

407861



07861

Int. Cl.: C23C//B21F

PATENTE DE INVENCION

Que por veinte años se solicita a favor de N.V. BEKAERT S.A., de nacionalidad belga, con domicilio en ZWEVEGEM (Bélgica), y que ha de recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE REVESTIMIENTO POR INMERSION EN BAÑO DE ZINC FUNDIDO"

=====

Memoria Descriptiva

El registro de la Patente de Invención que se solicita tiene por objeto garantizar la explotación exclusiva en todo el territorio nacional y sus posesiones de un procedimiento de revestimiento por inmersión en baño de zinc fundido, conforme se describe a continuación.

407861

2100



El invento se refiere a un procedimiento para realizar un revestimiento en un objeto metálico, sumergiéndole en zinc fundido y más particularmente para recubrir un alambre o una cinta de acero, o una red o malla de alambres de acero.

5

10

15

Uno de los problemas que se producen en este proceso está relacionado con el control de la capa de zinc arrastrada por la superficie del metal a su paso por el zinc fundido. Es importante obtener un aspecto uniforme y brillante de la superficie de la capa. Es necesario evitar que la pieza recoja una cantidad excesiva de zinc que no pueda quedar retenida adecuadamente en la superficie del objeto durante la solidificación y que forma gotas de zinc que se escurren a lo largo de la superficie del objeto y que a continuación se solidifiquen en forma de gotitas u otras irregularidades superficiales. Además, es preciso evitar que el óxido de zinc que se forma en la superficie del zinc fundido sea arrastrado por la pieza de modo que ésta tenga un brillo aceptable.

20

25

Sin embargo es siempre preferible, para aumentar la productividad de la instalación de revestimiento, realizar el trabajo a gran velocidad. Los alambres o las cintas se desplazan a gran velocidad a través del baño de recubrimiento de zinc y salen también de éste a velocidad elevada. Ahora bien, en razón de la viscosidad del zinc fundido, la cantidad de zinc arrastrada aumenta con la velocidad de salida, lo que acrecienta el riesgo de producción de irregularidades en el revestimiento de zinc. Por tanto, las exigencias impuestas por lo que se refiere al aspecto de la capa de revestimiento, fijan un límite a la velocidad de avance máxima.

30

Es sabido que puede utilizarse una capa granular de carbón vegetal o de carbón de gas que flota en la superficie del baño de zinc fundido; el objeto ha de atravesar esta capa al salirse del baño. Esta capa tiende a oponerse al arrastre del zinc fundido y por tanto permite aumentar sustancialmente la velocidad de

407861

21



avance y mejorar el acabado de la capa. De hecho, es bien sabido que la cantidad de zinc arrastrada depende del menisco de mojado que se forma en los puntos de transición entre la superficie del objeto que sale del baño y la superficie del baño de zinc fundido.

5 , Cuanto más pronunciado es el menisco y cuanto más alto puede subir debido al arrastre del zinc producido por la gran velocidad de salida del objeto, tanto más importante es la cantidad de zinc arrastrada. Sin embargo, la capa de carbón vegetal reduce la altura del menisco y realiza igualmente una acción de barrido que regulariza la capa depositada. Además, el carbón vegetal que flo-

10 ta sobre el metal fundido protege éste contra la oxidación debida al aire ambiente y produce una atmósfera reductora que impide la oxidación de la superficie del zinc.

Entre otros medios conocidos para influenciar sobre el efecto del menisco, se ha propuesto utilizar una capa de gránulos de forma redonda inertes al baño fundido y que flotan en éste, manteniéndose en una atmósfera no oxidante el lugar por el que el objeto sale del baño. En este caso, la protección contra la oxidación deja de ser producida por el material de la capa estando

15 asegurado por la atmósfera no oxidante, mientras que los gránulos siguen cumpliendo su misión de reducir la altura del menisco hacia abajo y de producir el efecto de barrido. Es posible utilizar gránulos más pesados de mayores dimensiones, lo que permite reducir más eficazmente la altura del menisco. Preferentemente,

20 se utilizan gránulos de forma redonda para producir un efecto de barrido más suave y más regular. Sin embargo, gránulos con mayores dimensiones y formas más redondas facilitan la penetración del aire ambiente hasta el zinc fundido, de modo que este método no permite por sí solo obtener el mejor compromiso posible entre la

25 necesidad de un aspecto adécuado y de una grán velocidad de des-

30

407861

21 OCT 1952



5 plazamiento. Por este motivo, se ha utilizado hasta ahora una capa suficientemente gruesa de gránulos dotados de dimensiones suficientemente pequeñas, conjuntamente con una corriente suficiente de gas no oxidante para obtener una buena protección contra el aire ambiente, e incluso de este modo no ha sido posible galvanizar a velocidades superiores a las que podían utilizarse hasta la fecha.

