

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 788**

51 Int. Cl.:

C23C 2/30 (2006.01)

C23C 2/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.01.2010 PCT/EP2010/050542**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.07.2010 WO10081905**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2010 E 10700427 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2391741**

54 Título: **Procedimiento para la galvanización por inmersión en caliente de un artículo de hierro o acero**

30 Prioridad:

16.01.2009 EP 09150777

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

13.11.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WARICHET, DAVID;
KONE, GENTIANA y
VERVISCH, ANTHONY**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 641 788 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

Procedimiento para la galvanización por inmersión en caliente de un artículo de hierro o acero

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere, en general, a un fundente y un baño de fundente para la galvanización por inmersión en caliente, y a un procedimiento para la galvanización por inmersión en caliente de un artículo de hierro o acero.

Antecedentes de la invención

10 La galvanización por inmersión en caliente convencional, que consiste en sumergir artículos de hierro o acero en un baño de cinc fundido, requiere una cuidadosa preparación de la superficie con el fin de garantizar la adherencia, la continuidad y la uniformidad del revestimiento de cinc. Un método convencional para preparar la superficie de un artículo de hierro o acero a galvanizar es la aplicación de fundente (fluxado) en seco, en donde una película de fundente se deposita sobre la superficie del artículo antes de sumergirlo en el baño de cinc. De acuerdo con esto, el artículo experimenta generalmente un desengrase seguido de un enjuague, una limpieza con ácido seguida también de un enjuague y una aplicación de fundente y secado final, es decir, el artículo se sumerge en un baño de fundente y posteriormente se seca. Generalmente, los productos básicos empleados en la aplicación convencional de fundente son los cloruros de cinc y amonio.

15 La patente JPOS-017860 A se refiere a la galvanización de estructuras soldadas y, especialmente, a evitar la denominada fisuración del cincado por inmersión en caliente que se produce en la propia soldadura y en la HAZ (siglas en inglés de "zona afectada por el calor") circundante.

20 La patente LU 75821 se refiere a la galvanización por inmersión en caliente, y más particularmente se refiere a fundentes que desarrollan poco o ningún humo mientras que el artículo se introduce en el baño de galvanización. La patente LU 75821 describe en particular un fundente que, además de $ZnCl_2$, NH_4Cl y $MnCl_2$, contiene también $NaCl$ y/o KCl .

25 La patente WO 03/057940 describe un procedimiento para la preparación de una superficie de acero para galvanizar con un cinc rico en aluminio en una única inmersión. El procedimiento descrito comprende: limpiar la superficie a fin de obtener una suciedad residual menor que $0,6 \mu g/cm^2$; decapar la superficie; aplicar a la superficie una capa protectora por inmersión en una solución de fundente que comprende bismuto. La patente WO 03/057940 también se refiere a un producto de acero continuo revestido con una capa de bismuto metálico.

30 La patente WO 2007/146161 se refiere a unas composiciones y procedimientos para la producción de una aleación rica en aluminio. Más específicamente, la patente WO 2007/146161 se refiere a unas composiciones y procedimientos para la producción de una aleación rica en aluminio para la galvanización general de material ferroso. En una realización, se describe una única combinación de un fundente de cinc-amonio y un baño de una aleación de cinc fundido que contiene silicio. También se refiere a una mejora en la etapa de aplicación de fundente utilizada en el procedimiento de galvanización para hierro y acero, y a un acero con alto contenido de aluminio que utiliza el procedimiento.

35 La patente EP 1.209.245 A1 describe un fundente para galvanización por inmersión en caliente que contiene 60-80% en peso de $ZnCl_2$, 7-20% en peso de NH_4Cl , 2-20% de al menos una sal de un metal alcalino o alcalinotérreo; 0,1 a 1,5% en peso de al menos uno de $MnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$; 0,1 a 1,5% en peso de al menos uno de $PbCl_2$, $SnCl_2$, $BiCl_3$, $SbCl_3$.

40 En la galvanización discontinua por inmersión en caliente o en la industria general de la galvanización se presentan actualmente varios problemas importantes:

Problema n° 1: Se ha comprobado que la adición de 250 a 500 ppm de aluminio a un baño de cinc clásico tiene una influencia benéfica sobre varios factores: una capa de cinc más delgada sobre un acero rico en Si ($Si > 0,28\%$) y una mejor drenabilidad de la aleación de cinc fundido.

45 Sin embargo, también es bien sabido que los galvanizadores que han tratado de galvanizar material con un fundente convencional en un baño de cinc que contiene 200 a 500 ppm de Al se han confrontado con un problema.

50 En particular, algunas zonas de la superficie pueden no estar cubiertas, o no estar cubiertas de manera suficiente, o el revestimiento puede mostrar motas negras o incluso cráteres, lo que proporciona al artículo un acabado y/o una resistencia a la corrosión inaceptables. Por ello, se han llevado a cabo investigaciones para desarrollar un procedimiento de pretratamiento y/o unos fundentes y/o aditivos en el cinc fundido que sean más adecuados para galvanizar con una aleación de cinc que contiene 200-500 ppm de Al. A pesar de estos esfuerzos, cuando se trata de la galvanización de artículos de hierro o acero en baños de cinc-aluminio en un funcionamiento discontinuo, es decir, la galvanización de artículos individuales, los fundentes conocidos no son todavía satisfactorios.

Problema n° 2: Con el fin de galvanizar componentes de acero de una forma correcta y segura, en las construcciones o artículos de acero se necesitan diferentes tipos de orificios:

a. unos orificios para permitir que el cinc fundido tenga acceso a todas las zonas de la construcción o del artículo,

5 b. unos orificios necesarios para permitir que salga el aire y los gases producidos por la fusión del fundente (NH_4Cl , AlCl_3 , agua). Hay muchos documentos que explican los mejores procedimientos para situar los orificios y dimensionarlos.

