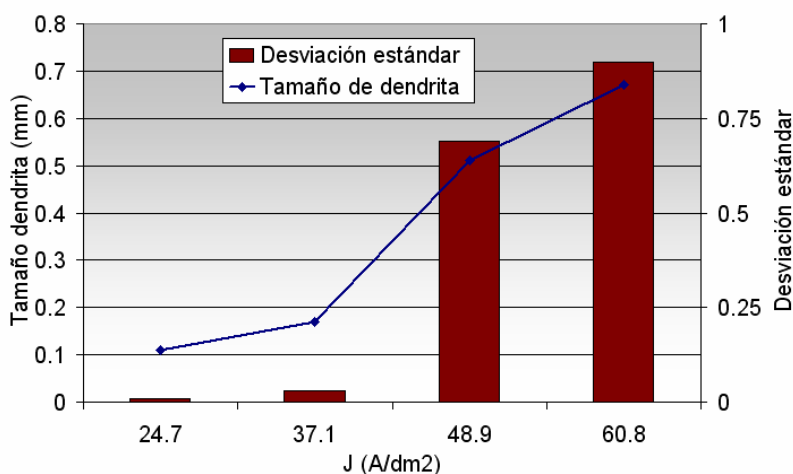


Figura 5. Influencia de la densidad de corriente en la longitud de dendritas y en su dispersión. Discos tratados con lija G80, para $7\mu\text{m}$ de Zn.

Se observa que para mayores densidades de corriente la longitud de las dendritas en el borde de los discos aumenta notablemente así como también el desvío estándar, indicando que las dendritas son menos homogéneas. En la figura 6 se muestra la misma curva pero para los bordes de disco tratados con lija 600. Se ve claramente que la rugosidad del borde de la chapa tiene una influencia determinante en el crecimiento de

las dendritas, tanto en su longitud promedio como en su homogeneidad. En las imágenes de la figura 7 se muestra un ejemplo de lo observado en las curvas anteriores.

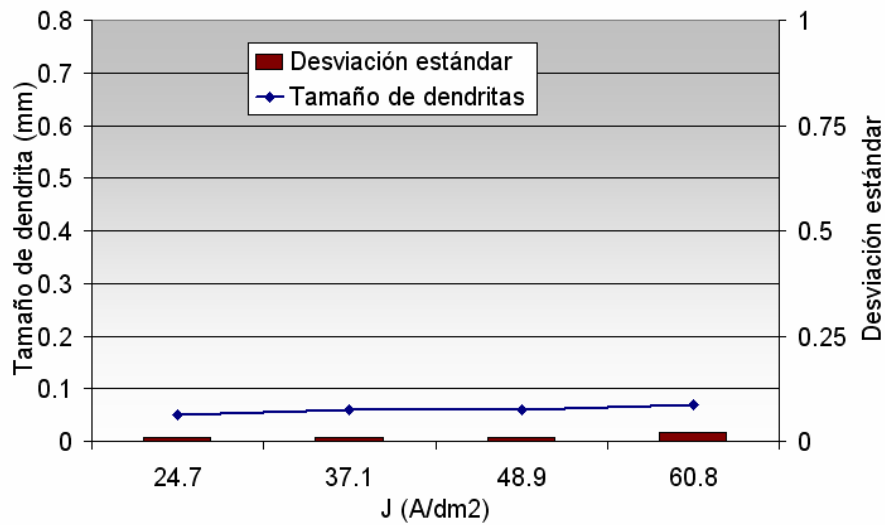


Figura 6. Influencia de la densidad de corriente en la longitud de dendritas y en su dispersión. Discos tratados con lija G80, para 7 μm de Zn.

