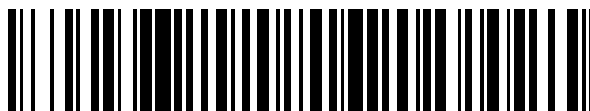


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 172**

51 Int. Cl.:

C23C 2/30 (2006.01)

C23C 2/00 (2006.01)

C23C 2/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2006 E 06840508 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 1974070**

54 Título: **Fundente y procedimiento de galvanizado por inmersión en caliente**

30 Prioridad:

20.12.2005 US 751660 P

02.06.2006 US 810173 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.10.2013

73 Titular/es:

**TECK METALS LTD. (100.0%)
SUITE 3300 550 BARRARD STREET
VANCOUVER, BC V6C 0B3, CA**

72 Inventor/es:

**LEYCHKIS, DAVID y
ZERVOUDIS, JOHN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 425 172 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fundente y procedimiento de galvanizado por inmersión en caliente

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica prioridad respecto a la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos N° 60/751.660, presentada el 20 de diciembre de 2005, titulada "Flux and Process For Hot Dip Galvanization" y la Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos N° 60/810.173 presentada el 2 de junio de 2006, titulada "Flux and Process For Hot Dip Galvanization", cuyos contenidos completos de las solicitudes se incorporan por referencia en la presente memoria.

Campo de la invención

10 La invención se refiere a un fundente para el tratamiento de metales ferrosos, por ejemplo, en forma de artículos de hierro o acero, antes del revestimiento por medio de inmersión en cinc fundido o aleaciones de cinc. Se pretende la invención para aplicación en operaciones de galvanizado por inmersión en caliente con cubas o baños que contienen aleaciones de cinc-aluminio que pueden contener otros componentes. La invención también se puede aplicar a otros sistemas de aleación de cinc.

Antecedentes de la invención

15 Los revestimientos de aleación de cinc, que tienen un nivel elevado de aluminio, imparten una mejor protección frente a la corrosión a metales ferrosos y mejoran la aptitud de conformación y la aptitud frente al pintado, en comparación con las aleaciones convencionales de cinc por inmersión en caliente. No obstante, una elevada concentración de aluminio convierte el procedimiento de revestimiento en muy sensible frente a las condiciones de la superficie del metal. Por consiguiente, la aplicación satisfactoria de revestimientos de aleación de cinc rica en aluminio se ha limitado a determinados procedimientos sofisticados y relativamente costosos, tales como el procedimiento de inmersión doble con galvanizado estándar que precede a un revestimiento de cinc-aluminio, que usa una aleación apropiada tal como GALFAN™, una marca comercial de International Lead Zinc Research Organization, Inc., que contiene concretamente un 5 % de Al; el procedimiento de aplicación de electro-fundición en el que un electro-metalizado con capa de cinc fina precede al revestimiento de aleación de GALFAN™; y el procedimiento en caliente en el que se usa un horno con una atmósfera reductora antes de aplicar el revestimiento de aleación de GALFAN™.

20 Los problemas de revestimiento también persisten a concentraciones de aluminio mucho más elevadas (tales como las composiciones eutéctoides que contienen un 22 % de Al) y con otras composiciones diferentes de baño de aleación de cinc (tal como las que contienen vanadio, manganeso, magnesio, silicio, estaño, bismuto y níquel). Se encuentra que dichas aleaciones de especialidad son incompatibles con fundentes convencionales de cloruro de cinc convencional/ cloruro de amonio. Determinadas patentes, tales como la patente de Estados Unidos N° 6.200.636 y la patente de Estados Unidos N° 6.284.122 pretenden tratar cuestiones de revestimiento por medio de deposición de una capa metálica por medio de cementación sobre la superficie de acero. No obstante, la aplicación exitosa de dicho procedimiento depende de la cementación de una capa de cobre que requiere una superficie de acero perfectamente limpia lo cual resulta muy difícil de conseguir en la práctica.

30 Los numerosos intentos de aplicar un revestimiento de aleación de GALFAN™ en el procedimiento tradicional de etapa individual han fracasado. Los fundentes convencionales usados para galvanizado por inmersión en caliente de aleación de cinc rica en aluminio han dado como resultado puntos no revestidos, poros, rugosidad superficial y mala adhesión. Se han desarrollado fundentes especiales para solucionar estos problemas. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 1.914.269 describe una composición de fundente de galvanizado que contiene cloruro de amonio, cloruro de cinc y compuestos de flúor. La patente de Estados Unidos N° 3.806.356 describe un pre-fundente que contiene diferentes combinaciones de ácido fluorosilícico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, fluoruro de potasio y cloruro de cinc. La patente de Estados Unidos N° 4.496.612 propone un fundente acuoso basado en cloruro de cinc, cloruro de amonio y de 0,6 a un 3,0 % de iones fluoruro. Todos estos fundentes contienen fluoruros agudamente tóxicos que son peligrosos para los trabajadores y el medio ambiente.

35 La patente de Estados Unidos N° 4.802.932 desvela un fundente superior libre de fluoruro para cubas que contienen de un 80 a un 90 % de $ZnCl_2$; de 0 a un 20 % de NH_4Cl ; y basado en peso de $ZnCl_2 + NH_4Cl$, de 0,01 a un 5 % de agente humectante, de 0 a un 5 % de un agente de formación de espuma y de 0 a un 5 % de una sal soluble de las tierras raras.

