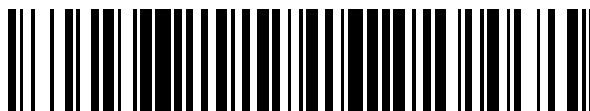


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 155**

51 Int. Cl.:

C23C 2/06 (2006.01)

C22C 18/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2007** **E 07707784 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013** **EP 1980639**

54 Título: **Baño de galvanización de cinc por inmersión en caliente y producto de hierro chapado en cinc**

30 Prioridad:

02.02.2006 JP 2006025316

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

29.10.2013

73 Titular/es:

**CK METALS CO., LTD. (100.0%)
12-1, SHUGOMACHI 2-CHOME
TAKAOKA-SHI, TOYAMA 933-0983, JP**

72 Inventor/es:

**OOHASHI, KAZUYOSHI y
KOSAKA, YOSHIHARU**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 427 155 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

Baño de galvanización de cinc por inmersión en caliente y producto de hierro chapado en cinc

Campo de la técnica

- 5 La presente invención se refiere a la galvanización por inmersión en caliente. Más en particular, la invención se refiere a un baño de galvanización que produce una capa uniforme de una aleación, y a un artículo de hierro galvanizado producido utilizando el baño de galvanización.

Técnica anterior

- 10 La galvanización por inmersión en caliente se ha aplicado de manera generalizada en materiales de hierro y acero debido a que se forma una capa de aleación de Zn y Fe contenida en un artículo de hierro que presenta una adhesión excelente, y proporciona una resistencia a la corrosión excelente debido al efecto del ánodo sacrificial.

Un revestimiento incluye una capa de aleación δ_1 hexagonal de FeZn_7 (Fe: 7 al 11%) formada sobre el hierro subyacente, una capa de aleación ζ (zeta) de FeZn_{13} (Fe: 6% aproximadamente) formada sobre la capa de aleación δ_1 y que tiene una estructura en columnas que pertenece a un sistema monoclínico, y una capa de cinc η formada sobre la capa de aleación ζ y que tiene una estructura hexagonal densa.

- 15 La capa de aleación ζ en dicha estructura de revestimiento galvanizada es importante para incrementar el espesor del revestimiento galvanizado. Por otro lado, puesto que la capa de aleación ζ tiene una estructura en columnas, la capa de aleación ζ tiene un bajo grado de simetría en comparación con otras capas. Si el espesor de la capa de aleación ζ no es uniforme, la resistencia a la corrosión puede disminuir, o el revestimiento galvanizado se puede volver frágil.

- 20 Por otra parte, puesto que la capa de aleación ζ es de color blanquecino en comparación con la capa de cinc, el aspecto del revestimiento se deteriora cuando la capa de aleación ζ se forma parcialmente cerca de la superficie del revestimiento galvanizado.

- 25 El documento JP-A-2004-285387 desvela la tecnología de la adición de Al a un baño en una cantidad del 0,10 al 0,6% con el fin de mejorar el aspecto del revestimiento galvanizado. Esta tecnología tiene por objeto la formación de una capa de aleación ternaria de Zn-Al-Fe.

El documento JP-A-4-154950 desvela un baño de galvanización para una aleación de Fe-Zn que contiene del 0,1 al 10% de Fe.

El documento JP-A-63-247331 desvela una aleación de cinc mediante galvanización por inmersión en caliente que contiene del 0,2 al 0,7% de Ti.

- 30 El documento JP-A-63-247332 desvela una aleación iridiscente de cinc mediante galvanización por inmersión en caliente que contiene del 0,1 al 0,8% de Mn.

El documento JP 56 108847 A desvela una aleación de cinc por inmersión en caliente, en la que la resistencia a la corrosión intergranular de una capa galvanizada se ve reforzada por la adición de una cantidad específica del 0,01-1,0% de Mn, el 0,05-2,0% de Al, y el 0,05-1,0% de Cu y Sb.

- 35 El documento JP 56 105447 A describe una aleación de cinc por inmersión en caliente, en la que al Zn utilizado para la galvanización de los materiales de acero se le añade el 0,05-2,0% de Al, el 0,005-1,0% de Mg y el 0,1-1,0% de al menos uno de Cu y Sb.

- 40 El documento JP 56 105446 A desvela una aleación de cinc por inmersión en caliente, en la que al Zn utilizado para la galvanización del material de acero se le añade el 0,05-20% en peso de Al y el 0,2-1,0% en peso de al menos uno de Cu y Sb.

El documento JP 57 035672 A describe un método de galvanización, en el que un material de acero se sumerge en un baño de cinc de alta pureza hecho de cinc destilado al 99,9% aproximadamente, cinc electrolítico o cinc de la máxima pureza opcionalmente después de añadir $\leq 0,1\%$ de Al al baño.

- 45 El documento JP 04 154950 A desvela un método de producción de una chapa de acero revestida de aleación de Fe-Zn, en el que se prepara un baño de galvanización por inmersión en caliente al añadir el 0,01-0,50% en total de uno o 2 elementos de entre Al, Pb, Sn, Sb, Mg, Si, Cu, Bi, Ti y P a un baño de galvanización por inmersión en caliente que contiene el 0,1-10% de Fe.

Divulgación de la invención**Problemas a resolver por la invención**

- 50 Un objeto de la invención es proporcionar un baño de galvanización por inmersión en caliente que proporcione una

resistencia a la corrosión y un aspecto excelentes, y un artículo de hierro galvanizado.

Medios para resolver estos problemas

Algunos aspectos de la invención tienen por objeto principal conseguir que una capa de aleación de un revestimiento galvanizado por inmersión en caliente se vuelva uniforme, y proporcionar baños de galvanización por inmersión en caliente capaces de producir un revestimiento galvanizado por inmersión en caliente que presente un aspecto excelente y artículos de hierro galvanizado.

Los baños de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con la invención comprenden del 0,005 al 0,2% en masa de Cu. El baño de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con la invención comprende del 0,001 al 0,1% en masa de Al además del Cu, siendo el resto Zn e impurezas inevitables. El baño de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con la invención adicionalmente comprende el 0,05 al 5,0% en masa de Bi además de Cu, Al, Zn, y las impurezas inevitables. El baño de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con otro aspecto más de la invención comprende adicionalmente del 0,001 al 0,1% en masa de Sn además de Cu, Al, Zn, Bi, y las impurezas inevitables. El baño de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con otro aspecto más de la invención comprende adicionalmente del 0,05 al 3,0% en masa de Pb además de Cu, Al, Zn, y las impurezas inevitables. El baño de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con un aspecto más de la invención adicionalmente comprende del 0,001 al 0,1% en masa de Sn además de Cu, Al, Zn, Pb, y las impurezas inevitables.

Los inventores de la invención han realizado estudios exhaustivos sobre la relación entre la composición del baño de galvanización por inmersión en caliente y una capa de aleación ζ para conseguir la invención.

Los inventores han fundido un lingote electrolítico de cinc (lingote de cinc sometido a refinado electrolítico) en un horno, y gradualmente han añadido una aleación de Al al lingote de cinc. Como consecuencia, los inventores han encontrado que se promueve la formación de la capa de aleación ζ cuando el contenido de Al es del 0,001 al 0,1% en masa ("%" en masa" se indica de aquí en adelante simplemente como "%"), y la capa de aleación ζ se transforma de una capa de aleación de FeZn_{13} (Fe: 6% aproximadamente) en una capa de aleación ternaria de Fe-Zn-Al, cuando el contenido de Al supera el 0,1%.

Cuando se añade Al al baño de galvanización por inmersión en caliente, el Al forma una película de óxido de aluminio muy delgada sobre la superficie de la capa de cinc η que mejora la resistencia a la corrosión. Se encontró que es deseable añadir Al al baño de galvanización en una cantidad del 0,001 al 0,1%.

Aunque la adición de una pequeña cantidad de Al permite que la capa de aleación ζ se pueda formar fácilmente durante la inmersión de un artículo de hierro en el baño de galvanización para incrementar el espesor del revestimiento galvanizado, durante el enfriamiento al aire se produce una reacción hasta que el artículo galvanizado extraído del baño de galvanización se somete a la siguiente etapa, por lo que el espesor de la estructura en columnas varía en gran medida. Se produce un brillo metálico poco uniforme si la estructura en columnas se forma parcialmente cerca de la superficie del revestimiento galvanizado, por lo que el aspecto tiende a deteriorarse.

Un fenómeno en el que la estructura en columnas varía en gran medida se produce cuando se utiliza un baño de galvanización de Zn-Pb que contiene del 1 al 2% de Pb o un baño de galvanización de Zn-Bi que contiene del 0,1 al 3,0% de Bi en lugar de Pb por motivos ambientales (sin Pb).

Los inventores han realizado estudios exhaustivos sobre un componente que elimine las variaciones en la estructura en columnas de la capa de aleación ζ . Como consecuencia, los inventores han encontrado que el espesor de la capa de aleación ζ se puede hacer uniforme y se pueden obtener los siguientes efectos notables al añadir Cu en una cantidad del 0,005 al 0,2% aproximadamente.

En primer lugar, la superficie brillante del revestimiento galvanizado se mejora al añadir Cu al baño de galvanización por inmersión en caliente.

