

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 302**

51 Int. Cl.:

**C23C 2/02** (2006.01)

**C23C 2/06** (2006.01)

**C23C 2/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2013** **E 13189716 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016** **EP 2725115**

54 Título: **Composiciones de flujo para galvanización de acero**

30 Prioridad:

**25.10.2012 GB 201219211**

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

**28.06.2017**

73 Titular/es:

**FONTAINE HOLDINGS NV (100.0%)  
Centrum Zuid 2037  
3530 Houthalen, BE**

72 Inventor/es:

**WARICHET, DAVID;  
BALDUYCK, JULIEN y  
MASQUELIER, CAROLINE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 620 302 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

Composiciones de flujo para galvanización de acero

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere al campo de la galvanización, más específicamente galvanización por inmersión en caliente o revestimiento de cinc por inmersión en caliente. En particular, la presente invención se refiere a la galvanización de materiales ferrosos tales como, pero sin limitarse a, hierro, hierro colado, acero y acero colado. Más particularmente, la presente invención se refiere a una gama de composiciones de flujo para el tratamiento de la superficie de un material ferroso tal como hierro y acero antes de sumergirlo en un baño fundido basado en cinc. La presente invención también se refiere a (1) procesos de galvanización, en particular galvanización por inmersión en  
10 caliente, haciendo uso de las composiciones de flujo en al menos una etapa de proceso, y (2) productos galvanizados, incluyendo productos ferrosos galvanizados (por ejemplo, productos largos y lisos de acero), formados mediante un proceso en el que la superficie del producto se trata con composiciones de flujo nuevas.

**Antecedentes de la invención**

15 La importancia de proporcionar protección frente a la corrosión para artículos ferrosos (por ejemplo, hierro o acero) usados al aire libre tales como protecciones, alambres, tornillos, codos de hierro colado y partes de automóvil se conoce bien, y el revestimiento de un material ferroso con cinc es un medio muy rentable y eficaz para lograr este objetivo. Los revestimientos de cinc se aplican comúnmente por medio de inmersión o haciendo pasar el artículo objeto de revestimiento a través de un baño fundido del metal. Esta operación se denomina "galvanización", "galvanización en caliente" o "galvanización por inmersión en caliente" (HDG) para distinguirla de los procesos de  
20 electrometalizado de cinc. En este proceso, se forma una capa solidificada de cinc sobre la superficie del artículo y la capa de revestimiento de cinc formada como resultado de ello se adhiere de forma fuerte a la superficie del artículo por medio de una aleación intermetálica de hierro/cinc que se forma durante la galvanización. Los óxidos y otros materiales extraños ("suciedad") sobre la superficie del artículo de acero interfieren con la química del proceso de galvanización y evitan la formación de un revestimiento uniforme, continuo y carente de huecos. Por  
25 consiguiente, se han adoptado diversas técnicas y combinaciones de técnicas en la industria para reducir, eliminar, o al menos acomodar, los óxidos y la suciedad en la medida de lo posible.

La mejora de las propiedades de los productos galvanizados se puede lograr mediante aleación de cinc con aluminio y/o magnesio. La adición de 5 % en peso de aluminio produce una aleación con una temperatura de fusión más baja (punto eutéctico a 381°C) que exhibe propiedades de drenaje mejoradas con respecto al cinc puro. Además, los  
30 revestimientos galvanizados producidos a partir de esta aleación de cinc-aluminio tienen mayor resistencia frente a la corrosión, aptitud de conformación mejorada y mejor aptitud como pintura que los formados a partir de cinc esencialmente puro. No obstante, la galvanización de cinc-aluminio es particularmente sensible a la limpieza superficial, de forma que, con frecuencia, se encuentran diversas dificultades, tales como humectación insuficiente de la superficie del acero, cuando se usan aleaciones de cinc-aluminio en la galvanización.

35 Muchas técnicas y combinaciones de las mismas se han adoptado en la industria para reducir, eliminar o al menos acomodar los óxidos y la suciedad en la medida de lo posible. En esencialmente todos estos procesos, en primer lugar se retira la suciedad orgánica (es decir, aceite, grasa, compuestos que evitan la corrosión), poniendo en contacto la superficie objeto de revestimiento con un lavado alcalino (limpieza alcalina). Esto se puede lograr por medio de técnicas adicionales tales como lavado con cepillo, tratamiento por ultrasonidos y/o electro-limpieza. A  
40 continuación se produce el aclarado con agua, poniendo en contacto la superficie con un lavado acuoso ácido para retirar los materiales finos de hierro y los óxidos (decapado con ácido) y finalmente se aclara de nuevo con agua. Todos estos procedimientos de decapado con ácido-aclarado son comunes para la mayoría de las técnicas de galvanización y se llevan a cabo de forma industrial de manera más o menos precisa.

45 Otro método de pre-tratamiento usado para los aceros de alta resistencia, aceros con elevados contenidos de carbono, hierro colado y aceros colados es un método de limpieza mecánica denominado granallado. En este método, se retira la corrosión y la suciedad del acero o superficie de hierro proyectando pequeños impactos o gravilla sobre esta superficie. Dependiendo de la forma, tamaño y espesor de las partes a tratar, se usan diferentes máquinas de granallado tales como una máquina de granallado de tambor, una máquina de granallado de túnel para partes de automóvil, etc.

50 Existen dos técnicas de galvanización principales usadas sobre partes de metal limpio (por ejemplo, hierro o acero): (1) el método de flujo, y (2) el método del horno de recocido.

La primera técnica de galvanización, es decir, el método de flujo, puede dividirse a su vez en dos categorías, el método de flujo en seco y el método de flujo en húmedo.

55 El método de flujo en seco, que se puede usar en combinación con uno o más de los procedimientos de limpieza, decapado con ácido, aclarado o granallado, crea una capa de sal sobre la superficie del metal ferroso por medio de inmersión de la parte metálica en un baño acuoso que contiene sales de cloruro, denominado "pre-flujo". Posteriormente, esta capa se seca antes de la operación de galvanización, protegiendo la superficie del acero frente

a la re-oxidación hasta su entrada en un baño de cinc fundido. Dichos pre-flujos normalmente comprenden cloruro de cinc acuoso y opcionalmente contienen cloruro de amonio, cuya presencia se ha comprobado que mejora la capacidad de humectación de la superficie del artículo y, de este modo, favorece la formación de un revestimiento uniforme, continuo y carente de huecos.

5 El concepto de flujo en húmedo consiste en cubrir el baño de galvanización con un flujo superior que también comprende normalmente cloruro de cinc, y normalmente cloruro de amonio, pero en este caso estas sales están fundidas y están flotando en la parte superior del baño de galvanización. La finalidad del flujo superior, tal como un pre-flujo, es proporcionar cloruro de cinc y preferentemente cloruro de amonio al sistema con el fin de contribuir a la capacidad de humectación durante la galvanización. En este caso, los óxidos de superficie y la suciedad que quedan tras la limpieza-decapado con ácido-aclarado se retiran cuando la parte de acero pasa a través de la capa de flujo superior y se sumerge en el interior de la caldera de galvanización. El flujo en húmedo tiene varias desventajas tales como consumo de mucho más cinc que el flujo en seco, producción de muchos más vapores, etc. Por tanto, la mayoría de las plantas de galvanización actuales han adaptado sus procesos al método de flujo en seco.

15 A continuación, se presenta un resumen del método de horno de recocido. En los procesos continuos que usan aleaciones de cinc o cinc-aluminio o cinc-aluminio-magnesio como medio de galvanización, se lleva a cabo el recocido bajo atmósfera reductora tal como una mezcla de nitrógeno y gas de hidrógeno. Esto no solo elimina la re-oxidación de las superficies previamente limpiadas, decapadas con ácido y aclaradas, sino que también retira cualesquiera óxidos residuales y suciedad que pudieran estar presentes. La mayoría de las bobinas de acero se galvanizan actualmente de acuerdo con esta tecnología. Un requisito muy importante es que la bobina se encuentre abandonando el horno de recocido de forma continua y vaya directamente al interior del cinc fundido sin contacto alguno con el aire. No obstante, este requisito hace extremadamente difícil el uso de esta tecnología para partes conformadas, o cables de acero ya que los cables se rompen con demasiada frecuencia y el método del horno de recocido no permite la discontinuidad.

20 Otra técnica usada para la producción de revestimientos galvanizados de cinc-aluminio comprende el electro-revestimiento de los artículos de acero con una capa fina (es decir, 0,5 - 0,5  $\mu\text{m}$ ) de cinc (en lo sucesivo "pre-capa"), secado en horno con una atmósfera de aire y posterior inmersión del artículo pre-revestido en el interior de la caldera de galvanización. Esto se usa ampliamente para el revestimiento por inmersión en caliente del tubo de acero en líneas continuas y, en menor medida, para la producción de un fleje de acero. Aunque esto no requiere el procesado en atmósferas reductoras, resulta desventajoso ya que se requiere una etapa de revestimiento metálico adicional.