40 El documento EP 0 488 423 B1 sugiere una composición de fundente acuoso que comprende de un 10 a un 50 % en peso de cloruro de cinc y/o cloruro estannoso; de 1 a un 20 % en peso de al menos un cloruro de metal alcalino o un cloruro de metal alcalino térreo; y de un 0,1 a un 30 % en peso de al menos una sal de amonio cuaternario de alquilo en la que los grupos alquilo tienen de 1 a 18 carbonos.

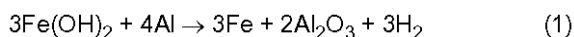
45 Las formulaciones de fundente de la patente de Estados Unidos N° 4.802.932 y el documento EP 0 488 423 B1 se sometieron a ensayo de galvanizado con revestimientos de GALFAN™ pero ninguna de ellas proporcionó buenos resultados con los revestimientos que tenían rugosidad elevada, poros y en ocasiones puntos no revestidos

(desnudos).

El documento WO 9504607 A desvela un fundente ácido acuoso para galvanizado por inmersión en caliente de artículos de acero que comprende cloruro de cinc, cloruro de amonio, cloruro de metal alcalino, un inhibidor y un tensioactivo no iónico.

- 5 El documento WO 03057940 A1 desvela un fundente para superficies de acero que fluyen para revestimiento por inmersión en caliente en un baño de cinc rico en aluminio que comprende $ZnCl_2$, NH_4Cl , un compuesto de bismuto soluble y Merspol.

La presente invención está basada en el análisis de los procedimientos químicos en la superficie de muestras de acero tras el decapado y la fundición. Es una práctica común lavar los artículos con agua tras el decapado en la preparación del galvanizado. Al tiempo que se produce el avance hacia el tanque de fundición, las superficies húmedas, que se han convertido en muy activas por medio de decapado, quedan expuestas al aire. Incluso cuando se lavan cuidadosamente los artículos, todavía quedan algunas sales sobre la superficie. Por tanto, tras el decapado, las superficies pueden tener átomos de hierro activo y moléculas de $FeCl_2$ que se convierten rápidamente por la acción del aire en $FeOHCl$ y $Fe(OH)_2$. El solicitante ha encontrado que al menos uno de estos compuestos, $Fe(OH)_2$, no se puede disolver en una solución fundente a $pH > 1,5$. Por consiguiente, las superficies contienen $Fe(OH)_2$ que reacciona con aluminio en la aleación de cinc-aluminio fundida, creando óxidos de aluminio, que no experimentan humectación por medio de la aleación fundida, de acuerdo con la siguiente reacción:



Esta característica peculiar de galvanizado en presencia de aluminio tiene como resultado revestimientos insatisfactorios con poros y picaduras.

Breve resumen de la invención

La invención proporciona un fundente acuoso para galvanizado por inmersión en caliente de acuerdo con la reivindicación 1 o las reivindicaciones adjuntas.

El solicitante ha descubierto que el hecho de mantener un pH de fundente de menos de aproximadamente 1,5 conduce a que $Fe(OH)_2$ se disuelva gradualmente y a que la tasa de disolución se acelere por la presencia de $FeCl_3$ en el fundente. Tras el tratamiento en dicho fundente, las muestras de acero no tienen compuestos que contengan oxígeno sobre la superficie, eliminándose el problema significativo relacionado con el galvanizado por inmersión en caliente con aleaciones de alto contenido de aluminio, concretamente óxidos de aluminio sobre las superficies de acero.

La presente invención proporciona formulaciones de fundente acuosas de manera que los artículos de acero se puedan revestir más fácilmente con aleaciones de cinc-aluminio, tal como una aleación de GALFANTM, así como también con otras aleaciones de cinc-aluminio con concentraciones de aluminio mucho más elevadas (tales como composiciones eutéctoides que contienen un 22 % de Al) o con otras composiciones de aleación de cinc (tales como las que contienen vanadio, manganeso, magnesio, silicio, estaño, bismuto y níquel).

De acuerdo con un aspecto de la invención se proporciona un fundente acuoso para galvanizado por inmersión en caliente que comprende desde aproximadamente un 15 a un 40 % en peso de cloruro de cinc, de aproximadamente un 1 a un 10 % en peso, preferentemente desde aproximadamente un 1 a un 6 % en peso, cloruro de amonio, desde aproximadamente un 1 a un 6 % en peso de un cloruro de metal alcalino, desde aproximadamente un 0,02 a un 0,1 % en peso de un tensioactivo no iónico que contiene alcoholes de cadena lineal polioxietilenados con un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de menos de 11, y que incluyen ácido clorhídrico de manera que el fundente tiene un pH de 1,5 o menos.

De acuerdo con otro aspecto de la invención se proporciona un fundente acuoso para galvanizado por inmersión en caliente que comprende de un 15 a un 40 % en peso de cloruro de cinc, de 1 a un 10 % en peso, preferentemente de un 1 a un 6 % en peso de cloruro de amonio, de un 1 a un 4 % en peso de cloruro férrico, de un 1 a un 6 % de un cloruro de metal alcalino, de un 0,02 a un 0,1 % en peso de un tensioactivo no iónico que contiene alcoholes de cadena lineal polioxietilenados con un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de menos de 11, de un 0,1 a un 0,2 % en peso de un inhibidor que contiene un derivado amino, y que incluye ácido clorhídrico de manera que el fundente tenga un pH de 1,5 o menos.