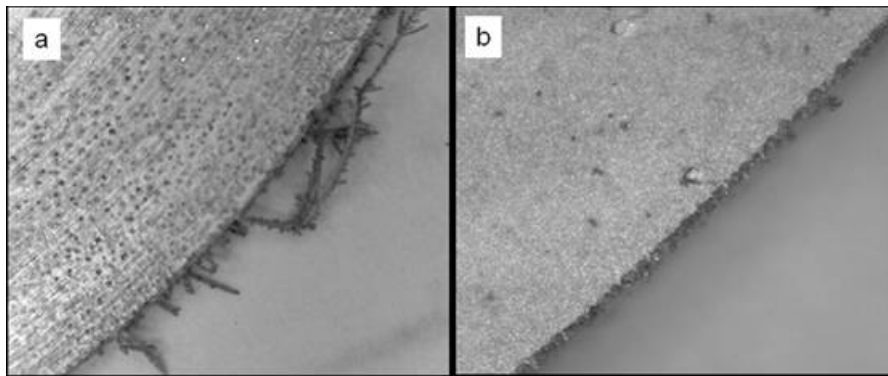


Figura 7. Fotografía de muestras cincadas a 60,8 A/dm², a) lija G80, b) lija G600. 30X

En la figura 8 se muestra un corte transversal de uno de estos discos incluido en araldite al solo efecto de verificar que la mayor acumulación de Zn ocurre justo en los ángulos rectos del borde del disco.

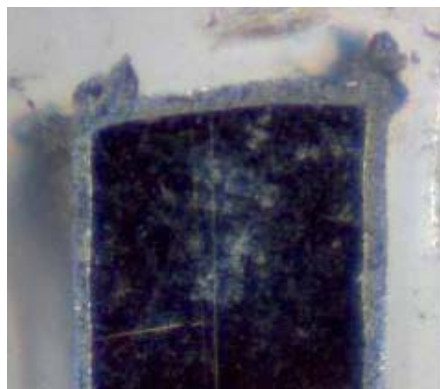


Figura 8. Fotografía de muestras cincadas a 60,8 A/dm², sin lijar.

3.2 Variación de la temperatura

Para evaluar el efecto de la temperatura del electrolito sobre la generación de dendritas las experiencias se realizaron a una densidad de corriente de 48,9 A/dm² y un tiempo de electrolisis de 30 s. La temperatura se

varió entre 40 y 70 °C. En la figura 9 se muestra la evolución de la longitud de las dendritas formadas en el borde de los discos en función de la temperatura para los discos tratados con lija G80.

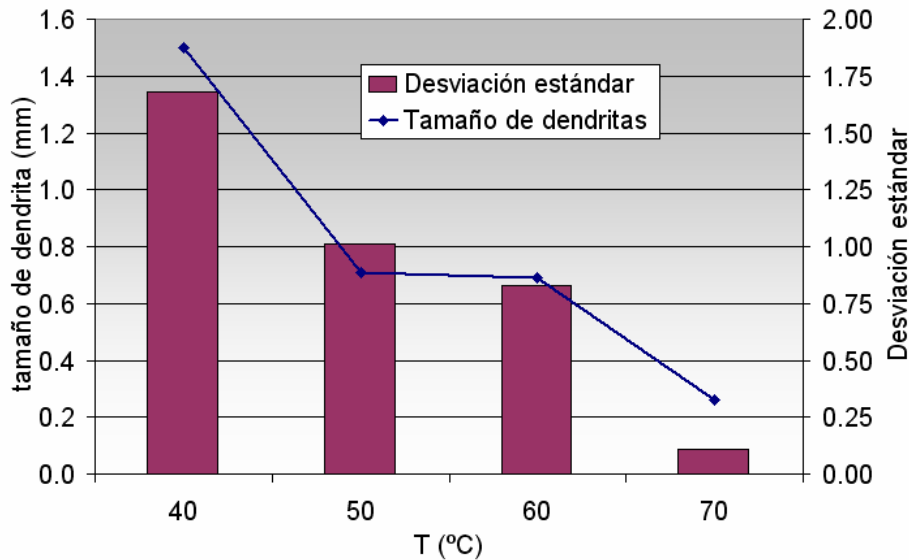


Figura 9. Influencia de la temperatura en la formación de dendritas - lija G80, 7 μm de Zn ($J = 48,9 \text{ A/dm}^2$ y $t = 30 \text{ s}$).