25 El galvanizado se lleva a la práctica bien en una operación por lotes o de forma continua. La operación continua se lleva normalmente a la práctica sobre artículos susceptibles de este tipo de operación tales como cables, planchas, flejes, tubos y similares. En una operación continua, la transferencia de los artículos entre etapas de tratamiento sucesivas es muy rápida y se hace de forma continua y automática, estando presente el personal de operación para controlar las operaciones y fijar los problemas en caso de que ocurran. Los volúmenes de producción en las operaciones continuas son elevados. En una línea de galvanizado continuo que implica el uso de un pre-flujo acuoso seguido de secado en un horno, el tiempo que transcurre entre la retirada del artículo del tanque de pre-flujo y la inmersión en el interior del baño de galvanizado normalmente es de aproximadamente 10 a 60 segundos, en lugar de 10 a 60 minutos para un proceso por lotes.

35 Las operaciones por lotes son considerablemente diferentes. Las operaciones por lotes se ven favorecidas cuando los volúmenes de producción son bajos y las partes objeto de galvanización son más complejas en cuanto a forma. Por ejemplo, diversas piezas de acero fabricadas, formas de acero estructurales y tuberías se galvanizan de manera ventajosa en operaciones por lotes. En las operaciones por lotes, las partes a procesar se transfieren manualmente a cada etapa de tratamiento sucesiva en lotes, con escasa o nula automatización implicada. Esto significa que el tiempo que cada pieza reside en una etapa de tratamiento particular es mucho más largo que la operación continua, e incluso de forma más significativa, el tiempo entre etapas de tratamiento sucesivas es mucho más amplio en variación que en la operación continua. Por ejemplo, en un proceso normal por lotes para la galvanización de una tubería de acero, se transfiere un lote de 100 tuberías tras inmersión conjunta en un baño de pre-flujo, por medio de una grúa de operación manual a una mesa para alimentación, una a una, en el interior de un baño de galvanización.

40 Debido a las diferencias de escala y procedimiento entre las operaciones continuas y por lotes, las técnicas particularmente útiles en un tipo de operación no necesariamente resultan útiles en la otra. Por ejemplo, el uso de un horno de reducción se encuentra restringido a la operación continua a escala comercial o industrial. De igual forma, las elevadas tasas de producción en los procesos continuos hacen del pre-calentamiento una ayuda valiosa para proporcionar calor de formación al baño de galvanización. En los procesos por lotes, los tiempos de retardo son muchos más largos y además las tasas de producción, y además la tasa de agotamiento de la energía térmica del baño de galvanización son mucho menores.

55 Existe la necesidad de combinar buena aptitud de conformación con protección frente a la corrosión mejorada del artículo de metal ferroso. No obstante, antes de poder introducir el revestimiento de aleación basado en cinc con elevadas cantidades de aluminio (y opcionalmente magnesio) en la industria de galvanización general, se tienen que solucionar los siguientes inconvenientes:

- se pueden producir aleaciones de cinc con elevados contenidos de aluminio usando el flujo de cloruro de cinc-amonio convencional. Los flujos con depósitos metálicos de Cu o Bi se han propuesto de manera preliminar, pero la posibilidad de lixiviado de cobre o bismuto en el interior del baño de cinc no resulta atractiva. De este modo, se requieren flujos mejores.

5 - las aleaciones de alto contenido de aluminio tienden a formar explosiones de la aleación intermetálica de cinc-hierro que son negativas en una etapa posterior de la galvanización. Este fenómeno conduce a revestimientos muy gruesos, no controlados y bastos. El control de las explosiones resulta absolutamente esencial.

10 - las cuestiones sobre aptitud de humectación se presentaron previamente en las aleaciones de Zn-Al con un elevado contenido en aluminio, posiblemente debido a una tensión superficial más elevada que la de cinc puro. Además, se forman fácilmente puntos desnudos debido a una pobre humectación del acero, y además una necesidad de una tensión superficial más baja de la masa fundida.

15 - se presentó un pobre control del espesor de revestimiento en las aleaciones de Zn-Al con elevado contenido en aluminio, que posiblemente dependía de parámetros tales como la temperatura, composición de flujo, tiempo de inmersión, calidad de acero, etc.

20 El documento WO 02/42512 describe un flujo de galvanización por inmersión en caliente que comprende 60-80 % en peso de cloruro de cinc; 7-20 % en peso de cloruro de amonio; 2-20 % en peso de al menos una sal metálica alcalina o alcalino térrea; 0,21-5 % en peso de al menos uno de NiCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> y MnCl<sub>2</sub>; y 0,1-1,5 % en peso de al menos uno de PbCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub> y BiCl<sub>3</sub>. Preferentemente, este flujo comprende 6 % en peso de NaCl y 2 % en peso de KCl. Los Ejemplos 1-3 muestran composiciones de flujo que comprenden 0,7-1 % en peso de cloruro de plomo.

25 El documento WO 2007/146161 describe un método de galvanización con una aleación de cinc fundido que comprende las etapas de (a) sumergir el material ferroso objeto de revestimiento en un baño de flujo en un recipiente independiente, creando de este modo un material ferroso revestido por flujo, y (2) sumergir posteriormente el material ferroso revestido con flujo en un baño de aleación de aluminio-cinc fundido en un recipiente separado objeto de revestimiento con una capa de aleación de aluminio-cinc, en el que la aleación de aluminio-cinc fundido comprende 10-40 % en peso de aluminio, al menos 0,2 % en peso de silicio y siendo el equilibrio cinc y que opcionalmente comprende uno o más elementos adicionales escogidos entre el grupo que consiste en magnesio y un elemento de las tierras raras. En la etapa (1), el baño de flujo comprende 10-40 % en peso de cloruro de cinc, 1-15 % en peso de cloruro de amonio, 1-15 % en peso de cloruro de metal alcalino, un tensioactivo y un componente ácido tal que el flujo tiene un pH final de 1,5 o menos. En otra realización de la etapa (1), el baño de flujo puede ser como se define en el documento WO 02/42512.

35 El documento JP 2001/049414 describe la producción de una plancha de acero revestida con aleación de base de Zn-Mg-Al de inmersión en caliente, con una resistencia frente a la corrosión excelente, por medio de inmersión en caliente en un flujo que contiene 61-80 % en peso de cloruro de cinc, 5-20 % en peso de cloruro de amonio, 5-15 % en peso de uno o más de cloruro, fluoruro o silicofluoruro de un metal alcalino o alcalino-térreo, y 0,01-5 % en peso de uno o más cloruros de Sn, Pb, In, Tl, Sb o Bi. Más específicamente, la tabla 1 del documento JP 2001/049414 divulga diversas composiciones de flujo con una relación en peso de KCl/NaCl que varía de 0,38 a 0,60 que, cuando se aplica a una plancha de acero en un baño de aleación fundida que comprende 0,05-7 % en peso de Mg, 0,01-20 % en peso de Al y siendo cinc el equilibrio, proporciona una buena capacidad de metalizado, sin punteado, sin escoria y lisa. Por el contrario, la tabla 1 del documento JP 2001/049414 divulga una composición de flujo con una relación en peso de KCl/NaCl de 1,0 que, cuando se aplica a una plancha de acero en un baño de aleación fundido que comprende 1 % en peso de Mg, 5 % en peso de Al y siendo cinc el equilibrio, proporciona una buena capacidad de metalizado, defecto de punteado, cierta escoria y escasamente lisa.

45 La solicitud de patente china N.º 101948990 muestra un flujo electrolítico para galvanización por inmersión en caliente de un cable de acero, que comprende 30-220 g/l de cloruro de cinc, 2-90 g/l de cloruro de amonio, 0-150 g/l de cloruro de potasio, 0-150 g/l de cloruro sódico, 0-100 g/l de ácido bórico, 0-70 g/l de ácido acético, 1-25 g/l de fluoruro de sodio, 2-50 g/l de cloruro de cerio, 0-50 g/l de fluorocirconato de potasio, 0-50 metanol, 0-5-20 g/l de agua oxigenada y agua de equilibrio. Se usa agua oxigenada como antioxidante y, dado que el valor de pH se mantiene dentro del intervalo de 4,5-5 por medio de ácidos bórico y acético como agentes tampón, se precipita Fe(OH)<sub>3</sub> a partir de la disolución, eliminando la influencia no deseada de Fe<sup>2+</sup> sobre el flujo electrolítico. Todas las realizaciones a modo de ejemplo del documento CN101948990 incluyen sales de fluoruro y sustancias orgánicas volátiles que se encuentran prohibidas por la legislación (seguridad, toxicidad) de las unidades industriales de galvanización.