El fundente además puede comprender bismuto, tal como en forma de óxido de bismuto, u otro compuesto de bismuto apropiado, tal como cloruro de bismuto u oxiclорuro de bismuto. El fundente puede contener Bi_2O_3 en una cantidad de al menos un 0,02 % en peso, Bi_2O_3 o más, preferentemente un 0,05 %.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un fundente acuoso para galvanizado por inmersión en caliente de acero laminado en frío que comprende de un 15 a un 40 % en peso de cloruro de cinc, de un 1 a un 10 % en peso de cloruro de amonio, de un 1 a un 6 % en peso de un cloruro de metal alcalino, de un 0,02 a un 0,1 % en peso de un tensioactivo no iónico que contiene alcoholes de cadena lineal polioxietilenados con un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de menos de 11, y que incluye ácido clorhídrico de manera que el fundente tiene un pH de 1,5 o

menos.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un fundente acuoso para galvanizado por inmersión en caliente de acero laminado en frío que comprende de un 15 a un 40 % en peso de cloruro de cinc, de un 1 a un 10 % en peso de cloruro de amonio, de un 1 a un 4 % en peso de cloruro férrico, de un 1 a un 6 % de un cloruro de metal alcalino, de un 0,02 a un 1 % en peso de un tensioactivo no iónico que contiene alcoholes de cadena lineal polioxietilenados con un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de menos de 11, de un 0,1 a un 0,2 % en peso de un inhibidor que contiene un derivado amino, y que incluye ácido clorhídrico de manera que el fundente tiene un pH de 1,5 o menos.

Como se elabora más a continuación, el número de HLB es una medición de la relación de características hidrófilas y lipófilas (hidrófobas) de la molécula de tensioactivo.

Se ha encontrado que un tensioactivo tal como MERPOL™ SE es apropiado.

También de acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para el galvanizado por inmersión en caliente de un artículo de hierro o acero que comprende las etapas de pretratar el artículo en un baño fundente que contiene un fundente como se ha descrito anteriormente y posteriormente sumergir el artículo en un baño de galvanizado por inmersión en caliente para formar un revestimiento sobre el mismo, como se reivindica en la reivindicación 10 adjunta.

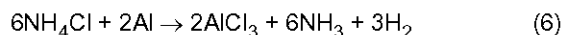
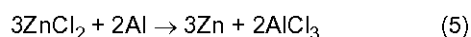
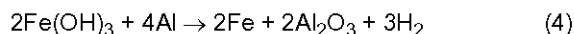
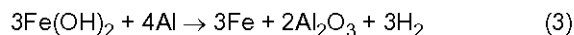
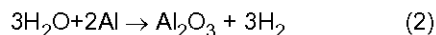
El baño de galvanizado puede contener Zn o una aleación de Zn, tal como una aleación de cinc-aluminio que contiene por encima de un 0,02 % en peso de aluminio, por ejemplo que contiene un 5 % en peso de Al y un 95 % en peso de Zn, o hasta un 23 % de Al o más.

A su vez el baño de galvanizado también puede contener otra aleación, tal como una aleación de cinc-aluminio-magnesio, una aleación de cinc-aluminio-silicio o una aleación de cinc-estaño-bismuto-vanadio.

La invención también se extiende a un artículo provisto de un revestimiento por medio de un procedimiento como el que se describe en la presente memoria, como se reivindica en la reivindicación 19 adjunta.

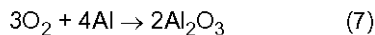
Descripción detallada de la invención

Las reacciones principales entre aluminio y fundente convencional sobre superficies de acero son:



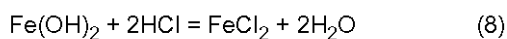
Las primeras tres reacciones crean óxidos de aluminio sobre la superficie de acero decapada, que no experimentan humectación por medio del cinc fundido y son la causa de poros sobre la superficie.

El aluminio también reacciona con el oxígeno absorbido sobre la superficie pre-fundida del acero:



Estos óxidos de aluminio se mezclan con el fundente en estado fundido sobre la superficie del acero, aumentando su viscosidad y haciendo que la retirada del fundente de la superficie resulte más difícil. Como resultado de ello, el revestimiento tiene puntos negros. El resultado de las reacciones (5) y (6) es cloruro de aluminio gaseoso que interacciona mecánicamente con el fundente viscoso sobre la superficie del acero, dando como resultado rugosidad y tendencia a la formación de grumos.

Para evitar o reducir drásticamente la formación de óxido de aluminio, el fundente de la presente invención tiene un pH reducido, dentro del intervalo de 1,5 o menos. De acuerdo con la ecuación (8), el fundente disuelve los hidróxidos ferrosos sobre la superficie del acero, que se forman al aire tras el lavado. El pH bajo también evita la oxidación de la superficie tras la fundición y durante el secado en un horno de precalentamiento, de acuerdo con la ecuación (9):



Se ha descubierto que el cloruro férrico del fundente contribuye a reducir el tiempo necesario para que se disuelva Fe(OH)_2 hasta 3 a 10 segundos.

5 Es común usar inhibidores de corrosión en los tanques de decapado. En la presente invención se incluye un inhibidor en el fundente ácido para reducir la tasa de disolución de hierro. De acuerdo con los datos de ensayo, los derivados amino pueden reducir la tasa de acumulación de hierro en los fundentes en dos a tres veces. Las alquilaminas alifáticas (preferentemente, alquilos $\text{C}_1\text{-C}_{12}$) son ejemplos de compuestos amino útiles. Ejemplos específicos son tetra hexametilendiamina, hexametilendiamina de hexapotasio y nitrato de alquildimetil amonio cuaternario. Se ha descubierto que un inhibidor tal como ARQUAD™, una marca comercial de Union Carbide, EE.UU., que contiene cloruro de alquiltrimetil amonio, es apropiado.