Se puede observar una importante influencia de la temperatura sobre el crecimiento de dendritas en el borde de los discos. Cuando ésta aumenta disminuye el tamaño de las dendritas y, además, se hacen más homogéneas. En las imágenes SEM de la figura 10 se muestra como los cristales de mayor tamaño se ubican en las aristas de los bordes de los discos. La formación de dendritas es un proceso gobernado por transferencia de materia, por tal motivo, el aumento de temperatura influye fuertemente sobre el mismo. Esto surge de la dependencia del coeficiente de difusión D con la temperatura, la cual sigue una ecuación del tipo Arrhenius [7].

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

Donde D_0 es una constante que considera el tamaño y forma de la molécula de la especie que difunde, la resistencia que pone el medio a ser traspasado y la energía para mover esa molécula en el medio, Q es la energía de activación del proceso, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

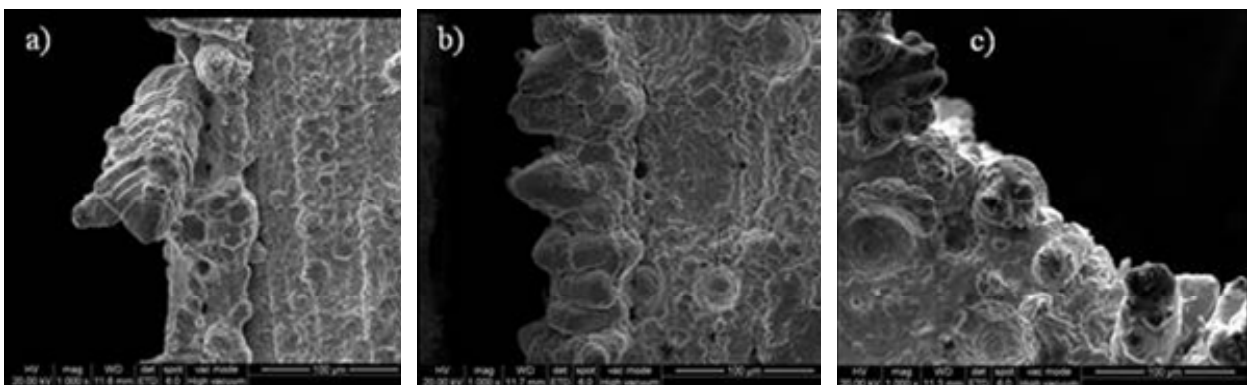


Figura 10. Imágenes SEM de depósitos de 7 μm ($J = 48,9 \text{ A/dm}^2$ y $t = 30 \text{ s}$) para discos tratados con lija G80, a) 40 °C, b) 60 °C y c) 70 °C.

Comparando las figuras 9 y 11 se vuelve a corroborar el importante efecto que la rugosidad superficial inicial del sustrato tiene sobre el crecimiento de los depósitos dendríticos; cuanto más liso es el borde, las dendritas son de menor tamaño y su crecimiento más homogéneo.