10 Se ha propuesto una solución a este problema en virtud de la cual, aunque siga utilizándose una capa de gránulos inertes redondos impregnados con un gas no oxidante, este gas no oxidante que se inyecta en la capa de gránulos incluye una pequeña cantidad de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ). Este método permitiría una mayor velocidad de avance manteniendo sin embargo un aspecto suficientemente favorable y brillante de la capa de zinc.

15 Sin conocer la razón de este resultado positivo, se ha supuesto que es debido a la naturaleza reductora del sulfuro de hidrógeno e igualmente a la formación de una película superficial de sulfuro de zinc muy fina sobre la superficie externa del zinc que está adherida al objeto. Esta película tendría un efecto sobre la

20 tensión superficial de zinc líquido arrastrado por el objeto al salir del baño.

25 Sin embargo, el sulfuro de hidrógeno no es siempre aconsejable, en parte debido al efecto tóxico de los gases que se desprenden de la capa de gránulos, parcialmente porque es un gas que debe suministrarse en cilindros de acero incómodos y que presenta el peligro de escapes de gas, y en parte porque se necesita además una corriente de gas relativamente importante lo que aumenta el coste del proceso.

30 El invento está basado en el descubrimiento del fenómeno real que se produce cuando se utiliza  $H_2S$ , deduciéndolo de él otros

407861

21 OCT 1972



medios posibles para conseguir un resultado del mismo tipo<sup>1</sup>

Por tanto, el objeto del invento consiste en proponer un grupo de métodos similares pero diferentes del que utiliza  $H_2S$ , entre los cuales el proyectista de una instalación de galvanización a grán velocidad podrá elegir para cumplir con los requisitos locales de seguridad, coste, posibilidades de suministro, construcción del baño de zinc, etc.

Por tanto, el invento está relacionado con un procedimiento en el curso del cual el objeto tratado sale del baño de zinc fundido a través de una capa de gránulos de forma redonda inertes al zinc fundido y situados en la superficie del baño, manteniéndose en una atmósfera no oxidante la zona por la que el objeto en cuestión emerge del baño.

Por medio de experimentos del mismo tipo, en los cuales se sigue utilizando una capa de gránulos de forma redonda, y un gas no oxidante que se inyecta en la capa, ha sido posible deducir que la presencia de una película superficial de sulfuro de zinc ( $ZnS$ ) tiene solamente una importancia reducida. Se ha comprobado igualmente que estos resultados favorables no se deben simplemente al hecho de que el  $H_2S$  cumpla la función protectora contra la entrada del oxígeno existente en el aire ambiente de manera más eficaz que el gas no oxidante con el cual está mezclado. Se ha comprobado además que la razón de la limitación de velocidad es debida a la presencia de una película residual muy fina de  $ZnO$  que no puede ser evitada y que incluso esta película fina es responsable de la velocidad limitada de avance y del brillo defectuoso del revestimiento debiendo añadirse por tanto un medio suplementario, no para obtener una protección más eficaz contra la formación de  $ZnO$ , sino para reducir el  $ZnO$  cuya presencia ha sido comprobada, y para unir el átomo de oxígeno con otra molécula,

407861

21



pero no en forma de ZnO.

La hipótesis de la presencia de una pequeña película perjudicial de óxido de zinc ha sido confirmada por un experimento que aparentemente no tiene relación con la utilización de H<sub>2</sub>S. Se utilizó un gas oxidante, propano, carente de H<sub>2</sub>S, pero se añadió una proporción muy reducida de aluminio al baño de zinc (0,1%). Se obtuvo así un incremento notable de la velocidad de avance aceptable y por tanto un resultado del mismo tipo. Es conocido que el aluminio es un elemento que está dotado de una afinidad para el oxígeno superior a la del zinc.