10 Los componentes de cloruro de metal alcalino del fundente pueden ser cloruro de litio, cloruro de potasio o cloruro de sodio o mezclas de estos. Estos cloruros mejoran la fluidez del fundente y contribuyen a mejorar la fusión del fundente sobre la superficie de acero. El papel adicional de los cloruros alcalinos es unir cloruro de aluminio gaseoso de acuerdo con la reacción (10), aminorando su influencia sobre la formación de poros y rugosidad superficial.



en la que M es Li, K o Na.

De acuerdo con la reacción (6), debe apreciarse que el cloruro de amonio se descompone a la temperatura de revestimiento y que los productos gaseosos de descomposición burbujan sobre la superficie del acero sumergido en el baño fundido, retirando de este modo el residuo de fundente de la superficie.

20 La acción específica de los tensioactivos procedentes de alcoholes de cadena lineal polioxietilenados con un HLB < 11 no se comprende bien. El número de HLB representa una propiedad fundamental de tensioactivos no iónicos que se correlaciona con las propiedades físicas y los efectos activos de superficie. El número de HLB es una medida de la relación de características hidrófilas y lipófilas (hidrófobas) de la molécula de tensioactivo. Los tensioactivos indicados en la presente memoria contribuyen a producir revestimientos brillantes y lustrosos. El uso de tensioactivos con otras características químicas o con las mismas características, pero con un HLB > 11, no produce efectos positivos. En algunos casos, la calidad del revestimiento fue realmente peor.

30 Se usan los aceros laminados tanto en frío como en caliente en el galvanizado por inmersión en caliente. Normalmente, el acero laminado en frío es más fácil de procesar y galvanizar sin defectos (poros) debido a que su superficie está libre de suciedad cuando llega a la planta y es más suave que la del acero laminado en caliente. La suciedad de laminado sobre la superficie del acero laminado en caliente tiende a absorberse formando lubricantes que son difíciles de retirar en el dispositivo de desengrasado y puede posteriormente afectar al decapado del acero. Las superficies de acero laminado en caliente también son más rugosas y se demanda más el papel del fundente para producir revestimientos libres de defectos. De este modo, cuando se somete a ensayo la eficacia de diferentes fundentes para producir revestimientos suaves y continuos sin poros, se usaron aceros laminados tanto en frío como en caliente en los ensayos descritos a continuación.

Ejemplos

40 Se usaron los siguientes procedimientos para los ejemplos 1 a 8 siguientes. Se limpiaron, decaparon, lavaron paneles de acero laminado en frío, que medían 3 x 70 x 100 mm de tamaño, y posteriormente se sumergieron en soluciones acuosas de fundente a temperaturas de 20 a 30 °C. Tras la fundición, se secaron los paneles en un horno eléctrico durante 3 minutos hasta que los paneles alcanzaron una temperatura de superficie de 100 a 110 °C. A continuación, se galvanizaron los paneles por inmersión en caliente en aleaciones de cinc-aluminio que contenían un 5 % de Al y un 95 % de Zn durante 2 minutos a una temperatura de 450 a 455 °C.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

45 En este ejemplo, se usó un fundente acuoso que comprendía un 25 % de ZnCl_2 y un 3,5 % de NH_4Cl . El tiempo de fundición fue de 40 segundos.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era rugoso y tenía poros, picaduras y puntos de fundente sobre la superficie.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Se repitió el Ejemplo 1 con la adición de un 3 % de KCl al fundente acuoso.

50 Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era mucho más suave y tenía menos poros y

picaduras en comparación con el del Ejemplo 1.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

Se repitió el Ejemplo 2 ajustando el pH del fundente acuoso a la baja hasta 0,6 por medio de la adición de ácido clorhídrico.

- 5 El revestimiento tras la inmersión en caliente era suave y no tenía poros o picaduras, sino que era brillante y lustroso.

Los ejemplos 4 a 8 están de acuerdo con la invención.

Ejemplo 4

- 10 Se repitió el Ejemplo 3 con la adición de un 0,04 % de tensioactivo de propoxilato/etoxilato de alcohol, tal como un tensioactivo MERPOL™ SE, al fundente acuoso.

El revestimiento era brillante y lustroso, sin ningún defecto.

Ejemplo 5

Se repitió el Ejemplo 4 exceptuando que el tiempo de fundición fue de 3 segundos en lugar de 40 segundos.

El revestimiento era brillante y lustroso con un pequeño número de poros.

- 15 Ejemplo 6

Se repitió el Ejemplo 5 con la adición de un 2 % de FeCl₃ al fundente acuoso.

El revestimiento era brillante y lustroso sin ningún defecto.

Ejemplo 7

- 20 Se repitió el Ejemplo 6 con la adición de un 0,2 % de inhibidor, ARQUAD™ 12-50 (una marca comercial de Union Carbide, EE.UU.) con contiene un cloruro de alquiltrimetil amonio.

El revestimiento era de similar calidad al de los Ejemplos 4 y 6.

Ejemplo 8

Se repitió el Ejemplo 7 exceptuando que se usó un 4 % de NaCl en lugar de un 3 % de KCl.

El revestimiento fue similar en calidad al de los Ejemplos 4, 6 y 7.

