

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 725**

51 Int. Cl.:

C23C 2/02	(2006.01)	B23K 35/362	(2006.01)
B23K 35/36	(2006.01)		
C23C 2/06	(2006.01)		
C23C 2/30	(2006.01)		
C23C 2/38	(2006.01)		
C22C 18/04	(2006.01)		
C23G 1/08	(2006.01)		
B32B 15/01	(2006.01)		
C23C 2/36	(2006.01)		
C23G 1/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2013** **E 13189739 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018** **EP 2725116**

54 Título: **Proceso de inmersión única continua para el galvanizado de productos largos de acero en aleaciones de Zn-Al-Mg**

30 Prioridad:
25.10.2012 GB 201219210

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.06.2018

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:
ELZABURU, S.L.P

ES 2 672 725 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

Proceso de inmersión única continua para el galvanizado de productos largos de acero en aleaciones de Zn-Al-Mg

Campo de la Invención

La presente invención se refiere al campo de la metalurgia del acero, en particular, a la galvanización, más específicamente a la galvanización o revestimiento de zinc de productos largos de acero, como, aunque no se limitan a, cables, barras de refuerzo (a las que algunas veces se les llama "barras de refuerzo", en inglés "rebar"), varillas, rieles, barras, formas estructurales, tubos y similares. En particular, la presente invención se refiere a un proceso continuo para la galvanización de materiales filamentosos ferrosos, como alambres de acero. La presente invención también se refiere a productos largos de acero galvanizado (por ejemplo, alambres, varillas, rieles, barras y tubos) que se galvanizan de manera continua con la ayuda de nuevas composiciones fundentes.

Antecedentes de la Invención

Dentro del contexto de la metalurgia del acero, los productos largos se fabrican a partir de productos semiacabados como tochos (con una sección transversal normalmente de 125 a 400 mm²) y palanquillas (con una sección transversal normalmente de 50 a 125 mm²) por colada con una máquina de colada continua o laminado en un laminador desbastador.

Tal como se utiliza aquí, a lo largo de esta solicitud, los productos largos son productos con una dimensión (longitud) que es al menos 10 veces mayor que las otras dos dimensiones (al contrario de lo que sucede con los productos planos) e incluyen barras, varillas, cables (enrollados o no, para producir, por ejemplo, pernos y rejas), formas estructurales y secciones, rieles, tuberías y tubos, por ejemplo, para utilizar en construcción civil, en ingeniería mecánica, en la industria energética, transporte (vía férrea, línea de tranvía), en el hogar y mobiliario. Las barras son productos largos con secciones transversales cuadradas rectangulares, planas, redondas, o poligonales. Las secciones redondas pueden alcanzar un diámetro de aproximadamente 250 mm. Algunas veces se estiran en frío o incluso se trituran en relación a dimensiones muy precisas para utilizar en piezas de máquina. Un grupo especial de las secciones redondas son las barras de refuerzo. Se producen en diámetros de aproximadamente 10 a 75 mm, proveen resistencia a la tracción en las secciones de cemento que se someten a una carga de flexión. Normalmente, tienen proyecciones laminadas en caliente en su superficie para mejorar la adhesión con el cemento.

Las varillas laminadas en caliente se producen en diámetros entre aproximadamente 5 y 15 mm y se pueden transportar en bobinas. Las varillas se pueden estirar en frío en cables de acero, que después se pueden cubrir con un revestimiento de protección frente a la corrosión. El uso del cable es extremadamente amplio, variando entre cordones para neumáticos cinturados hasta cables para puentes colgantes.

Las formas estructurales más comunes son las de viga en "I" de borde ancho, vigas en "H", vigas en "L" y vigas en "T". Dichas formas están estandarizadas y pueden incluir rieles de ferrocarril y rieles especiales, por ejemplo, para grúas y carros de transporte pesado o para utilizar en minas y en construcción.

Los productos largos tubulares de acero se pueden agrupar ampliamente en productos soldados y sin costura. Los tubos soldados de manera longitudinal se producen normalmente hasta aproximadamente 500 mm de diámetro y/o en un espesor de pared de aproximadamente 10 mm. Las tuberías que se producen a partir de placas pesadas también se sueldan de manera longitudinal después de que se forman y pueden tener un diámetro de desde aproximadamente 0,5 m hasta 2 m, con un espesor de pared de hasta aproximadamente 180 mm. Los tubos sin costura normalmente se someten a tareas más exigentes; y se pueden laminar en diámetros que varían desde 120 a 400 mm y/o en un espesor de pared de hasta aproximadamente 15 mm, aunque en las laminadoras especiales con frecuencia pueden aumentar su diámetro a 650 mm. Los tubos de diámetro más pequeño, tanto soldados como sin costura, se pueden producir en molinos de reducción o en bancos de estirado en frío. Frecuentemente los tubos se mecanizan en ambos extremos para diversos sistemas de acoplamiento y se revisten con material orgánico.

Es bastante conocida la importancia de proveer protección frente a la corrosión a productos largos ferrosos (por ejemplo, hierro o acero) que se utilizan en condiciones medioambientales adversas por ejemplo, a la intemperie. El revestimiento de un material ferroso (principalmente acero) con zinc es un medio muy efectivo y económico para lograr este objetivo. Los revestimientos de zinc se aplican comúnmente mediante inmersión o paso del producto largo de acero que se va a revestir a través de un baño fundido del metal. A esta operación se le denomina "galvanizado", "galvanizado en caliente" o "galvanizado por inmersión en caliente" (HDG, por sus siglas en inglés) para distinguirla de los procesos de electrodeposición de zinc. En este proceso, se forma una capa solidificada de zinc en la superficie del producto y la capa de revestimiento de zinc que se forma como resultado se adhiere con fuerza a la superficie del artículo por medio de una aleación intermetálica de hierro/zinc que se forma durante el proceso de galvanizado. Es bien sabido que los óxidos y otros materiales extraños ("suciedad") en la superficie del artículo de acero interfieren con la química del proceso de galvanizado y evitan la formación de un revestimiento sin huecos, continuo y uniforme. Por lo tanto, en la industria se han adoptado diversas técnicas y combinaciones de técnicas para reducir, eliminar o a lo menos tener en cuenta los óxidos y la suciedad tanto como sea posible.

Se puede lograr una mejora de las propiedades de los productos de acero galvanizado mediante la aleación de zinc

con el aluminio y opcionalmente magnesio. Por ejemplo, la adición de un 5% en peso de aluminio produce una aleación con una temperatura de fundición más baja (punto eutéctico a 381°C) que exhibe propiedades mejoradas de drenaje con relación al zinc puro. Además, estos revestimientos galvanizados que se producen a partir de la aleación de aluminio-zinc (conocida como Galfan, sujeta a las normas ASTM B 750-99, ASTM A 856-98) tienen una resistencia mayor a la corrosión, formabilidad mejorada y una mejor capacidad para ser pintados en comparación con un revestimiento galvanizado convencional, es decir, que se forma a partir de zinc puro. Los revestimientos de Galfan ventajosamente, combinan la inhibición de la corrosión pasiva de la oxidación del aluminio con los efectos pasivos y activos del zinc. Los cables revestidos con Galfan se puede estirar (norma ASTM A 764) para convertirlos en alambres para muelles, filamentos (norma ASTM A 855), alambradas (normas ASTM A 817-94 y ASTM A 824-95), cestones (norma ASTM A 974-97) y conductores de aluminio reforzados con acero (normas ASTM B 232-99 y ASTM B 401-99). Otras ventajas de los cables revestidos con Galfan con respecto al cable galvanizado convencional se han hecho presentes en los muelles de acero, que incluyen la consistencia de la longitud del muelle (asociada a una disminución de la interacción friccional con las herramientas de bobinado), y buena adhesión del revestimiento de Galfan a revestimientos orgánicos. No obstante, se sabe que el galvanizado de zinc-aluminio es particularmente sensible a la limpieza de la superficie, de modo que se presentan diversas dificultades como la insuficiente humectación de la superficie de acero y similares cuando se utilizan aleaciones de zinc-aluminio en galvanizado.

En la industria se han adoptado muchas técnicas y combinaciones de las mismas para reducir, eliminar o al menos tener en cuenta óxidos y suciedad tanto como sea posible. Esencialmente en todos estos procesos, primero se elimina la suciedad orgánica, es decir, aceite, grasa, componentes que evitan la formación de herrumbre, mediante puesta en contacto de la superficie que se va a revestir con un lavado acuoso alcalino (limpieza alcalina). Esto se puede acompañar de técnicas adicionales como el raspado con cepillo, tratamiento con ultrasonidos y/o electro-limpieza si se desea. A continuación sigue enjuagado con agua, poniendo en contacto la superficie con un lavado acuoso ácido para eliminar los óxidos y finos de hierro (decapado) y finalmente enjuagado con agua nuevamente. Todos estos procedimientos de limpieza-decapado-enjuague son comunes para la mayoría de las técnicas de galvanizado y se realizan a nivel industrial con mayor o menor precisión.