En segundo lugar, la capa de aleación ζ formada cuando se sumerge el artículo de hierro en el baño de galvanización por inmersión en caliente se puede suprimir dentro de un intervalo específico, y el crecimiento de la capa de aleación ζ se puede suprimir cuando se transfiere el artículo galvanizado extraído del baño de galvanización al aire (enfriamiento al aire). Como consecuencia, las variaciones en la estructura en columnas formadas de la capa de aleación ζ se pueden suprimir para proporcionar una capa de aleación ζ con un espesor uniforme, y se puede suprimir el goteo y la retención de la solución de galvanización, por lo que el aspecto y el brillo se pueden hacer uniformes.

Por consiguiente, un baño de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con la invención comprende del 0,005 al 0,2% en masa de Cu.

El límite superior del Cu está establecido al 0,2% debido a que se produce el desprendimiento con facilidad cuando el contenido de Cu supera el 0,2%. Si el contenido de Cu es inferior al 0,005%, no se obtiene el efecto de la adición de Cu.

- Si se incrementa el contenido de Cu, una escoria en suspensión tiende a adherirse a la superficie del artículo galvanizado cuando el artículo galvanizado se extrae del baño de galvanización. Por tanto, el contenido de Cu es preferentemente del 0,005 al 0,08% desde el punto de vista de la estabilidad del aspecto. Desde el punto de vista de la facilidad para suprimir la formación de la capa de aleación ζ durante el enfriamiento al aire el contenido de Cu es más preferentemente del 0,01 al 0,08.
- En este caso, el brillo de la superficie del revestimiento galvanizado se mejora al añadir Al en una cantidad del 0,001 al 0,1%. Por otra parte, se forma una película de alúmina muy delgada sobre la superficie del revestimiento galvanizado, por lo que se mejora el comportamiento de prevención de la oxidación primaria.
- Cuando se añade Al en una cantidad que supera el 0,1%, el revestimiento galvanizado tiende a formar una aleación ternaria de Fe-Zn-Al, a pesar del efecto de la adición de Cu.
- Si el contenido de Al en el baño de galvanización por inmersión en caliente es inferior al 0,001%, se forma una película de óxido de Zn sobre la superficie del baño. La película de óxido de Zn se puede adherir a la superficie del artículo galvanizado cuando el artículo galvanizado se extrae del baño, por lo que la superficie del artículo galvanizado se puede oscurecer. Por tanto, el contenido de Al es preferentemente del 0,003% o superior con el fin de evitar la formación de la película de óxido de Zn. Si el contenido de Al en el baño es demasiado alto, el espesor de la capa de alúmina formada sobre la superficie del baño se incrementa en gran medida, por lo que la capa de alúmina tiende a adherirse a la superficie del artículo galvanizado cuando se introduce el artículo galvanizado. Por tanto, el contenido de Al es preferentemente del 0,003 al 0,02%.
- En los últimos años, con el fin de obtener un cristal suave y estable sobre la superficie de revestimiento, para impedir el goteo de la solución de galvanizado, y mejorar la adhesión, se ha propuesto la utilización de un baño de galvanización de Zn-Bi que tiene un menor impacto medioambiental.
- En este caso, el baño de galvanización por inmersión en caliente preferentemente comprende del 0,05 al 5,0% de Bi, del 0,005 al 0,2% de Cu, y del 0,001 al 0,1% de Al.
- El contenido de Cu debe ser del 0,005% o superior con el fin de conseguir que la capa de aleación ζ tenga una estructura en columnas uniforme. El contenido ideal de Cu es del 0,01 al 0,08%.
- El baño de galvanización de Bi-Zn-Al-Cu de acuerdo con la invención puede ser un baño de galvanización que no contenga sustancialmente otros componentes. De manera alternativa, se pueden añadir oligoelementos dependiendo de la calidad necesaria, tal como la adición de Sn en una cantidad del 0,001 al 0,1% aproximadamente, por ejemplo.
- Si el contenido de Bi es inferior al 0,05%, no se obtiene el efecto de la adición. Puesto que el Bi es más caro que el Zn, el contenido de Bi es preferentemente del 5,0% o inferior.
- Cuando el artículo objeto de la galvanización es un artículo de hierro tal como una chapa de acero, puesto que la cantidad de óxido sobre la superficie del artículo de hierro es relativamente pequeña, el revestimiento galvanizado presenta una adhesión excelente al artículo de hierro. El efecto de suprimir el goteo o la retención de la solución de galvanización se consigue de forma muy notable con un contenido de Bi del 0,12 al 2,5%. El contenido ideal de Bi es del 0,12 al 0,3%.
- Cuando el artículo objeto de la galvanización es un artículo de hierro fundido con una cantidad de óxido sobre la superficie relativamente grande, es deseable formar una capa de Bi en la parte inferior del horno de galvanización de forma que se facilita la operación de retirar la escoria de la parte inferior del horno. Por tanto, el contenido de Bi es preferentemente del 0,2 al 2,0%.
- El contenido de Bi es preferentemente del 0,05 al 0,3% cuando se desea mantener un brillo superficial excelente.
- El efecto de añadir Cu de acuerdo con la invención también se consigue cuando se utiliza un baño de galvanización de Zn-Pb.
- En este caso, el baño de galvanización comprende del 0,05 al 3,0% de Pb, del 0,005 al 0,2% de Cu, y del 0,001 al 0,1% de Al, con el resto que es Zn.
- Un artículo de hierro galvanizado que se ha galvanizado utilizando el baño de galvanización de acuerdo con la invención tiene una capa de aleación ζ con un espesor uniforme y presenta una resistencia a la corrosión y un aspecto excelentes.
- En este caso, la capa de cinc η en la parte superficial del revestimiento galvanizado contiene del 0,005 al 0,2% de Cu.

Ventajas de la invención

Puesto que el baño de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con la invención comprende Cu en una cantidad del 0,005 al 0,2% y preferentemente del 0,01 al 0,08%, se suprime el crecimiento de la capa de aleación ζ durante el enfriamiento al aire hasta que el artículo galvanizado extraído del baño de galvanización se somete a la siguiente etapa, de forma que la estructura en columnas se vuelve uniforme. Como consecuencia, el espesor de la capa de aleación y el espesor del revestimiento galvanizado se vuelven uniformes. Por otra parte, el baño de galvanización por inmersión en caliente presenta un poder de revestimiento excelente y proporciona una resistencia a la corrosión y un aspecto excelentes.

La adición de Cu también incrementa el brillo superficial del revestimiento galvanizado y mejora el comportamiento de prevención de la oxidación primaria.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra la composición de un baño de galvanización utilizado para producir una muestra para la evaluación de la resistencia a la corrosión.

La Figura 2 muestra los resultados medidos de la reducción en el peso de un revestimiento galvanizado sometido a un ensayo de pulverización con una sal.

Las Figuras 3A a 3C muestran los efectos de la adición de Al a un baño de galvanización por inmersión en caliente.

Las Figuras 4A a 4C muestran los efectos de la adición de Cu a un baño de galvanización de Zn-Bi.

La Figura 5 muestra los efectos de la adición de Cu a un baño de galvanización de Zn-Pb.

La Figura 6 muestra una fotografía de la sección transversal de una estructura de revestimiento galvanizada cuando se añade Al a un baño de galvanización preparado mediante la fusión de un lingote electrolítico de cinc.

La Figura 7 muestra una fotografía de la sección transversal de una estructura de revestimiento galvanizada cuando se añade Cu a un baño de galvanización preparado mediante la fusión de un lingote electrolítico de cinc.

La Figura 8 muestra una fotografía de la sección transversal de una estructura de revestimiento galvanizada cuando se añade Al y Cu a un baño de galvanización preparado mediante la fusión de un lingote electrolítico de cinc.

La Figura 9 muestra una micrografía de la sección transversal de una estructura de revestimiento galvanizada cuando se añade Bi a un baño de galvanización preparado mediante la fusión de un lingote electrolítico de cinc.

Las Figuras 10A y 10B muestran los resultados del análisis de Al y Cu cuando la sección transversal de un revestimiento galvanizado se somete al análisis de su superficie.

La Figura 11 muestra un cambio en la estructura de un revestimiento galvanizado preparado al utilizar únicamente un lingote electrolítico de cinc durante el enfriamiento al aire.

Las Figuras 12A a 12D muestran los cambios en la estructura de un revestimiento galvanizado durante el enfriamiento al aire cuando se añade Al.

Las Figuras 13A a 13C muestran la relación entre la cantidad de Al añadido y un cambio en la estructura de un revestimiento galvanizado durante el enfriamiento al aire.

Las Figuras 14A a 14D muestran los cambios en la estructura de un revestimiento galvanizado durante el enfriamiento al aire cuando se añade Cu.

Las Figuras 15A y 15B muestran la relación entre la cantidad de Cu y el cambio en la estructura de un revestimiento galvanizado durante el enfriamiento al aire.

Las Figuras 16A a 16D muestran los cambios en la estructura de un revestimiento galvanizado durante el enfriamiento al aire cuando se añade Al y Cu.

Las Figuras 17A y 17B muestran la relación entre las cantidades de Al y Cu añadidas y el cambio en la estructura de un revestimiento galvanizado durante el enfriamiento al aire.

Las Figuras 18A a 18D muestran los cambios en la estructura de un revestimiento galvanizado durante el enfriamiento al aire cuando se añade Bi.

Las Figuras 19A y 19B muestran la relación entre la cantidad de Bi añadido y el cambio en la estructura de un revestimiento galvanizado durante el enfriamiento al aire.

Mejor modo de realizar la invención

A continuación se describe la invención en base a los datos experimentales. Cabe destacar que la invención no está limitada a ello.