10 Sin embargo, en la producción cotidiana es frecuente, desafortunadamente, que en algunos artículos los orificios sean demasiado pequeños y/o estén mal posicionados (véase la figura 1). En tales condiciones, se queda atrapada en la construcción una cantidad importante de líquido (baño de fundente) y, una vez que entra en contacto con el
 15 baño de cinc fundido, se producen grandes cantidades de gas que conducen a una explosión, con la proyección de hasta varios kilogramos de cinc fundido en el aire que se encuentra por encima de la superficie del baño de cinc. El cinc fundido que ha sido proyectado alcanza a los componentes del artículo que todavía no se han sumergido en el cinc fundido, y se adhiere a ellos. Dependiendo del espesor del artículo, la importancia de las salpicaduras de cinc (cuantía de cinc/m^2) y la composición del baño de cinc, la capa de fundente se puede destruir, lo que conduce a un
 20 humedecimiento escaso del cinc fundido y da lugar a zonas sin galvanizar! Cuando el baño de cinc contiene de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 ppm de aluminio, este fenómeno es claramente peor que con contenidos de aluminio más bajos. La presencia de aluminio cataliza la rápida combustión de la capa de fundente y, debido a que estas explosiones no se pueden evitar por completo, es un problema importante para la galvanización con 200-500 ppm de Al.

20 Problema n° 3: Es necesario un buen secado de la capa de fundente, con el fin de:

- evitar explosiones,
- permitir una velocidad de inmersión tan alta como sea posible. Una alta velocidad de inmersión disminuye el riesgo de fragilización por metal líquido (también llamada agrietamiento por metal líquido),
- minimizar la producción de cenizas y minimizar el uso de cinc (kg de cinc/tonelada de material)

25 En el mejor caso se trataría de poner el material a galvanizar a 100°C , lo más rápidamente posible, con el fin de asegurarse de que se haya evaporado toda el agua y de que el fundente no se haya quemado (estropeado) todavía. En la práctica cotidiana de la BHDG (siglas en inglés de "galvanización discontinua por inmersión en caliente", también denominada "galvanización general") se ha de hacer frente a tres factores:

30 a. La galvanización de construcciones fabricadas con componentes de acero de diferentes espesores. Por ejemplo, un tanque de agua para uso agrícola está compuesto de placas y perfiles de acero de 5, 8 y 12 mm. Después del secado, los componentes tienen diferentes temperaturas dependiendo de su espesor: los componentes más delgados están más calientes y los componentes más gruesos están más fríos.

35 b. El número de posiciones en el secador se limita generalmente a dos con el fin de seguir de este modo el ritmo de la producción, se requiere una temperatura de aire más alta y una turbulencia mayor para conseguir secar en un tiempo suficientemente corto.

c. A veces, la producción se ha de detener durante 30 minutos (por ejemplo, durante las pausas para el almuerzo), algunas inmersiones pueden necesitar 40 minutos para ser galvanizadas y por lo tanto, algunos materiales que ya están en el secador pueden tener que permanecer allí durante 3 horas, en el caso más largo, y durante 10 minutos, en el caso más corto!

40 Las consecuencias de estos factores son que algunos componentes (componentes delgados) pueden alcanzar a veces la temperatura del aire utilizado para el secado y comenzar a corroerse fuertemente en el secador, y los componentes más gruesos pueden estar a veces demasiado fríos y todavía mojados y esto puede inducir explosiones cuando entran en el baño de cinc fundido, como se ha mencionado antes.

45 Problema n° 4: Algunos artículos sólo pueden ser sumergidos muy lentamente en el cinc fundido debido a que estos artículos son huecos y el tamaño de las aberturas limitado, como es el caso, por ejemplo, de los recipientes para aire comprimido y de los recipientes para agua a presión. Debido a los requerimientos de presión de tales artículos, son necesarios tamaños de abertura más pequeños y, a veces, se necesita hasta 30 minutos para sumergir completamente el recipiente en el cinc fundido. Durante este período, el cinc fundido calienta el acero y esto conduce a la combustión (fusión y desaparición) de la capa de fundente antes de que entre en contacto con el cinc
 50 fundido.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar un fundente que haga posible producir revestimientos continuos, más uniformes, más lisos y sin huecos, en artículos de hierro o acero, mediante galvanización por inmersión en

caliente con un cinc fundido que contiene de 5 a 500 ppm de aluminio y otros componentes de aleación habituales (Ni, Sn, Pb, Bi, Mn, V...).

Compendio de la invención

5 El procedimiento para la galvanización por inmersión en caliente de un artículo de hierro o acero de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:

a) desengrasar el artículo en un baño de desengrase;

b) enjuagar el artículo;

c) decapar el artículo;

d) enjuagar el artículo;

10 e) tratar el artículo en un baño de fundente que comprende entre 350 y 550 g/l de un fundente disuelto en agua, comprendiendo dicho fundente de: 36 a 58% en peso de cloruro de cinc ($ZnCl_2$) (porcentaje en peso del total de sal), 40 a 62% en peso de cloruro de amonio (NH_4Cl) y 2,0 a 10% en peso de $NiCl_2$, $MnCl_2$ o una mezcla de los mismos, en donde el total de las sales anteriores es 100% en peso, excepto para las impurezas habituales;

f) secar el artículo o dejarlo secar en el aire ambiente;

15 g) sumergir el artículo en un baño de galvanización por inmersión en caliente de unas aleaciones de cinc y 200-500 ppm de aluminio, para formar sobre el mismo un revestimiento metálico; y

h) enfriar el artículo en una solución a base de agua o con aire.