Otro método de pre-tratamiento que se utiliza en aceros de alta resistencia, aceros con altos contenidos de carbono, fundición y aceros moldeados es un método de limpieza mecánica denominado limpieza por chorro. En este método se elimina la herrumbre y la suciedad de la superficie del acero o hierro mediante la proyección de pequeña granalla y abrasivo sobre esta superficie. Dependiendo de la forma, tamaño y espesor de las piezas que se van a tratar, se utilizan distintas máquinas de limpieza por chorro, como las máquinas de limpieza por chorro giratorias para pernos, una máquinas de limpieza por chorro de túnel para piezas de automóviles, etc.

Existen dos técnicas principales de galvanizado que se utilizan en piezas de metal limpiadas (por ejemplo, hierro o acero): (1) el método de aplicación de fundente y (2) el método de horno de recocido.

La primera técnica de galvanizado, es decir, el método de aplicación de fundente se puede dividir a sí mismo en dos categorías, método de aplicación de fundente seco y el método de aplicación de fundente húmedo.

El método de aplicación de fundente seco, que se puede utilizar en combinación con uno o más de los procedimientos, anteriores de limpieza, decapado, enjuague o limpieza a chorro, crea una capa de sal sobre la superficie metálica ferrosa por inmersión de la pieza metálica en un baño acuoso que contiene sales de cloruro, denominado "pre-fundente". Después, esta capa se seca antes de la operación de galvanizado, protegiendo así la superficie de acero de la re-oxidación hasta su entrada en un baño de zinc fundido. Normalmente dichos pre-fundentes comprenden cloruro de zinc acuoso y opcionalmente contienen cloruro amónico, cuya presencia se ha encontrado que mejora la humectabilidad de la superficie del artículo por zinc fundido, promoviendo así la formación de un revestimiento sin huecos, continuo y uniforme.

El concepto de aplicación de fundente húmedo es para cubrir el baño de galvanizado con un fundente superior que también típicamente comprende cloruro de zinc y, habitualmente cloruro amónico, pero en este caso estas sales están fundidas y están flotando sobre la parte superior del baño de galvanizado. El propósito de un fundente superior, como un pre-fundente, es suministrar al sistema cloruro de zinc y, preferiblemente, cloruro amónico para facilitar la humectabilidad durante el galvanizado. En este caso, todos los óxidos y suciedad superficial, que permanecen después de la limpieza-decapado-enjuague, se eliminan cuando la pieza de acero pasa a través de la capa de fundente superior y se sumerge en la cuba de galvanizado. El fundente húmedo posee diversas desventajas, tales como: consumir mucho más zinc que el fundente seco, producir muchos más humos, etc. Por lo tanto, la mayoría de las plantas de galvanizado en la actualidad han cambiado su proceso por el método de aplicación de fundente seco.

A continuación se muestra un resumen del método del horno de recocido. En los procesos continuos que utilizan zinc o aleaciones de zinc-aluminio o zinc-aluminio-magnesio como el medio de galvanizado, el recocido se realiza en una atmósfera reductora como una mezcla de gas nitrógeno e hidrógeno. Esto no sólo elimina la re-oxidación de las superficies previamente limpiadas, decapadas y enjuagadas, sino, que también elimina realmente cualquier óxido y suciedad residual superficial que pudiera aún estar presente. La mayoría de las bobinas de acero en la actualidad se galvanizan según esta tecnología. Un requerimiento muy importante es que la bobina que sale del horno de recocido

vaya directamente hacia el zinc fundido sin que entre en contacto con el aire. No obstante, este requerimiento dificulta extremadamente el uso de esta tecnología para piezas conformadas o para el cable de acero ya que los cables se rompen con mucha frecuencia y el método de recocido no permite discontinuidad.

5 Otra técnica que se utiliza para producir revestimientos galvanizados de zinc-aluminio comprende el electro-revestimiento de artículos de acero con una capa delgada (es decir 0,5-0,7µm) de zinc (de aquí en adelante "pre-capa"), secado en un horno con una atmósfera de aire y después inmersión del artículo pre-revestido en la cuba de galvanizado. Esto se utiliza ampliamente para el revestimiento por inmersión en caliente de tubos de acero en hileras continuas y, en un menor grado, para la producción de los flejes de acero. Si bien esto no requiere procesado en atmósferas reductoras es desventajoso ya que se requiere una etapa adicional de revestimiento metálico.

10 El galvanizado se realiza ya sea en una operación discontinua o continua. La operación continua se realiza adecuadamente en productos largos de acero como cables, tubos, varillas y rieles. En la operación continua, la transferencia de los artículos entre las etapas sucesivas de tratamiento es muy rápida y se realiza de manera continua y automática, estando presente personal operario para monitorizar las operaciones y solucionar los problemas que puedan ocurrir. En las operaciones continuas los volúmenes de producción son altos. En una línea de galvanizado continua que implica el uso de un pre-fundente acuoso seguido de secado en un horno, el tiempo que transcurre entre la eliminación del artículo desde el tanque de pre-fundente y la inmersión en el baño de galvanizado es normalmente de aproximadamente 10 a 60 segundos en vez de 10 a 60 minutos para un proceso discontinuo.

20 Existe una necesidad de combinar la buena formabilidad con una mejora de la protección frente a la corrosión del artículo metálico ferroso. No obstante, antes de que se pueda introducir en la industria general de galvanizado un revestimiento de aleación a base de zinc con altas cantidades de aluminio (y, opcionalmente, magnesio), se deben superar las siguientes dificultades:

- las aleaciones de zinc con altos contenidos de aluminio apenas se pueden producir usando el fundente estándar de zinc-cloruro de amonio. Anteriormente se han propuesto los fundentes con depósitos metálicos de Cu o Bi, pero la posibilidad de que el cobre o bismuto se lixivien en el baño de zinc no es atractiva. Por esta razón, se necesitan mejores fundentes.
- las aleaciones con alto contenido de aluminio tienden a formar explosiones de una aleación intermetálica de zinc-hierro que son perjudiciales en una etapa posterior en el galvanizado. Este fenómeno conduce a revestimientos muy gruesos, incontrolados e irregulares. El control de las explosiones es absolutamente esencial.
- anteriormente se informó sobre aspectos de humectabilidad en las aleaciones Zn-Al con alto contenido de aluminio, posiblemente debido a una tensión superficial mayor que la del zinc puro. Por lo tanto, se forman fácilmente con facilidad puntos sin revestir debido a una humectación deficiente del acero, de ahí la necesidad de disminuir la tensión superficial del fundido.
- 35 - se informó sobre un control deficiente del espesor del revestimiento en las aleaciones Zn-Al con alto contenido de aluminio, posiblemente dependiendo de parámetros como la temperatura, composición del fundente, tiempo de inmersión, calidad del acero, etc.

40 Así quedan un montón de problemas técnicos a resolver en la industria del galvanizado de acero. Además también existen problemas que son específicos del galvanizado de productos largos de acero. La aleación de Galfan fundido no es compatible con la mayoría de los sistemas de fundente convencionalmente utilizados en galvanizado. Esta limitación ha conducido al amplio uso de procesos de "doble inmersión" en donde la inmersión en caliente en Galfan viene seguida de una inmersión en caliente convencional. Para el galvanizado adecuado de cables de acero con una aleación de zinc-aluminio o zinc-aluminio-magnesio, generalmente es necesario confiar en la tecnología denominada de doble inmersión, es decir, primero sumergir el producto largo de acero en un baño de zinc y después sumergir el cable de acero revestido con zinc en un segundo baño de aleación de zinc-aluminio o zinc-aluminio-magnesio. En este procedimiento de doble inmersión el acero apropiadamente recocido, limpio y aplicado el flujo adquiere un revestimiento galvanizado en el primer baño. Este revestimiento generalmente incluirá una serie de compuestos intermetálicos de hierro-zinc en la interfaz hierro-zinc junto con una cobertura que es zinc casi puro. La serie de compuestos intermetálicos hierro-zinc puede ser una fuente de fragilidad de revestimiento. Cuando el producto largo de acero galvanizado entra en el segundo baño que contiene Galfan fundido, la temperatura del baño generalmente será suficientemente alta para fundir o disolver la cobertura galvanizada esencialmente de zinc y transformar la capa intermetálica de hierro-zinc en un intermetálico de aluminio-hierro-zinc. Tras emerger del baño de Galfan una capa de una aleación esencialmente de Galfan se solidifica en la parte superior de la capa intermetálica transformada de aluminio-hierro-zinc. El aluminio que entra en la capa intermetálica de aluminio-hierro-zinc disminuye inherentemente la concentración de aluminio en el segundo baño. Así, el procesamiento de doble inmersión requiere monitorización y gestión precisa de la concentración de aluminio.