Se preparó cada uno de los baños de galvanización que tienen la composición mostrada en la tabla de la Figura 1. Un material laminado fabricado de SS400 y que tiene unas dimensiones de 70 mm x 150 mm x 3,2 mm (espesor) se galvanizó por inmersión en caliente.

El resto de la composición mostrada en la tabla de la Figura 1 es Zn.

El espesor medio del revestimiento galvanizado de la muestra de prueba era de 60 μm aproximadamente. La muestra se sometió a un ensayo de pulverización de una sal neutra de una prueba de resistencia a la corrosión de

un revestimiento chapado de acuerdo con la norma JIS Z2371, y se midió la cantidad de desgaste debida a la corrosión con la diferencia entre el peso antes de la prueba y el peso en cada intervalo de tiempo transcurrido específico.

Los resultados se muestran en la gráfica de la Figura 2.

- 5 El baño de galvanización mostrado en la Figura 1 con el que se formó la muestra nº 1 se preparó fundiendo únicamente un lingote electrolítico de cinc. La muestra que utiliza únicamente cinc electrolítico presenta la mejor resistencia a la corrosión. No obstante, el revestimiento galvanizado presenta unas propiedades mecánicas inferiores en cierta medida y tiende a tener un aspecto inferior debido a un brillo superficial o un goteo o una retención insuficientes de la solución de galvanización.
- 10 Se investigó un cambio en la resistencia a la corrosión debido a la adición de Al, Cu, y Bi. La resistencia a la corrosión se deterioraba cuando sólo se añadía Bi (muestra nº 2). Por otra parte, la resistencia a la corrosión se mejoraba al añadir Al o Cu además de Bi, como se desprende de los resultados de la muestra nº 3 (Bi+Al) y la muestra nº 4 (Bi+Cu).
- 15 La resistencia a la corrosión conseguida cuando se añade Cu y Al a cinc electrolítico (muestra nº 5) fue superior que cuando se añade únicamente Bi, y el brillo superficial del revestimiento se mejoró con la adición de Cu.
- La resistencia a la corrosión también se mejoró cuando se añade Cu y Al a cinc electrolítico al que se había añadido Bi (muestra nº 6).
- 20 En el baño de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con la invención, el contenido de Cd como impureza inevitable es de 10 ppm o inferior de forma que se puede reducir el impacto medioambiental. También es posible reducir el contenido de Pb como impureza inevitable hasta 50 ppm o inferior.
- Se investigaron los efectos de los componentes añadidos al baño de galvanización por inmersión en caliente sobre la estructura de revestimiento galvanizada.
- Se fundió un lingote electrolítico de cinc en un horno de hierro, y la temperatura del baño se ajustó a 450 °C.
- 25 Como impurezas inevitables, el contenido de Bi era del 0,004%, el contenido de Pb era de 20 ppm o inferior, y el contenido de Cd era de 5 ppm o inferior. El contenido de Al era inferior al 0,001%.
- Se sumergió una chapa de acero en el baño de galvanización durante dos minutos. La chapa de acero a continuación se extrajo del baño de galvanización y se enfrió con agua. La Figura 3A muestra una micrografía de una sección transversal del revestimiento galvanizado resultante.
- 30 El revestimiento galvanizado contenía una capa de aleación δ_1 formada sobre el hierro subyacente, una capa de aleación ζ formada sobre la capa de aleación δ_1 , y una capa de cinc η formada sobre el lateral de la superficie.
- La Figura 3B muestra una micrografía de la sección transversal de un revestimiento galvanizado obtenido de la misma forma que se ha descrito anteriormente, excepto por la utilización de un baño de galvanización al que se le ha añadido Al en una cantidad del 0,013%.
- 35 Como se muestra en la Figura 3B, se promovió la formación de la capa de aleación ζ de manera que se incrementó el espesor de la capa de aleación ζ .
- La Figura 3C muestra una micrografía de la sección transversal de un revestimiento galvanizado obtenido al utilizar el baño de galvanización anterior que contiene Al al que se le añadió Cu en una cantidad del 0,039%.
- Como se muestra en la Figura 3C, la formación de la capa de aleación se suprimió con la adición de Cu de manera que el espesor de la capa de aleación ζ se volvió uniforme.
- 40 Por otra parte, el revestimiento galvanizado presentaba unas propiedades mecánicas excelentes y un brillo superficial excelente, y raramente se produjo el goteo o la retención de la solución de galvanización.
- La Figura 4 muestra los resultados experimentales cuando se añade Bi a un baño de galvanización que no contenía Cu y al que se le había añadido Al en una cantidad del 0,01%.
- 45 La Figura 4A muestra una micrografía de la sección transversal de un revestimiento galvanizado obtenido al utilizar un baño de galvanización al que se le ha añadido Bi en una cantidad del 0,63%, y la Figura 4B muestra una micrografía de la sección transversal de un revestimiento galvanizado obtenido al utilizar un baño de galvanización al que se le ha añadido Bi en una cantidad del 1,94%.
- El espesor de la capa de aleación se incrementó con la adición de Bi. No obstante, la variación en el espesor fue muy grande.

La Figura 4C muestra una micrografía de la sección transversal de un revestimiento galvanizado obtenido al utilizar un baño de galvanización al que se le ha añadido Cu en una cantidad del 0,082%.

Como se muestra en la Figura 4C, el espesor de la capa de aleación ζ se volvió uniforme con la adición de Cu de la misma forma que en el ejemplo mostrado en la Figura 3C.

- 5 La composición del baño se volvió a analizar. El baño de galvanización contenía el 2,359% de Bi, el 0,082% de Cu y el 0,014% de Al, con el resto que es sustancialmente Zn.

También se observó el efecto anterior de la adición de Cu cuando se utiliza un baño de galvanización de Zn-Pb. La Figura 5 muestra una micrografía de la sección transversal de un revestimiento galvanizado obtenido al utilizar un baño de galvanización de Zn-Pb.

- 10 Como se muestra en la Figura 5, la capa de aleación ζ se formó de manera uniforme. El baño de galvanización contenía del 0,88 al 0,91% de Pb, el 0,036% de Cu, y el 0,017% de Al, con el resto que es sustancialmente Zn.

Con el fin de investigar con detalle la causa del cambio en la estructura de revestimiento galvanizada debido a la adición de Al, Cu, y Bi, se observó el cambio en la estructura de revestimiento galvanizada con respecto al elemento añadido utilizando un microscopio con el paso del tiempo al aire (período de enfriamiento al aire) (unidades: segundo) después de retirar el artículo galvanizado del baño de galvanización por inmersión en caliente.

- 15

Las Figuras 6 a 9 muestran las fotografías obtenidas. En las Figuras 6 a 9, el término "lingote electrolítico de cinc" se refiere a un estado en el que se fundió un lingote electrolítico de cinc y no se añadió ningún elemento.

Las Figuras 11 a 19 muestran los datos medidos del espesor total del revestimiento galvanizado (es decir, las capas de aleación ($\zeta+\delta_1$) y la capa η) basándose en las micrografías. Las Figuras 10A y 10B muestran los resultados del análisis de la superficie de las secciones transversales del revestimiento galvanizado obtenido cuando se añade Al al baño de galvanización y el revestimiento galvanizado obtenido cuando se añade Cu al baño de galvanización.

- 20

El Al tiene precipitar cerca de la superficie del revestimiento, y el Cu se dispersa de manera relativamente uniforme en el revestimiento.

Se investigó un cambio en la estructura de revestimiento galvanizada. Como se muestra en la Figura 11, cuando se utiliza un baño de galvanización preparado fundiendo únicamente un lingote electrolítico de cinc, el espesor de la capa de aleación varió sólo un poco entre un período de enfriamiento al aire de 5 segundos y un período de enfriamiento al aire de 15 segundos. Las Figuras 12A a 12D y las Figuras 13A a 13C muestran los cambios en la estructura de revestimiento galvanizada cuando se añade Al al baño de galvanización. Como consecuencia de la comparación de un período de enfriamiento al aire de 5 segundos, el espesor de la capa de aleación fue de 25 μm aproximadamente cuando el contenido de Al era del 0,006% (véase Figura 12A), y el espesor de la capa de aleación se incrementó a medida que se incrementaba el contenido de Al, como se muestra en las Figuras 12B a 12D y en las Figuras 13A a 13C. El espesor de la capa de aleación superaba los 30 μm cuando el contenido de Al era del 0,062% (véase Figura 12C). Se observó la misma tendencia con un período de enfriamiento al aire de 30 o 60 segundos (véanse Figuras 13B y 13C).

- 25
- 30

Como se muestra en la Figura 12D, el espesor de la capa de aleación varió en gran medida cuando el contenido de Al era del 0,123%. Se considera que esto se debe a que la capa de aleación formaba una capa de aleación ternaria de Zn-Fe-Al, como se muestra en la micrografía.

El espesor de la capa de aleación se aumentó y se volvió poco uniforme con la adición de Al.

Como se muestra en la Figura 7, Figuras 14A a 14D, y Figuras 15A y 15B, el crecimiento de la capa de aleación durante el enfriamiento al aire se suprimió con la adición de Cu de manera que la capa de aleación se mantuvo uniforme.

- 40

Por ejemplo, cuando el contenido de Cu era del 0,0065% (véase Figura 14B), el espesor de la capa η varió sólo un poco durante el enfriamiento al aire.