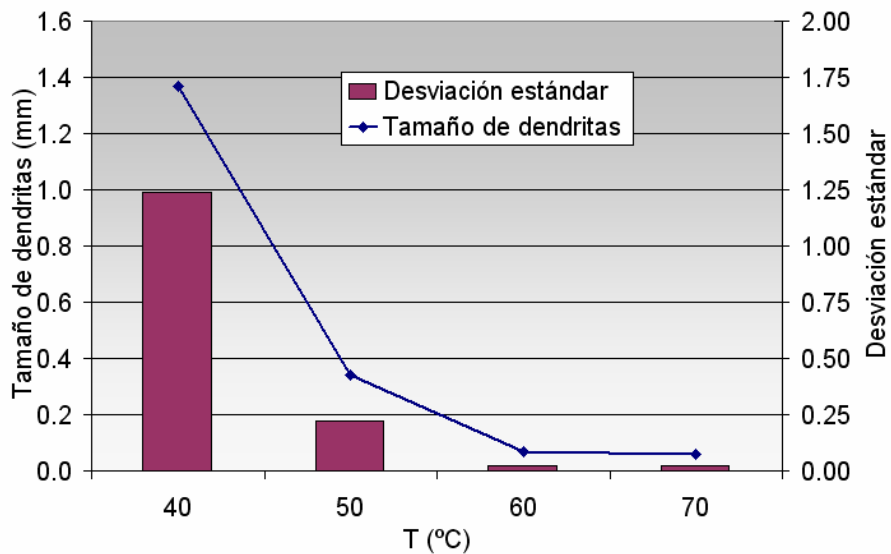


Figura 11. Influencia de la temperatura en la formación de dendritas - lija 600, 7 μm de Zn ($J = 48,9 \text{ A/dm}^2$ y $t = 30 \text{ s}$).

Si se observa una muestra tratada con lija G600 al SEM se puede observar que la ubicación de los cristales más grandes también es en el borde del disco (Fig. 12a), así como también la disminución de las asperezas en general de los depósitos de Zn (Fig. 12b) comparados con las muestras tratadas con lija G80 (Fig. 10).

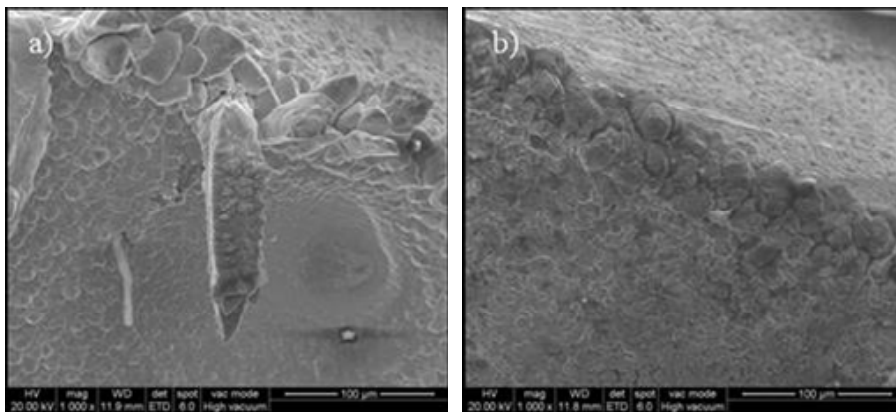


Figura 12. Imágenes SEM de depósitos de 7 μm ($J = 48,9 \text{ A/dm}^2$ y $t = 30 \text{ s}$) para discos tratados con lija G600, a) 40 $^{\circ}\text{C}$, b) 60 $^{\circ}\text{C}$.

En las imágenes de la figura 13 se puede apreciar visualmente el efecto cuantificado en las curvas anteriores.