- 25 La finalidad de los ensayos, mostrados en los ejemplos 9 a 14 siguientes, fue demostrar la eficacia de las tres composiciones de fundente sobre el acero laminado tanto en frío como en caliente en una aleación similar como en los ejemplos 1 a 8.

Ejemplo 9 (ejemplo comparativo)

- 30 En este ejemplo, se usó un fundente de "sal doble" convencional comercial, concretamente un fundente acuoso que comprendía un 13,75 % de ZnCl₂ y un 11,25 % de NH₄Cl. El tiempo de fundente fue de 2 minutos a una temperatura de 70 °C. La muestra de acero fue acero laminado en caliente.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era rugoso y no cubría la mayoría de la muestra. Hubo un gran parte de poros.

Ejemplo 10 (ejemplo comparativo)

- 35 Se repitió el ejemplo 9 con la excepción de la muestra de acero, que fue acero laminado en frío.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era rugoso con algunos puntos brillantes, pero la mayoría tenía aspecto borroso. El revestimiento cubrió toda la muestra pero tenía un aspecto pobre.

Como puede observarse, el fundente produjo resultados marginales sobre el acero laminado en frío, y resultados inaceptables sobre el acero laminado en caliente.

- 40 Se incorporan los Ejemplos 11 a 14 de acuerdo con la invención.

Ejemplo 11

5 En este ejemplo, se usó un fundente acuoso que comprendía un 25 % de $ZnCl_2$, un 4 % de NH_4Cl , un 4 % de KCl , un 0,04 % de tensioactivo MERPOL™ SE y un 0,4 % de ácido clorhídrico, de manera que el fundente tuvo un $pH < 1,5$. El tiempo de fundente fue de 45 segundos a una temperatura de entre 20-30 °C. La muestra de acero era acero laminado en caliente.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era rugoso con algunos puntos brillantes pero la mayoría fue de aspecto borroso. El revestimiento no cubrió toda la muestra.

Ejemplo 12

Se repitió el Ejemplo 11 con la excepción de la muestra de acero, que fue acero laminado en frío.

10 Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante con algunos puntos borrosos. No hubo poros en la muestra y pareció que la calidad era buena.

Como puede observarse, el fundente produjo buenos resultados sobre el acero laminado en frío, pero los resultados sobre el acero laminado en caliente fueron marginales.

Ejemplo 13

15 Se repitió el Ejemplo 11 con la adición de un 0,05 % de Bi_2O_3 en el fundente.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante con un patrón floreado. No hubo poros en la muestra y pareció que la calidad era muy buena.

Ejemplo 14

Se repitió el Ejemplo 13 con la excepción de la muestra de acero, que fue acero laminado en frío.

20 Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante con un patrón floreado. No hubo poros en la muestra y pareció que la calidad era muy buena.

Como puede observarse, el fundente con una adición de Bi_2O_3 produjo buenos resultados sobre el acero laminado tanto en frío como el caliente.

25 Se llevaron a cabo los ensayos mostrados como ejemplos 15 a 27 siguientes para demostrar la eficacia de un fundente que también contenía Bi_2O_3 cuando se produjo el galvanizado con aleaciones de Zn-Al que contenían niveles de aluminio que variaban entre un 5 % y un 18 % de Al, y niveles de Si que variaban entre un 0,01 % y un 0,15 % de Si.

Los resultados de estos experimentos mostraron que el fundente produjo revestimientos aceptables comercialmente, libres de defectos sobre aceros laminados en frío con todas las composiciones de aleación.

30 Se usaron los siguientes procedimientos para los ejemplos 15 a 27 siguiente. Se sometieron a desengrasado los paneles de acero laminado en caliente, que medían 4 x 3 x 1/8 pulgadas (10,16 x 7,62 x 0,32 cm) de tamaño, se decaparon, se lavaron y posteriormente se sumergieron en una solución acuosa de fundente de acuerdo con la invención que comprendía un 25 % de $ZnCl_2$, un 4 % de NH_4Cl , un 4 % de KCl , un 0,04 % de tensioactivo de MERPOL™, un 0,4 % de ácido clorhídrico (de manera que el fundente tenga un $pH < 1,5$) y un 0,05 % de Bi_2O_3
35 durante 45 segundos a una temperatura de 20-30 °C. Se secaron los paneles en un horno eléctrico durante 5 minutos a una temperatura de 140 °C. A continuación, se sometieron los paneles a galvanizado por inmersión en caliente a una velocidad de inmersión de 1,5 pie (0,46 m)/minuto durante 6 minutos.

Ejemplo 15

40 En este ejemplo, la aleación del baño fue Zn de calidad elevada especial (SHG). Se sumergieron las muestras a una temperatura de 450-455 °C.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante. No hubo poros y pareció que la calidad era muy buena.

Ejemplo 16

45 En este ejemplo, la aleación del baño fue de un 95 % de Zn y un 5 % de Al. Se sumergieron las muestras a una temperatura de 450-455 °C.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento pareció suave y brillante con un pequeño patrón floreado. No hubo poros y pareció que la calidad era muy buena.

Ejemplo 17

En este ejemplo, la aleación del baño fue de un 95 % de Zn y un 5 % de Al y un 0,01 % de Si. Se sumergieron las muestras a una temperatura de 485-490 °C.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante. No hubo poros y pareció que la calidad era muy buena.

5 Ejemplo 18

En este ejemplo, la aleación del baño fue de un 95 % de Zn, un 5 % de Al y un 0,03 % de Si. Se sumergieron las muestras a una temperatura de 505-510 °C.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante. No hubo poros y pareció que la calidad era muy buena.