Por "galvanización por inmersión en caliente" se entiende la galvanización de un artículo de hierro o acero sumergiéndolo en un baño fundido de cinc o de una aleación de cinc, en un funcionamiento continuo o discontinuo.

20 Este fundente, tal como se utiliza en el procedimiento, muestra una mejor resistencia a la descomposición (destrucción) en contacto con el aire caliente turbulento en el secador o durante el procedimiento de inmersión en el baño de cinc fundido, y especialmente cuando este procedimiento de inmersión es muy lento o se interrumpe durante un tiempo. También este fundente debe resistir mejor cuando se salpica cinc fundido sobre los componentes fundidos.

25 Un fundente tal, en donde los diferentes porcentajes se refieren a la proporción en peso de cada compuesto o clase de compuesto con relación al peso total del fundente, hace posible producir revestimientos continuos, más uniformes, más lisos y sin huecos, en artículos de hierro o acero, mediante galvanización por inmersión en caliente, en particular con aleaciones de cinc y 200 a 500 ppm de aluminio, especialmente en un funcionamiento discontinuo. La proporción seleccionada de $ZnCl_2$ asegura un buen revestimiento del artículo a galvanizar y evita eficazmente la oxidación del artículo durante el secado del artículo antes de la galvanización. La proporción de NH_4Cl se determina a fin de conseguir, durante la inmersión en caliente, un efecto de ataque químico suficiente para eliminar el óxido residual o las motas escasamente decapadas, evitando al mismo tiempo sin embargo la formación de motas negras, es decir, zonas del artículo sin revestir. Los siguientes compuestos: $NiCl_2$, $MnCl_2$, mejoran la resistencia del fundente a la destrucción en el secador y/o cuando los componentes se sumergen en el cinc fundido o/y cuando se produce una salpicadura de cinc en los componentes tratados con fundente y, especialmente, cuando se utiliza una aleación de galvanización de Zn con 200 a 500 ppm de Al. Como se ha mencionado, el presente fundente es particularmente adecuado para los procedimientos de galvanización discontinua por inmersión en caliente que no sólo utilizan un baño de aleaciones de cinc y 200-500 ppm de aluminio, sino también un baño de cinc puro corriente. Por otra parte, el presente fundente se puede utilizar en los procedimientos de galvanización continua que utilizan baños, bien de cinc-aluminio o bien de cinc puro ordinario, para galvanizar, p. ej., alambres, tuberías o bobinas (láminas). El término "baño de cinc puro" se utiliza en la presente memoria en oposición al de aleaciones de cinc-aluminio, y es claro que los baños de galvanización de cinc puro pueden contener algunos aditivos habituales, tales como p. ej. Pb, V, Bi, Ni, Sn, Mn...

45 Con respecto al cloruro de cinc, se emplea una proporción de entre 36% y 58% en peso. Alternativamente, la proporción de cloruro de cinc está entre 38-42%.

Una proporción preferida de cloruro de cinc en el fundente es al menos 38%, más preferiblemente al menos 42%, incluso más preferiblemente al menos 45% y lo más preferiblemente al menos 52%.

Una proporción preferida de cloruro de cinc en el fundente es como máximo de hasta 54%.

50 Con respecto al cloruro de amonio (NH_4Cl), se prefiere una proporción entre 40 y 46% en peso. Alternativamente, la proporción de cloruro de amonio (NH_4Cl) está entre 58-62%.

La proporción de cloruro de amonio (NH_4Cl) en el fundente es al menos 40%.

Una proporción preferida de cloruro de cinc en el fundente es como máximo de hasta 62%, más preferiblemente como máximo hasta 50%, incluso más preferiblemente como máximo hasta 45% y lo más preferiblemente como máximo hasta 40%.

5 El contenido de NiCl₂ y/o MnCl₂ o las mezclas de los mismos en el fundente es preferiblemente de hasta 8%, más preferiblemente hasta 6% e incluso más preferiblemente hasta 5% y lo más preferiblemente hasta 4% en peso.

El contenido de NiCl₂ y/o MnCl₂ o las mezclas de los mismos en el fundente es preferiblemente al menos 2,5%, más preferiblemente al menos 3% e incluso más preferiblemente al menos 3% y lo más preferiblemente al menos 4,5% en peso.

10 El contenido de NiCl₂ y/o MnCl₂ o las mezclas de los mismos en el fundente es 2,7% en peso de NiCl₂ o 2,7% en peso de MnCl₂ o una mezcla de 0,9 a 2,7% en peso de MnCl₂ con 0,9 a 2,7% en peso de NiCl₂, a condición de que el contenido de NiCl₂ + MnCl₂ sea al menos 2% en peso.

15 Para la galvanización por inmersión en caliente se propone un baño de fundente en el que una cierta cantidad del fundente definido anteriormente se disuelve en agua. La concentración del fundente en el baño de fundente puede estar entre 350 y 550 g/l. Este baño de fundente es particularmente adecuado para los procedimientos de galvanización por inmersión en caliente que utilizan baños de cinc y 200-500 ppm de aluminio, pero también se puede utilizar con baños de galvanización de cinc puro, en un funcionamiento bien discontinuo o bien continuo.

El baño de fundente se debe mantener ventajosamente a una temperatura entre 35 y 90°C, preferiblemente entre 40 y 60°C.

20 El baño de fundente también puede comprender 0,01 a 2% en volumen de un tensioactivo iniónico, tal como p. ej. Merpol HCS de Du Pont de Nemours, FX 701 de Henkel, Netzer 4 de Lutter Galvanotechnik GmbH (DE) o similar.