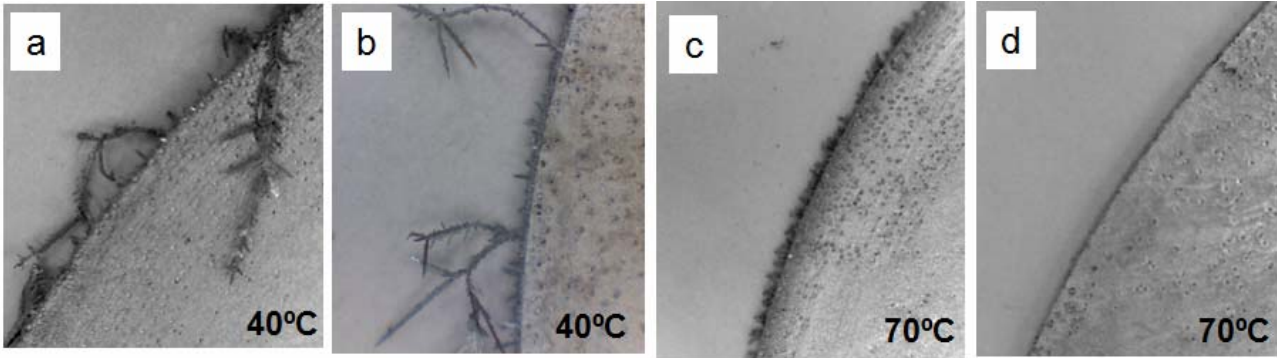


Figura 13. Fotografías de muestras cincadas a distintas temperaturas, a) y b) lija G80, c) y d) lija G600. 30 X, 7 μm de Zn ($J = 48,9 \text{ A/dm}^2$ y $t = 30 \text{ s}$).

3.3 Agregado de sodio en el electrolito

Para evaluar la influencia del agregado de sodio en el electrolito, se agregó sulfato de sodio hasta alcanzar una concentración de 18 g/l de Na^+ . La densidad de corriente se mantuvo constante durante todos los ensayos a un valor de $48,9 \text{ A/dm}^2$ y el tiempo de electrólisis en 30 s, para obtener un espesor de $7\mu\text{m}$. La temperatura del electrolito se varió entre 40 y 70°C . En la figura 14 se muestra el efecto del agregado de sodio a varias temperaturas para discos tratados con lija G600.