Este resultado ha sido confirmado por el segundo experimento, en el que siguió utilizándose una capa de gránulos y de gas no oxidante, pero con una pequeña cantidad de metil-mercaptan en el gas. De nuevo, se pudo conseguir un notable incremento de la velocidad de avance aceptable. Además, fue posible observar una coloración amarillenta en la capa de zinc del objeto al emerger éste de la capa de gránulos, y esta coloración desapareció progresivamente. Este fenómeno indica la formación, en la superficie del zinc líquido arrastrado con el objeto, de una película muy fina de mercaptido de zinc Zn (S-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, el cual se transforma progresivamente, después de salir de la capa de gránulos, en una película de sulfuro de zinc. El metil-mercaptan es un gas sulfuroso inestable en presencia de óxido de zinc y que transforma este último en mercaptido de zinc, con formación de H<sub>2</sub>O, que se escapa. Más adelante el mercaptido de zinc se transforma, por lo menos parcialmente, el sulfuro de zinc. La presencia de mercaptido de zinc demuestra que estaba presente una película de óxido de zinc.

La acción perjudicial del óxido de zinc puede explicarse por el hecho de que su elevada tensión superficial actúa como una

407861



piel elástica alrededor del zinc líquido que se adhiere a la superficie del objeto que sale del baño de zinc. Debido a la elevada tensión superficial, esta piel debe retener una cantidad de zinc líquido relativamente importante adherida a la superficie del objeto. Sin embargo, debido a la irregularidad de la piel, estas cantidades son irregulares y en ciertos emplazamientos la piel presenta soluciones de continuidad y permite la formación de gotas que caen. Esto se produce principalmente en la proximidad del menisco que se forma a la salida del objeto, es decir del menisco que se forma en la zona de transición entre la superficie del baño de zinc y la superficie del objeto.

Por tanto, el invento está caracterizado en que, en dicha zona de salida del objeto, por lo menos uno de los fluidos adyacentes a la superficie externa de la capa de zinc adherida al objeto, incluye un material, distinto del sulfuro de hidrógeno, que en presencia de una película de óxido de zinc existente en dicha superficie y a la temperatura de salida, sea inestable y capaz de reducir el óxido de zinc en dichas condiciones.

La superficie externa de la capa de zinc es la superficie en la cual puede formarse una película de óxido de zinc. En un lado de esta superficie se halla zinc líquido que se adhiere al objeto que sale del baño, y en el otro lado se halla la atmósfera que existe en la capa de gránulos.

Es importante que por lo menos uno de estos dos fluidos incluya un material que sea capaz, por reacción química, de liberar el oxígeno que a pesar de todo halla podido unirse al zinc y de unirse eventualmente a dicho oxígeno. Por ejemplo, el aluminio contenido en el zinc extrae el oxígeno del  $ZnO$  y lo une a sí mismo en forma de  $Al_2O_3$ . El metil-mercaptan contenido en la atmós-

407861

21



fera alrededor del objeto extrae el zinc del ZnO para formar el mercaptido de zinc y une el oxígeno así liberado al hidrógeno incluido en su molécula. Tiene poca importancia que la película que se forma en la superficie externa del zinc esté constituida por un óxido de otro metal o por otro compuesto de zinc, con tal de que el óxido de zinc desaparezca.

Los materiales que pueden ser utilizados, capaces de reaccionar con el óxido de zinc, se limitan a aquellos materiales que desde un punto de vista energético tengan tendencia a romper determinadas uniones en su propia molécula, y romper la unión Zn-O y a combinarse de nuevo de tal manera que se produzca un bajo nivel de entalpia. Sin embargo, es también necesario que este material sea de un tipo capaz de realizar esta operación en el tiempo limitado en que emerge del objeto y se forma la capa de zinc arrastrado. Esta formación tiene lugar prácticamente en el menisco que constituye la superficie de transición entre la superficie del baño de zinc y la superficie del zinc arrastrado con el objeto. Por tanto, la reacción ha de ser capaz de realizarse en una fracción de segundo. Finalmente, será necesario evitar la utilización de materiales perjudiciales por otros motivos, por ejemplo ácidos excesivamente fuertes, capaces de atacar la instalación o los gránulos, o materiales que formen productos de reacción excesivamente tóxicos. Por ejemplo, el cloruro de hidrógeno contenido en el gas no oxidante puede reaccionar de manera suficientemente rápida con el óxido de zinc, pero exige demasiadas precauciones para evitar la corrosión de la instalación en razón de la utilización del cloruro de hidrógeno.

Está claro que la reacción será mucho más rápida cuando el material utilizado sea una molécula móvil y cuando la unión que ha de ser interrumpida esté bien expuesta al impacto de las moléculas de zinc.