55 De este modo, la consideración común de la técnica anterior es una relación en peso preferida de KCl/NaCl por debajo de 1,0 en las composiciones de flujo con proporciones principales (más de 50 % en peso) de cloruro de cinc. No obstante, la técnica anterior todavía no ha resuelto la mayoría de los problemas técnicos resaltados con anterioridad. Por consiguiente, existe la necesidad en la técnica de composiciones de flujo mejoradas y métodos de galvanización que hagan uso de las mismas.

El documento GB 1 040 958 A se refiere a un flujo de galvanización que comprende al menos 65 % de cloruro de cinc, hasta 30 % en peso de cloruro de amonio y un tensioactivo. La composición preferida comprende 75 % de cloruro de cinc, 10-20 % de cloruro de amonio, hasta 5 % de tensioactivo, hasta 20 % de cloruro sódico y hasta 25 % de cloruro potásico. Los tensioactivos pueden ser no iónicos tales como condensados de óxido de etileno con alcoholes grasos o con fenoles sustituidos con alquilo tales como, por ejemplo, condensado de óxido de etileno y nonil fenol; tensioactivos aniónicos tales como sulfonatos de alquil areno y alcoholes sulfatados; tensioactivos catiónicos tales como sales de amonio cuaternario de cadena larga o sales de alquilaminas superiores tales como cloruro de dimetil amonio y cloruro de cetil amonio. También se puede usar saporina como tensioactivo.

El documento EP 1 209 245 A1 se refiere a un flujo y su uso en un proceso de galvanización por inmersión en caliente. El flujo de galvanización por inmersión en caliente comprende de 60 a 80 % en peso de cloruro de cinc  $ZnCl_2$ , de 7 a 20 % en peso de cloruro de amonio  $NH_4Cl$ , de 2 a 20 % en peso de agente de modificación de fluidez que comprende al menos un metal alcalino o alcalino térreo, de 0,1 a 5 % en peso de al menos uno de los siguientes compuestos:  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $MnCl_2$  y de 0,1 a 1,5 % en peso de al menos uno de los siguientes compuestos:  $PbCl_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $BiCl_3$  y  $SbCl_3$ .

El documento EP 0 905 270 A2 se refiere a una plancha de acero metalizada con Zn-Al-Mg por inmersión en caliente buena en cuanto a resistencia frente a la corrosión y aspecto superficial que es una plancha de acero metalizada por inmersión en caliente con base de Zn, obtenida mediante formación sobre una superficie de la plancha de acero de una capa de metalizado de Zn-Al-Mg por inmersión en caliente formada por Al: 4,0-10 % en peso, Mg: 1,0-4 % en peso y el equilibrio de Zn e impurezas inevitables, presentando la capa de metalizado una estructura metálica que incluye una [fase de Al de cristal primario] o una [fase de Al de cristal primario] y una [fase individual de Zn] en una matriz de [estructura eutéctica ternaria de Al/Zn/ $Zn_2Mg$ ].

"Next Level HDG Technologies", Fontaine Technologie, 25 de julio de 2012 (2012-07-25), XP 002719188, recuperado de internet: URL: <http://fontaine-technologie.net/index.php/next-level-hdg-technologies> [recuperado el 2014-01-22] se refiere a diferentes procesos de galvanización comerciales denominados DUROZINQ®, MICROZINQ® y ECOZINQ®.

### Sumario de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de flujo que haga posible la producción de revestimientos continuos, más uniformes, más suaves y sin huecos sobre artículos metálicos, en particular artículos de hierro o acero, de cualquier forma y tamaño por medio de galvanización por inmersión en caliente con cinc puro o aleaciones de cinc, en particular aleaciones de cinc-aluminio y aleaciones de cinc-aluminio-magnesio de cualquier composición. Sorprendentemente, se ha comprobado que esto se puede lograr proporcionando composiciones de flujo que comprenden cloruros de potasio y sodio en una relación en peso de KCl/NaCl bastante por encima de 1,0. Los problemas anteriormente comentados se solucionan por medio de una composición de flujo como se define en la reivindicación 1 y un proceso de galvanización como se define en la reivindicación 6. Las realizaciones específicas de la presente invención se definen en las reivindicaciones dependientes 2-5 y 7-14. Además, se proporciona un producto de acero o hierro galvanizado como se define en la reivindicación 15.

### Descripción detallada de la invención

Como se define en la reivindicación 1, la característica esencial de la presente invención es el reconocimiento de que se pueden obtener mejoras enormes en la galvanización de los metales, en particular hierro y acero, cuando se parte de una composición de flujo que tiene un conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino incluyendo cloruro sódico y cloruro potásico, con la condición de que la relación en peso de KCl/NaCl de dicho conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino varíe de 2,0 a 8,0. Esta característica está asociada a cantidades específicas de otros componentes de flujo.

#### Definiciones

La expresión "galvanización por inmersión en caliente" pretende designar el tratamiento de corrosión de un artículo metálico tal como, pero sin limitarse a, un artículo de hierro o acero por inmersión en un baño fundido de cinc puro o una aleación de cinc, en una operación continua o por lotes, durante un período de tiempo suficiente para crear una capa protectora en la superficie de dicho artículo. La expresión "cinc puro" se refiere a baños de galvanización de cinc que pueden contener cantidades de traza de ciertos aditivos tales como por ejemplo antimonio, bismuto, níquel o cobalto. Esto está en contraste con "aleaciones de cinc" que contienen cantidades significativas de uno o más de otros metales tales como aluminio o magnesio.

A continuación, los porcentajes diferentes se refieren a la proporción en peso (% en peso) de cada componente con respecto al peso total (100 %) de la composición de flujo o baño basado en cinc. Esto implica que no todos los porcentajes máximos y mínimos pueden estar presentes al mismo tiempo, con el fin de que la suma sea de un 100 % en peso.

En una realización de la presente invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada está asociada a la presencia de cloruro de plomo en la composición de flujo. La proporción de cloruro de plomo puede ser de al menos

0,1 % en peso, o al menos 0,4 % en peso, o al menos 0,7 % en peso de la composición de flujo. En otra realización de la presente invención, la proporción de cloruro de plomo en la composición de flujo puede ser como máximo de 2 % en peso, o como máximo de 1,5 % en peso o como máximo 1,2 % en peso. En una realización específica de la presente invención, la proporción de cloruro de plomo en la composición de flujo es de 0,8 a 1,1 % en peso.

- 5 En una realización de la presente invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada se asocia a la presencia de cloruro de estaño en la composición de flujo. La proporción de cloruro de estaño en la composición de flujo puede ser de al menos 2 % en peso o al menos 3,5 % en peso o al menos 7 % en peso. En otra realización de la presente invención, la proporción de cloruro de estaño en la composición de flujo es como máximo 14 % en peso.

- 10 En una realización, las cantidades combinadas de cloruro de plomo y cloruro de estaño representan al menos 2,5 % en peso, o como máximo 14 % en peso de la composición de flujo. En otra realización, la composición de flujo puede además comprender otras sales de plomo y/o estaño tales como fluoruro, u otras sustancias químicas que son impurezas inevitables presentes en las fuentes comerciales de cloruro de plomo y/o cloruro de estaño.

- 15 En un aspecto de la invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada se combina con proporciones especificadas de otros cloruros que hacen posible producir revestimientos continuos, más uniformes, más suaves y carentes de huecos sobre el metal, en particular hierro o acero, artículos para galvanización, en particular galvanización por inmersión en caliente, procesos con cinc fundido o aleaciones basadas en cinc, especialmente en la operación por lotes o de forma continua.

- 20 Por ejemplo, la relación en peso de KCl/NaCl especificada en la composición de flujo se combina con más de 40 y menos de 70 % en peso de cloruro de cinc. En una realización de la presente invención, la proporción de cloruro de cinc en la composición de flujo es de al menos 45 % en peso, o al menos 50 % en peso. En otra realización, la proporción de cloruro de cinc en la composición de flujo es como máximo 65 % en peso o como máximo 62 % en peso. Estas proporciones seleccionadas de  $ZnCl_2$  son capaces, en combinación con la relación en peso de KCl/NaCl especificada en la composición de flujo, de garantizar un buen revestimiento del artículo metálico a galvanizar y para evitar de manera eficaz la oxidación del artículo metálico durante las etapas de proceso posteriores tales como  
25 secado, es decir, antes de la propia galvanización.