25 Para la galvanización por inmersión en caliente de un artículo de hierro o acero se propone un procedimiento. En una primera etapa del procedimiento (a), el artículo se somete a un desengrase en un baño de desengrase. Este último puede ser ventajosamente un baño de desengrase alcalino por ultrasonidos. Luego se enjuaga el artículo en una segunda etapa (b). En las etapas posteriores (c) y (d), el artículo se somete a un tratamiento de decapado y luego se enjuaga. Es evidente que estas etapas de pretratamiento, si fuera necesario, se pueden repetir individualmente o por ciclos. El ciclo completo de pretratamiento (etapas a a d) se puede llevar a cabo dos veces. La etapa de decapado y su subsiguiente etapa de enjuague también se pueden reemplazar por una etapa de chorreo con granalla. En ambos casos, se debe apreciar que en la etapa posterior (e) el artículo se trata en un baño de fundente de acuerdo con la invención para formar una película de fundente sobre la superficie del artículo. El artículo se puede sumergir en el baño de fundente durante hasta 10 minutos, pero preferiblemente no más de 5 minutos. El artículo tratado con fundente se seca posteriormente (etapa f). En la siguiente etapa (g), el artículo se sumerge en un baño de galvanización en caliente para formar sobre el mismo un revestimiento metálico. El tiempo de inmersión es función del tamaño y la forma del artículo, el espesor del revestimiento deseado y el contenido de aluminio (cuando se utiliza una aleación de Zn-Al como baño de galvanización). Finalmente, el artículo se retira del baño de galvanización y se enfría (etapa h). Esto se puede llevar a cabo, bien sumergiendo el artículo en agua o bien dejándolo simplemente enfriar en el aire.

40 Se ha encontrado que el presente procedimiento permite la deposición de revestimientos continuos, más uniformes, más suaves y sin huecos, en artículos individuales de hierro o acero, especialmente cuando se emplea un baño de galvanización de cinc y 200-500 ppm de aluminio. Es particularmente muy adecuado para la galvanización discontinua por inmersión en caliente de artículos individuales de hierro o acero, pero también permite obtener tales revestimientos mejorados con materiales de alambres, tuberías o bobinas dirigidos en continuo a través de las diferentes etapas del procedimiento.

45 Este procedimiento es aplicable a una gran variedad de artículos de acero, tales como p. ej. grandes componentes estructurales de acero para torres, puentes y edificios industriales o agrícolas, tuberías de diferentes formas, así como para las vallas que se colocan a lo largo de las vías férreas, componentes de acero de carrocerías de vehículos (brazos de suspensión, bancadas de motor...), piezas fundidas, pernos y componentes pequeños.

50 El pretratamiento del artículo se lleva a cabo, en primer lugar, sumergiendo el artículo a galvanizar durante 15 a 60 minutos en un baño de desengrase alcalino que comprende: una sal mixta que incluye principalmente hidróxido de sodio, carbonato de sodio, polifosfato de sodio, así como un tensioactivo mixto, tal como p. ej. Solvopol SOP y Emulgator SEP de Lutter Galvanotechnik GmbH. La concentración de la sal mixta está preferiblemente entre 2 y 8% en peso y la del tensioactivo mixto está preferiblemente entre 0,1 y 5% en peso. Este baño de desengrase se mantiene a una temperatura de 60°C a 80°C. Se proporciona un generador de ultrasonidos en el baño para ayudar al desengrase. Esta etapa es seguida por dos enjuagues con agua.

55 El pretratamiento continúa luego con una etapa de decapado, en donde el artículo se sumerge durante 60 a 180 minutos en una solución acuosa de ácido clorhídrico del 10 al 22% que contiene un inhibidor (hexametilentetramina...), y se mantiene a una temperatura de 30 a 40°C para eliminar del artículo la costra de óxido y la herrumbre. A esto le siguen de nuevo dos etapas de enjuague. El enjuague después del decapado se lleva a

cabo, preferiblemente, sumergiendo el artículo en un tanque de agua a un pH inferior a 1 durante menos de 3 minutos, más preferiblemente durante aproximadamente 30 segundos. Es evidente que, si fuera necesario, estas etapas de desengrase y decapado se pueden repetir. Asimismo estas etapas se pueden remplazar parcial o completamente por una etapa de granallado del acero. Luego, los componentes se sumergen en el fundente, se secan en un secador o, cuando el fundente está caliente, se pueden secar los componentes en el aire ambiente. Posteriormente, los componentes se sumergen en la aleación de cinc fundido.

Finalmente, el enfriamiento del artículo revestido se lleva a cabo sumergiéndolo en agua a una temperatura de 30°C a 50°C o, alternativamente, exponiéndolo al aire. En consecuencia, sobre la superficie del artículo se forma un revestimiento continuo, uniforme y liso, sin ningún hueco, desprovisto de motas, rugosidades o grumos.

10 Con el fin de ilustrar adicionalmente la presente invención, se proporcionan tres ejemplos que se comentan a continuación en relación con las figuras, en donde:

la Fig. 1 representa una fotografía de una inmersión interrumpida durante 45 segundos con el fin de potenciar la degradación de la película de fundente en la parte de la tubería que está justamente por encima del nivel del baño de cinc fundido;

15 la Fig. 2a representa una vista en alzado de la posición de los artículos en el secador, de acuerdo con el Ejemplo 1;

la Fig. 2b representa una vista en alzado de la posición del artículo en el secador, de acuerdo con los Ejemplos 2 y 3;

la Fig. 3 representa una fotografía que muestra la influencia de la concentración de $MnCl_2$ en el fundente;

la Fig. 4 representa una fotografía que muestra la influencia de la concentración de $NiCl_2$ en el fundente.