407861

21



Es imposible indicar todos los materiales que podrían ser utilizados para reducir el óxido de zinc. Sin embargo la elección de un material reductor apropiada puede hacerse de acuerdo con ciertas reglas:

- 5 a) El material introducido en el zinc fundido debe tener una afinidad más elevada para el oxígeno que el zinc, en las condiciones, particularmente de temperatura, a las cuales está sometido el zinc arrastrado con el objeto que sale del baño,
- 10 b) Si el material está incluido en el gas inyectado en la capa de gránulos, cuanto más elevada sea la afinidad de ciertas partes de la molécula de dicho material para el zinc o para el oxígeno, en comparación con la afinidad que une estas partes en la molécula de dicho material,
- 15 tanto más apropiado será este material para asegurar la eliminación del ZnO.
- c) Si el material está incluido en el gas inyectado en la capa de gránulos, cuanto más expuesta en el espacio esté la unión que ha de ser interrumpida en la molécula para
- 20 iniciar la reacción, tanto más apto será este material para reaccionar rápidamente.
- d) Si el material está incluido en el gas inyectado en la capa de gránulos, cuanto más reducido sea su peso molecular, tanto más apto será este material para reaccionar
- 25 rápidamente. Sin embargo, habiendo sido propuesto ya H<sub>2</sub>S, los gases sulfurosos reivindicados en la presente Patente se distinguen del H<sub>2</sub>S porque están dotados de un peso molecular superior a 34.

30 Para buscar un gas que pueda ser adecuado, la investigación no ha de ser orientada hacia el menos probable es decir un

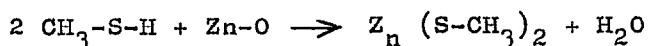
407861



gas altamente exotérmico con peso molecular elevado y dotado de uniones que aunque débiles, estén bien protegidas internamente contra cualquier impacto.

5 De acuerdo con estos criterios, se puede pensar en los fluidos a base de cloro y particularmente en los fluidos sulfurosos. Desde luego, los fluidos sulfurosos incluyen azufre unido en la molécula por uniones de afinidad que en general serán más débiles que la afinidad para el zinc. Si además el azufre está unido a una porción de la molécula que tenga una elevada afinidad para el zinc o el oxígeno, por ejemplo a un átomo de hidrógeno 10 las posibilidades de que se produzca una reacción rápida son todavía superiores.

Por ejemplo la molécula de metil-mercaptan  $\text{CH}_3\text{-S-H}$  incluye una parte  $\text{CH}_3\text{-S}$  que tiene una fuerte afinidad para el zinc y particularmente una parte  $\text{-H}$  que tiene una fuerte afinidad para 15 el oxígeno del  $\text{ZnO}$ , de modo que la unión  $\text{S-H}$  se romperá fácilmente. El metil-mercaptan reaccionará de acuerdo con la siguiente fórmula:



20 Se observará que esta primera reacción será seguida por una reacción de descomposición más lenta que dará lugar a la formación de sulfuro de zinc, aunque resulta difícil separar estas dos reacciones en el tiempo para observarlas por separado.

Otros gases sulfurosos responden también a estos criterios, tales como el dimetil disulfuro ( $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$ ), cuya unión de valencia entre los dos átomos de azufre es más débil que su afinidad para el zinc. Sin embargo, el dimetil disulfuro es un líquido que antes de mezclarse con el gas no oxidante debe ser vaporizado. Sin embargo, el invento no se limita a un gas presente 25 en el gas no oxidante. Un líquido puede ser inyectado en el gas 30

407861



no oxidante en forma de aerosol. De manera general, el material reductor del ZnO puede estar presente en el gas no oxidante en forma de un fluido.

5 El invento se entenderá más claramente por medio de dos ejemplos que describen el recubrimiento de cuatro alambres de acero que atraviesan paralelamente el baño y que salen perpendicularmente al nivel de este último.

10 En el ejemplo que se describe más adelante, se somete previamente el alambre al tratamiento preliminar usual adecuado para cualquier operación de recubrimiento con zinc. Los tratamientos de este tipo son suficientemente bien conocidos por los peritos en la materia y están descritos por ejemplo en la obra de Heinz Bablik titulada "Galvanización, (por inmersión en caliente)". Edición E & F.N. Spon Ltd - Londres 1.950. En el ejemplo elegido, 15 cuatro alambres de 2,05 mm. de diámetro se desenrollan paralelamente a velocidad uniforme y atraviesan, en primer lugar, un baño de plomo fundido en el cual las grasas y otras impurezas situadas en la superficie del alambre se queman. A continuación, los alambres penetran en un baño decapante de ácido clorhídrico. Después de 20 un enjuague en un baño de agua fría, bajo agitación, los alambres penetran en un baño llamado baño de "flujo" en el cual se mojan en un baño acuoso de cloruro de zinc y amonio ( $ZnCl_2-NH_4Cl$ ) y se secan a continuación. Este tratamiento favorece la adherencia del zinc en la superficie del alambre.