- 30 En un aspecto de la presente invención, la relación en peso de KCl/NaCl en la composición de flujo se combina con 10-30 % en peso de cloruro amónico. En una realización, la proporción de  $NH_4Cl$  en la composición de flujo es de al menos 13 % en peso o al menos 17 % en peso. En otra realización, la proporción de cloruro amónico en la composición de flujo es como máximo 26 % en peso o como máximo 22 % en peso. La proporción óptima de  $NH_4Cl$  puede determinarse por la persona experta, sin experimentación amplia y dependiendo de parámetros tales como el metal objeto de galvanización y las proporciones en peso de los cloruros metálicos en la composición de flujo, simplemente usando la evidencia experimental mostrada en los siguientes ejemplos, para lograr un efecto de ataque químico suficiente durante la inmersión en caliente para retirar la corrosión residual o los puntos pobremente  
35 decapados con ácido, al tiempo que se evita sin embargo la formación de puntos negros, es decir, áreas no revestidas del artículo metálico. En algunas circunstancias, puede resultar útil sustituir una parte menor (por ejemplo, menos de 1/3 en peso) de  $NH_4Cl$  por una o más sal(es) de alquil amonio cuaternario en la que al menos un grupo alquilo tiene de 8 a 18 átomos de carbono tales como las descritas en el documento EP 0488.423, por ejemplo, un cloruro de alquil-trimetilamonio (por ejemplo, cloruro de trimetilauril-amonio) o un cloruro de dialquildimetilamonio.

- 40 En un aspecto de la presente invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada en la composición de flujo se combina de forma adicional con la presencia de cantidades apropiadas de haluros de metal alcalino o alcalino térreo, en particular haluros opcionales de metales alcalinos y alcalino térreos diferentes de K y Na. Estos haluros son preferentemente o predominantemente cloruros (bromuros y yoduros pueden resultar útiles también) y se pueden escoger otros metales alcalinos o alcalino térreos (clasificados en orden decreciente de preferencia en cada clase metálica) entre el grupo que consiste en Li, Cs, Mg, Ca, Sr y Ba. Preferentemente, se deberían evitar los fluoruros por motivos de seguridad y/o toxicidad, es decir, las composiciones de flujo deberían ser sales libres de fluoruro. En una realización, el conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino, opcionalmente junto con haluros de metales alcalinos o alcalino térreos diferentes de K y Na, representa 6-30 % en peso de la composición de flujo. En otra realización, el conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino incluye cloruro sódico y cloruro potásico como componentes principales o únicos componentes. En otra realización, el conjunto de al menos dos cloruros de metal  
50 alcalino (por ejemplo, que incluye cloruro sódico y cloruro potásico como componentes principales o componentes únicos) representa al menos 12 % en peso o al menos 15 % en peso de la composición de flujo. En otra realización, el conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino (por ejemplo, que incluye cloruro sódico y cloruro potásico como componentes principales o únicos) representa como máximo 25 % en peso, o como máximo 21 % en peso de la composición de flujo. Pueden estar presentes NaBr, KBr,  $MgCl_2$  y/o  $CaCl_2$  como componentes secundarios en  
55 cada una de las realizaciones anteriormente mencionadas.

- 60 En un aspecto de la presente invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada en la composición de flujo se combina además con la presencia de cantidades apropiadas de uno u otro cloruro metálico (por ejemplo, un metal de transición o un metal de las tierras raras) tal como, pero sin limitarse a, cloruro de níquel, cloruro de cobalto, cloruro de manganeso, cloruro de cerio y cloruro de lantano. Por ejemplo, algunos ejemplos siguientes demuestran que la presencia de hasta 1 % en peso (incluso hasta 1,5 % en peso) de cloruro de níquel no resulta negativa para el

comportamiento de la composición de flujo de la presente invención en términos de calidad del revestimiento obtenido tras la galvanización por inmersión en caliente. Otros cloruros metálicos que pueden estar presentes incluyen cloruro de bismuto, cloruro de antimonio y similares.

5 Con el fin de solucionar los problemas anteriores y lograr las ventajas afirmadas, la relación en peso de KCl/NaCl es importante. En cualquier realización de la presente invención, la relación en peso de KCl/NaCl puede, por ejemplo, ser de 3,5 a 5,0, o de 3,0 a 6,0.

10 En otros aspectos de la presente invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada en la composición de flujo se combina además con la presencia de otros aditivos, preferentemente aditivos adicionales que participan en el ajuste o mejora de ciertas propiedades deseables de la composición de flujo. Dichos aditivos se presentan a continuación.

15 Por ejemplo, la composición de flujo de la presente invención puede comprender además al menos un tensioactivo no iónico o agente humectante que, cuando se combina con los otros ingredientes, es capaz de lograr una tensión superficial deseable predeterminada. Esencialmente se puede usar cualquier tipo de tensioactivo no iónico, pero preferentemente soluble en agua líquida. Ejemplos de los mismos incluyen alcoholes etoxilados tales como etoxilato de nonil fenol, alquil fenoles tales como Triton X-102 y Triton N101 (por ejemplo, de Union Carbide), copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno tales como L-44 (de BASF) y etoxilatos de amina terciaria procedentes de aceites de coco, soja, oleico y de sebo (por ejemplo, Ethomeen de AKZO NOBEL), derivados polietoxilados y polipropoxilados de alquilfenoles, alcoholes grasos, ácidos grasos, aminas alifáticas o amidas que contiene al menos 12 átomos de carbono en la molécula, sulfonatos de alquilareno y dialquilsulfosuccinatos, tales como derivados de éter de poliglicol o alcoholes alifáticos y cicloalifáticos, ácidos grasos saturados e insaturados y alquilfenoles, de forma que dichos derivados preferentemente contienen 3-10 grupos de éter de glicol y 8-20 átomos de carbono en el resto de hidrocarburo (alifático) y 6-18 átomos de carbono en el resto alquilo del alquilfenol, aductos solubles en agua de poli(óxido de etileno) y polipropilén glicol, etileno-diaminopolipropilén glicol que contiene 1-10 átomos de carbono en la cadena alquímica, cuyos aductos contienen 20-250 grupos de éter de etilenglicol y/o 10-100 grupos de éter de propilenglicol, y mezclas de los mismos. Dichos compuestos, normalmente contienen 1-5 unidades de etilenglicol (EO) por cada unidad de propilenglicol. Los ejemplos representativos son nonilfenol-polietoxietanol, éteres poliglicólicos de aceite de ricino, aductos de poli(óxido de propileno-etileno), tributilfenoxipolietoxi etanol, polietilén-glicol y octilfenoxipolietoxietanol. Los ésteres de ácido graso de polietilén sorbitán (tales como trioleato de polioxietilén sorbitán), glicerol, sorbitán, sacarosa y pentaeritritol, y mezclas de los mismos, también son tensioactivos no iónicos apropiados. Los agentes humectantes de baja formación de espuma tales como mezclas ternarias descritas en la patente de Estados Unidos N.º 7.560.494 también resultan apropiados. Los tensioactivos no iónicos disponibles comercialmente de los tipos anteriormente mencionados incluyen los comercializados por Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG (Lahnstein, Alemania) con los nombres comerciales de OXETAL, ZUSOLAT y PROPETAL, y los comercializados por Alfa Kimya (Estambul, Turquía) con el nombre comercial de NETZER SB II. Diferentes calidades de tensioactivos no iónicos apropiados se encuentran disponibles con el nombre comercial de MERPOL.

40 El balance hidrófilo-lipófilo (HLB) de dicho al menos un tensioactivo no iónico no es un parámetro crítico de la presente invención y puede escogerse por la persona experta dentro de un amplio intervalo de 3 a 18, por ejemplo de 6 a 16, por ejemplo, el HLB de MERPOL-A es de 6 a 7, el HBL de MERPOL-SE es 11 y el HLB de MERPOL-HCS es 15. Otra característica del tensioactivo no iónico es el punto de turbidez (es decir, la temperatura de la separación de fases como se puede determinar por ejemplo por medio del método de ensayo convencional ASTM D2024-09; este comportamiento es característico de los tensioactivos no iónicos que contienen cadenas de polioxietileno, que exhiben una solubilidad inversa frente a la temperatura en agua y por tanto "experimentan turbidez" en el mismo punto a medida que aumenta la temperatura; los glicoles que demuestran este comportamiento se conocen como "glicoles de punto de turbidez") que deberían ser preferentemente más elevados que la temperatura de procesamiento de flujo que se define a continuación con respecto al uso de un baño de flujo en un proceso de galvanización por inmersión en caliente. Preferentemente, el punto de turbidez del tensioactivo no iónico debería ser mayor de 90°C.

50 Las cantidades apropiadas de los tensioactivos no iónicos se conocen bien por parte de la persona experta y normalmente varían de 0,02 a 2,0 % en peso, preferentemente de 0,5 a 1,0 % en peso, de la composición de flujo, dependiendo del tipo de compuesto seleccionado.