10 Ejemplo 19

En este ejemplo, la aleación del baño fue de un 88 % de Zn y un 12 % de Al y un 0,01 % de Si. Se sumergieron las muestras a una temperatura de 470-475 °C.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante. No hubo poros y pareció que la calidad era muy buena.

15 Ejemplo 20

En este ejemplo, la aleación del baño fue de un 88 % de Zn, un 12 % de Al y un 0,03 % de Si. Se sumergieron las muestras a una temperatura de 490-495 °C.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave con un color grisáceo. No hubo poros y pareció que la calidad era muy buena.

20 Ejemplo 21

En este ejemplo, la aleación del baño fue de un 88 % de Zn, un 12 % de Al y un 0,06 % de Si. Se sumergieron las muestras a una temperatura de 510-515 °C.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave con un color grisáceo. No hubo poros y pareció que la calidad era muy buena.

25 Ejemplo 22

En este ejemplo, la aleación del baño fue de un 88 % de Zn, un 12 % de Al y un 0,15 % de Si. Se sumergieron las muestras a una temperatura de 475-480 °C.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante con un pequeño patrón floreado. No hubo poros y pareció que la calidad era muy buena.

30 Ejemplo 23

En este ejemplo, la aleación del baño fue de un 85 % de Zn y un 15 % de Al. Se sumergieron las muestras a una temperatura de 470-475 °C.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era muy rugoso con color grisáceo. No hubo poros a lo largo del revestimiento grueso y rugoso.

35 Ejemplo 24

En este ejemplo, la aleación del baño fue de un 85 % de Zn, un 15 % de Al y un 0,01 % de Si. Se sumergieron las muestras a una temperatura de 460-465 °C.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y con un color grisáceo. No hubo poros y pareció que la calidad era muy buena.

40 Ejemplo 25

En este ejemplo, la aleación del baño fue de un 85 % de Zn, un 15 % de Al y un 0,02 % de Si. Se sumergieron las muestras a una temperatura de 480-485 °C.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y con un color grisáceo. No hubo poros y pareció que la calidad era muy buena.

Ejemplo 26

En este ejemplo, la aleación del baño fue de un 85 % de Zn, un 15 % de Al y un 0,04 % de Si. Se sumergieron las muestras a una temperatura de 510-515 °C.

- 5 Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y con un color grisáceo. No hubo poros y pareció que la calidad era muy buena.

Ejemplo 27

En este ejemplo, la aleación del baño fue de un 82 % de Zn, un 18 % de Al y un 0,01 % de Si. Se sumergieron las muestras a una temperatura de 500-505 °C.

- 10 Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era muy rugoso y con un color grisáceo. No hubo poros con la excepción de revestimiento grueso y rugoso.

Se llevaron a cabo los ensayos mostrados como ejemplos 28 a 33 siguientes para comparar la eficacia de los tres fundentes en el galvanizado de aceros laminados en frío y laminados en caliente en aleación de Al de 23 %-Zn.

- 15 Se usaron los siguientes procedimientos para los ejemplos 28 a 33 siguientes. Se sometieron a desengrasado paneles de acero laminado en caliente y laminado en frío que medían 4 x 3 x 1/8 pulgadas, se decaparon, se lavaron y posteriormente se sumergieron en soluciones acuosas de fundente. Se secaron los paneles en un horno eléctrico durante 5 minutos a una temperatura de 140 °C. Posteriormente, se galvanizaron los paneles por inmersión en caliente de 2 pies (60,96 cm)/min en una aleación que contenía un 77 % de Zn y un 23 % de Al durante 2 minutos a una temperatura de 540 a 545 °C.

Ejemplo 28 (ejemplo comparativo)

- 20 En este ejemplo, se usó un fundente de "sal doble" convencional comercial, concretamente un fundente acuoso que comprendía un 13,75 % de ZnCl y un 11,25 % de NH₄Cl. El tiempo de fundente fue de 2 minutos a una temperatura de 70 °C. Los paneles de acero usados fueron laminados en caliente.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, hubo todavía muy poco cubrimiento y la mayoría del acero quedó expuesta.

- 25 Ejemplo 29 (ejemplo comparativo)

Se repitió el Ejemplo 28 con paneles de acero laminado en frío.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, hubo muy poco cubrimiento y la mayoría del acero quedó expuesta.

Como puede observarse, el fundente produjo resultados inaceptables.

Los Ejemplos 30 a 33 están de acuerdo con la invención.

- 30 Ejemplo 30

En este ejemplo, se usó un fundente acuoso que comprendía un 25 % de ZnCl₂, un 4 % de NH₄Cl, un 4 % de KCl, un 0,04 % de tensioactivo de MERPOL™ y un 0,4 % de ácido clorhídrico, de manera que el fundente tuviera un pH < 1,5. El tiempo de fundente fue de 45 segundos a una temperatura de entre 20-30 °C. Los paneles de acero usados fueron laminados en caliente.

- 35 Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era rugoso y no cubría la mayoría de la muestra. Hubo una gran parte de poros.

Ejemplo 31

Se repitió el Ejemplo 30 con paneles de acero laminado en frío.

- 40 Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era rugoso y no cubría la mayoría de la muestra. Hubo una parte grande de poros.

Como puede verse, el fundente no produjo resultados aceptables con una aleación que contenía un 23 % en peso de Al en aceros laminados tanto en frío como en caliente.