25 Directamente, después de los tratamientos con flujo y secado, los alambres son conducidos, todavía paralelamente y con un movimiento uniforme, a un baño de zinc fundido. La composición y la temperatura de éste son las que se utilizan normalmente. En el ejemplo elegido, se utilizó zinc puro, con los residuos 30 inevitables de hierro y plomo, a una temperatura de 450°C aproxi-

407861

21 OCT 1971



madamente. En el baño está situado un rodillo de guía horizontal perpendicular a la dirección de entrada de los cuatro alambres. Estos alambres pasan por debajo del rodillo y a continuación suben verticalmente y salen del baño en dirección vertical. En la  
5 superficie del baño se halla una capa flotante de esferas de vidrio bien redondas y con un diámetro de 3 a 4 mm. aproximadamente. Preferentemente, dicha capa flotante se limita a la parte de la superficie por la cual salen los alambres, y para evitar que se desparramen sobre toda la superficie del zinc estas esferas se  
10 mantienen preferentemente dentro de un marco que rodea la capa sobre toda su profundidad y que cubre dicha porción de la superficie del baño; por tanto los alambres emergen de la capa de esferas en la zona delimitada por el marco.

Además, la instalación de revestimiento con zinc está  
15 provista de una o varias tuberías de inyección de gas, conectadas por un lado a una fuente de gas no oxidante, y desembocando por otro en la parte inferior de la capa de esferas, cerca de la zona por la cual emergen los alambres. Pueden utilizarse uno o varios tubos que penetren en la capa de esferas pasando cerca de la  
20 posición de emergencia de los alambres, y que estén dotados de orificios por los que se inyecte el gas oxidante en la masa de esferas. Si se utiliza un marco que retenga las esferas, es evidente que en general, cualquier tubería de inyección de gas desembocará en el interior del marco y que en particular los tubos penetrarán en el interior del mismo para que los alambres puedan  
25 emerger del baño en una atmósfera no oxidante.

Como gas no oxidante, puede utilizarse un gas reductor tal como propano, metano o gas natural, pero está claro que puede utilizarse en general cualquier otro gas no oxidante. Cuando se emplea un gas tóxico o combustible, es evidente que la instalación  
30 debe proveerse de un sistema adecuado para evacuar y/o quemar

407861 - 13 -



21

los gases que emanan de la capa de esferas, o para impedir que estos gases emanen de esta capa. Por ejemplo, la parte superior de la capa de esferas puede estar provista de uno o varios tubos de aspiración que conjuntamente con el aire, aspiren los gases que ascienden de la parte inferior y conduzcan la mezcla recogida hacia el exterior o a un quemador. También pueden dirigirse los gases que salen de la capa de esferas hacia un orificio situado encima de dicha capa y ser quemados allí, al aire libre, pero esto no impedirá la necesidad de eliminar los gases de combustión cuando sean tóxicos.

El caudal de gas necesario depende del espesor de la capa de esferas, de las dimensiones de las esferas, del sistema de introducción de gas y de la viscosidad del gas. El valor mínimo para este caudal puede determinarse individualmente para cada instalación y vendrá dado por el arrastre de las esferas que van pegadas al zinc que asciende con el alambre. Este arrastre es la consecuencia normal de una oxidación excesiva de la película de zinc que cubre al alambre. Se admitirá preferentemente un valor de caudal igual a 2 o 3 veces el caudal mínimo, con el objeto de impedir cualquier posibilidad de oxidación accidental, sin el gasto inútil producido por un caudal excesivo. En el ejemplo elegido de cuatro alambres de 2,05 mm. de diámetro, se usó una capa de 15 cm. de profundidad contenida en un marco de 400 cm<sup>2</sup>; con esferas de 3 a 4 mm. de diámetro fue posible impedir el arrastre de las esferas con caudales de propano, introducidos en la parte inferior de la capa, variables entre 200 y 700 litros por hora, sin riesgo de arrastrar las esferas y sin que el caudal afectase al aspecto de la película de zinc en el alambre. En tal caso, se usó preferentemente un caudal de 400 litros por hora.