20 Ejemplo 1: Evaluación de la resistencia del fundente cuando una pieza se sumerge muy lentamente o se interrumpe el procedimiento de inmersión.

Con el fin de observar este fenómeno, se han realizado unos ensayos en tuberías de la compañía Baltimore Aircoil con una longitud de 200 mm (diámetro = 25 mm, espesor = 1,5 mm). Para cada condición de ensayo, se galvanizaron tres tuberías con el fin de obtener un resultado estadísticamente coherente. Todas estas tuberías se habían preparado para la galvanización de acuerdo con las siguientes etapas de pretratamiento:

- Desengrase alcalino durante 10 minutos a 60°C.
- Enjuague.
- Decapado durante 30 minutos a 30°C en un baño que contenía 95 g/l de HCl y 125 g/l de $FeCl_2$,
- Enjuague (en 2 baños en cascada).
- 30 • Aplicación de fundente (véase la tabla n°1, más adelante): durante 2 minutos con un baño de fundente a 50°C. Se añadió al fundente un agente humectante (Netzer 4 de la compañía Lutter Galvanotechnik GmbH) con el fin de humedecer mejor el acero y producir sobre él una capa de fundente más homogénea.
- Secado: 14 horas en un secador con aire a 120°C con convección natural de aire (sin ventilación: controlador de frecuencia en 0 Hz).
- 35 • Aleación de cinc, en % en peso: 0,33 de Sn - 0,03 de Ni - 0,086 de Bi - 0,05 de Al - 0,022 de Fe - 0 de Pb, a 440°C.

Procedimiento de inmersión: las tuberías se sumergieron a una velocidad constante (0,5 m/min) hasta una profundidad de 100 mm por debajo del nivel de la superficie del baño de cinc (véase la Fig. 1), luego se detuvo el movimiento y permanecieron en esa posición durante 45 segundos. Después, las tuberías se sumergieron completamente (es decir, los 100 mm restantes) en el baño de cinc fundido (velocidad de inmersión = 0,5 m/min). Y se mantuvieron en el baño de cinc durante 2 minutos, antes del comienzo de la etapa de extracción, la cual se produjo con una velocidad constante (0,5 m/min).

45 Durante el período de tiempo en que se interrumpió el procedimiento de inmersión (véase la Fig.1), la parte de la tubería que estaba todavía fuera del baño de cinc fundido, pero cercana a la superficie del baño de cinc y, por ello, todavía revestida con una capa de fundente seco, se sometió a unas condiciones muy exigentes (una temperatura muy alta) y la capa de fundente se destruyó, dando lugar a unas zonas sin galvanizar después de la galvanización. Por lo tanto, se trató de un ensayo muy apropiado.

Tabla 1: Composición de los diferentes fundentes ensayados (ejemplo nº 1).

Núm. de fundente	Sal doble 56% en peso de ZnCl ₂ + 44% en peso de NH ₄ Cl	NiCl ₂	SnCl ₂		pH	Netzer 4
	g/l	g/l	g/l	% en peso		ml/l
1	550	0	0	0	Normal	3
2	550	5,5	0	1	Normal	3
3	550	16,5	0	3	Normal	3
4	550	5,5	0	1	Normal	0
5	550	16,5	0	3	Normal	0
8	550	0	5,5	1	2,0	3
9	550	0	2,75	0,5	2,0	3
10	560	0	0	0	Normal	0

Los resultados se presentan en la siguiente tabla nº 2.

Tabla nº 2: Resultados de los ensayos.

Núm. de fundente	Núm. de pieza	Aspecto visual después del secado	Aspecto visual después del galvanizado	Posición en el secador
1	18	Marrón (pero no por completo)	1 mota pequeña sin galvanizar	1
8	19	Marrón claro (50% gris y 50% marrón)	1 mota pequeña sin galvanizar	6
9	20	Perfectamente gris	2 motas pequeñas sin galvanizar	7
3	21	Perfectamente gris	Perfecto	8
4		Marrón claro (50% gris y 50% marrón)	1 mota pequeña sin galvanizar	13
5		Perfectamente gris	Perfecto	15
1	22	Marrón	1 mota pequeña sin galvanizar	9
2	23	Marrón claro (50% gris y 50% marrón)	1 mota pequeña sin galvanizar	10
10	28	Marrón	1 mota pequeña sin galvanizar	11
2	24	Marrón claro (50% gris y 50% marrón)	1 mota pequeña sin galvanizar	2
3	25	Perfectamente gris	Perfecto	3
8	26	Marrón claro (50% gris y 50% marrón)	Algunas motas sin galvanizar	4
4		Marrón claro (50% gris y 50% marrón)	1 mota pequeña sin galvanizar	14
5		Perfectamente gris	Perfecto	16+
9	27	Marrón claro (50% gris y 50% marrón)	Algunas motas sin galvanizar	5
10	29	Marrón	Zonas pequeñas sin galvanizar	12

5 Las tuberías tratadas con el fundente 1 (fundente clásico sin ninguna adición, excepto el agente humectante Netzer 4), presentaron 1 mota pequeña sin galvanizar; las que no tenían Netzer 4 (fundente 10) mostraron unas zonas pequeñas sin galvanizar.

Las tuberías tratadas con el fundente 8 con SnCl₂ (5,5 g/l) - una de las 2 era perfecta, la otra tenía muchas motas negras.

Las dos tuberías tratadas con el fundente 3 que contenía NiCl₂ (16,5 g/l) eran perfectas.

Las dos tuberías tratadas con el fundente 2 que contenía NiCl₂ (5,5 g/l) no eran buenas.

- 5 Las tuberías tratadas con el fundente 9 con SnCl₂ (2,75 g/l) - una de las 2 mostró unos defectos pequeños y la otra estaba escasamente galvanizada.