En cuanto al efecto del Cu durante la inmersión en el baño de galvanización, mientras que el espesor de la capa de aleación era 25 a 28 μm cuando el contenido de Cu era del 0,011% (véase Figura 14A), el espesor de la capa de aleación se redujo a 20 μm aproximadamente cuando el contenido de Cu era del 0,175% (véase Figura 14D).

- 45

En lo que respecta a los efectos de la adición de Al y Cu, como se muestra en la Figura 8, Figuras 16A a 16D, y Figuras 17A y 17B, el espesor de la capa de aleación se incrementó durante la inmersión en el baño de galvanización mediante la adición de Al, y el crecimiento de la capa de aleación se suprimió durante el enfriamiento al aire con la adición de Cu, de modo que la capa η era uniforme y el revestimiento tenía un brillo superficial.

- 50

Como se desprende de los datos mostrados en la Figura 9, Figuras 18A a 18D, y Figuras 19A y 19B, la capa de aleación se hizo crecer durante el enfriamiento al aire mediante la adición de Bi de modo que la capa de aleación se volvió poco uniforme.

Los resultados de la investigación anterior confirmaron que la capa de aleación ζ se hace uniforme al añadir Cu al baño de galvanización por inmersión en caliente, y se mejora la uniformidad al suprimir el crecimiento de la capa de aleación ζ durante el enfriamiento al aire (durante la transferencia al aire) después de retirar el artículo galvanizado del baño de galvanización.

5 **Campo de aplicación industrial**

Dado que el baño de galvanización de acuerdo con la invención produce un revestimiento galvanizado que tiene una uniformidad y un brillo elevados y mejora el comportamiento de prevención de la oxidación primaria y de resistencia a la corrosión, el baño de galvanización de acuerdo con la invención se puede utilizar como un excelente procedimiento de galvanización por inmersión en caliente para artículos de hierro.

- 10 A pesar de que anteriormente sólo se han descrito con detalle algunas realizaciones de la invención, los expertos en la materia apreciarán fácilmente que son posibles numerosas modificaciones de las realizaciones sin apartarse materialmente de las nuevas enseñanzas y ventajas de la invención. Por consiguiente, se pretende que dichas modificaciones estén incluidas dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un baño de galvanización por inmersión en caliente que contiene del 0,005 al 0,2% en masa de Cu y del 0,001 al 0,1% en masa de Al y que contiene del 0,05 al 5,0% en masa de Bi, siendo el resto Zn e impurezas inevitables.
2. El baño de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene adicionalmente del 0,001 al 0,1% en masa de Sn.
3. Un artículo de hierro galvanizado que utiliza el baño de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la capa η de la capa galvanizada tiene un contenido de Cu del 0,005 al 0,2% en masa.

FIG. 1

MUESTRA N°	Pb	Cd	Cu	Al	Bi
1	0, 001	0, 0003	INFERIOR AL 0,001%	INFERIOR AL 0,001%	0, 004
2	0, 001	0, 0003	INFERIOR AL 0,001%	INFERIOR AL 0,001%	2, 16
3	0, 001	0, 0003	0, 007	0, 062	1, 54
4	0, 002	0, 0003	0, 023	0, 007	1, 65
5	0, 001	0, 0003	0, 051	0, 005	0, 004
6	0, 002	0, 0004	0, 071	0, 003	1, 5

(%)