55 Las composiciones de flujo de la invención pueden además comprender al menos un inhibidor de corrosión, es decir, un compuesto que inhibe la oxidación de acero, en particular en condiciones oxidativas o ácidas. En una realización, el inhibidor de corrosión incluye al menos un grupo amino. La inclusión de dichos inhibidores de corrosión de derivado de amino en las composiciones de flujo puede reducir significativamente la tasa de acumulación de hierro en el tanque de flujo. Por "inhibidor de corrosión de derivado amino" se entiende en la presente memoria un compuesto que inhibe la oxidación del acero y contiene un grupo amino. Las aminas de alquilo aromáticas y las sales de amonio cuaternarias (que preferentemente contienen 4 grupos alquilo seleccionadas de forma independiente con 1-12 átomos de carbono) tales como nitrato de alquil dimetil amonio cuaternario son ejemplos apropiados de este tipo de compuestos de amino. Otros ejemplos apropiados incluyen hexametildiaminas. En otra realización, el inhibidor de corrosión incluye al menos un grupo hidroxilo, o tanto un grupo hidroxilo como un grupo amino y se conocen bien por parte de los expertos en la técnica. Las cantidades apropiadas del inhibidor de

corrosión se conocen bien por parte de la persona experta y normalmente varían de 0,02 a 2,0 % en peso, preferentemente 0,1-1,5 % en peso, o 0,2-1,0 % en peso, dependiendo del tipo de compuesto seleccionado. Las composiciones de flujo de la invención pueden comprender tanto al menos un inhibidor de corrosión como un tensioactivo no iónico o agente humectante como se ha definido con anterioridad.

- 5 En cualquiera de las realizaciones anteriores, las composiciones de flujo de la invención se encuentran preferentemente libres de sustancias orgánicas volátiles, por ejemplo, ácido acético, ácido bórico y metanol, especialmente las prohibidas por la legislación para unidades de galvanización (seguridad, toxicidad).

Las composiciones de flujo de la invención se pueden producir por diversos métodos. Simplemente se pueden producir por medio de mezcla, preferentemente minuciosa (por ejemplo, bajo elevada cizalladura) de los componentes esenciales (por ejemplo, cloruro de cinc, cloruro de amonio, cloruros de metal alcalino) y, si fuera necesario, los ingredientes óptimos (es decir, cloruro de plomo, cloruro de estaño, sal(es) de alquil amonio cuaternario, otros cloruros de metal transición o de las tierras raras, otros haluros de metal alcalino o alcalino térreo, inhibidor(es) de corrosión y/o tensioactivo(s) no iónico(s)) en cualquier orden posible en una o más etapas de mezcla. Las composiciones de flujo de la invención también se pueden producir por medio de una secuencia de al menos dos etapas, en la que una etapa comprende la disolución de cloruro de plomo en cloruro de amonio o cloruro sódico o una mezcla de los mismos, y en la que en una etapa adicional la disolución de cloruro de plomo en cloruro de amonio o cloruro sódico o una mezcla de los mismos se mezcla posteriormente con otros componentes esenciales (es decir, cloruro de cinc, cloruro potásico) y, si fuera necesario, los ingredientes opcionales (que se han listado anteriormente) de la composición. En una realización del último método, la disolución de cloruro de plomo se lleva a cabo en presencia de agua. En otra realización del último método, resulta útil disolver una cantidad que varía de 8 a 35 g/l de cloruro de plomo en una mezcla acuosa que comprende de 150 a 450 g/l de cloruro de amonio y/o cloruro sódico, siendo agua el equilibrio. En particular, la última etapa de disolución se puede llevar a cabo a una temperatura que varía de 55°C a 75°C durante un período de tiempo que varía de 4 a 30 minutos y preferentemente con agitación.

- 25 Una ventaja significativa de una composición de flujo de la invención es el amplio campo de aplicabilidad (uso). Las presentes composiciones de flujo son particularmente apropiadas para procesos de galvanización por inmersión en caliente por lotes que usan una amplia gama de aleaciones de cinc pero también cinc puro. Además, también se puede usar el presente flujo en procesos de galvanización continuos usando bien baños de cinc puro o bien de cinc-aluminio o cinc-aluminio-magnesio, para la galvanización de una amplia gama de piezas metálicas, por ejemplo, cables, tubos o bobinas (láminas), especialmente formadas por materiales ferrosos tales como hierro y acero (por ejemplo, productos largos y planos de acero).

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere, de este modo, a un baño de flujo para galvanización, en particular galvanización por inmersión en caliente, en el que se disuelve una cantidad apropiada de una composición de flujo de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores en agua o un medio acuoso. Los métodos para disolver en agua una composición de flujo basados en cloruro de cinc, cloruro de amonio, cloruros de metal alcalino y opcionalmente uno o más cloruros de un metal de transición o metal de las tierras raras (por ejemplo, plomo, estaño, níquel, cobalto, cerio, lantano) se conocen bien en la técnica. La concentración total de componentes de la composición de flujo en el baño de flujo puede variar dentro de límites muy amplios tales como 200-750 g/l, preferentemente 350-750 g/l, del modo más preferido 500-750 g/l o 600-750 g/l. Este baño de flujo se adapta particularmente para procesos de galvanización por inmersión en caliente usando baños de cinc-aluminio, pero también con baños de galvanización de cinc puros, ya sea en operación continua o por lotes.

Para el uso en procesos de galvanización por inmersión en caliente (ya sea continuo o por lotes), el baño de flujo de la presente invención debería mantenerse de manera ventajosa a una temperatura dentro de un intervalo de 50°C-90°C, preferentemente de 60°C-90°C, del modo más preferido de 65°C-85°C. El proceso comprende una etapa de tratamiento (flujo), por ejemplo inmersión, de un artículo metálico en un baño de flujo de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores. Preferentemente, en la operación discontinua (por lotes), dicha etapa de tratamiento se lleva a cabo a un rendimiento de velocidad dentro del intervalo de 1-12 m/min o 2-8 m/min, durante un período de tiempo que varía de 0,01 a 30 minutos, o de 0,03 a 20 minutos, o de 0,5 a 15 minutos, o de 1 a 10 minutos, dependiendo de los parámetros de operación tales como la composición y/o la temperatura del baño de flujo, la composición del metal (por ejemplo, acero) objeto de galvanización, la forma y/o el tamaño del artículo. Como se sabe bien por parte de la persona experta, el tiempo de tratamiento puede variar ampliamente de un artículo a otro: los tiempos más cortos (próximos o incluso por debajo de 0,1 minutos) son apropiados para cables, mientras que los tiempos más largos (próximos a 15 minutos o más) son más apropiados para varillas. En la operación en continuo, la etapa de tratamiento metálico, es decir, la inmersión en el baño de flujo, se puede llevar a cabo a una velocidad de 0,5 a 10 m/minuto, o de 1-5 m/minuto. También se pueden lograr velocidades mucho más elevadas de 10-100 m/min, por ejemplo de 20-60 m/min.

En la práctica, cualquier superficie metálica susceptible a la corrosión, por ejemplo cualquier tipo de artículo de hierro o acero, se puede tratar de esta forma. La forma (lisa o no), geometría (compleja o no) o el tamaño del artículo metálico no son parámetros críticos de la presente invención. El artículo objeto de galvanización puede denominarse un producto largo. Tal y como se usa en la presente memoria, el "producto largo" se refiere a productos con una dimensión (longitud) que sea al menos 10 veces más elevada que las otras dos dimensiones (al contrario que los

5 productos lisos en los que se dos dimensiones (longitud y anchura) son al menos 10 veces más elevadas que el espesor (la tercera dimensión), tales como cables (bobinados o no, para fabricar tornillos y protecciones), varillas, bobinas, barras de refuerzo, tubos (soldados o sin soldadura), raíles, formas estructurales y secciones (por ejemplo, haces-I, haces-H, haces-L, haces-T y similares) o tuberías de cualquier dimensión por ejemplo, para uso en construcción civil, ingeniería mecánica, energía, transporte (ferrocarril, tranvía), ámbito doméstico o mobiliario. El artículo metálico objeto de galvanización puede estar también, sin limitación, en forma de un producto liso tal como planchas, láminas, panales, flejes laminados en caliente y en frío (ya sean anchos de 600 mm y más, o estrechos por debajo de 600 mm, proporcionados en bobinas de enrollado regulares o capas super impuestas) que se enrollan a partir de planchas (50-250 mm de espesor, 0,6-2,6 m de anchura, y hasta 12 m de largo) y que son útiles en automoción, maquinaria pesada, construcción, envasado y aparatos eléctricos.