Ejemplo nº 2

10 Estos ensayos también se obtuvieron en tuberías de la compañía Baltimore Aircoil con una longitud de 200 mm (diámetro = 25 mm, espesor = 1,5 mm). Para cada condición de ensayo, se galvanizaron tres tuberías con el fin de obtener un resultado estadísticamente coherente. Todas estas tuberías se habían preparado para la galvanización de acuerdo con las siguientes etapas de pretratamiento:

- Desengrase alcalino durante 10 minutos a 60°C.
- Enjuague.
- Decapado durante 30 minutos a 30°C en un baño que contenía 95 g/l de HCl y 125 g/l de FeCl₂.
- 15 • Enjuague (en 2 baños en cascada).
- Aplicación de fundente (véase la tabla nº 3 más adelante): durante 2 minutos con un baño de fundente a 50°C. Se añadió al fundente un agente humectante (Netzer 4 de la compañía Lutter Galvanotechnik GmbH) con el fin de humedecer mejor el acero y conseguir sobre él una capa de fundente más homogénea.
- 20 • Secado: 14 horas en un secador con aire a 120°C con convección natural de aire (sin ventilación: controlador de frecuencia en 0 Hz).
- Aleación de cinc, en % en peso: 0,33 de Sn - 0,03 de Ni - 0,086 de Bi - 0,05 de Al - 0,022 de Fe - 0 de Pb, siendo el resto cinc con las impurezas habituales, a 440°C.

25 El procedimiento de inmersión fue exactamente similar al del ejemplo nº 1, pero el procedimiento de inmersión se interrumpió durante 120 segundos, en lugar de 45 segundos. Por tanto, las condiciones de ensayo fueron más exigentes que en el Ej. 1.

Tabla 3: Condiciones de ensayo del ejemplo nº 2.

Núm. de fundente		Concentración	Netzer 4	Fe ²⁺	NiCl ₂	pH
		g/l	ml/l	g/l	g/l (% en peso)	60°C
12	Sal doble	550	3	0	0	4
13	Sal doble	550	6	0	0	4
15	Sal doble + Fe	550	3	5	0	4
16	Sal doble + Fe	550	6	5	0	4
18	Sal doble + Ni	535	3	0	15 (2,73)	3
19	Sal doble + Ni	535	6	0	15 (2,73)	3
21	Sal doble + Ni	520	3	0	30 (5,45)	3
22	Sal doble + Ni	520	6	0	30 (5,45)	3
10	Sal doble	550	0	0	0	4
11	Sal doble + Ni	535	0	0	15 (2,73)	3

Tabla 4: Descripción de los resultados de los ensayos del ejemplo nº 2.

Núm. de fundente	Núm. de pieza	Aspecto visual después del secado	Aspecto visual después del galvanizado	Posición en el secador
12	30	Gris perfecto	Línea delgada sin galvanizar (30x5 mm): muy malo	1
12	31	Gris perfecto	Línea delgada sin galvanizar (30x5 mm): muy malo	1
13	32	Gris perfecto	5 motas delimitadas sin galvanizar de d=1 mm	5
13	33	Gris perfecto	Malo, línea sin galvanizar	5
15	36	Gris perfecto	1 mota pequeña sin galvanizar (2x5 mm)	2
15	37	Gris perfecto	1 mota pequeña sin galvanizar d=0,5 mm	2
16	38	Gris perfecto	1 mota pequeña sin galvanizar d=0,5 mm	6
16	39	Gris perfecto	4 motas pequeñas sin galvanizar de d=0,5 mm	6
18	42	Gris perfecto	Perfecto	3
18	43	Gris perfecto	Perfecto	3
19	44	Gris perfecto	Perfecto	7
19	45	Gris perfecto	Perfecto	7
21	48	Gris perfecto	Perfecto	4
21	49	Gris perfecto	Perfecto	4
22	50	Gris perfecto	Perfecto	8
22	51	Gris perfecto	Perfecto	8
10	54	Gris perfecto	Línea delgada sin galvanizar (30x5 mm) alrededor de la tubería; muy malo	13
10	55	Gris perfecto	Línea delgada sin galvanizar (30x5 mm) alrededor de la tubería; muy malo	13
11	56	Gris perfecto	Perfecto	14
11	57	Gris perfecto	Perfecto	14

Resultados y conclusiones de estos ensayos:

5 Todas las tuberías presentaron un color gris perfecto después de la etapa de secado. Esto fue diferente en comparación con el ensayo del ejemplo 1 y pudo ser debido a las condiciones de humedad (humedad relativa del aire) del día del ensayo.

Las tuberías preparadas con el fundente clásico de sal doble (10, 12, 13) mostraron defectos de galvanización de pequeños a muy extendidos.

Las tuberías que presentaron una calidad perfecta después de la galvanización fueron las tratadas con el fundente que contenía 15 g/l de NiCl₂.

10 La presencia en el fundente de 5 g/l de Fe²⁺ condujo a una galvanización de escasa calidad en las tuberías de Baltimore. La calidad fue un poquito mejor que la obtenida con el fundente sin Fe (los fundentes 15 y 16 condujeron a resultados mejores que los fundentes 12, 13 y 10). Esta mejor resistencia a la combustión del fundente pudo ser debida a que la capa de fundente sobre las tuberías era más gruesa cuando al fundente se le añadió FeCl₂, lo cual es un fenómeno ya observado en la bibliografía.

15 Ejemplo nº 3

En este ensayo se ha ensayado la influencia de la presencia en el fundente de MnCl₂, NiCl₂ y la combinación de ambos MnCl₂ + NiCl₂. Con el fin de evaluar la resistencia de estos fundentes, se utilizaron unas tuberías de la compañía Baltimore idénticas a las de los ejemplos anteriores.