Dicho procesamiento de doble inmersión aparece por ejemplo en la patente europea EP 1.158.069 que describe un cable de acero electrodepositado en donde la composición promedio de la aleación de electrodeposición utilizada en

la segunda etapa contiene 4-20% en peso de Al, 0,8-5% en peso de Mg y el resto Zn, y en donde una capa de aleación de Fe-Zn no mayor de 20 µm de espesor está presente en la interfaz metal base – de electrodeposición. Dicho procedimiento de doble inmersión de revestimiento sufre diversas desventajas económicas y técnicas como se indica a continuación:

- 5 - la necesidad de invertir en dos baños separados a base de zinc,
- un consumo energético mayor que con un procedimiento de un solo baño, ya que los cables necesitan calentarse dos veces y enfriarse rápidamente entre las dos etapas del proceso,
- la dificultad y el coste extra para mantener el contenido de aluminio (y opcionalmente el contenido de magnesio) constante en el segundo baño a base de zinc, como informó, por ejemplo, Frank Goodwin y Roger Wright en The Process metallurgy of zinc-coated steel wire and Galfan bath management publicado conjuntamente por International Lead Zinc Research Organization Inc (Carolina del Norte, EE.UU.) y Rensselaer Polytechnic Institute (Troy, Nueva York, EE.UU.).
- 10 - un tiempo de residencia mayor de los cables a alta temperatura que con un procedimiento de un solo baño y, consecuentemente, una pérdida mayor de resistencia mecánica (resistencia a la tracción).

15 El documento WO 03/057940 describe un proceso para la preparación de una superficie de acero para galvanizado por inmersión en caliente en un baño fundido a base de zinc rico en aluminio (por ejemplo, Galfan), que comprende las etapas que consisten en electro-limpieza, limpieza ultrasónica o limpieza de la superficie con cepillo mecánico, decapado de la superficie y aplicación de una capa protectora en la superficie por inmersión en una disolución de fundente, caracterizado porque la limpieza se realiza para obtener menos de 0,6 µg/cm² de suciedad residual y la
20 disolución de fundente comprende un compuesto de bismuto soluble. Si bien una composición de fundente que contiene bismuto puede proveer un buen revestimiento de Galfan a velocidades que son compatibles con una línea de producción continua para el galvanizado de cables, también sufre desventajas significativas como condiciones muy limitantes de las etapas anteriores de limpieza o decapado. El documento WO 03/057940 también enseña que la calidad del revestimiento disminuye significativamente cuando el contenido de aluminio aumenta en el baño de galvanizado a base de zinc y experimentos adicionales han mostrado que esta tecnología se vuelve muy difícil de
25 aplicar cuando el contenido de aluminio en el baño de galvanizado a base de zinc excede el 5% en peso y/o cuando el baño de galvanizado en base a zinc además incluye magnesio.

Se conoce en la técnica, que la adición de magnesio a un baño de galvanizado a base de zinc rico en aluminio mejora la resistencia a la corrosión, particularmente en un entorno salino y que este efecto beneficioso es mayor cuando aumenta la concentración de magnesio. No obstante también se conoce en la técnica que la adición de magnesio en un baño de aleación de zinc puede disminuir la resistencia al agrietamiento del revestimiento que se va a formar. El factor principal de este fenómeno parece ser la formación de un compuesto intermetálico MgZn₂, cuya resistencia al agrietamiento es baja, bajo la influencia de la tensión mecánica. Además la adición de magnesio en un
30 baño de aleación de zinc conduce a la formación de una microestructura de revestimiento relativamente irregular. La distribución de la tensión dentro del revestimiento que se va a formar es consecuentemente menos homogénea y puede aparecer una tensión más importante en la interfaz de las distintas fases metálicas que constituyen el revestimiento. Así no solo la adición de magnesio mejora la resistencia a la corrosión a expensas de algunos problemas de fabricación y de la calidad del revestimiento, sino que además tiende a aumentar la formación de suciedad y desechos que flotan en la superficie del baño de zinc, como se evidencia por ejemplo en la figura 1 de la patente europea N° 1.158.069.

El documento WO 2011/009999 soluciona los problemas anteriores de adición de magnesio proporcionando un producto largo revestido, en particular un cable de acero, sumergiéndolo en un baño de aleación de zinc que incluye 4-8% en peso de aluminio y 0,2-0,7% en peso de magnesio y, una vez que sale de dicho baño, enfriamiento del producto revestido, en donde dicho enfriamiento se controla para impartir a dicho revestimiento metálico una
45 microestructura homogénea que tiene más de 25% en volumen de una parte de fase beta que es responsable de una buena ductilidad de la capa de revestimiento.

El documento WO 02/42512 describe un fundente para galvanizado por inmersión en caliente que comprende 60-80% en peso de cloruro de zinc; 7-20% en peso de cloruro amónico; 2-20% en peso de al menos una sal de metal alcalino o alcalinotérreo; 0,1-5% en peso de al menos uno de NiCl₂, CoCl₂ y MnCl₂; y 0,1-1,5% en peso de al menos uno de PbCl₂, SnCl₂, SbCl₃ y BiCl₃. Preferiblemente, este fundente comprende 6% en peso de NaCl y 2% en peso de KCl. Los ejemplos 1-3 muestran composiciones de fundente que comprenden 0,7-1% en peso de cloruro de plomo.

El documento WO 2007/146161 describe un método de galvanizado con una aleación de zinc fundido que comprende las etapas de (1) sumergir un material ferroso que se va a revestir en un baño de fundente en una vasija independiente, creando así un material ferroso revestido de fundente y (2) después sumergir el material ferroso revestido de fundente en un baño fundido de aleación de zinc-aluminio en una vasija separada para que sea revestido con una capa de aleación de zinc-aluminio, en donde la aleación fundida de zinc-aluminio comprende 10-40% en peso de aluminio, al menos 0,2% en peso de silicio y siendo el resto zinc y, que opcionalmente, comprende
55

uno o más elementos adicionales seleccionados del grupo que consiste en magnesio y un elemento de las tierras raras. En la etapa (1), el baño de fundente puede comprender de 10-40% en peso de cloruro de zinc, 1-15% en peso de cloruro amónico, 1-15% en peso de un cloruro de metal alcalino, un tensioactivo y un componente ácido, de manera que el fundente tiene un pH final de 1,5 o inferior. En otra realización de la etapa (1), el baño de fundente puede ser como se define en el documento WO 02/42512.

El documento JP 2001/049414 describe la producción de una lámina de acero revestida por una aleación a base de Zn-Mg-Al, con una resistencia a la corrosión excelente mediante inmersión en caliente en un fundente que contiene 61-80% en peso de cloruro de zinc, 5-20% en peso de cloruro amónico, 5-15% en peso de uno o más cloruro, fluoruro o silicofluoruro de un metal alcalino o alcalinotérreo y 0,01-5% en peso de uno o más cloruros de Sn, Pb, In, Ti, Sb o Bi. Más específicamente, la tabla 1 del documento JP 2001/049414 describe diversas composiciones de fundentes con una relación de peso KCl/NaCl que oscila de 0,38 a 0,60 que, cuando se aplica a una lámina de acero en un baño de aleación fundida comprende 0,05-7% en peso de Mg, 0,01-20% en peso de Al y siendo el resto zinc, proporciona una buena capacidad de electrodeposición, sin agujeros, sin desechos y liso. Al contrario, la tabla 1 del documento JP 2001/049414 describe una composición de fundente con una relación de peso KCl/NaCl de 1,0 que, cuando se aplica sobre una lámina de acero en un baño de aleación fundida que comprende 1% en peso de Mg, 5% en peso de Al y siendo el resto zinc, proporciona una capacidad deficiente de electrodeposición, defectos de agujeros, algo de desechos y deficientemente liso.

La solicitud de patente China No. 101948990 enseña que un fundente electrolítico para galvanización por inmersión en caliente de un cable de acero que comprende g/L 30-220 g/L de cloruro de zinc, 2-90 g/L de cloruro de amonio, 0-150 g/L de cloruro de potasio, 0-150 g/L de cloruro de sodio, 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 de metanol, 0.5-20 g/L de peróxido de hidrógeno y el resto agua. El peróxido de hidrógeno se usa como un oxidante ya que el valor de pH se mantiene en un intervalo de 4-5.5 mediante ácidos bórico y acético como agentes tamponantes, el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se precipita desde la disolución, eliminando la influencia indeseable del Fe^{2+} en el fundente electrolítico. Todas las realizaciones ilustrativas del documento CN101948990 incluyen sales de fluoruro y compuestos orgánicos volátiles que están prohibidos por la legislación (seguridad, toxicidad) de las unidades de galvanización industrial.

El documento US3943270 describe un proceso de galvanización continua para un producto largo de acero que comprende una sola etapa de inmersión que consiste en sumergir dicho producto largo de acero en un baño de galvanizado fundido que comprende esencialmente zinc, en donde antes de dicha única etapa de inmersión dicho producto largo de acero ha sido sometido a una o más etapas de tratamiento seleccionadas del grupo que consiste en limpieza alcalina, enjuagado, dcapado y secado, y además a una etapa de tratamiento con un fundente que consiste en la inmersión en una composición de fundente que comprende (a) 30-80 % en peso de cloruro de zinc, (b) 0-20 % en peso de cloruro de amonio, (c) 0-69 % en peso de un grupo de cloruro de sodio y cloruro de potasio, en donde los ejemplos describen cantidades de 22 % o 26 % de KCl en combinación con cantidades de 9% y 10 % de NaCl respectivamente, dando un total de proporciones de KCl/NaCl = 2,4 a 2,6. La cantidad combinada de KCl y NaCl en los ejemplos asciende a 31-36%.