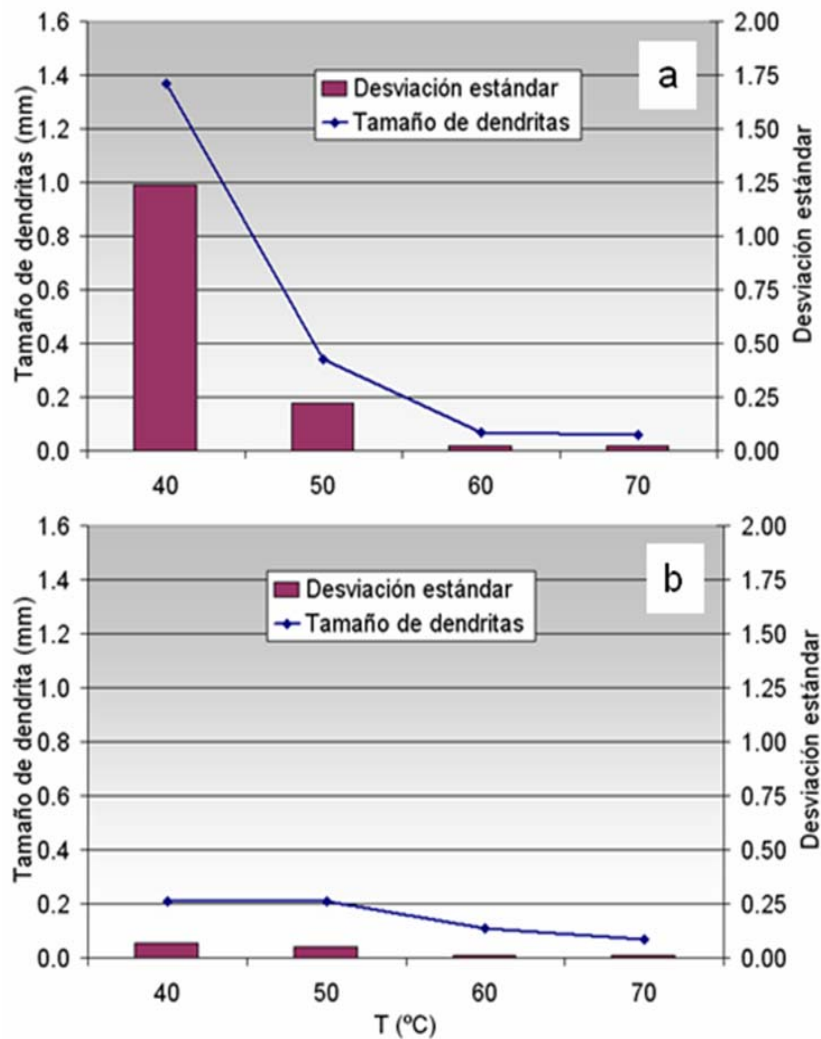


Figura 14. Influencia del agregado de Na sobre la formación de dendritas a distintas temperaturas con lija G600, a) sin Na, b) con 18g/l de Na

Se puede observar que el agregado de sodio disminuye drásticamente la formación de dendritas, siendo más pronunciado su efecto a bajas temperaturas. También afecta la morfología de las mismas haciéndolas más homogéneas, lo cual puede observarse en los valores de la desviación estándar y en las imágenes de la figura 15. El agregado de sodio disminuye la resistividad de la solución, aumentando el número de Wagner Wa (ecuación 2) lo que mejora considerablemente la distribución primaria de corriente, de esta forma el cinc se deposita más homogéneamente sobre la superficie del sustrato.

$$Wa = d\eta_a/dj \kappa/l \quad (2)$$

Donde $d\eta_a/dj$ es la resistencia a la polarización, κ es la conductividad específica y l una longitud característica [8].

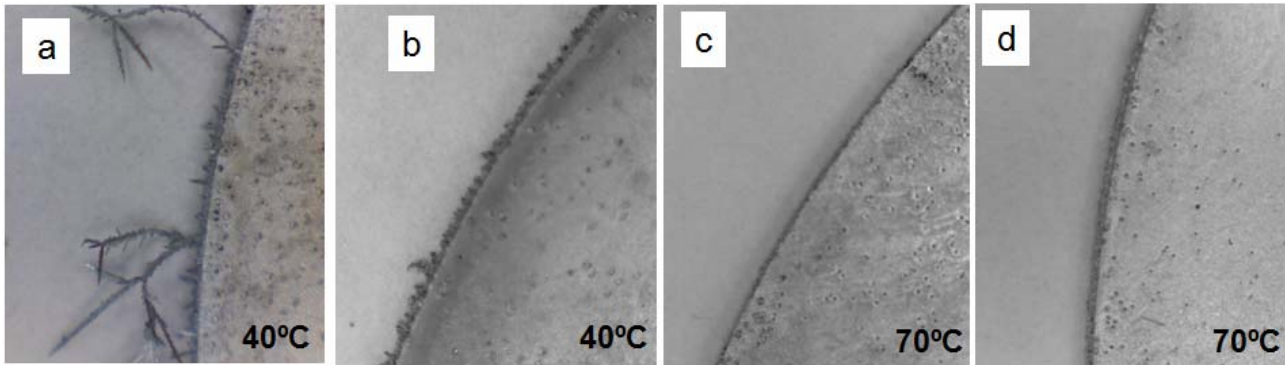


Figura 15. Fotografía de muestras pulidas con lija G600 cincadas a 40 y 70 °C. a) y c) sin agregado de sodio, b) y d) con agregado de 18g/l de Na

En las imágenes SEM de la figura 16 puede apreciarse como para las muestras tratadas con lija G600 la variación de 40 a 60 °C casi no produce variaciones en la morfología y tamaño de los cristales de Zn que crecen en los bordes de los discos.