Ejemplo 32

- 45 Se repitió el Ejemplo 30 con la adición de un 0,05 % de Bi₂O₃ al fundente acuoso. Los paneles de acero usados fueron acero laminado en frío.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era rugoso con un color grisáceo. No hubo poros sobre la muestra.

Ejemplo 33

Se repitió el Ejemplo 32 con paneles de acero laminado en frío.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era rugoso con un color grisáceo. No hubo poros en la muestra.

5 Como puede observarse el fundente con la adición de Bi_2O_3 produjo buenos resultados.

La finalidad de los ensayos, mostrados como ejemplos 34 a 39 siguiente, fue demostrar la eficacia de tres composiciones de fundente diferentes para galvanizar con una aleación de Zn-Sn-Bi-V tal como la descrita en la patente de Estados Unidos N° 6.280.795, cuyos contenidos completos se incorporan por referencia en la presente memoria. La finalidad de esta aleación es controlar la reactividad del acero durante el galvanizado de aceros laminados en caliente de elevado contenido en silicio. El trabajo anterior ha mostrado que el uso de fundentes convencionales con esta aleación produjo revestimientos con poros.

10

Como puede verse a partir del Ejemplo 37 más adelante, las muestras de acero laminado en frío galvanizado con esta aleación produjeron buenos revestimientos con el fundente del Ejemplo 36 sin la adición de Bi_2O_3 .

15

Se usaron los siguientes procedimientos para los ejemplos siguientes. Se sometieron a desengrasado los paneles de acero laminado en frío y laminado en caliente, que medían 4 x 3 x 1/8 pulgadas (10,16 x 7,62 x 0,32 cm) de tamaño, se decaparon, se lavaron y posteriormente se sumergieron en soluciones fundentes acuosas. Se secaron los paneles en un horno eléctrico durante 5 minutos. A continuación se galvanizaron los paneles por inmersión en caliente de 3 pies (91,44 cm) /min en una aleación que contenía un 98,9 % de Zn, un 1 % de Sn, un 0,1 % de Bi, un 0,005 % de Al y un 0,035 % de V durante 4 minutos a una temperatura de 440 a 445 °C.

20

Ejemplo 34 (ejemplo comparativo)

En este ejemplo, se usó un fundente de "sal doble" convencional y comercial, concretamente un fundente acuoso que comprendía un 13,75 % de ZnCl_2 y un 11,25 % de NH_4Cl . El tiempo de fundente fue de 2 minutos a una temperatura de 70 °C. La muestra de acero fue acero laminado en caliente.

25

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante con un patrón floreado. No obstante, hubo varios poros pequeños en la muestra.

Ejemplo 35 (ejemplo comparativo)

Se repitió el ejemplo 34 con la excepción de la muestra de acero, que fue acero laminado en frío.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante con un patrón floreado. No hubo varios poros pequeños en la muestra y pareció que la calidad era muy buena.

30

Los Ejemplos 36 a 39 están de acuerdo con la invención.

Ejemplo 36

En este ejemplo, se usó un fundente acuoso que comprendía un 25 % de ZnCl_2 , un 4 % de NH_4Cl , un 4 % de KCl , un 0,04 % de tensioactivo de MERPOL™ SE y un 0,4 % de ácido clorhídrico, de manera que el fundente tuvo un pH < 1,5. El tiempo de fundente fue de 45 segundos a una temperatura entre 20-30 °C. La muestra de acero fue acero laminado en caliente.

35

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante con un patrón floreado. Hubo varios poros pequeños en la muestra pero menos poros que en el Ejemplo 34.

Ejemplo 37

Se repitió el Ejemplo 36 con la excepción de la muestra de acero, que fue acero laminado en frío.

40

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante con un patrón floreado. No hubo poros sobre la muestra y pareció que la calidad era muy buena.

Ejemplo 38

Se repitió el Ejemplo 36 con la adición de un 0,05 % de Bi_2O_3 al fundente.

45

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante con un patrón floreado. No hubo poros en la muestra y pareció que la calidad era muy buena.

Ejemplo 39

Se repitió el Ejemplo 38 con la excepción de la muestra de acero, que fue acero laminado en frío.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante con un patrón floreado. No hubo poros sobre la muestra y pareció que la calidad era muy buena.

La finalidad de los ensayos mostrados como ejemplos 40 a 42 siguientes, fue demostrar la eficacia de las tres composiciones de fundente para el galvanizado con una aleación de Zn-Al-Mg.

- 5 Se usaron los siguientes procedimientos para estos ejemplos. Se sometieron paneles de acero laminado en caliente a desengrasado, se decaparon, se lavaron y posteriormente se sumergieron en soluciones acuosas de fundente. Se secaron estos paneles en un horno eléctrico durante 5 minutos a una temperatura de 100 °C. Posteriormente, se galvanizaron por inmersión en caliente los paneles a una tasa de 3 pies (91,44 cm)/min en una aleación que contenía un 94,7 % de Zn, un 5 % de Al y un 0,3 % de Mg durante 2 minutos a una temperatura de 430 a 435 °C.

10 Ejemplo 40 (ejemplo comparativo)

En este ejemplo el fundente acuoso comprendió un 13,75 % de $ZnCl_2$ y un 11,25 % de NH_4Cl . El tiempo de fundente fue de 2 minutos a una temperatura de 70 °C.

Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era rugoso y no cubría la mayoría de la muestra. Hubo una gran parte de poros.