FIG. 2

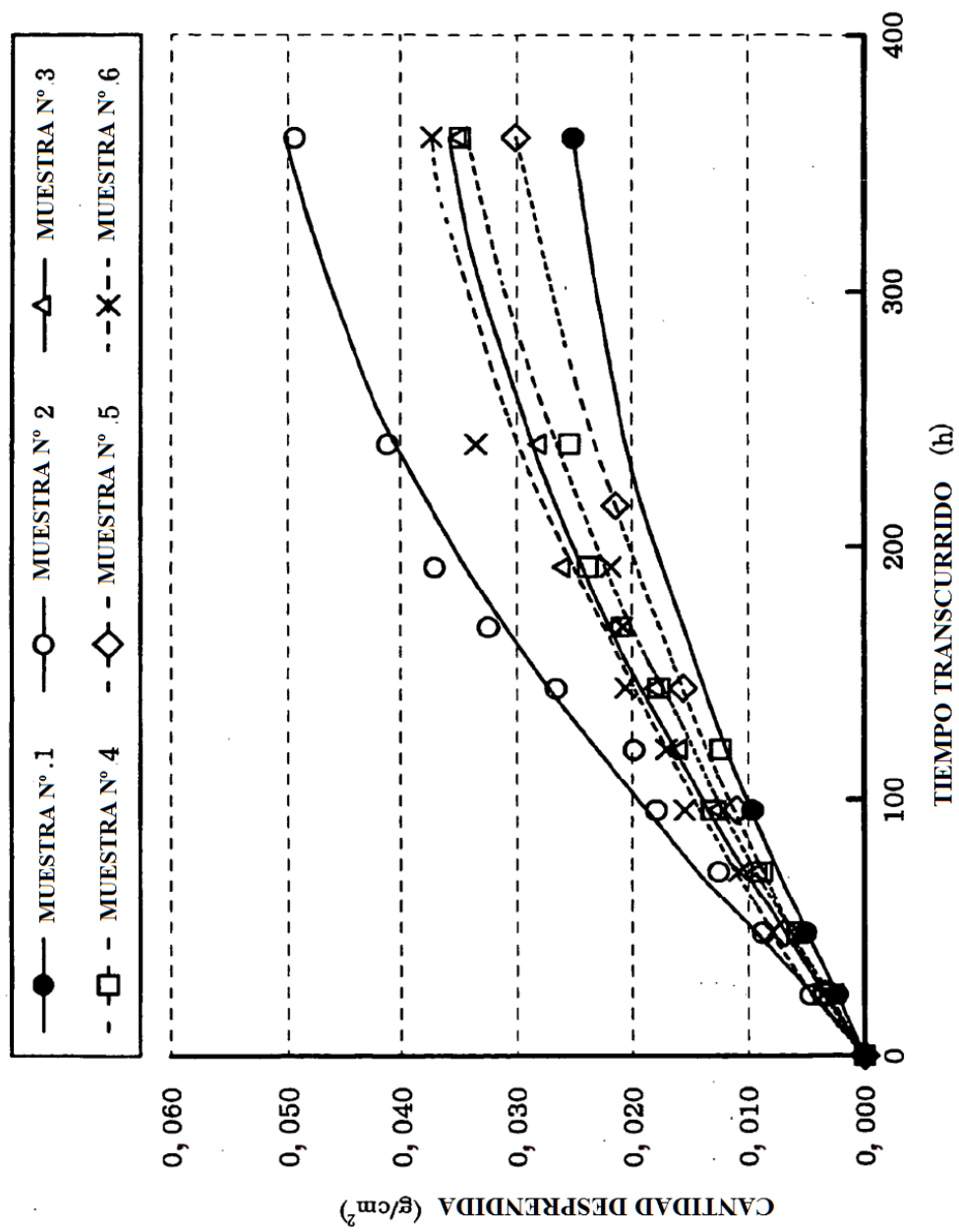


FIG. 3A

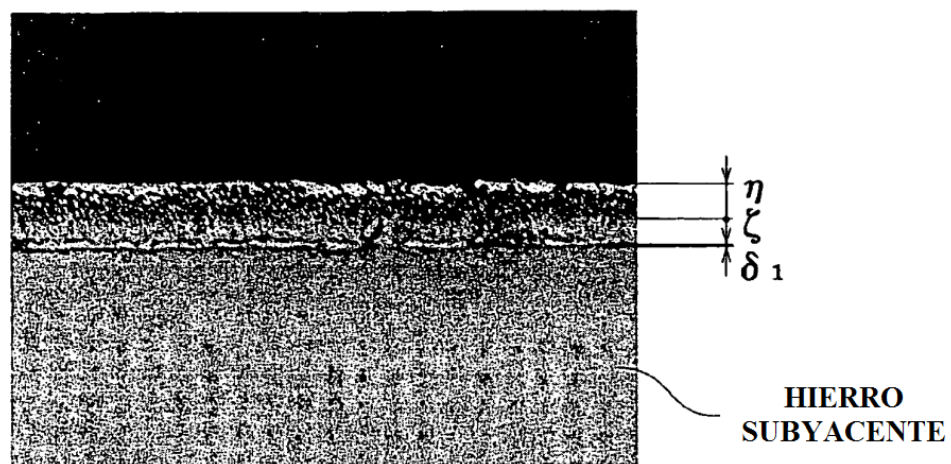


FIG. 3B

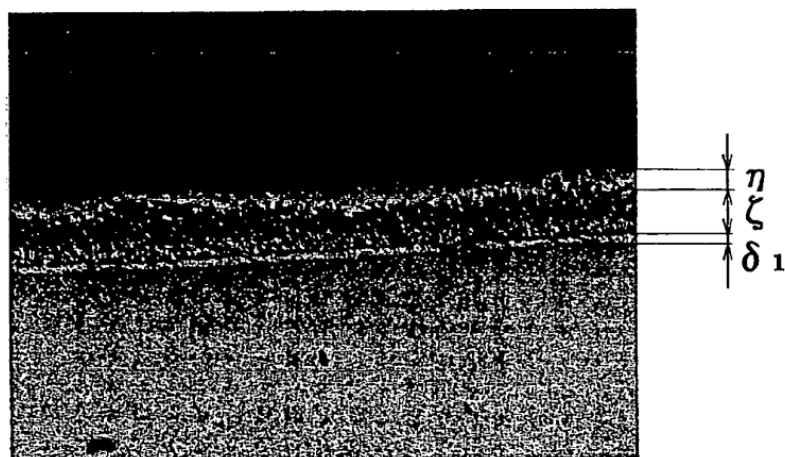


FIG. 3C

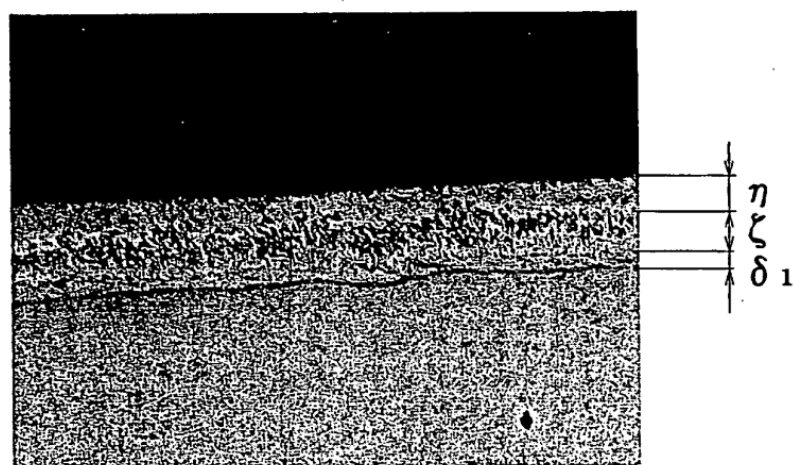


FIG. 4A

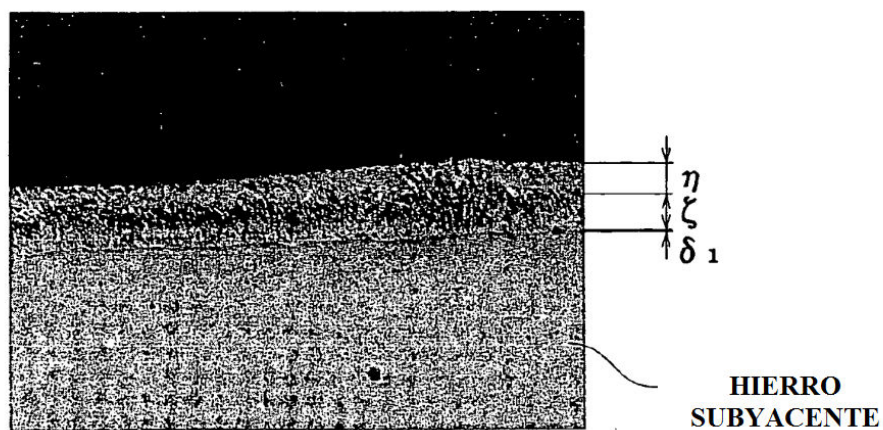


FIG. 4B

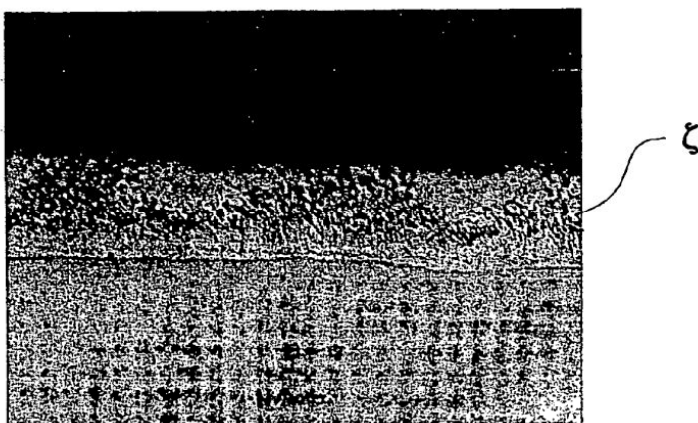


FIG. 4C

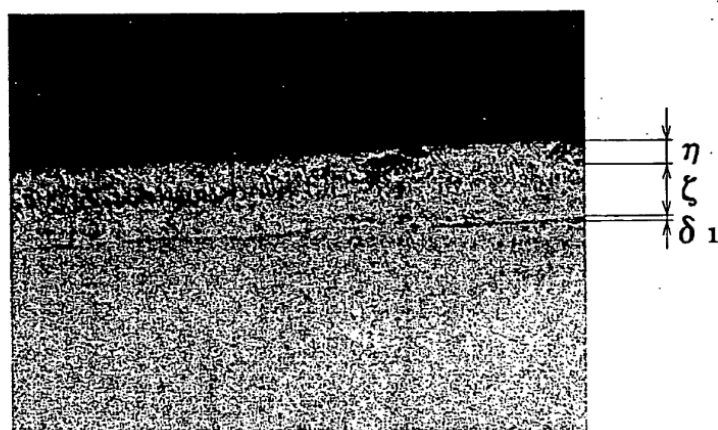


FIG. 5

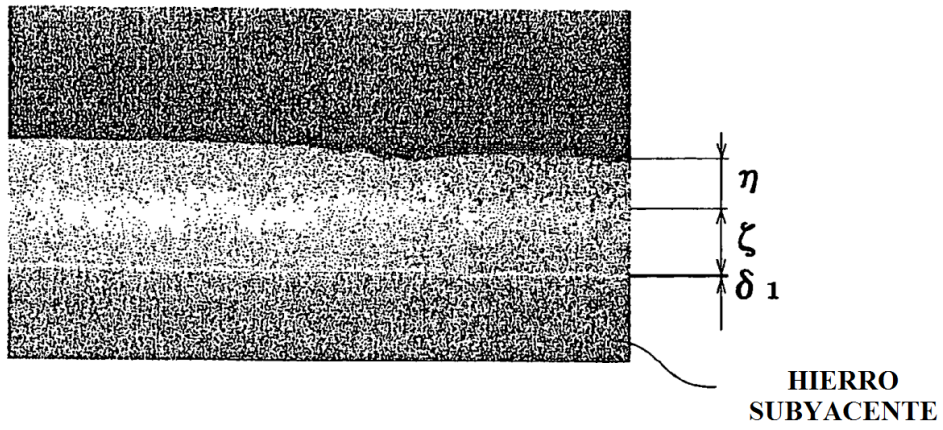


FIG. 6

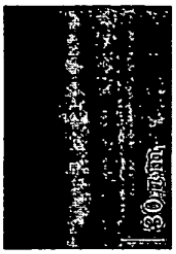
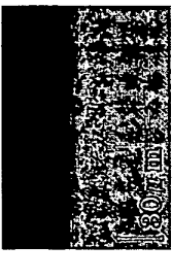
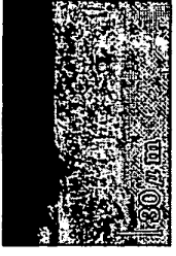
PERIODO DE ENFRIAMIENTO AL AIRE (S)	LINGOTE ELECTROLÍTICO DE CINC	CAMBIO DEBIDO A LA ADICIÓN DE Al			
		Al 0,006%	Al 0,024%	Al 0,062%	Al 0,123%
5					
15					
60					

FIG. 7

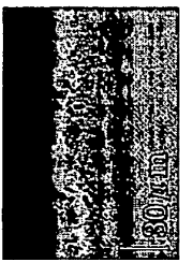
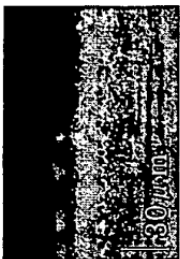
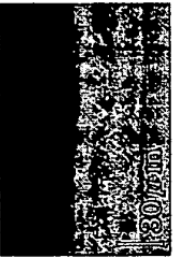
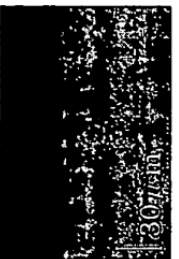
PERIODO DE ENFRIAMIENTO AL AIRE (S)	LINGOTE ELECTROLÍTICO DE CINC	CAMBIO DEBIDO A LA ADICIÓN DE Cu			
		Cu 0,011%	Cu 0,065%	Cu 0,130%	Cu 0,175%
5					
15					
60					

FIG. 8

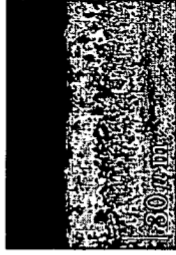
PERIODO DE ENFRIAMIENTO AL AIRE (S)	LINGOTE ELECTROLITICO DE CINC	CAMBIO DEBIDO A LA ADICIÓN DE Al Y Cu			
		Al 0, 016% Cu 0, 021%	Al 0, 016% Cu 0, 039%	Al 0, 016% Cu 0, 055%	Al 0, 016% Cu 0, 080%
5					
15					