10 Es importante en cualquier proceso de galvanización que la superficie del artículo objeto de galvanización se limpie de forma apropiada antes de llevar a cabo la etapa de flujo. Las técnicas para lograr el grado deseado de limpieza superficial se conocen en la técnica, y pueden repetirse, tal como limpieza alcalina, seguido de aclarado acuoso, decapado con ácido y finalmente aclarado acuoso. Aunque todos estos procedimientos se conocen bien, se presenta la siguiente descripción con fines de integridad.

15 La limpieza alcalina se puede llevar a cabo de manera apropiada con una composición alcalina acuosa que también contiene fosfitos y silicatos como aditivos así como también diversos tensioactivos. La alcalinidad libre de dichos limpiadores acuosos puede variar de forma amplia. De este modo, en una etapa inicial del proceso, el artículo metálico se somete a limpieza (desengrasado) en un baño de desengrasado tal como un baño de desengrasado alcalino de ultrasonidos. A continuación, en una segunda etapa, se aclara el artículo de desengrasado. A continuación, se somete el artículo metálico a uno o más tratamiento(s) de decapado con ácido por medio de inmersión en un medio ácido acuoso fuerte, por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, normalmente a una temperatura de 15°C a 60°C y durante 1-90 minutos (preferentemente 3-60 minutos) y opcionalmente en presencia de un cloruro ferroso y/o férrico. Normalmente se usan concentraciones de ácido de aproximadamente 5 a 15 % en peso, por ejemplo 8-12 % en peso, aunque se pueden usar ácidos más concentrados. En un proceso continuo el tiempo de decapado con ácido varía normalmente de 5 a 30 segundos, más normalmente de 10 a 15 segundos. Con el fin de evitar el sobre-decapado con ácido, uno puede incluir en el baño de decapado con ácido al menos un inhibidor de corrosión, normalmente un agente tensioactivo catiónico o anfótero, normalmente en una cantidad que varía de 0,02 a 0,2 % en peso, preferentemente 0,05-0,1 por ciento en peso. El decapado con ácido se puede conseguir simplemente por medio de inmersión del artículo en un tanque de decapado con ácido. También se pueden usar etapas de procesado adicionales. Por ejemplo, el artículo se puede agitar, ya sea por medios mecánicos o ultrasónicos, y/o se puede hacer pasar corriente eléctrica a través del artículo para el electro-decapado con ácido. Como se sabe bien, estos medios adicionales de procesado normalmente acortan el tiempo de decapado con ácido de manera significativa. Claramente, estas etapas de pre-tratamiento se pueden repetir de forma individual o por ciclos si se desea, hasta alcanzar el grado deseado de limpieza. Entonces, preferentemente inmediatamente después de las etapas de limpieza, se trata (se somete a flujo) el artículo metálico, por ejemplo, se sumerge en un baño de flujo de la invención, preferentemente bajo condiciones de concentración salina total, temperatura y tiempo especificadas anteriormente, con el fin de formar una película protectora sobre su superficie.

20 El artículo metálico sometido a flujo (por ejemplo, hierro o acero), es decir, tras la inmersión en el baño de flujo durante un período de tiempo apropiado y a la temperatura apropiada, a continuación preferentemente se seca. El secado se puede llevar a cabo, de acuerdo con condiciones de la técnica anterior, transfiriendo el artículo metálico sometido a flujo a través de un horno que tiene un atmósfera de aire, por ejemplo una corriente de aire forzado, en la que se calienta a una temperatura de 220°C a 250°C hasta que su superficie exhiba una temperatura entre 170°C y 200°C, por ejemplo, durante 5 a 10 minutos. No obstante, también se ha encontrado sorprendentemente que condiciones de calentamiento más suaves pueden resultar apropiadas cuando se usa una composición de flujo de la invención, o cualquiera de sus realizaciones particulares.

25 De este modo, se ha comprobado que puede resultar suficiente que la superficie del artículo metálico (por ejemplo, acero) exhiba una temperatura de 100°C a 200°C durante la etapa de secado. Esto se puede lograr por ejemplo, mediante el uso de una temperatura de calentamiento que varíe de 100°C a 200°C. Esto también se puede lograr usando una atmósfera escasamente oxidativa durante la etapa de secado. En una realización de la invención, la temperatura superficial del artículo metálico puede variar de 100°C a 160°C o de 125-150°C o 140-170°C. En otra realización, el secado se puede llevar a cabo durante un período de tiempo que varía de 0,5 a 10 minutos, o 1-5 minutos. En otra realización, el secado se puede llevar a cabo en atmósferas de gas específicas tales como una atmósfera de aire desprovisto de agua, una atmósfera de nitrógeno desprovista de agua, o una atmósfera de aire enriquecida en nitrógeno y desprovista de agua (por ejemplo, en la que el contenido de nitrógeno está por encima de un 20 %).

30 En una etapa posterior del proceso de galvanización, el artículo metálico seco y sometido a flujo se sumerge en un baño de galvanización basado en cinc fundido para formar un revestimiento metálico sobre el mismo. Como se sabe bien, el tiempo de inmersión se puede definir dependiendo de un conjunto de parámetros que incluyen el tamaño y forma (por ejemplo, lisa o larga) del artículo, el espesor de revestimiento deseado, y la composición exacta del baño de cinc, en particular su contenido de aluminio (cuando se usa una aleación de Zn-Al como baño de galvanización) o contenido de magnesio (cuando se usa una aleación de Zn-Al-Mg como baño de galvanización). En una realización,

el baño de galvanización basado en cinc puede comprender (a) de 4 a 24 % en peso (por ejemplo de 5 a 20 % en peso) de aluminio, (b) de 0,5 a 6 % en peso (por ejemplo de 1 a 4 % en peso) de magnesio, y (c) siendo el resto esencialmente cinc. En otra realización, el baño de galvanización basado en cinc fundido puede comprender cantidades mínúsculas (es decir, por debajo de 1,0 % en peso) o cantidades traza (es decir, impurezas inevitables) de otros elementos tales como, pero sin limitarse a, silicio (por ejemplo, hasta 0,3 % en peso), estaño, plomo, titanio o vanadio. En otra realización, el baño de galvanización basado en cinc fundido se puede agitar durante una parte de esta etapa de tratamiento. Durante esta etapa del proceso, el baño de galvanización basado en cinc se mantiene preferentemente a una temperatura que varía de 360°C a 600°C. Sorprendentemente, se ha encontrado que con la composición de flujo de la invención es posible rebajar la temperatura de la etapa de inmersión al tiempo que se obtienen capas de revestimiento protector de buena calidad, es decir, que sean capaces de mantener su efecto protector durante un período de tiempo ampliado tal como cinco años o más, o incluso 10 años o más, dependiendo del tipo de condiciones ambientales (humedad del aire, temperatura, etc). De este modo, en una realización, se mantiene el baño de galvanización basado en cinc fundido a una temperatura que varía de 350°C a 550°C, o 380-520°C o 420-520°C, dependiendo de la temperatura óptima del contenido de aluminio y/o magnesio opcionalmente presentes en el baño basado en cinc. En otra realización particular del proceso de galvanización de la invención, la inmersión se lleva a cabo a una temperatura que varía entre 380°C y 440°C, y dicho baño de galvanización basado en cinc fundido comprende (a) de 4 a 7 % en peso de aluminio, (b) de 0,5 a 3 % en peso de magnesio y (c) siendo el resto esencialmente cinc.

En una realización, el espesor de la capa de revestimiento protector obtenido llevando a cabo la etapa de inmersión del artículo metálico, por ejemplo, un artículo de hierro o acero, que se ha tratado con la composición de flujo de la presente invención puede variar de 5 a 50 µm, por ejemplo de 8 a 30 µm. Esto se puede escoger de forma apropiada por parte de la persona experta, dependiendo de un conjunto de parámetros incluyendo el espesor y/o la forma del artículo metálico, la tensión y las condiciones ambientales que se supone que el artículo metálica es capaz de soportar durante su vida útil, la durabilidad esperada en el tiempo de la capa de revestimiento protector formada, etc. Por ejemplo, una capa de revestimiento de 5-15 µm de espesor resulta apropiada para un artículo de acero que tiene un espesor menor de 1,5 mm, y una capa de revestimiento de espesor 20-35 µm resulta apropiada para un artículo de acero que tiene un espesor mayor de 6 mm.

Finalmente, el artículo metálico, por ejemplo de hierro acero, se retira del baño de galvanización y se enfría. Esta etapa de enfriamiento se puede llevar a cabo de manera conveniente sumergiendo el artículo metálico galvanizado en agua o simplemente dejando que se enfríe al aire.