Aunque los métodos descritos en los documentos anteriores han proporcionado algunas mejoras sobre la técnica anterior, aún no han resuelto la mayoría de los problemas técnicos indicados anteriormente en la presente memoria, particularmente, los numerosos problemas asociados con el procedimiento de doble inmersión, con respecto al galvanizado de productos largos de acero como, pero no limitados a, cables, varillas, barras, rieles, tubos, formas estructurales y similares.

Por consiguiente hay todavía una necesidad en la técnica de mejorar las condiciones de procesamiento continuo con respecto a la técnica actual de doble inmersión de cables de galvanización, así como también de composiciones fundentes que se utilizan para ello.

Compendio de la Invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un método o proceso mejorado técnica y económicamente para el galvanizado de los productos largos de acero tales como, pero no limitados a, cables, barras, varillas, rieles, tubos y similares. Sorprendentemente se ha encontrado que al fundir primeramente un producto largo de acero con composiciones de fundente específicas novedosas, es posible producir de manera continua revestimientos galvanizados sin huecos, más lisos y uniformes sobre dichos productos largos de acero en una sola etapa de galvanizado por inmersión haciendo uso de aleaciones de zinc, en particular, aleaciones de zinc-aluminio y aleaciones de zinc-aluminio-magnesio de cualquier composición adecuada. Más específicamente se ha encontrado sorprendentemente que este objetivo se puede lograr proporcionando cloruros de sodio y potasio en una relación en peso KCl/NaCl de al menos 3,0 en una composición de fundente que comprende (a) más de 40% y menos de 70% en peso de cloruro de zinc, (b) entre 10-30% en peso de cloruro amónico, (c) más de 6 y menos de 30% en peso de un conjunto de al menos dos cloruros de metales alcalinos. La selección precisa de tales composiciones de fundentes provee la ventaja inesperada de evitar, durante la etapa de galvanizado, la necesidad de un procedimiento de doble inmersión que emplea secuencialmente dos baños distintos de zinc y, por consiguiente, evitar la compleja gestión de la concentración de aluminio (y opcionalmente de magnesio) que requiere

la técnica actual. Los problemas técnicos y económicos establecidos aquí anteriormente asociados con el procedimiento de doble inmersión o con las composiciones de fundentes que contienen bismuto del documento WO 03/057940 se solucionan así mediante el proceso continuo definido en la reivindicación 1 y, en las realizaciones más específicas definidas en las reivindicaciones 2-15.

5 Descripción detallada de la Invención

Tal como se define en la reivindicación 1, la característica esencial de esta invención es el reconocimiento de que se pueden lograr enormes mejoras en el galvanizado de productos largos de acero cuando, después de una o más etapas de tratamiento seleccionadas de limpieza alcalina, enjuague, decapado y secado, comienza la etapa de aplicación de fundente a partir de una composición de fundente que comprende un grupo de al menos dos cloruros de metales alcalinos, que incluyen cloruros de potasio y cloro, en una proporción en peso KCl/NaCl de 3,0 a 8,0. En cualquier realización de esta invención, la relación en peso KCl/NaCl puede ser por ejemplo de 3,5 a 5,0, o de 3,0 a 6,0. Esta característica se asocia con cantidades específicas de otros componentes del fundente.

Definiciones

El término "galvanizado por inmersión en caliente" pretende designar el tratamiento de corrosión de un artículo metálico tal como, pero sin limitarse a, un producto de acero sumergiéndolo en un baño fundido de una aleación a base de zinc rica en aluminio, en una operación continua, durante un periodo suficiente de tiempo para crear una capa protectora efectiva en la superficie de dicho producto largo.

El término "producto largo" es como se define como en los Antecedentes de la Invención, tanto generalmente e incluyendo las realizaciones específicas que se han enlistado aquí.

En una realización los diferentes porcentajes se relacionan con la relación en peso de cada componente con respecto al peso total (100%) de la composición de fundente. Esto implica que no todos los porcentajes máximos ni todos los porcentajes mínimos pueden estar presentes al mismo tiempo, para que su suma coincida con el 100% en peso.

En una realización de esta invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada está asociada a la presencia de cloruro de plomo en la composición de fundente. La relación de cloruro de plomo puede ser al menos 0,1% en peso o al menos 0,4% en peso o al menos 0,7% en peso de la composición de fundente. En otra realización de esta invención, la relación de cloruro de plomo en la composición de fundente puede ser como máximo 2% en peso, o como máximo 1,5% en peso o como máximo 1,2% en peso. En una realización específica de esta invención, la relación del cloruro de plomo en la composición de fundente es de 0,8% a 1,1% en peso.

En una realización de esta invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada está asociada con la presencia de cloruro de estaño en la composición de fundente. La relación de cloruro de estaño en la composición de fundente puede ser al menos 2 % en peso o al menos 3,5% en peso o al menos 7% en peso. En otra realización de esta invención, la relación del cloruro de estaño en la composición de fundente es como máximo 14% en peso.

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

En un aspecto de esta invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada se combina con proporciones especificadas de otros cloruros que hacen posible producir revestimientos continuos sin huecos, más lisos y más uniformes sobre los productos largos de acero por medio de un proceso continuo único de galvanizado por inmersión en caliente con una aleación fundida a base de zinc, rica en aluminio.

Por ejemplo, la relación en peso de KCl/NaCl especificada en la composición de fundente se combina con más de 40% y menos de 70% en peso de cloruro de zinc. En una realización, la proporción de cloruro de zinc en la composición de fundente es al menos 45% en peso o al menos 50% en peso. En otra realización, la proporción de cloruro de zinc en la composición de fundente 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 fundente, de garantizar un buen revestimiento del artículo metálico que se va a galvanizar y de evitar de manera efectiva la oxidación del artículo metálico durante las etapas subsecuentes del proceso como secado, es decir, antes del galvanizado en sí.

En un aspecto de esta invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada en la composición de fundente se combina con 10-30% en peso de cloruro amónico. En una realización, la proporción de NH_4Cl en la composición de fundente es al menos 13% en peso o al menos 17% en peso. En otra realización, la proporción de cloruro amónico en la composición de fundente es como máximo 26% en peso o como máximo 22% en peso. La proporción óptima de NH_4Cl puede ser determinada por el experto en la materia sin realizar una extensa experimentación y depende de parámetros tales como el metal que se va a galvanizar y las proporciones de peso de cloruros metálicos en la composición de fundente, simplemente usando la evidencia experimental mostrada en los siguientes ejemplos, para

lograr un efecto de grabado suficiente durante la inmersión en caliente para eliminar el óxido residual o manchas deficientemente decapadas, no obstante, mientras se evita la formación de manchas negras, es decir, áreas no revestidas del artículo de metal. En algunas circunstancias puede ser útil substituir una pequeña parte (por ejemplo, menos de 1/3 en peso) de NH_4Cl por una o más sales de amonio cuaternario de alquilo, en donde al menos un grupo alquilo tiene de 8 a 18 átomos de carbono, como se ha descrito en la patente europea EP 0488.423, por ejemplo, un cloruro de trimetilamonio-alquilo (por ejemplo, cloruro de trimetillauril-amonio) o un cloruro de dialquildimetilamonio.

En un aspecto de esta invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada en la composición de fundente se combina adicionalmente con la presencia de cantidades adecuadas de haluros de metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular haluros opcionales de metales alcalinos o alcalinotérreos distintos de K y Na. Estos haluros son preferiblemente o predominantemente cloruros (los bromuros y yoduros pueden también ser útiles) y los otros metales alcalinotérreos o alcalinos, pueden seleccionarse (clasificados en orden descendente de preferencia en cada clase de metal) del grupo que consiste en Li, Cs, Mg, Ca, Sr y Ba. Preferiblemente, deberían evitarse los fluoruros por razones de seguridad y/o toxicidad, es decir, el fundente debería estar libre de sales de fluoruro. En una realización el grupo de al menos dos cloruros de metales alcalinos, opcionalmente junto con haluros de metales alcalinos o alcalinotérreos distintos de K y Na, representa de 6 a 30% en peso de la composición de fundente. En otra realización, el grupo de al menos dos cloruros de metales alcalinos incluye cloruro de sodio y cloruro de potasio como componentes principales o únicos. En otra realización, el grupo de al menos dos cloruros de metales alcalinos (por ejemplo, NaCl y KCl como componentes principales o únicos) representa al menos 12% en peso o al menos 15% en peso de la composición de fundente. En otra realización, el grupo de al menos dos cloruros de metales alcalinos (por ejemplo, que incluye cloruro de sodio y cloruro de potasio como componentes principales o únicos) representa como máximo el 25% en peso o como máximo 21% en peso de la composición de fundente. NaBr , KBr , MgCl_2 y/o CaCl_2 pueden estar presentes como componentes menores en cada una de las realizaciones anteriormente mencionadas.

En un aspecto de esta invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada en la composición de fundente se combina además con cantidades adecuadas de uno o más otros cloruros metálicos (por ejemplo, metal de transición o metal de las tierras raras) tales como, aunque no se limitan a, cloruro de níquel, cloruro de cobalto, cloruro de manganeso, cloruro de cerio y cloruro de lantano. Por ejemplo, la presencia de hasta 1% en peso (incluso hasta 1,5% en peso) de cloruro de níquel no es perjudicial en términos de calidad del revestimiento que se obtiene después de un galvanizado único por inmersión. Otros cloruros metálicos que pueden estar presentes incluyen cloruro de antimonio. Preferiblemente la composición de fundente no incluye un compuesto de bismuto.