FIG. 9

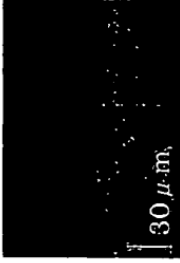
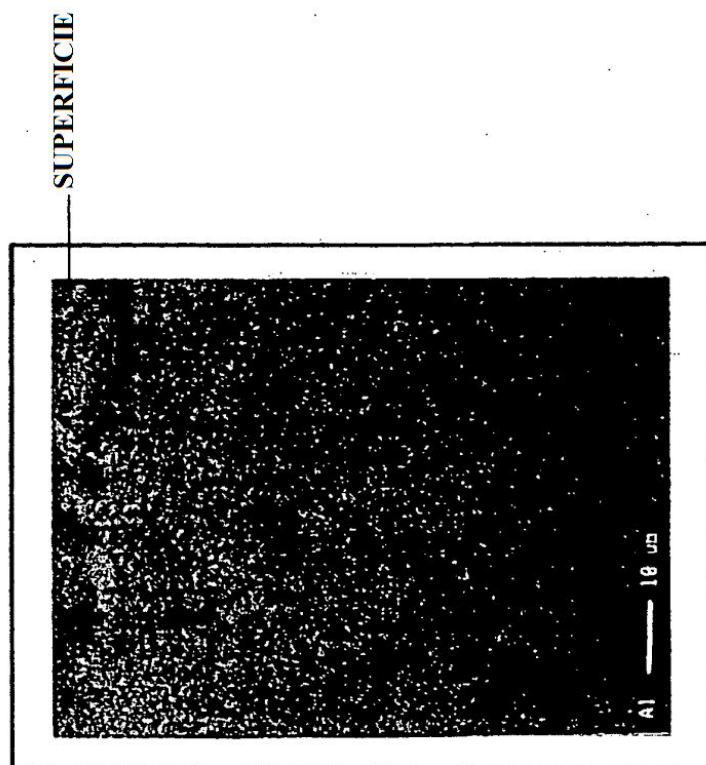
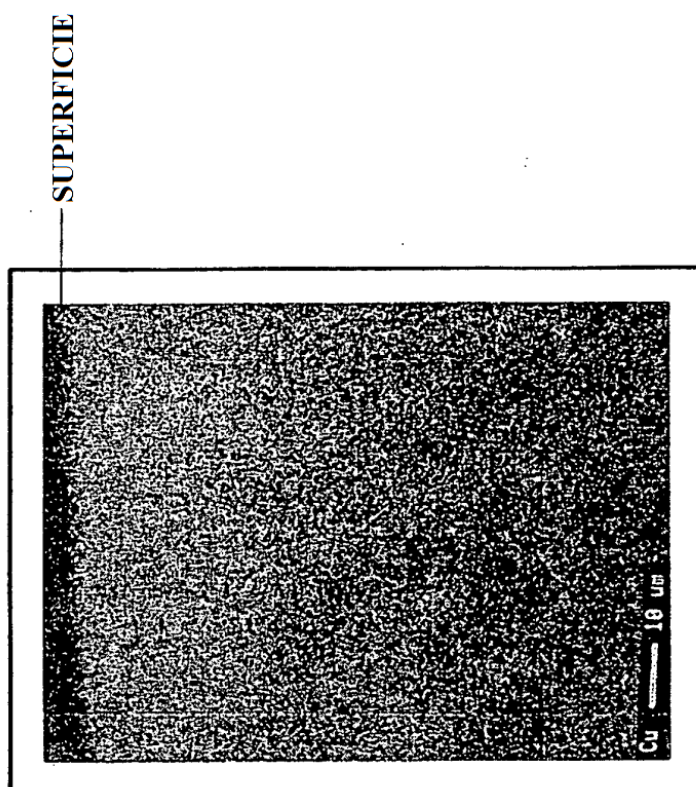
PERIODO DE ENFRIAMIENTO AL AIRE (S)	LINGOTE ELECTROLÍTICO DE CINC	CAMBIO DEBIDO A LA ADICIÓN DE BI			
		Bi 0, 63%	Bi 0, 77%	Bi 1, 28%	Bi 1, 94%
5					
15					