Se ha comprobado que el presente proceso de galvanización por inmersión en caliente permite la deposición continua o por lotes de capas de revestimiento protector más finas, más uniformes, más suaves y carentes de huecos, sobre artículos de hierro o acero (productos tanto lisos como largos), especialmente cuando se usa un baño de galvanización de cinc-aluminio o cinc-aluminio-magnesio con no más de 95 % de cinc. Con respecto a la rugosidad, la calidad de superficie de revestimiento es igual o mejor que la que se logra con la capa de cinc HDG convencional de acuerdo con EN ISO 1461 (es decir, con no más de 2 % de otros metales en el baño de cinc). Con respecto a la resistencia frente a la corrosión, las capas de revestimiento de la presente invención logran aproximadamente 1.000 horas en el ensayo de pulverización de sal de ISO 9227 que es mucho mejor que las aproximadamente 600 horas logradas con una capa de cinc HDG convencional de acuerdo con EN ISO 1461. Además, también se pueden usar los baños de galvanización de cinc puro en la presente invención.

Además, el proceso de la presente invención se adapta bien para galvanizar artículos de acero de cualquier forma (lisos, cilíndricos, etc.), tales como cables, láminas, tubos, varillas, barras de refuerzo y similares, formándose a partir de una amplia variedad de calidades de acero, en particular artículos formados a partir de calidades de acero que tienen un contenido de carbono de hasta 0,30 % en peso, un contenido de fósforo entre 0,005 y 0,1 % en peso y un contenido de silicio entre 0,0005 y 0,5 % en peso, así como también acero inoxidable. La clasificación de calidades de acero se conoce bien por la persona experta, en particular a través de la Society of Automotive Engineers (SAE). En una realización, el metal puede ser acero con cromo/níquel o cromo/níquel/molibdeno susceptible de corrosión. Opcionalmente, esta calidad de acero puede contener otros elementos tales como azufre, aluminio y cobre. Los ejemplos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, calidades de acero conocidas como AISI 304 (\*1,4301), AISI 304 I (1,4307, 1,4306), AISI 316 (1,4401), AISI 316 I (1,4404, 1,4435), AISI316Ti (1,4571) o AISI 904 I (1,4539) \*1,xxxx = de acuerdo con DIN 10027-2]. En otra realización de la presente invención, el metal puede ser una calidad de acero referenciado como S235JR (de acuerdo con EN 10025) o S460MC (de acuerdo con EN 10149) o 20MnB4 (\*1,5525, de acuerdo con EN 10263).

Los siguientes ejemplos se proporcionan para la comprensión e ilustración de la invención y no deberían interpretarse como limitantes del alcance de la invención, que viene definido únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1 - procedimiento general para la galvanización a 440°C

Se pre-trató una plancha (2 mm de espesor, 100 mm de anchura y 150 mm de largo) formada por la calidad de acero S235JR (contenidos en peso: 0,114 % de carbono, 0,025 % de silicio, 0,394 % de manganeso, 0,012 % de fósforo, 0,016 % de azufre, 0,037 % de cromo, 0,045 % de níquel, 0,004 % de molibdeno, 0,041 % de aluminio y 0,040 % de cobre) de acuerdo con el siguiente procedimiento de pre-tratamiento secuencial:

## ES 2 620 302 T3

- primer desengrasado alcalino por medio de SOLVOPOL SOP (50 g/l) y una mezcla de tensioactivo EMULGATOR SEP (10 g/l), ambos disponibles en Lutter Galvanotechnik GmbH, a 65°C durante 20 minutos;
- aclarado con agua;
- 5 - primer decapado con ácido en un baño basado en ácido clorhídrico (composición: 10 % en peso de HCl, 12 % en peso de FeCl<sub>2</sub>) a 25°C durante 1 hora;
- aclarado con agua;
- segundo desengrasado alcalino durante 10 minutos en un baño de desengrasado con la misma composición química que la primera etapa;
- 10 - aclarado con agua;
- segundo decapado durante 10 minutos en un baño de decapado con la misma composición química que con anterioridad;
- aclarado con agua;
- 15 - flujo en una composición de flujo como se describe en una de las tablas siguientes durante 180 segundos a una concentración de 650 g/l y 0,3 % en peso de Netzer 4 (un agente humectante no iónico comercialmente disponible en Lutter Galvanotechnik GmbH);
- secado a 100-150°C durante 200 segundos;
- galvanización durante 3 minutos a 440°C a una velocidad de inmersión de 1,4 m/minuto en un baño basado en cinc que comprende 5,0 % en peso de aluminio, 1,0 % en peso de magnesio, cantidades de traza de silicio y plomo, siendo cinc el equilibrio; y
- 20 - enfriamiento al aire.

Ejemplos 2 a 17 - tratamiento de acuerdo con composiciones de flujo ilustrativas de la presente invención antes de la galvanización a 440°C

- 25 Se repitió el procedimiento experimental del ejemplo 1 con diversas composiciones de flujo en las que las proporciones de los componentes de cloruro se recogen en la tabla 1. Se valoró la calidad de revestimiento por parte de un equipo de tres personas que evaluaron el porcentaje (expresado en una escala de 0 a 100) de superficie de acero que estaba perfectamente revestido con la aleación, siendo el valor indicado en la última columna de la tabla 1 siguiente el valor medio de estas tres anotaciones individuales. Se valoró la calidad del revestimiento al tiempo que se mantenía el baño de flujo a 72°C (ejemplos 1 a 10, sin asterisco) o a 80°C (ejemplos 11 a 17, marcados con asterisco).
- 30

Tabla 1

Ej.	ZnCl <sub>2</sub> %	NH <sub>4</sub> Cl %	NaCl %	KCl %	SnCl <sub>2</sub> %	PbCl <sub>2</sub> %	Calidad de revestimiento
1*	59	20	3	12	4	1	75
2	60	20	3	12	4	1	90
3*	52,5	17,5	3	12	13	1	75
4	53	18	3	12	13	1	80
5*	52	21	4	17	4	1	70
6	52,5	21,5	4	17	4	1	60
7	60,5	12	4,5	18	4	1	60
8	57	19	3	12	8	1	85
9	59	20	4,5	11,5	4	1	70
10	59	20	2,5	13,5	4	1	70

## ES 2 620 302 T3

11	61,3	20,4	3,1	12,3	2	1	95*
12	55	25	3	12	4	1	95*
13	56,1	25,5	3,1	12,2	2	1	90*
14	50	30	3	12	4	1	60*
15	54,1	18	2,7	20,7	3,6	0,9	70*
16	62,5	20,8	3,2	12,5	0	1	80*
17	57,3	26	3,2	12,5	0	1	85*

\* Las composiciones de flujo de los ejemplos 1, 3 y 5 contienen adicionalmente 1 % en peso de NiCl<sub>2</sub> para ajustarse al 100 % en peso.

### Ejemplo Comparativo 18

- 5 Se repitió el procedimiento experimental del ejemplo 1 con una composición de flujo que comprendía 60 % en peso de cloruro de cinc, 20 % en peso de cloruro de amonio, 10 % en peso de cloruro sódico, 5 % en peso de cloruro potásico y 5 % en peso de cloruro de estaño. Se evaluó la calidad del revestimiento por medio de la misma metodología que en los ejemplos anteriores y se encontró que era de 20 %. Este ejemplo comparativo demuestra que cuando se usa la relación en peso KCl/NaCl de 1/3 como en la técnica anterior, entonces la calidad del revestimiento es significativamente más baja para los ejemplos 1 a 17.

### Ejemplo 19 - procedimiento general para la galvanización a 520°C

- 15 Se repitió el procedimiento secuencial del ejemplo 1, llevándose a cabo la etapa de tratamiento con una composición de flujo a 80°C, exceptuando que la penúltima etapa de galvanización se llevó a cabo a 520°C a una velocidad de inmersión de 4 m/minuto en un baño basado en cinc que comprende 20,0 % en peso de aluminio, y 1,0 % en peso de magnesio, cantidades de traza de silicio y plomo, siendo cinc el equilibrio.

Ejemplos 20 a 25 - tratamiento de acuerdo con composiciones de flujo ilustrativas de la presente invención antes de la galvanización a 520°C

- 20 Se repitió el procedimiento experimental del ejemplo 19 con diversas composiciones de flujo en las que las proporciones de diversos componentes de cloruro se recogen en la tabla 2 siguiente. Se evaluó la calidad de revestimiento por medio de la misma metodología que en los ejemplos anteriores.

Tabla 2

Ej.	ZnCl <sub>2</sub> %	NH <sub>4</sub> Cl %	NaCl %	KCl %	SnCl <sub>2</sub> %	PbCl <sub>2</sub> %	Calidad de revestimiento
20	60	20	3	12	4	1	95
21	57	19	3	12	8	1	80
22	61,3	20,4	3,1	12,3	2	1	85
23	55	25	3	12	4	1	80
24	56,1	25,5	3,1	12,2	2	1	85
25	54,1	18	2,7	20,7	3,6	0,9	75

### Ejemplo 26 - procedimiento general para la galvanización a 460°C

- 25 Se repitió el procedimiento secuencial del ejemplo 1, llevándose a cabo la etapa de tratamiento con una composición de flujo a 80°C, exceptuando que la penúltima etapa de galvanización se llevó a cabo a 460°C a una velocidad de inmersión de 4 m/minuto en un baño basado en cinc que comprende 11,0 % en peso de aluminio, 3,0 % en peso de magnesio, cantidades de traza de silicio y plomo, siendo cinc el equilibrio.