Es evidente que el diámetro de las esferas tiene una in-



fluencia sobre las varias funciones de la capa. En primer lugar las esferas siguen sirviendo para proteger el alambre contra la entrada del aire ambiente. La utilización de un diámetro más pequeño produce una capa más resistente al paso del aire y reduce el riesgo de oxidación y el resultante peligro de que las esferas se adhieran al alambre. Por otra parte, las esferas pequeñas permanecen más fácilmente adheridas al zinc sin que puedan caer bajo el efecto de su propio peso. La utilización de un diámetro más pequeño tiene por tanto dos consecuencias que actúan en direcciones opuestas sobre el riesgo de arrastre de las esferas. Para esferas de vidrio, esto da lugar a que un diámetro mínimo admisible sea de aproximadamente 2,5 mm. El valor mínimo dependerá de la densidad específica del material de las esferas, de la temperatura del zinc, de la profundidad de la capa y del caudal del gas no oxidante, ya que estos valores tienen influencia sobre la tendencia del zinc a adherirse, y la tendencia que tiene a separarse del zinc. El diámetro máximo viene dado por la acción de barrido realizada por las esferas. Si las bolitas tienen un diámetro excesivo con relación al diámetro del alambre, esta acción desaparece. Otra razón para limitar el diámetro de las esferas es que con diámetros elevados la capa resulta excesivamente permeable al aire ambiente, lo que conduce a la necesidad de utilizar un caudal excesivo de gas de protección. En el ejemplo dado que se refiere a zinc puro a 450°C aproximadamente, en forma de capa de 15 cm. de espesor, con caudales de 400 litros por hora de propano, y para alambres de 2,05 mm. de diámetro, pueden utilizarse esferas de vidrio de 2,5 a 6 mm. aproximadamente y preferentemente de 3-4 mm. de diámetro.

El espesor de la capa no es crítico. Su única función consiste en disminuir la altura del menisco e impedir la penetra-

407861



5

ción del oxígeno. En los experimentos según el ejemplo, el aspecto del alambre no cambia cuando se hace pasar el espesor de la capa de 10 a 30 cm. Preferentemente, se elegirá una capa de 30 cm. de espesor con el objeto de amortiguar las vibraciones de los alambres.

10

Sin embargo, para que el procedimiento pueda funcionar a gran velocidad es igualmente necesario añadir al gas no oxidante, propano en este caso, un fluido capaz de reducir el óxido de zinc que haya podido formarse en la región del menisco. En el presente ejemplo, este fluido es un gas: el metil-mercaptan ( $\text{CH}_3\text{-S-H}$ ).

15

Puede inyectarse directamente en la capa, pero se mezclará preferentemente al gas no oxidante, antes de que penetre en la capa de esferas. La cantidad de metil-mercaptan tiene poca importancia, siempre y cuando exista una cierta cantidad de este gas. Por ejemplo, un caudal de 5 litros por hora será suficiente para mezclarse a un caudal de 200 a 600 litros por hora de propano. Esto permite revestir los cuatro alambres del ejemplo a una velocidad de 50 metros por minuto y cuando se suspende el suministro de metilmercaptan, el espesor de la película aumenta inmediatamente, haciéndose la superficie irregular y tomando un aspecto inaceptable.

20

25

No es necesario que la atmósfera de toda la capa de esferas sea una atmósfera no oxidante que incluya metil-mercaptan. Es suficiente que el lugar por el cual el objeto emerge de la capa esté sometido a una atmósfera de este tipo, es decir el lugar en que se produce el menisco de salida y hasta una altura en la cual la oxidación del zinc caliente no tenga ya influencia alguna sobre la distribución del zinc. Una altura de 5 a 30 cm., es decir la profundidad de la capa de esferas, será suficiente.

30

Los resultados de algunos experimentos se dan a continuación a título de ejemplo:

407361



-16-124

Diámetro del alambre 2,05 mm.; alambres de acero dulce con contenido de carbono de 0,033%; temperatura del zinc 450°C; longitud de inmersión en el zinc: 1,80 metros; gránulos de esferas de vidrio.

T A B L A

Diámetro de las esferas (mm.)	Espesor de la capa de esferas (cm.)	Caudal de propano (litros/h.)	Caudal de CH <sub>3</sub> -SH l/h.	Velocidad de avance m/min.	Peso depósito g/m <sup>2</sup>	Aspecto o comentarios
2	10	300	10	40	-	E
2	20	300	10	40	-	E
2	35	300	10	40	-	E
3 - 4	20	0	0	20	-	E
3 - 4	20	0	10	20	-	E
3 - 4	20	100	10	25	350	A
3 - 4	20	300	10	25	330	A
3 - 4	25	300	6	40	430	B
3 - 4	25	300	0	40	530	D
3 - 4	35	100	5	43	340	C
3 - 4	10	300	5	43	320	C
3 - 4	35	100	15	40	350	B
3 - 4	35	300	20	40	350	B
3 - 4	25	500	20	40	360	B
3 - 4	25	500	-	40	470	D
3 - 4	5	100	5	40	340	C
3 - 4	15	100	5	40	330	C
3 - 4	30	100	5	40	330	C
3 - 4	20	700	-	40	500	D
3 - 4	20	700	10	40	350	B
6	10	300	10	40	450 - 500	D
6	10	500	10	25	-	D