ES 2 641 788 T3

El procedimiento de pretratamiento, el tiempo de residencia en el fundente, el secador y el baño de cinc fueron exactamente idénticos a los del ejemplo 2. La composición del baño de cinc también fue idéntica a la del ejemplo nº 2.

Tabla 5: Composición del fundente ensayado en el ejemplo nº 3.

Sal doble en este contexto significa: $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$.						
Núm. de fundente	Tipo de fundente	Conc.	Netzer 4	MnCl ₂	NiCl ₂	pH
		g/l	ml/l	% en peso relativo al contenido total de sal	% en peso relativo al contenido total de sal	a 60°C
31	Sal doble + Ni	545	3	0	0,9	3
32	Sal doble + Ni	540	3	0	1,82	3
18	Sal doble + Ni	535	3	0	2,7	3
33	Sal doble + Mn	545	3	0,9	0	3
34	Sal doble + Mn	540	3	1,82	0	3
29	Sal doble + Mn	535	3	2,7	0	3
29 bis	Sal doble + Mn	535	0	2,7	0	3
35	Sal doble + Mn + Ni	540	3	0,9	0,9	3
36	Sal doble + Mn + Ni	535	3	1,82	0,9	3
37	Sal doble + Mn + Ni	530	3	2,7	0,9	3
38	Sal doble + Mn + Ni	530	3	1,82	1,82	3
39	Sal doble + Mn + Ni	530	3	0,9	2,7	3
40	Sal doble + Mn + Ni	520	3	2,7	2,7	3
28	Sal doble	550	3	0	0	Normal
28 bis	Sal doble	550	0	0	0	Normal

5

Tabla 6: Resultados de los ensayos del ejemplo nº 3.

Núm. de fundente	Núm. de pieza	Aspecto después del secado	Aspecto después del galvanizado	Posición en el secador
31	96	Gris con motas blancas	2 motas sin galvanizar	1
31	97	Gris con motas blancas	4 motas sin galvanizar	6
31	98	Gris con motas blancas	Muy malo	12
33	99	Gris con motas blancas	Malo	2
33	100	Gris con motas blancas	Malo	7
33	101	Gris con motas blancas	Malo	13
35	102	Gris con motas blancas	Malo	3
35	103	Gris con motas blancas	Muy malo	8
35	104	Gris con motas blancas	Muy malo	14
37	105	Gris con motas blancas	Muy bueno	4
37	106	Gris con motas blancas	Muy bueno	9
37	107	Gris con motas blancas	Muy bueno	17
38	108	Gris con motas blancas	Muy bueno	5
38	109	Gris con motas blancas	Bueno	10

ES 2 641 788 T3

Núm. de fundente	Núm. de pieza	Aspecto después del secado	Aspecto después del galvanizado	Posición en el secador
38	110	Gris con motas blancas	Muy bueno	18
28	111	Gris con motas blancas	3 motas pequeñas sin galvanizar	11
28	112	Gris con motas blancas	Malo	15
28	113	Gris con motas blancas	3 motas pequeñas sin galvanizar	16
32	114	Gris con motas blancas	2 motas pequeñas sin galvanizar	1
32	115	Gris con motas blancas	1 mota pequeña sin galvanizar	2
32	116	Gris con motas blancas	1 mota sin galvanizar	3
18	117	Gris con motas blancas	Bueno	4
18	118	Gris con motas blancas	Muy bueno	5
18	119	Gris con motas blancas	Muy bueno	6
34	120	Gris con motas blancas	1 mota pequeña sin galvanizar	7
34	121	Gris con motas blancas	1 mota pequeña sin galvanizar	8
34	122	Gris con motas blancas	3 motas pequeñas sin galvanizar	9
29	123	Gris con motas blancas	Muy bueno	10
29	124	Gris con motas blancas	Muy bueno	11
29	125	Gris con motas blancas	Muy bueno	12
28 bis	126	Gris con motas blancas	Motas sin galvanizar	13
28 bis	127	Gris con motas blancas	2 motas pequeñas sin galvanizar	14
28 bis	128	Gris con motas blancas	1 mota pequeña sin galvanizar	15
36	129	Gris con motas blancas	Muy bueno	1
36	130	Gris con motas blancas	Bueno	2
36	131	Gris con motas blancas	Bueno	3
39	132	Gris con motas blancas	Muy bueno	4
39	133	Gris con motas blancas	Muy bueno	5
39	134	Gris con motas blancas	Muy bueno	6
40	135	Gris con motas blancas	Muy bueno	7
40	136	Gris con motas blancas	Muy bueno	8
40	137	Gris con motas blancas	Muy bueno	9
28	138	Gris con motas blancas	Malo	10
28	139	Gris con motas blancas	Muy malo	11
28	140	Gris con motas blancas	4 motas sin galvanizar	12
29 bis	141	Gris con motas blancas	Muy bueno	13
29 bis	142	Gris con motas blancas	Muy bueno	14
29 bis	143	Gris con motas blancas	Muy bueno	15

Resultados y conclusiones de los ensayos del ejemplo 3:

Las tuberías pretratadas con el fundente de sal doble con 2,7% en peso (15 g/l) de $MnCl_2$ (29 y 29 bis) presentaron la mejor calidad después de la galvanización (3 de 3 fueron muy buenas) o con las combinaciones de 0,9% en peso (5 g/l) de $MnCl_2$ + 2,7% en peso (15 g/l) de $NiCl_2$ (39) o 2,7% en peso (15 g/l) de $MnCl_2$ + 0,9% en peso (5 g/l) de $NiCl_2$ (37). La aplicación de fundente a base de un fundente de sal doble con 2,7% en peso (15 g/l) de $NiCl_2$ (18) o

con las combinaciones de 1,82% en peso (10 g/l) de MnCl_2 + 1,82% en peso (10 g/l) de NiCl_2 (38) o 1,82% en peso (10 g/l) de MnCl_2 + 0,9% en peso (5 g/l) de NiCl_2 (36), también condujeron a buenos resultados.