Ejemplos 27 a 29 - tratamiento de acero con composiciones de flujo ilustrativas de la presente invención antes de la galvanización a 460°C

5 Se repitió el procedimiento experimental del ejemplo 26 con diversas composiciones de flujo en las que las proporciones de diversos componentes de cloruro son como se recoge en la tabla 3 siguiente. Se evaluó la calidad de revestimiento por medio de la misma metodología que los ejemplos anteriores.

Tabla 3

Ej.	ZnCl <sub>2</sub> %	NH <sub>4</sub> Cl %	NaCl %	KCl %	SnCl <sub>2</sub> %	PbCl <sub>2</sub> %	Calidad de revestimiento
27	61,3	20,4	3,1	12,3	2	1	95
28	55	25	3	12	4	1	95
29	56,1	25,5	3,1	12,2	2	1	95

A modo de resumen, los ejemplos 20-25 y 27-29 demuestran que la presente invención logra una calidad de revestimiento excepcional cualquiera que sea la composición del baño de galvanización basado en cinc.

10 Ejemplo 30 - galvanización de planchas de acero a 510°C

Se trató una plancha de acero (espesor 2,0 mm) procedente de un acero de calidad S235JR (composición como se define en el ejemplo 1) de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- primer desengrasado alcalino a 60°C por medio de SOLVOPOL SOP (50 g/l) y una mezcla de tensioactivo Emulgator Staal (10 g/l), ambos disponibles en Lutter Galvanotechnik GmbH, durante 30 minutos;
- 15 - aclarado con agua;
- primer decapado con ácido en un baño basado en ácido clorhídrico (composición: 12 % en peso de HCl, 15 % en peso de FeCl<sub>2</sub>, 1 % en peso de FeCl<sub>3</sub>, 2 ml/l de inhibidor HM y 2,5 ml/l de Emulgator C75 de Lutter Galvanotechnik GmbH) a 25°C durante 60 minutos;
- aclarado con agua;
- 20 - segundo desengrasado alcalino a 60°C durante 5 minutos en un baño de desengrasado con la misma composición química que la primera etapa;
- aclarado con agua;
- segundo decapado con ácido en un baño basado en ácido con la misma composición química que la etapa de primer decapado con ácido a 25°C durante 5 minutos;
- 25 - aclarado con agua;
- flujo de una plancha de acero a 80°C durante 3 minutos en una composición de flujo (que comprende 60 % en peso de cloruro de cinc; 20 % en peso de cloruro amónico; 3 % en peso de cloruro sódico; 12 % en peso de cloruro potásico; 4 % en peso de cloruro de estaño y 1 % en peso de cloruro de plomo) con una concentración salina total de 750 g/l y en presencia de 1 ml/l de Netzer 4 (un agente humectante de Lutter Galvanotechnik GmbH), usando una velocidad de extracción de 4 m/min o más;
- 30 - secado hasta que la temperatura de la superficie de la plancha de acero alcance 120°C;
- galvanización de la plancha de acero sometida a flujo durante 3 minutos a 510°C en un baño basado en cinc que comprende 20,0 % en peso de aluminio, 4,0 % en peso de magnesio, 0,2 % en peso de silicio, cantidades de traza de plomo, siendo cinc el equilibrio; y
- 35 - enfriamiento de la plancha de acero galvanizado al aire.

Se comprobó que este procedimiento proporcionaba una calidad de revestimiento superior similar al ejemplo 20. Las siguientes variantes del presente procedimiento también proporcionan una calidad de revestimiento superior:

- Igual pero 650 g/l de concentración salina total, 2 ml/l de Netzer 4 en flujo y galvanización en el baño basado en cinc a 490°C,
- 40 • Igual pero 650 g/l de concentración salina total, 2 ml/l de Netzer 4 en flujo y galvanización en el baño

## ES 2 620 302 T3

basado en cinc a 500°C durante 1 minuto,

- Igual pero 650 g/l de concentración salina total, flujo durante 5 minutos con 2 ml/l de Netzer 4 en flujo y galvanización en el baño basado en cinc a 510°C durante 10 minutos,
- 5 • Igual pero 650 g/l de concentración salina total, flujo durante 5 minutos con 2 ml/l de Netzer 4 en flujo y galvanización en el baño basado en cinc a 530°C durante 5 minutos, e
- Igual pero 650 g/l de concentración salina total, flujo durante 5 minutos con 2 ml/l de Netzer 4 en flujo y galvanización en el baño basado en cinc a 530°C durante 15 minutos.

Ejemplo 31 - galvanización de planchas de acero a 520°C

10 Se trató una plancha de acero (espesor 2,0 mm) procedente de un acero de calidad S235JR (composición como se define en el ejemplo 1) de acuerdo con el mismo procedimiento del ejemplo 30, exceptuando las siguientes condiciones de operación:

- en la etapa de flujo, una concentración salina total de 650 g/l en presencia de 2 ml/l de Netzer 4, y
- una etapa de galvanización de 3 minutos a 520°C en un baño basado en cinc que comprendía 20,0 % en peso de aluminio, 2,0 % en peso de magnesio, 0,13 % en peso de silicio, cantidades traza de plomo, siendo 15 cinc el equilibrio.

Se comprobó que el procedimiento proporcionaba una calidad de revestimiento superior similar al ejemplo 20.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Una composición de flujo para tratar una superficie metálica, que comprende:
- (a) más de 40 y menos de 70 % en peso de cloruro de cinc,
  - (b) de 10 a 30 % en peso de cloruro de amonio,
  - 5 (c) más de 6 y menos de 30 % en peso de un conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino que incluyen cloruro sódico y cloruro potásico,
  - (d) de 0 a 2 % en peso de cloruro de plomo, y
  - (e) de 0 a 15 % en peso de cloruro de estaño,
  - (f) al menos un tensioactivo no iónico,
- 10 con la condición de que la relación en peso de KCl/NaCl de dicho conjunto de al menos dos cloruros de metal alcalino varíe de 3,0 a 8,0.
- 2.- Una composición de flujo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dichas cantidades combinadas de cloruro de plomo y cloruro de estaño representan al menos 2,5 % en peso de dicha composición.
- 3.- Una composición de flujo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que además comprende al
- 15 menos un inhibidor de corrosión.
- 4.- Un baño de flujo para galvanización por inmersión en caliente que comprende una composición de flujo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 disuelta en agua.
- 5.- Un baño de flujo de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la concentración total de los componentes de la composición de flujo en agua varían de 200 a 750 g/l.
- 20 6.- Un proceso para la galvanización por inmersión en caliente de un artículo metálico, que comprende una etapa de tratamiento de dicho artículo en un baño de flujo de acuerdo con la reivindicación 4 o la reivindicación 5.
- 7.- Un proceso de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con la reivindicación 6, en el que dicho artículo metálico es un artículo de hierro o acero.
- 25 8.- Un proceso de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que dicha etapa de tratamiento consiste en sumergir dicho artículo en dicho baño de flujo durante un período de tiempo de 0,01 a 30 minutos.
- 9.- Un proceso de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, en el que dicha etapa de tratamiento se lleva a cabo a una temperatura que varía de 70°C a 90°C.
- 30 10.- Un proceso de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el artículo tratado se seca de forma adicional hasta que su temperatura de superficie varíe de 100°C a 200°C.
- 11.- Un proceso de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, que además comprende una etapa de sumergir el artículo tratado en un baño de galvanización basado en cinc fundido.
- 35 12.- Un proceso de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con la reivindicación 11, en el que dicho baño de galvanización basado en cinc fundido que comprende (a) de 4 a 24 % en peso de aluminio, (b) de 0,5 a 6 % en peso de magnesio y (c) siendo el resto esencialmente cinc.
- 13.- Un proceso de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la inmersión se lleva a cabo a una temperatura entre 380 y 440°C y en el que dicho baño de galvanización basado en cinc fundido que comprende (a) de 4 a 7 % en peso de aluminio, (b) de 0,5 a 3 % en peso de magnesio y (c) siendo el resto esencialmente cinc.
- 40 14.- Un producto de hierro o acero galvanizado pre-tratado con una composición de flujo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene una capa de revestimiento protector con un espesor que varía de 5 a 30 µm y obtenido de acuerdo con un proceso de galvanización por inmersión en caliente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13.
- 45