mm. = milímetros

cm. = centímetros

l/h. = litros/hora

l/h. = litros/hora

407861

Diámetro del alambre 2,05 mm.; alambres de acero dulce con contenido de carbono de 0,033%; temperatura del zinc 450°C; longitud de inmersión en el zinc: 1,80 metros; gránulos de esferas de vidrio.

T A B L A

Diámetro de las esferas (mm.)	Espesor de la capa de esferas (cm.)	Caudal de propano (litros/h.)	Caudal de $\text{CH}_3\text{-SH}$ l/h.	Velocidad de avance m/min.	Peso depositado $\text{g/m}^2$	As cc
2	10	300	10	40	-	
2	20	300	10	40	-	
2	35	300	10	40	-	
3 - 4	20	0	0	20	-	
3 - 4	20	0	10	20	-	
3 - 4	20	100	10	25	350	
3 - 4	20	300	10	25	330	
3 - 4	25	300	6	40	430	
3 - 4	25	300	0	40	530	
3 - 4	35	100	5	43	340	
3 - 4	10	300	5	43	320	
3 - 4	35	100	15	40	350	
3 - 4	35	300	20	40	350	
3 - 4	25	500	20	40	360	
3 - 4	25	500	-	40	470	
3 - 4	5	100	5	40	340	
3 - 4	15	100	5	40	330	
3 - 4	30	100	5	40	330	
3 - 4	20	700	-	40	500	
3 - 4	20	700	10	40	350	
6	10	300	10	40	450 - 500	
6	10	500	10	25	-	

mm. = milímetros

cm. = centímetros

l/h. = litros/hora

m/min. = metros/minuto

361



-16- Pr

metro del alambre 2,05 mm.; alambres de acero dulce  
 io de carbono de 0,033%; temperatura del zinc 450°C;  
 inmersión en el zinc: 1,80 metros; gránulos de es-  
 irio.

T A B L A

Espesor de la capa de esferas (cm.)	Caudal de propano (litros/h.)	Caudal de $\text{CH}_3\text{-SH}$ l/h.	Velocidad de avance m/min.	Peso depó- sitado $\text{g/m}^2$	Aspecto o comentarios*
10	300	10	40	-	E
20	300	10	40	-	E
35	300	10	40	-	E
20	0	0	20	-	E
20	0	10	20	-	E
20	100	10	25	350	A
20	300	10	25	330	A
25	300	6	40	430	B
25	300	0	40	530	D
35	100	5	43	340	C
10	300	5	43	320	C
35	100	15	40	350	B
35	300	20	40	350	B
25	500	20	40	360	B
25	500	-	40	470	D
5	100	5	40	340	C
15	100	5	40	330	C
30	100	5	40	330	C
20	700	-	40	500	D
20	700	10	40	350	B
10	300	10	40	450 - 500	D
10	500	10	25	-	D

mm. = milímetros  
 cm. = centímetros  
 l/h. = litros/hora



Significado de la clave en la columna "Aspecto o comentarios":

A = Superficie lisa y perfecta

B = Superficie lisa y aceptable

5 C ± Ligeras irregularidades de espesor de la capa de zinc

D = Superficie irregular e inaceptable

E = Las esferas se adhieren al zinc.

Un segundo ejemplo consiste en introducir una pequeña cantidad de aluminio en el baño de zinc fundido, en lugar de mezclar metil-mercaptan con el propano. Se usó la misma instalación que  
10 la que se describe en el primer ejemplo, en las mismas condiciones de utilización, pero sin inyectar metil-mercaptan. En su lugar, se introdujo en el baño una proporción de 0,1 % de aluminio que se estimó suficiente para reducir el óxido de zinc en la superficie del menisco. Cuando se emplea este método, no debe usarse  
15 una cuba de hierro o acero fundido, sino una cuba de mineral refractario, ya que parece que el aluminio acelera el ataque del hierro por el zinc enriquecido con aluminio. La utilización del aluminio permite aumentar la velocidad de desplazamiento de los  
20 alambres hasta 40 metros/minuto. En general, una proporción superior a 0,05 % de aluminio dará ya resultados notables.