5 Las tuberías pretratadas con el fundente de sal doble con (28) o sin (28 bis) Netzer 4 no tenían buen aspecto porque se había destruido la capa de fundente justamente por encima de la superficie de cinc. Las tuberías pretratadas con el otro fundente estaban entre las del fundente de sal doble sin aditivo y las mejores de las citadas anteriormente.

La comparación de las tuberías pretratadas en un fundente que contenía 5 (0,9% en peso), 10 (1,82% en peso) o 15 g/l (2,7% en peso) de MnCl_2 mostró que el fundente con 15 g/l de MnCl_2 proporcionó los mejores resultados (véase la Fig. 3). Este resultado es 100% reproducible.

10 Se puede obtener exactamente la misma conclusión para el fundente que contenía 5-10-15 g/l de NiCl_2 , como se muestra en la Fig. 4.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para la galvanización por inmersión en caliente de un artículo de hierro o acero, que comprende las siguientes etapas:
- a) desengrasar el artículo en un baño de desengrase;
 - 5 b) enjuagar el artículo;
 - c) decapar el artículo;
 - d) enjuagar el artículo;
 - e) tratar el artículo en un baño de fundente que comprende entre 360 y 550 g/l de un fundente disuelto en agua, comprendiendo dicho fundente: de 36 a 58% en peso de cloruro de cinc ($ZnCl_2$) (porcentaje en peso del total de sal),
10 40 a 62% en peso de cloruro de amonio (NH_4Cl) y 2,0 a 10% en peso de $NiCl_2$, $MnCl_2$ o una mezcla de los mismos, en donde el total de las sales anteriores es 100% en peso, excepto para las impurezas habituales;
 - f) secar el artículo o dejarlo secar en el aire ambiente;
 - g) sumergir el artículo en un baño de galvanización por inmersión en caliente de unas aleaciones de cinc y 200-500 ppm de aluminio, para formar sobre el mismo un revestimiento metálico; y
 - 15 h) enfriar el artículo en una solución a base de agua o con aire.
- 2.- El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que en la etapa (e) el artículo se sumerge en el baño de fundente durante hasta 10 minutos, preferiblemente no más de 5 minutos.
- 3.- El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que en la etapa (f) el artículo se seca por medio de aire a una temperatura entre 100 y 200°C, preferentemente 120 a 150°C.
- 20 4.- El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el fundente comprende de 40 a 62% en peso de NH_4Cl .
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el fundente comprende 2,7% en peso de $NiCl_2$ o 2,7% en peso de $MnCl_2$ o una mezcla de 0,9 a 2,7% en peso de $MnCl_2$ con 0,9 a 2,7% en peso de $NiCl_2$, a condición de que el contenido de $NiCl_2 + MnCl_2$ sea al menos 2% en peso.
- 25 6.- El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el fundente comprende 3% en peso de $NiCl_2$ o $MnCl_2$ o una mezcla de los mismos.
- 7.- El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el baño de fundente se mantiene a una temperatura comprendida entre 30 y 90°C, preferiblemente entre 35 y 75°C, lo más preferentemente entre 40 y 60°C.
- 30 8.- El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el baño de fundente comprende un tensioactivo iniónico o aniónico en una concentración entre 0,01 y 2% en volumen.



Fig. 1

1	2	3	4	5
6	7	8	9	10

Fig. 2a

1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	11	12	13	14	15	16	17	18

Fig. 2b

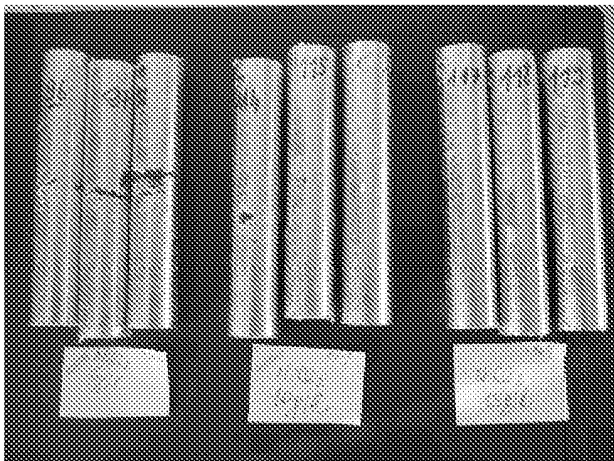


Fig. 3

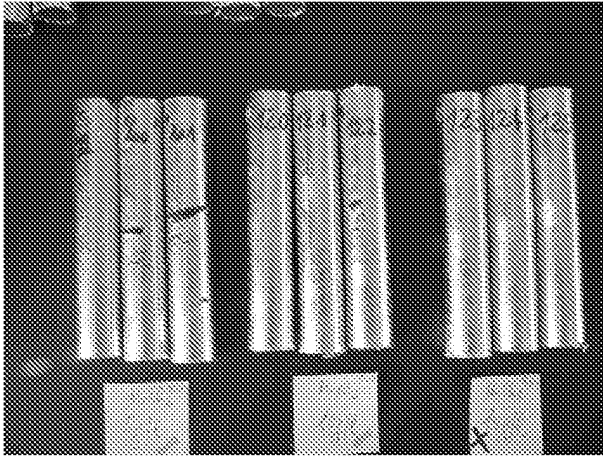


Fig. 4