En otros aspectos de esta invención, la relación en peso de KCl/NaCl especificada en la composición de fundente se combina además con la presencia de otros aditivos, preferiblemente, aditivos funcionales que participan en el ajuste o mejora de algunas propiedades deseables de la composición de fundente para realizar la etapa de aplicación de fundente en el proceso continuo único de galvanizado por inmersión en caliente de la invención. Dichos aditivos se presentan a continuación.

Por ejemplo, la composición de fundente de esta invención puede comprender además al menos un tensioactivo no-iónico o agente humectante que, al combinarse con los otros ingredientes, es capaz de lograr una tensión superficial predeterminada deseable. Esencialmente, se puede utilizar cualquier tipo de tensioactivo no iónico, no obstante, preferentemente un líquido soluble en agua. Ejemplos de los mismos incluyen alcoholes etoxilados como el etoxilato de nonilfenol, alquil fenoles como el Triton X-102 y Triton N101 (por ejemplo, de Union Carbide), copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno como L-44 (de BASF) y etoxilatos de aminas terciarias derivados de coco, soja, aceites oleicos o de sebo (por ejemplo Ethomeen de AKZO NOBEL), derivados polietoxilados y polipropoxilados de alquilfenoles, alcoholes grasos, ácidos grasos, aminas o amidas alifáticas que contienen al menos 12 átomos de carbono en la molécula, sulfonatos de alquilareno y dialquilsulfosuccinatos, tales como derivados del poliglicoleter de alcoholes alifáticos y cicloalifáticos, ácidos grasos saturados e insaturados y alquil fenoles, dichos derivados preferiblemente contienen 3-10 grupos de éter de glicol y 8-20 átomos de carbono en el resto hidrocarburo (alifático) y 6-18 átomos de carbono en el resto alquílico del alquilfenol, aductos solubles en agua de óxido de polietileno con polipropilenglicol, etilen-diaminopolipropilenglicol que contiene 1-10 átomos de carbono en la cadena alquímica, cuyos aductos contienen 20-250 grupos de etilenglicol éter y/o 10-100 grupos de propilenglicol éter y mezclas de los mismos. Dichos componentes normalmente contienen entre 1-5 unidades de etilenglicol (EO) por unidad de propilenglicol. Ejemplos representativos son nonilfenol-polietoxietanol, éteres poliglicolicos de aceite de ricino, aductos de óxido de polipropileno-polietileno, tributil-fenoxipolietoxi-etanol, polietilen-glicol y octilfenoxipolietoxietanol. Los ésteres de ácidos grasos de polietilensorbitan (como trioleato de polioxietilensorbitan), glicerol, sorbitán, sacarosa y pentaeritritol y mezclas de los mismas, son también surfactantes no-iónicos adecuados. Los agentes humectantes de baja espumación como las mezclas ternarias descritas en la patente de EE.UU. N° 7,560,494 también son adecuadas. Tensioactivos no-iónicos, comercialmente disponibles de los tipos anteriormente mencionados incluyen aquellos comercializados por Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG (Lahnstein, Alemania) bajo los nombres comerciales OXETAL, ZUSOLAT y PROPETAL y aquellos comercializados por Alfa Kimya (Istanbul, Turquía) bajo el nombre comercial NETZER SB II. Se encuentran disponibles diversas calidades de tensioactivos no-iónicos adecuados bajo el nombre comercial MERPOL.

El equilibrio hidrófilo-lipófilo (HLB) de dicho al menos un tensioactivo no iónico no es un parámetro crítico de esta

invención y puede ser seleccionado por el experto en la materia a partir de un amplio intervalo de 3 a 10, 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 su punto de turbidez (es decir, la temperatura de la separación en fases según se puede determinar, por ejemplo, por el método de ensayo de la norma ASTM D2024-09: este comportamiento es característico de los tensioactivos no iónicos que contienen cadenas de polioxietileno que exhiben una solubilidad inversa versus la temperatura en el agua y, por lo tanto, "se nublan" en algún punto a medida que la temperatura aumenta: los glicoles que exhiben este comportamiento se conocen como glicoles de "punto de turbidez"), que preferiblemente debería ser mayor que la temperatura de trabajo del fundente, como se ha definido más abajo con respecto al uso de un baño de aplicación de fundente en un proceso de galvanizado por inmersión en caliente. Preferiblemente, el punto de turbidez del tensioactivo no iónico debería ser superior a 90°C.

Las cantidades adecuadas de tensioactivos no iónicos son bien conocidas para un experto en la materia y, generalmente, varían entre 0,02 a 2,0% en peso, preferiblemente entre 0,5 a 1,0% en peso de la composición de fundente, dependiendo del tipo de compuesto seleccionado.

Las composiciones de fundente de la invención que se utilizan en la etapa de aplicación de fundente pueden además comprender al menos un agente inhibidor de la corrosión, es decir, un compuesto que inhibe la oxidación del acero, particularmente en condiciones oxidantes o ácidas. En una realización, el inhibidor de la corrosión incluye al menos un grupo amino. La inclusión de dichos inhibidores de la corrosión derivados de amino en las composiciones de fundente puede reducir, significativamente la proporción de la acumulación de hierro en el tanque de fundente. Por "inhibidor de la corrosión derivado de amino" se entiende en este documento un compuesto que inhibe la oxidación del acero y contiene un grupo amino. Las alquilaminas alifáticas y las sales cuaternarias de amonio (preferiblemente que contienen 4 grupos alquilo independientemente seleccionados con 1-12 átomos de carbono) como alquil dimetil nitrato de amonio cuaternario son ejemplos adecuados de este tipo de compuestos de amino. Otros ejemplos adecuados incluyen hexametilendiaminas. En otra realización, el inhibidor de la corrosión incluye al menos un grupo hidroxilo, o ambos un grupo hidroxilo y un grupo amino y son bien conocidos por aquellos expertos en la materia. Las cantidades adecuadas de inhibidor de la corrosión son bien conocidas para el experto en la técnica y, normalmente, varían de 0,02 a 2,0% en peso, preferiblemente 0,1-1,5% en peso, o 0,2-1,0% en peso, dependiendo del tipo de compuesto seleccionado. Las composiciones de fundente de la invención puede comprender, tanto al menos un inhibidor de la corrosión y un tensioactivo no iónico o un agente humectante tal como se ha definido anteriormente.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, las composiciones fundentes de la invención preferiblemente están libres de compuestos orgánicos volátiles, por ejemplo, ácido acético, ácido bórico y metanol, particularmente, aquellos excluidos de las unidades de galvanizado por ley (seguridad, toxicidad).

Las composiciones de fundente de la presente invención se pueden producir mediante diversos métodos. Éstas se pueden producir simplemente por mezclado, preferentemente por completo (por ejemplo con cizalla elevada) de los componentes esenciales (es decir, cloruro de zinc, cloruro amónico, cloruros de metales alcalinos) y, si se requiere, los ingredientes opcionales (es decir, cloruro de plomo, cloruro de estaño, sal(es) de alquil amonio cuaternario, otros cloruros de metales de las tierras raras o de transición, otros haluros de metales alcalinos o alcalinotérreos, inhibidor(es) de la corrosión y/o tensioactivo(s) no iónico(s) en cualquier orden posible en una o más etapas de mezclado. Cuando está presente cloruro de plomo, las composiciones de fundente usadas en la etapa de aplicación de fundente de la invención se pueden producir por medio de una secuencia de al menos dos etapas, en donde una etapa comprende la disolución de cloruro de plomo en cloruro de amonio o cloruro de sodio o una mezcla de los mismos y en donde en otra etapa, la disolución de cloruro de plomo en cloruro de amonio o cloruro de sodio o en una mezcla de los mismos después se mezcla con los otros componentes esenciales (es decir, cloruro de zinc, cloruro de potasio) y, si se requiere, los ingredientes opcionales (tal como se listó 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, es útil disolver una cantidad que varía entre 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 de sodio y siendo el equilibrio agua. En particular, la última etapa de disolución se puede realizar a una temperatura que varía de 55°C a 75°C por un periodo de tiempo que varía de 4 a 30 minutos y preferiblemente con agitación.

Para uso en la etapa de aplicación de fundente del proceso de esta invención, una composición de fundente de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriormente mencionadas preferiblemente se disuelve en agua o en un medio acuoso. Los métodos para disolver en agua una composición de fundente a base de cloruro de zinc, cloruro amónico, cloruros de metales alcalinos y opcionalmente uno o más cloruros de un metal de transición o tierra rara son bien conocidos en la técnica (por ejemplo, plomo, estaño, níquel, cobalto, cerio, lantano). La concentración total de los componentes de la composición de fundente en el baño de aplicación de fundente pueden variar entre límites muy amplios tales como 200-750 g/l, preferiblemente 350-750 g/l, lo más preferiblemente 500-750 g/l o 600-750 g/l.