FIG. 10A



DISTRIBUCIÓN DE Al

FIG. 10B



DISTRIBUCIÓN DE Cu

FIG. 11

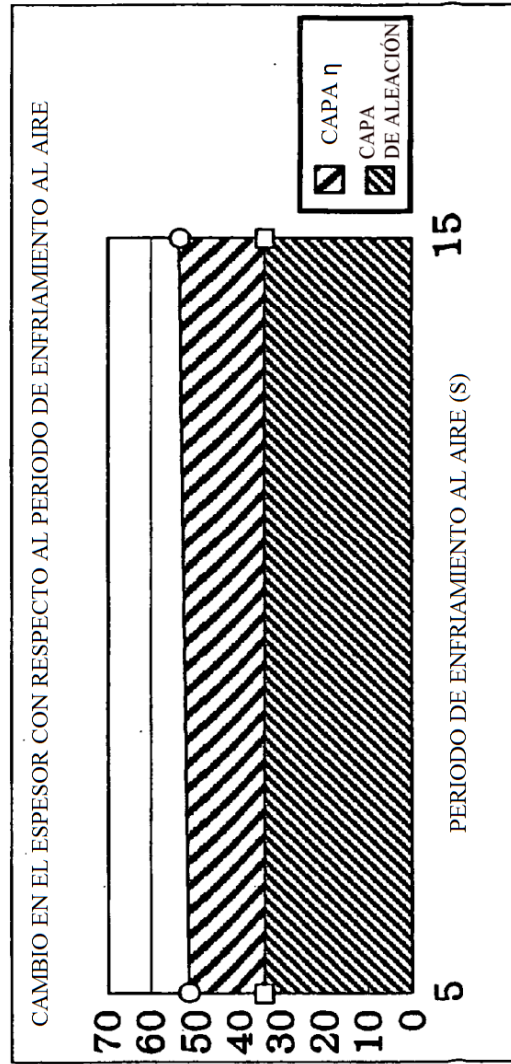


FIG. 12A

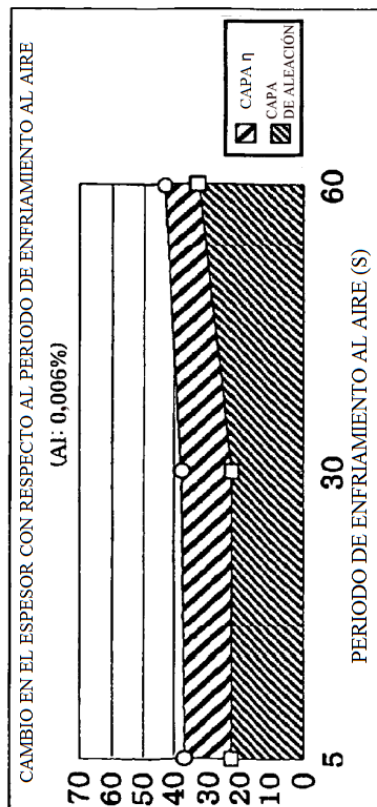


FIG. 12B

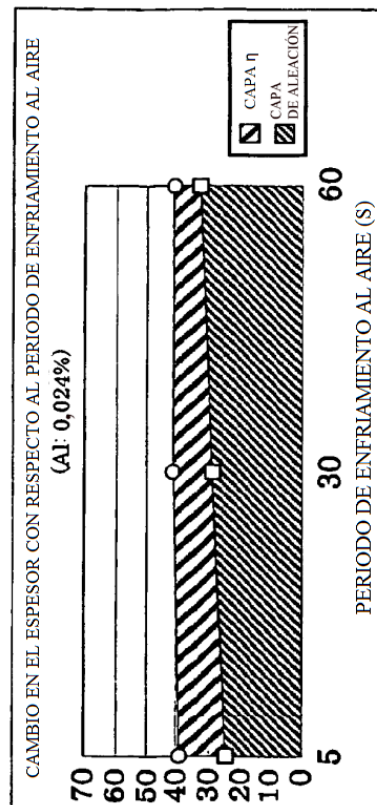


FIG. 12C

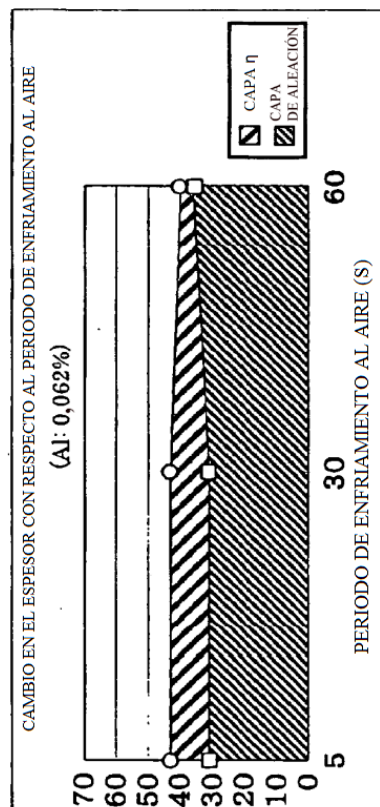


FIG. 12D

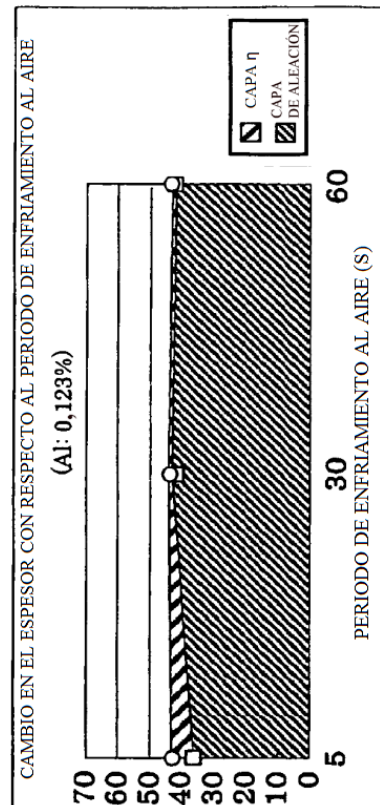


FIG. 13A

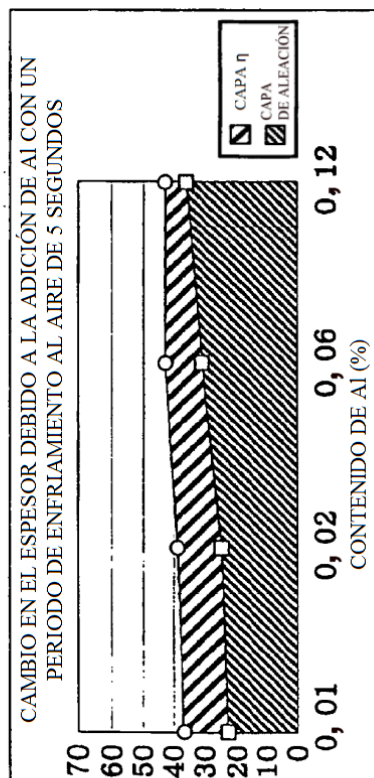


FIG. 13B

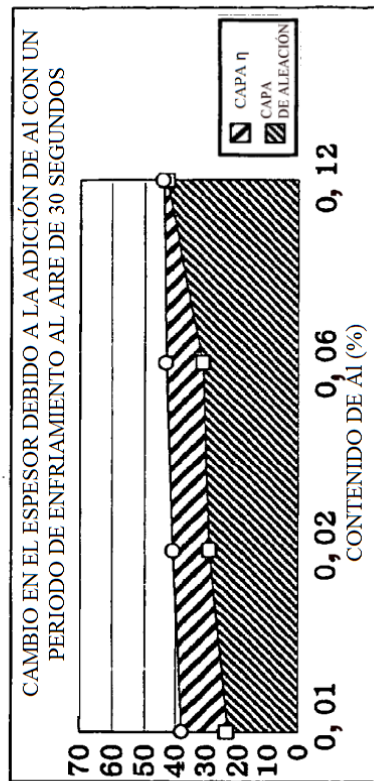


FIG. 13C

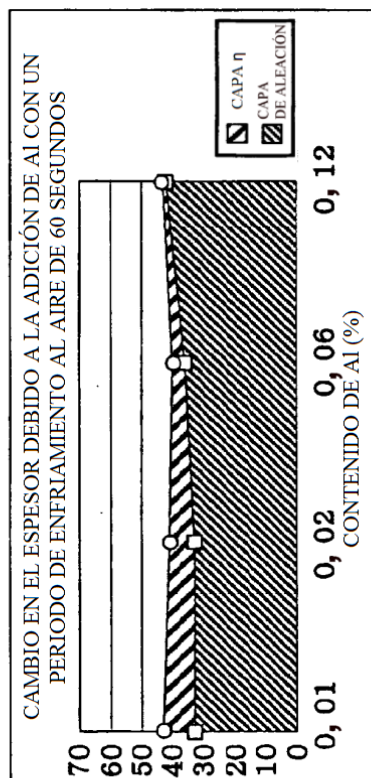


FIG. 14A

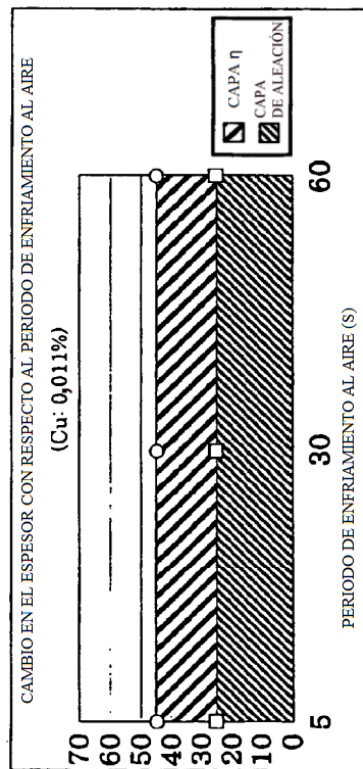


FIG. 14B

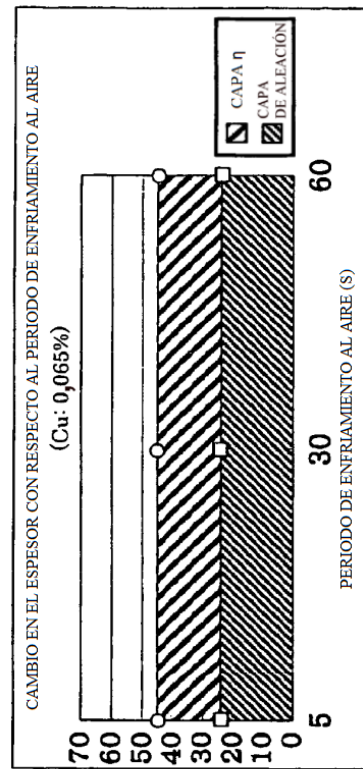


FIG. 14C

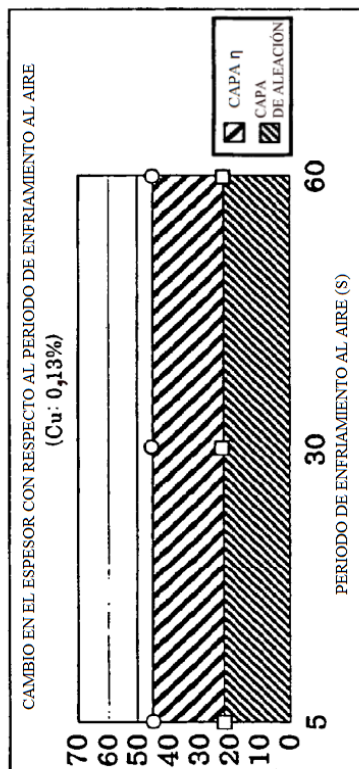


FIG. 14D

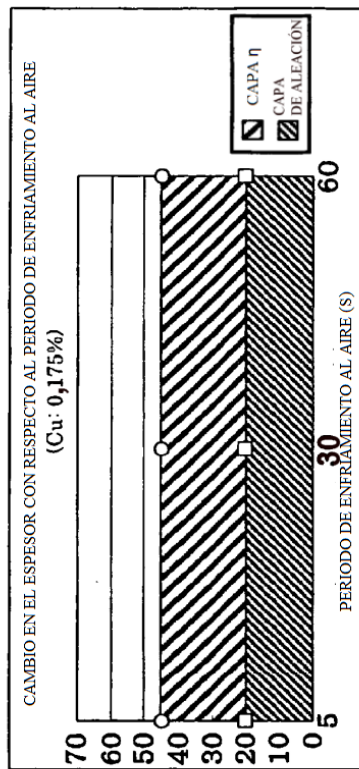