- 15 Los ejemplos 41 y 42 están de acuerdo con la invención

Ejemplo 41

En este ejemplo el fundente acuoso comprendió un 25 % de $ZnCl_2$, un 4 % de NH_4Cl , un 4 % de KCl y un 0,4 % de ácido clorhídrico de manera que el fundente tuvo un pH < 1,5. El tiempo de fundente fue de 45 segundos a una temperatura entre 20-30 °C.

- 20 Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era brillante pero tenía poros. El revestimiento no cubrió toda la muestra. No obstante, hubo una mejora con respecto al ejemplo anterior.

Ejemplo 42

Se repitió el Ejemplo 41 con la adición de un 0,05 % de Bi_2O_3 y un 0,05 % de tensioactivo de MERPOL™ SE.

- 25 Tras el galvanizado por inmersión en caliente, el revestimiento era suave y brillante. No hubo poros en la muestra y pareció que la calidad era muy buena.

A partir de los resultados, puede observarse que la adición de HCl de manera que el pH < 1,5 proporcionó mejores resultados, aunque todavía no aceptables, y la adición de Bi_2O_3 y de tensioactivo de MERPOL™ SE dio lugar a una buena calidad de producto.

- 30 A partir de lo anterior, resulta evidente que se puede adaptar un fundente apropiado de acuerdo con el artículo a revestir, por ejemplo, si es acero laminado en frío o acero laminado en caliente, así como también la aleación particular con la cual se va a llevar a cabo el revestimiento. Se puede ver que en los casos en los cuales el artículo sea de un tipo que resulte más difícil revestir o, por ejemplo, en los casos en los cuales se use una aleación con un elevado contenido de aluminio, se requiere la presencia de bismuto en el fundente, mientras en los casos que demandan menos, no se requiere la presencia de bismuto. Por tanto, se puede seleccionar un fundente como dictan
- 35 los requisitos específicos en un caso particular.

REIVINDICACIONES

1. Un fundente acuoso para galvanizado por inmersión en caliente que comprende:
 - de un 15 a un 40 % en peso de cloruro de cinc;
 - de un 1 a un 10 % en peso de cloruro de amonio;
 - de un 1 a un 6 % en peso de un cloruro de metal alcalino;
 - de un 0,02 a un 0,1 % en peso de un tensioactivo no iónico que contiene alcoholes de cadena lineal polioxietilenados con un balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de menos de 11;
 - ácido clorhídrico en cantidad suficiente para que dé como resultado un fundente acuoso que tenga un pH de 1,5 o menos;
 - opcionalmente del 1 al 4 % en peso de cloruro férrico;
 - opcionalmente del 0,1 al 0,2 % en peso de un inhibidor que contiene un derivado amino;
 - opcionalmente hasta un 0,05 % de Bi_2O_3 ; y
 - agua e impurezas accidentales.
2. El fundente de la reivindicación 1 que incluye del 1 al 6 % en peso de cloruro de amonio.
3. El fundente de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el cloruro de metal alcalino está seleccionado entre uno o más del grupo que consiste en cloruro de titanio, cloruro de potasio y cloruro de sodio.
4. El fundente de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el derivado amino es una alquil amina alifática.
5. El fundente de la reivindicación 4 en el que la alquil amina está seleccionada entre una o más del grupo que consiste en alquil aminas C_1 a C_{12} .
6. El fundente de la reivindicación 5, en el que la alquil amina está seleccionada entre una o más de tetra hexametilendiamina, hexametilendiamina de hexapotasio y nitrato de alquildimetil amonio cuaternario.
7. El fundente de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el derivado amino es un cloruro de alquiltrimetil amonio.
8. El fundente de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el componente ácido es ácido clorhídrico.
9. Un baño fundente para galvanizado por inmersión en caliente que contiene el fundente de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
10. Un procedimiento para galvanizado por inmersión en caliente de un artículo de hierro o acero que comprende las etapas de pretratar el artículo en un baño fundente como se define en la reivindicación 9 y posteriormente sumergir el artículo en un baño de galvanizado por inmersión en caliente para formar un revestimiento sobre el mismo.
11. El procedimiento de la reivindicación 10 en el que el baño de galvanizado contiene Zn o una aleación de Zn.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el baño de galvanizado contiene una aleación de cinc-aluminio.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la aleación contiene un 5 % de Al y un 95 % de Zn.
14. Un artículo de hierro o acero provisto de un revestimiento de acuerdo con el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13.
15. El procedimiento de la reivindicación 10 en el que el fundente comprende un 0,05 % de Bi_2O_3 y el baño de galvanizado contiene una aleación de cinc-aluminio-silicio.
16. El procedimiento de la reivindicación 10 en el que el fundente comprende un 0,05 % de Bi_2O_3 y el baño de galvanizado contiene una aleación de cinc-aluminio que contiene de un 0,02 % hasta un 23 % de aluminio o más.
17. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el fundente comprende un 0,05 % de Bi_2O_3 y el baño de galvanizado contiene una aleación de cinc-estaño-bismuto-vanadio.
18. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el fundente comprende un 0,05 % de Bi_2O_3 y el baño de galvanizado contiene una aleación de cinc-aluminio-magnesio.
19. Un artículo de hierro o acero provisto de un revestimiento de acuerdo con el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18.
20. El artículo de la reivindicación 19, en el que el artículo es de acero laminado en caliente.
21. El artículo de la reivindicación 19, en el que el artículo es de un artículo de acero laminado en frío.