El baño de aplicación de fundente, que está particularmente adaptado al proceso de galvanizado único continuo por inmersión, se debería mantener ventajosamente a una temperatura dentro de un intervalo de 50°-90°, preferiblemente, 60°-90°, más preferiblemente, lo 65°-85° a lo largo de la etapa de aplicación de fundente. La etapa

de aplicación de fundente preferiblemente se realiza durante un periodo de tiempo (es decir, el tiempo de permanencia promedio del producto largo de acero en el baño de aplicación de fundente) varía de aproximadamente 1 a 10 segundos. Tal como es bien conocido por el experto en la técnica, este periodo de tiempo puede variar ampliamente de un producto largo a otro, dependiendo de parámetros operativos tales como, pero no limitados a, composición del baño de aplicación de fundente, composición del metal (por ejemplo un acero bajo en carbono o un acero alto en carbono y la presencia y cantidad de metales distintos al hierro), la forma y/o tamaño del producto largo y la temperatura del baño de aplicación de fundente. Como regla general, tiempos más cortos (por ejemplo de 1 a 6 segundos) son adecuados para los cables, mientras que tiempos más largos (cerca de 10 segundos) son más adecuados por ejemplo para las varillas. Teniendo en cuenta que el producto largo de acero normalmente se desplaza a lo largo de una línea de producción continua, este parámetro cinético también se puede expresar en términos de una velocidad de inmersión de aproximadamente 0,5 a 10 m/minuto, preferiblemente, de 1 a 5 m/minuto. También se pueden lograr velocidades mucho más altas de 10-100 m/min, por ejemplo, 20-26 m/min.

Prácticamente de esta forma se puede tratar cualquier producto largo metálico susceptible de corroerse, por ejemplo, cualquier tipo de producto largo de hierro o acero. La forma, geometría o tamaño del producto largo metálico no son parámetros críticos de la presente invención.

Para que el proceso completo de galvanizado sea exitoso es importante que la superficie del producto largo de acero se limpie adecuadamente antes de la etapa de aplicación de fundente. En la técnica, se conocen técnicas para lograr un grado deseable de limpieza de superficie. Se han establecido distintos patrones en relación con el grado deseable de limpieza, como el nivel máximo de suciedad residual de 0,6 mg/cm² descrito en el documento WO 03/057940. Técnicas convencionales de limpieza incluyen limpieza alcalina, enjuague, decapado con un ácido fuerte y secado, no obstante, no se limitan a ellas. Por ejemplo, la patente europea EP-A-2,281,912 describe la limpieza de la superficie de un cable al pasarlo a través de un baño que contiene una disolución acuosa de ácido fosfórico, en donde dicho cable se limpia por ultrasonidos, seguido por una etapa de secado al vacío. Si bien todos los procesos son bien conocidos la siguiente descripción se presenta con el propósito de exhaustividad.

La limpieza alcalina continua se puede realizar convenientemente con una composición alcalina acuosa (por ejemplo, una disolución acuosa de hidróxido de potasio o sodio) que también contiene uno o más fosfatos (por ejemplo, polifostato de sodio), carbonatos (por ejemplo, carbonato de sodio) o silicatos como potenciadores, así como también uno o más tensioactivo(s). La alcalinidad libre de tales limpiadores acuosos puede variar ampliamente, dependiendo de parámetros tales como el tipo y concentración del hidróxido alcalino y de las sales alcalinas. La eficiencia de la etapa de limpieza alcalina continua depende de parámetros tales como la duración y temperatura a la que se realiza el desengrasado. Según una serie de experimentos se ha encontrado que la temperatura durante la etapa de desengrasado alcalino continuo puede variar adecuadamente de aproximadamente 40° a 65°, por ejemplo aproximadamente 60°C. Se ha encontrado que la duración de la etapa de desengraso alcalino continuo, es decir, el periodo de tiempo promedio que el producto largo de acero pasa a través del baño desengrasado puede variar adecuadamente de 1 a 60 segundos, o hasta 30 segundos, por ejemplo, aproximadamente 10 segundos, dependiendo de la temperatura desengrasado. Así, en una etapa inicial de proceso, el producto largo de acero se somete a una limpieza (desengrasado) en un baño de desengrasado. Un generador ultrasónico, provisto en el baño desengrasante alcalino puede ayudar en el último baño mencionado.

Después el producto largo de acero se enjuaga preferiblemente. En otra etapa, el producto largo de acero se somete a un tratamiento de decapado continuo y después preferiblemente se enjuaga. Por ejemplo, el producto largo de acero se decapa de manera continua por inmersión en un baño de un medio acuoso fuertemente ácido, por ejemplo, un ácido inorgánico soluble en agua como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico y mezcla de ellos en cualquier proporción adecuada. Tal como sabe el experto en la técnica, la elección del ácido primario usado para el decapado depende de parámetros tales como la velocidad a la que se desea el decapado continuo y el tipo de acero, en particular, el contenido de aleación en el acero al carbono a partir del que se fabrica el producto largo. La etapa de decapado continuo, normalmente, se realiza a una temperatura que varía de aproximadamente 15°C a 60°C, por ejemplo, 20°C, 25°C o 40°C. Se utilizan normalmente concentraciones ácidas, por ejemplo, concentraciones de ácido clorhídrico de aproximadamente 5% en peso hasta 20% en peso, por ejemplo, 12% en peso a 18% en peso, aunque son posibles ácidos más concentrados, dependiendo del ácido inorgánico seleccionado. La duración de la etapa de decapado continuo, es decir, el periodo promedio de tiempo durante el que pasa el producto largo de acero a través del baño de decapado, normalmente, varía de aproximadamente 3 a 30 segundos, más típicamente de 5 a 15 segundos, dependiendo del ácido y de la temperatura que se va a usar. También se pueden utilizar tiempos más altos de decapado de hasta 5 minutos.

Con el propósito de evitar el sobredecapado también es convencional incluir en el líquido de decapado uno o más agentes inhibidor(es) de la corrosión como los que se han definido anteriormente en la presente memoria, típicamente un agente tensioactivo anfótero o catiónico. Típicamente tal uno más agentes inhibidor(es) de la corrosión puede estar presente en el baño de decapado en cantidades que varían de 0,02 a 1,0% en peso, por ejemplo, 0,05-0,5% en peso, dependiendo del tipo de inhibidor de la corrosión. El baño de decapado puede además incluir uno o más haluros, por ejemplo, cloruro férrico, fluoruro amónico y similares.

El decapado se puede lograr, simplemente mediante inmersión y desplazamiento del producto largo de acero en un tanque de decapado que contiene el baño de decapado. También se pueden utilizar etapas adicionales de

procedimiento. Por ejemplo, el producto largo de acero se puede agitar de manera continua o intermitente, ya sea de manera mecánica o ultrasónica y/o se puede pasar una corriente eléctrica a través de él para el electrodecapado. El producto largo de acero también se puede someter a una etapa de limpieza por chorro, por ejemplo, entre el desengrasado alcalino y el decapado, por ejemplo, en una máquina de granallado giratoria. Estos procesos adicionales normalmente acortan significativamente el tiempo de decapado. Está claro que estas etapas de pre-tratamiento se pueden repetir individualmente o en ciclo se si se requiere hasta que se logre el grado de limpieza deseado.

Después, en poco tiempo, preferiblemente, inmediatamente después de las etapas de limpieza, el artículo metálico (por ejemplo, acero) se trata mediante, por ejemplo, inmersión en un baño de fundente que comprende una composición de fundente con una relación de KCl/NaCl de acuerdo con esta invención con el propósito de formar una película protectora sin defectos y eficiente sobre la superficie tal como se ha descrito anteriormente.

El producto largo de acero con aplicación de fundente, es decir, después de la inmersión en el baño de aplicación de fundente durante el periodo apropiado de tiempo y a la temperatura adecuada, preferiblemente se seca. El secado se puede realizar mediante el paso continuo del producto largo de acero con aplicación de fundente a través de un horno que tiene una atmósfera de aire, por ejemplo, una corriente de aire forzado en donde se calienta a una temperatura de secado de aire de aproximadamente 220°C a 300°C, hasta que la superficie del producto largo de acero presenta una temperatura que varía entre 170°C y 200°C, por ejemplo, durante un periodo de tiempo que varía de aproximadamente 1 a 3 minutos. No obstante, sorprendentemente se ha encontrado que pueden ser más apropiadas condiciones de calentamiento más leves cuando se utiliza una composición de fundente, incluyendo cualquier realización particular de las mismas, en la etapa de aplicación de fundente de la presente invención. Así, puede ser suficiente que la superficie del producto largo de acero exhiba una temperatura de 100°C a 160°C o 120°C-150°C durante la etapa de secado continuo. Esto se puede lograr, por ejemplo, al realizar la etapa de secado mediante usando un sistema de calentamiento por inducción o un sistema de calentamiento por infrarrojos, o una combinación de ambos. En esta realización del proceso, la temperatura de calentamiento puede variar de 100°C a 200°C, por ejemplo, de 110°C a 160°C. Esto también se puede lograr usando una atmósfera deficientemente oxidativa durante la etapa del secado continuo. En otra realización, dependiendo de la temperatura de secado seleccionada, el secado se puede realizar de manera continua durante un periodo de tiempo que varía de 3 a 10 minutos. En otra realización, el secado continuo se puede realizar en atmósferas de gas específico, tales como, pero sin limitarse a, una atmósfera de aire agotada en agua, una atmósfera de nitrógeno agotada agua o una atmósfera de aire enriquecida en nitrógeno y agotada en agua (por ejemplo, en donde el contenido nitrógeno es superior al 20%).