FIG. 15B

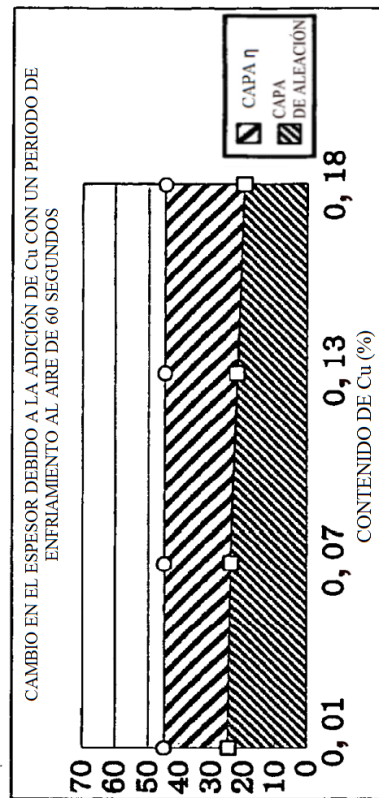


FIG. 15A

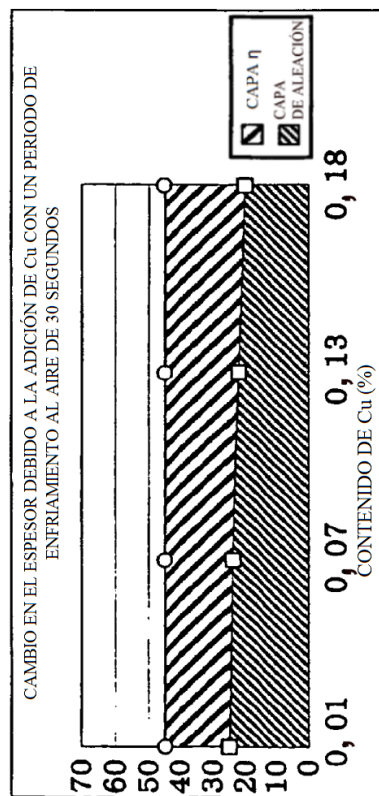


FIG. 16A

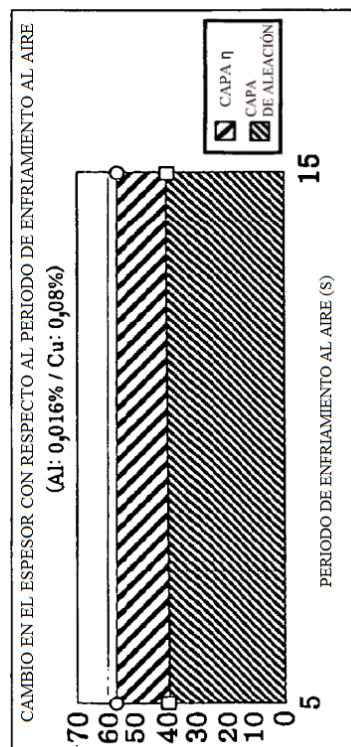


FIG. 16B

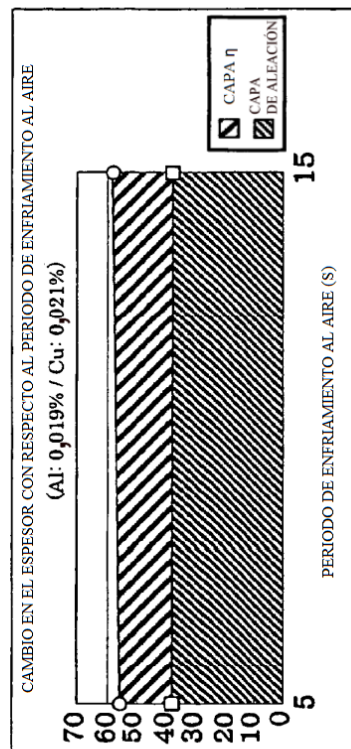


FIG. 16C

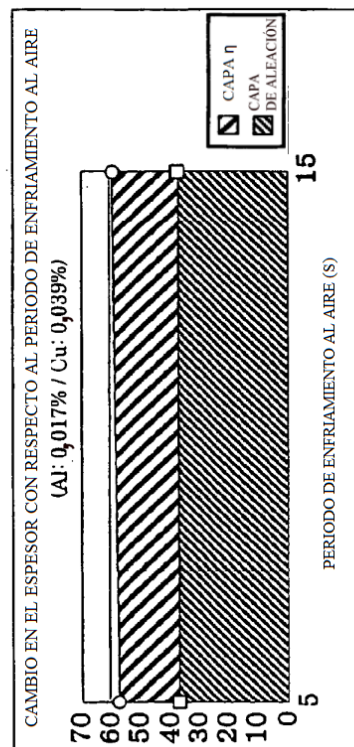


FIG. 16D

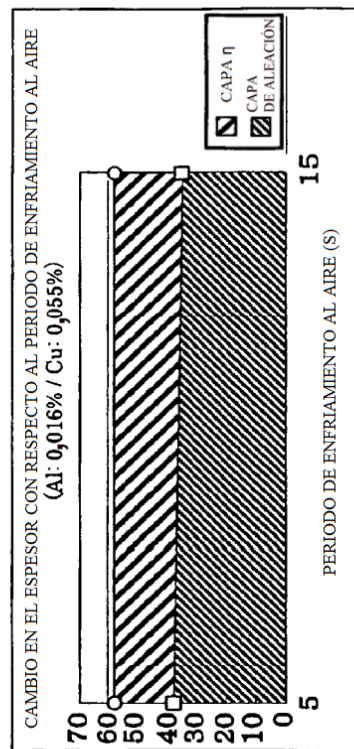


FIG. 17A

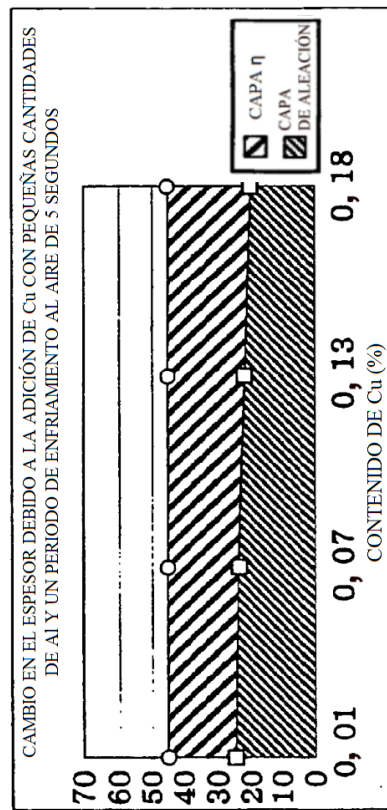


FIG. 17B

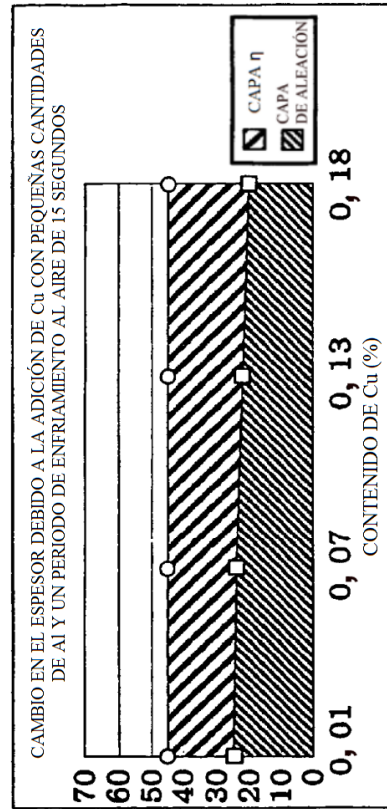


FIG. 18A

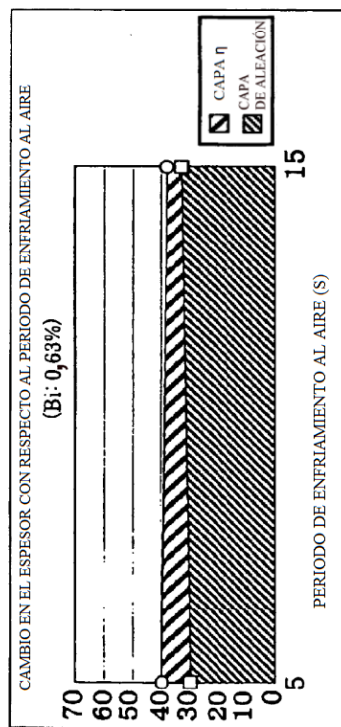


FIG. 18B

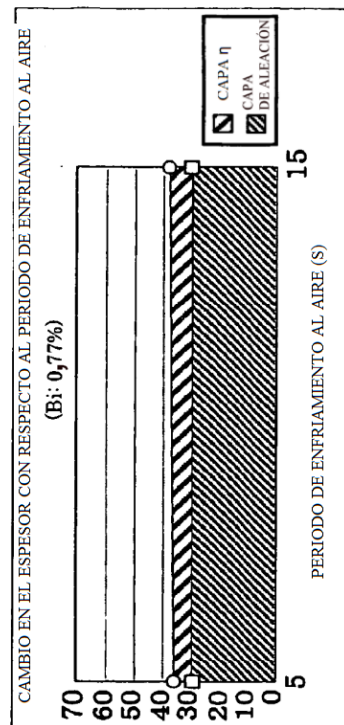


FIG. 18C

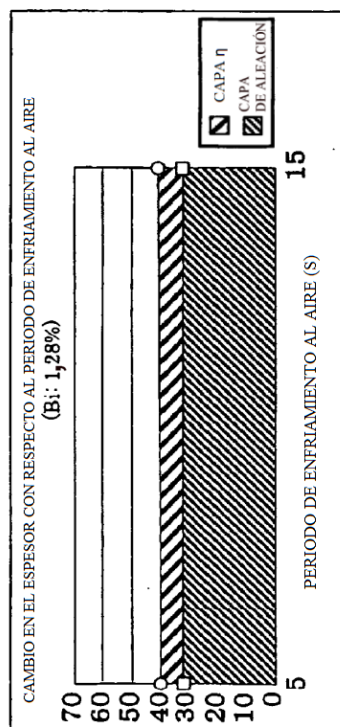


FIG. 18D

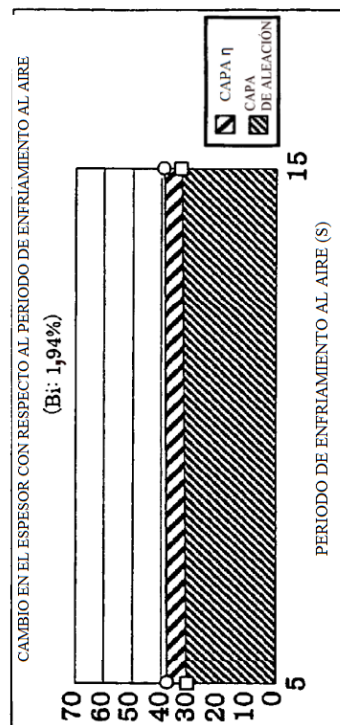


FIG. 19B

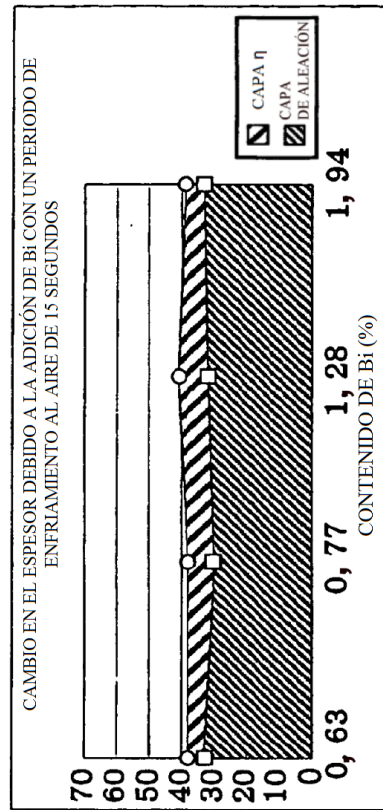


FIG. 19A