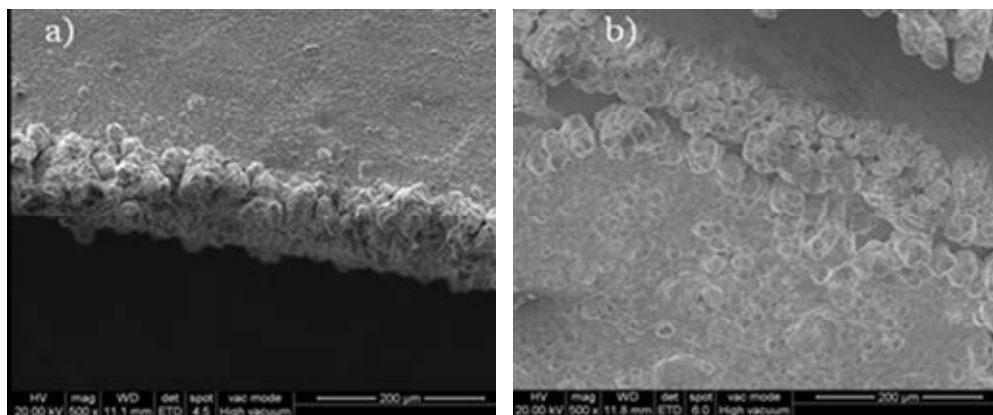


Figura 16. Imágenes SEM de depósitos de 7 μm ($J = 48,9 \text{ A/dm}^2$ y $t = 30 \text{ s}$) para discos tratados con lija G600, a) 40 °C, b) 60 °C. Agregado de 18 g/l Na^+ .

4. CONCLUSIONES

Se construyó una celda a escala laboratorio que simula las condiciones del proceso industrial de electrocincado en medio ácido en el borde de la chapa. Mediante este simulador se pudo estudiar la influencia de los parámetros de proceso fundamentales sobre la formación de dendritas de borde durante el electrocincado de chapa de acero.

La rugosidad tiene un importante efecto sobre la generación de dendritas. Cuando aumenta la rugosidad del borde aumenta la longitud promedio de las dendritas y su crecimiento es más heterogéneo.

Para un mismo espesor de recubrimiento el aumento de la densidad de corriente genera dendritas de borde de mayores longitudes promedio y más heterogéneas.

El aumento de la temperatura disminuye la longitud promedio de las dendritas de borde y la dispersión de tamaños de las mismas.

El agregado de Na_2SO_4 modifica notablemente la formación de dendritas de borde. Disminuye su longitud promedio y produce depósitos más homogéneos. Su efecto es más importante a bajas temperaturas.

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.

REFERENCIAS

1. Popov, K.I., N.V. Krstajic, and M.I. Cekerevac, "The mechanism of Formation of Coarse and Disperse Electrodeposits", in *Modern Aspects of Electrochemistry*, R.E. White, B.E. Conway, and J.O.M. Bockris, Editors. 1996. Vol. 30, Plenum Press: New York.
2. Popov, K.I., S.S. Djokic, and B.N. Grur, "Fundamental Aspects of electrometallurgy". 2002: Kluber Academic Publishers.
3. Despic, A.R. and K.I. Popov, "Transport-Controlled Deposition and Dissolution of Metals", in *Modern Aspects of Electrochemistry*, B.E. Conway and J.O.M. Bockris, Editors. 1972. Vol. 7, Butterworths: London. p. 199-313.
4. Kardos, O. and D.G. Foulke, "Electrodeposition on small-scale profiles", in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* 1962. Vol. 2, Interscience. p. 145-233.
5. Popov, K.I. and M.G. Pavlovic, "Electrodeposition of Metal Powders with Controlled Particle Grain Size and Morphology", in *Modern Aspects of Electrochemistry*, R.E. White, B.E. Conway, and J.O.M. Bockris, Editors. 1993. Vol. 24, Plenum Press: New York. p. 299-391.
6. Wranglén, G., "Dendrites and growth layers in the electrocrystallization of metals". *Electrochimica Acta*, 1960. 2: p. 130-146.
7. Schaffer James, "Ciencia y Diseño de Ingeniería de los Materiales", Editorial Continental, Primera Edición, Octubre del 2000, México D.F. pag. 796.
8. Ibl, N., "Current Distribution Comprehensive Treatise of electrochemistry", cap. IV, VOL 6, ED. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1983.