En la siguiente etapa del proceso de galvanizado continuo, el producto largo de acero seco y con aplicación de fundente se somete a una etapa único de inmersión en un baño de galvanizado fundido a base de zinc rico en aluminio para formar un revestimiento protector sobre él. Como es bien conocido, el tiempo de inmersión de esta etapa único de inmersión se puede definir adecuadamente, dependiendo de un conjunto de parámetros entre los que se incluye, pero no se limitan a, el tamaño y forma del artículo, el espesor deseado del revestimiento, el tipo de acero (contenido alto en carbono o bajo en carbono) y la composición exacta del baño de galvanizado a base de zinc, en particular, su contenido de aluminio (cuando se utiliza una aleación Zn-Al como el baño de galvanizado) o el contenido de magnesio (cuando se utiliza una aleación Zn-Al-Mg como el baño de galvanizado). En una realización, el baño de galvanizado fundido a base de zinc rico en aluminio puede comprender (a) de 4 a 24% en peso (por ejemplo 5 a 20% en peso) de aluminio, (b) de 0 a 6% en peso (por ejemplo, 1 a 4% en peso) de magnesio, y (c) donde el resto es esencialmente zinc. En otra realización de la presente invención, el baño de galvanizado fundido a base de zinc rico en aluminio puede comprender de 0,5 a 1% en peso de magnesio. En otra realización de la presente invención, el baño de galvanizado fundido a base de zinc rico en aluminio puede comprender pequeñas cantidades (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, estaño, plomo, titanio o vanadio. En otra realización el baño de galvanizado fundido a base de zinc rico en aluminio se puede agitar, de manera continua o intermitente durante esta etapa de tratamiento. Durante esta etapa del proceso, el baño de galvanizado a base de zinc preferiblemente se mantiene a una temperatura que varía de 360°C a 600°C. Sorprendentemente, se ha encontrado que con una composición fundente usada en la etapa de aplicación de fundente del proceso de la presente invención es posible disminuir la temperatura de la etapa de inmersión obteniendo al mismo tiempo capas delgadas de revestimiento protector de una buena calidad, es decir, libre de defectos y capaces de mantener su efecto protector durante un periodo extendido de tiempo como cinco años o más o incluso 10 años o más, dependiendo del tipo de condiciones medioambientales (humedad del aire, temperatura, pH, etc.). Así, en una realización de la invención, el baño de galvanizado fundido a base de zinc se mantiene a una temperatura que varía de 350°C a 550°C, por ejemplo 380°C-520°C o 420°C-530°C, en donde la temperatura óptima dependerá del contenido de aluminio y opcionalmente magnesio presente en el baño de galvanizado fundido a base de zinc.

En una realización, el espesor de la capa de revestimiento protector que se obtiene al realizar la etapa único de inmersión continua del producto largo de acero de esta invención puede variar de aproximadamente 5 a 50 µm, por ejemplo, de 8 a 30 µm. Esto puede ser seleccionado de manera apropiada por un experto en la técnica, dependiendo de un grupo de parámetros que incluyen el espesor y/o forma del producto largo de acero, la tensión y las condiciones medioambientales que se supone que soporta, la durabilidad esperada en el tiempo de la capa de revestimiento protector, etc. Por ejemplo, una capa de revestimiento de un espesor de 5-15 µm es apropiada para un

producto largo de acero que tiene un espesor inferior a 1,5 mm y una capa de revestimiento de un espesor de 20-35 µm es apropiada para un producto largo de acero que tiene un espesor superior a 6 mm.

Finalmente, el producto largo de acero se puede sacar del baño de galvanizado y ser enfriado. Esta etapa de enfriamiento puede realizarse convenientemente ya sea por inmersión en agua del artículo metálico galvanizado o simplemente dejando que se enfríe en aire.

Se ha encontrado que el presente proceso de galvanizado por inmersión único permite la deposición continua de capas de revestimiento protector sin huecos, más lisas, más uniformes y más delgadas sobre los productos largos de acero, especialmente, cuando se utilizó un baño de galvanizado de zinc-aluminio o zinc-aluminio-magnesio con no más de 95% de zinc. Con relación a la rugosidad, la calidad del revestimiento superficial es igual a, o mejor que el que se consigue con una capa de zinc HDG convencional según la norma EN ISO 1461 (es decir con no más de 2% de otros metales en el baño de zinc). Con relación a la resistencia a la corrosión, las capas de revestimiento de la invención alcanzan aproximadamente 1.000 horas en el ensayo de niebla salina de la norma ISO 9227 que es mucho mejor que las aproximadamente 600 horas alcanzadas con una capa de zinc HDG, según la norma EN ISO 1461.

Además, el proceso de la presente invención está adaptado para galvanizar productos largos de acero fabricados a partir de una gran variedad de calidades de acero, en particular, pero sin limitarse a, productos largos de acero que tienen un contenido de carbono de hasta 0,25% 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 aceros inoxidables. La clasificación de las calidades del acero es bien conocida por el experto en la técnica, en particular a través de The Society of Automotive Engineers (SAE). En una realización el metal puede ser un acero al cromo/níquel o cromo/níquel/molibdeno susceptible a la corrosión. Opcionalmente el grado del acero puede contener otros elementos ale como azufre, aluminio y cobre. Los ejemplos adecuados de los mismos incluyen, pero no se limitan a, los grados de acero conocidos como AISI 304 (*1.4301), AISI 304L (1.4307, 1.4306), AISI 316 (1.4401), AISI 316L (1.4404, 1.4435), AISI 316Ti (1.4571) o AISI 904L (1.4539) [*1.xxxx=según la norma DIN 10027-2]. En otra realización de la presente invención, el metal puede ser una calidad de acero referenciado como S235JR (según la norma EN 10025) O S460MC (según la norma EN 10149-2) o una calidad de acero al carbono conocido como 20MnB4 (1.5525, según la norma EN 10263).

Los siguientes ejemplos se proporcionan para comprender e ilustrar la invención y no deberían interpretarse como limitantes del alcance de la invención, que sólo se define por las reivindicaciones anejas.

EJEMPLO 1

Un cable de 3 mm de diámetro fabricado a partir de una calidad de acero que contiene (en peso) 0,06% de carbono, 0,03% de azufre, 0,6% de manganeso, 0,15% de silicio, 0,02% de fósforo, 0,1% de cromo, 0,25% de cobre, se procesó como se indica a continuación.

Primero, se realizó de manera continua un desengrasado alcalino durante 10 segundos en un baño de desengrasado que comprende 50 g/l de una mezcla de sal comercializada bajo el nombre Solvopol SOP de Lutter Galvanotechnik GmbH y 1% en volumen de una mezcla de tensioactivos comercializada bajo el nombre comercial Emulgator SEP de Lutter Galvanotechnik GmbH.

Después de enjuagar el cable desengrasado se pasó de manera continua a través de un baño de decapado que contenía 120 g/l de ácido clorhídrico, 10 ml/l de un inhibidor de la corrosión PM de Lutter Galvanotechnik GmbH y 10 ml/l de una mezcla de tensioactivos comercializada bajo el nombre comercial Emulgator DX por Lutter Galvanotechnik GmbH. Esta etapa de decapado se realizó a 40°C durante 10 segundos.

Después de enjuagar el cable metálico desengrasado y decapado se pasó de manera continua a través de un baño acuoso de fundente que contenía 550 g/l de una composición de fundente que comprendía (en peso) 60% de cloruro de zinc, 20% de cloruro amónico, 3% de cloruro de sodio, 12% de cloruro de potasio, 4% de cloruro de estaño y 1% de cloruro de plomo. Esta etapa de aplicación de fundente se realizó a 72°C durante 6 segundos.

El cable con aplicación de fundente se secó a continuación hasta que su superficie alcanzó 120°C. Finalmente, el galvanizado se realizó con una aleación de zinc que contenía 5% en peso de aluminio y 1% en peso de Mg. Esta etapa de galvanizado se realizó a 420°C durante 6 segundos.

La calidad de la capa de revestimiento protectora resultante se evaluó visualmente por un panel de tres personas que evaluaron el porcentaje de la superficie del alambre que se había revestido perfectamente por la aleación de zinc rica en aluminio, es decir, libre de defectos como agujeros y similares. La nota promedio fue 98%.