Será posible encontrar otros equivalentes a estos ejemplos teniendo en cuenta las reglas y proporciones formuladas en la presente descripción del invento.

25 Está claro que el invento no se limita al material o a la forma de la capa de gránulos situados en la superficie del zinc fundido, siempre y cuando estos gránulos sean, a la temperatura del baño, suficientemente inertes y refractarios al zinc y sean además suficientemente redondos y pequeños para producir una acción  
30 de barrido suave pero suficiente, sobre los alambres que

407861

21 OCT. 1970



emergen del baño de zinc, sin ser por otra parte, demasiado pequeños, de modo que no puedan ser arrastrados por el zinc que se solidifica en los alambres. Tampoco el invento está limitado al método de preparación de los alambres antes de realizar el revestimiento de zinc ni al tipo de gas no oxidante que se emplea. Por ejemplo, pueden utilizarse argón, nitrógeno, gas natural, butano o cualquier otro tipo de hidrocarburo.

El procedimiento puede utilizarse no solamente para alambres de acero sino también para otros objetos metálicos tales como fleje de acero o red formada por alambre de acero. Es suficiente adaptar la capa de gránulos o de esferas de acuerdo con las dimensiones del objeto.

#### NOTA DE REIVINDICACIONES

Se reivindica como de propia y nueva invención a favor de N.V. BEKAERT S.A., con domicilio en ZWEVEGEM (Bélgica), lo especificado en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para revestir un objeto metálico, por ejemplo un alambre, un fleje o una red o malla de alambre de acero, por inmersión en zinc fundido, haciendo que dicho objeto, durante este proceso, emerja del baño de zinc fundido a través de una capa de gránulos redondos inertes al zinc fundido y situados en la superficie del baño, la cual es mantenida bajo atmósfera no oxidante, en la zona en que el objeto emerge, caracterizado dicho procedimiento en que el lugar de emergencia, por lo menos a uno de los fluidos adyacentes a la superficie externa de la capa de zinc líquido adherida al objeto se le aporta un material, distinto del sulfuro de hidrógeno, que a la temperatura de emergencia y en presencia de una película de óxido de zinc situada en dicha superficie sea inestable y que, además, en las condiciones citadas, sea capaz de reducir el óxido de zinc.

Key



- 2ª.- Procedimiento para revestir un objeto metálico según la reivindicación 1ª, caracterizado en que se añade al zinc líquido adherido al objeto una proporción de aluminio suficiente para impedir la presencia de óxido de zinc.
- 5 3ª.- Procedimiento para revestir un objeto metálico según la reivindicación 2ª, caracterizado en que dicha proporción es superior a 0,05%.
- 4ª.- Procedimiento para revestir un objeto metálico, según la reivindicación 1ª, caracterizado en que a dicha atmósfera no oxidante se le aporta un fluido sulfuroso que tenga un peso molecular superior a 34, y que sea inestable en presencia de óxido de zinc, en las condiciones citadas.
- 10 5ª.- Procedimiento para revestir un objeto metálico según la reivindicación 4ª, caracterizado en que se aporta a dicha atmósfera no oxidante un fluido sulfuroso que tenga un peso molecular superior a 34, en el cual por lo menos un átomo de azufre esté unido, en la molécula, a la parte de molécula que tenga para uno de los componentes del óxido de zinc una afinidad superior a la que presente para el azufre, en dichas condiciones.
- 15 6ª.- Procedimiento para revestir un objeto metálico según la reivindicación 1ª, caracterizado en que se aporta a dicha atmósfera no oxidante un fluido sulfuroso que tenga un peso molecular superior a 34, en el cual por lo menos un átomo de azufre esté unido, en la molécula, a por lo menos un átomo de hidrógeno.
- 20 7ª.- Procedimiento para revestir un objeto metálico según la reivindicación 5ª, caracterizado en que el fluido sulfuroso es metilmercaptan  $CH_3-S-H$ .
- 25 8ª.- Procedimiento para revestir un objeto metálico según la reivindicación 4ª, caracterizado porque el fluido sulfuroso es dimetil disulfuro  $CH_3-S-S-CH_3$ .
- 30

Rg

407861

- 20 -



21 OCT 1972

9ª.- "PROCEDIMIENTO DE REVESTIMIENTO POR INMERSION EN BAÑO DE ZINC FUNDIDO".

Tal y como se deja descrito en la memoria precedente, que consta de veinte hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

5

Madrid, 21 de Octubre de 1.972

P.A. de N.V. BEKAERT S.A.

Victor Gil Vega

*pe*