EJEMPLO 2-procedimiento general de galvanizado de una calidad de varilla de acero HSA-F (C35)

Una varilla de acero (espesor 8,0 mm) de un grado de acero HSA-F (C35) (especificaciones en peso: 0,35-0,42% de carbono, 0,15-0,35% de silicio, 0,6-0,9% de manganeso, máximo 0,03 de fósforo, máximo 0,04 de azufre), se trató de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- desengrasado alcalino a 60°C por medio de SOLVOPOL SOP (50 g/l) y una mezcla de tensioactivos Emulgator Staal (10 g/l), ambos comercialmente disponibles en Lutter Galvanotechnik GmbH, durante 30 minutos;
- enjuagado con agua
- 5 - limpiado con chorro en una granalladora giratoria durante 30 minutos con una granalla de acero angular (tipo GL80) con una velocidad de proyección de 65 m/s;
- decapado en un baño a base de ácido clorhídrico (composición: 18% en peso de HCl, 10 mL/L de inhibidor PM y 10 ml/l de Emulgator C75 ambos disponibles en Lutter Galvanotechnik GmbH) a 25°C durante cinco minutos;
- 10 - enjuagado con agua;
- fusión de la varilla de acero a 80°C en una composición fundente (que comprende 60% en peso de cloruro de zinc, 20% en peso de cloruro amónico, 3% en peso de cloruro de sodio, 12% en peso de cloruro de potasio, 4% en peso de cloruro de estaño y 1% en peso de cloruro de plomo) con una concentración total de sal de 650 g/l y en presencia de 2 ml/l de Netzer 4 (un agente humectante de Lutter Galvanotechnik GmbH), usando una velocidad de extracción de 4 m/min;
- 15 - secado hasta que la temperatura de la superficie de la varilla de acero alcanza 120°C;
- galvanizado de la varilla de acero con aplicación de fundente durante 5 minutos a 530°C con una velocidad de inmersión de 4 m/min en un baño a base de zinc que comprende 20,0% en peso de aluminio, 4,0% en peso de magnesio, 0,2% en peso de silicio e ínfimas cantidades de plomo, siendo el resto zinc;
- 20 y
- enfriado de la placa de acero galvanizado al aire.

Se ha encontrado que este proceso proporciona una calidad de revestimiento superior similar al ejemplo 1. Las siguientes variantes de este proceso también proporcionan una calidad superior de revestimiento:

- ídem, pero con 5 minutos de limpieza con chorro, con 8 minutos de aplicación de fundente y con un baño de zinc de galvanizado a 510°C durante 5 o 10 minutos;
- ídem, pero con 5 minutos de limpieza a chorro, con 8 minutos de aplicación de fundente y con el baño de zinc de galvanizado a 530°C durante 5, 10 o 15 minutos.

EJEMPLO 3 - procedimiento general de galvanizado de una calidad de varilla de acero 20MnB4

- Una varilla de acero (espesor 12,4 mm) de una calidad de acero 20MnB4 (con los siguientes contenidos en peso: 0,228% de carbono, 0,197% de silicio, 0,942% de manganeso, 0,011% de fósforo, 0,005% de azufre, 0,245% de cromo, 0,036% de níquel, 0,007% de molibdeno, 0,038% de aluminio y 0,057% de cobre) se trata de acuerdo con el siguiente procedimiento:
- primer desengrasado alcalino a 60°C por medio de SOLVOPOL SOP (50 g/l) y una mezcla de tensioactivos Emulgator Staal (10 g/l), ambos disponibles de Lutter Galvanotechnik GmbH, durante 60 minutos;
 - 35 - enjugado con agua;
 - decapado en un baño a base de ácido clorhídrico (composición 18% en peso de HCl, 10 g/l de fluoruros de la sal NH₄F.HF, 10 ml/l de inhibidor PM y 10 ml/l Emulgator C75 de Lutter Galvanotechnik GmbH) a 40°C durante 1 minuto.
 - enjuagado con agua;
 - 40 - segundo desengrasado alcalino a 60°C durante 5 minutos en un baño de desengrasado con la misma composición química que en la primera etapa;
 - enjuagado con agua
 - limpieza en una disolución con 100 g/l de Novaclean N y 2 ml/l de Rodine A31 (un aditivo líquido anticorrosivo para ácidos disponible en MAVOM, Schelle, Bélgica), 10 ml/l de Netzer DX de Lutter Galvanotechnik GmbH, a temperatura ambiente durante 1 minuto;
 - 45 - aplicación de fundente en la varilla de acero a 80°C durante 10 minutos en una composición de fundente que comprende 60% en peso de cloruro de zinc, 20% en peso de cloruro amónico, 3% en peso de cloruro de sodio, 12% en peso de cloruro de potasio, 4% en peso de cloruro de estaño y 1% en peso de cloruro de

plomo) con una concentración total de sal de 650 g/l y en presencia de 2 ml/l de Netzer 4 (un agente humectante de Lutter Galvanotechnik GmbH), usando una velocidad de extracción de 4 m/min;

- secado hasta que la temperatura de la superficie de varilla de acero alcanza 120°C;
- 5 - galvanizado de la varilla de acero con aplicación de fundente durante 10 minutos a 530°C con una velocidad de inmersión de 4 m/min en un baño a base de zinc que comprende 20,0% en peso de aluminio, 4,0% en peso de magnesio, 0,2% en peso de silicio y cantidades traza de plomo, siendo el resto zinc; y
- enfriado de la placa de acero galvanizado al aire.

Se ha encontrado que este procedimiento proporciona una calidad superior de revestimiento similar a la del ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de galvanizado continuo para un producto largo de acero que comprende una etapa único de inmersión que consiste en la inmersión de dicho producto largo de acero en un baño fundido de galvanizado que comprende (a) de 4 a 24% en peso de aluminio, (b) de 0 a 6% en peso de magnesio y (c) el resto siendo esencialmente zinc,
5 en donde, antes de dicha única etapa de inmersión, dicho producto largo de acero se ha sometido a una o más etapas de tratamiento seleccionadas del grupo que consiste en limpieza alcalina, enjuagado, decapado y secado y además a una etapa de aplicación de fundente que consiste en sumergir en una composición de fundente que comprende:
10 (a) más de 40 y menos de 70 % en peso de cloruro de zinc,
(b) 10 a 30 % en peso de cloruro de amonio,
(c) más de 6 y menos de 30 % en peso de un grupo de al menos dos cloruros de metales alcalinos que incluyen cloruro de sodio y cloruro de potasio,
(d) de 0 a 2 % en peso de cloruro de plomo y
15 (e) de 0 a 15 % en peso de cloruro de estaño,
con la condición de que la relación en peso de KCl/NaCl de dicho grupo de al menos dos cloruros de metales alcalinos oscile de 3,0 a 8,0.
2. Un proceso de galvanizado continuo de acuerdo con la reivindicación 1,
20 en donde las cantidades combinadas de cloruro de plomo y cloruro de estaño representan al menos 2,5 % en peso de dicha composición de fundente.
3. Un proceso de galvanizado continuo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2,
en donde dicha composición de fundente comprende al menos un cloruro de metal seleccionado del grupo que consiste en cloruro de níquel, cloruro de cobalto, cloruro de manganeso, cloruro de cerio, cloruro de antimonio y cloruro de lantano.
- 25 4. Un proceso de galvanizado continuo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,
en donde dicha composición de fundente comprende además al menos un tensioactivo no iónico y/o al menos un inhibidor de la corrosión.
5. Un proceso de galvanizado continuo de acuerdo con la reivindicación 4, en donde dicho al menos un inhibidor de la corrosión comprende al menos un grupo hidroxilo o amino.
- 30 6. Un proceso de galvanizado continuo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicha composición de fundente se disuelve en agua y en donde la concentración total de componentes de la composición de fundente en agua varía de 200 a 750 g/l.
7. Un proceso de galvanizado continuo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicha composición de fundente está exenta de fluoruro y/o exenta de componentes orgánicos volátiles.
- 35 8. Un proceso de galvanizado continuo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dicha etapa de aplicación de fundente se realiza durante un periodo de tiempo que varía de 1 a 10 segundos.
9. Un proceso de galvanizado continuo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en donde dicha etapa de aplicación de fundente se realiza a una temperatura que varía de 70°C a 90°C.
- 40 10. Un proceso de galvanizado continuo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde dicha etapa de limpieza alcalina se realiza a una temperatura que varía de 40 °C a 65 °C durante un periodo de tiempo que varía de 1 segundo a 30 minutos.
11. Un proceso de galvanizado continuo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicha etapa de decapado se realiza a una temperatura que varía de 15 °C a 60 °C durante un periodo de tiempo que varía de 3 segundos a 5 minutos.
- 45 12. Un proceso de galvanizado continuo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde dicha etapa de secado se realiza por medio de un sistema de calentamiento por inducción o un sistema de

calentamiento por infrarrojos, o una combinación de ambos hasta que la superficie del producto largo alcanza 100°C a 150°C.

5 13. Un proceso de galvanizado continuo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde dicho producto largo de acero se selecciona del grupo que consiste en alambres, varillas, rieles, formas estructurales, barras y tubos.

14. Un producto largo de acero galvanizado, en donde dicho producto largo de acero galvanizado se obtiene a partir de un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, y tiene una capa de revestimiento protector con un espesor que varía de 5 a 50 µm.

10 15. Un producto largo de acero galvanizado de acuerdo con la reivindicación 14, en donde la capa de revestimiento tiene una resistencia a la corrosión de 1.000 horas en el ensayo de niebla salina de la norma ISO 9227.