



ESPAÑA

10 ES

11

21

NUMERO

462702 A1

22

FECHA DE PRESENTACION

28.SET.1977

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76/29545	1.10.76	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22c, c23c	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO DE GALVANIZACION AL TEMPLE DE ACEROS"		
71 SOLICITANTE (ES)		
NOEL DREULLE		(France No. 76 29545)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
5 Rue Fourques, 59500 Douai, Nord, Francia		
72 INVENTOR (ES)		
El Solicitante		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 66.955)

ACM.

POOR  
QUALITY

1           La invención se refiere a una aleación destinada  
a la galvanización al temple de aceros, comprendidos ace-  
ros que contienen silicio, que comprende zinc de pureza co-  
mercial, plomo en un contenido de 1000 a 20.000 ppm. en pe-  
5 so, y aluminio en un contenido comprendido entre 100 y 5000  
ppm. en peso; la invención se refiere también a un procedi-  
miento de galvanización al temple en que se emplea esta  
aleación.

10           De manera clásica, la galvanización al temple se  
efectúa en un baño de zinc en fusión, que contiene alrede-  
dor de 0,1 a 1,5% de plomo. El zinc empleado es generalmen-  
te un zinc de pureza comercial que corresponde a las nor-  
mas AFNOR NFA 55101 de abril de 1955, clase Z6 ó Z7. Por  
ejemplo, un zinc Z7 contiene 0,15% de Cd, 0,02% de Fe y  
15 0,002% de Cu, como impurezas toleradas. La galvanización  
propriadamente dicha va precedida generalmente de operaciones  
de desgrasado, decapado por inmersión en ácido clorhídrico  
que contiene un inhibidor de corrosión, y de una aplicación  
de fundente, o deposición de una capa de un fundente del  
20 tipo de cloruro de zinc y de amonio. El revestimiento de  
zinc se considera correcto si el aspecto es blanco, liso,  
relativamente brillante, claramente adherente, y el espe-  
sor está en alrededor de 70 micras.

25           Después de la aparición de aceros de construcción  
que contienen más de 0,01% de silicio, se ha comprobado  
que la galvanización al temple clásica daba malos resulta-  
dos con tales aceros, los revestimientos de zinc aparecían  
agrisados, señal de formación de compuestos intermetálicos  
frágiles, de un espesor anormal (200 a 300 micras y más),  
30 y de adherencia mediocre, tanto por el espesor de los re-

1 vestimientos como por su fragilidad.

Si se clasifican los aceros tal como se obtienen por los procedimientos modernos de colada continua según su contenido de silicio, se tienen

- 5
- aceros efervescentes (Si inferior a 0,01%)
  - aceros semicalmados (Si entre 0,01% y 0,10%)
  - aceros calmados (Si alrededor de 0,15%)
  - aceros de alto contenido de silicio (Si superior a 0,20%)

10 En realidad la terminología de los aceros que contienen silicio está mal fijada, y los límites de contenido entre aceros calmados y semicalmados varían según las fabricaciones.

15 El espesor y el estado cristalino de los revestimientos de zinc por galvanización al temple están estrechamente ligados a la cinética de reacción hierro-zinc, que se modifica por la presencia de silicio. La reactividad hierro-zinc no es, por otro lado, proporcional al contenido de silicio. Mientras que los aceros efervescentes se galvanizan sin dificultad, los aceros semicalmados son altamente reactivos, y los revestimientos obtenidos son gruesos y poco adherentes. Los aceros calmados son netamente más reactivos que los aceros efervescentes, pero netamente menos que los aceros semicalmados. Finalmente, los aceros que

20

25 contienen más de 0,20% de silicio son muy fuertemente reactivos.

De aquí resulta que los aceros que contienen silicio no pueden galvanizarse al temple por los procedimientos clásicos. Es cierto que si se trabaja con piezas de

30

forma y composición constantes, no parece imposible poner

1 a punto procedimientos de galvanización que den revestimien-  
tos convenientes sobre estas piezas, regulando con cuidado  
parámetros tales como el tiempo de inmersión en el baño de  
5 galvanización, temperatura del baño, naturaleza del funden-  
te, velocidad de enfriamiento, etc. Así, se puede galvani-  
zar bulones de acero de alta resistencia al silicio. Pero  
de modo general, no es posible, de forma económica, regu-  
lar las condiciones de trabajo para piezas diversas. Esto  
es particularmente cierto para la galvanización de encargo,  
10 en que el galvanizador debe revestir piezas de las que ig-  
nora su composición, que además varía con el tipo de pieza,  
el cliente, etc.

Es sabido que la adición, a los baños de galvani-  
zación, de aluminio en contenidos que van de 100 a 5000  
15 ppm en peso disminuye la reactividad del zinc frente a los  
aceros al silicio. Los revestimientos obtenidos son más  
delgados, más adherentes y de aspecto más satisfactorio.  
Sin embargo, se comprueba que los revestimientos obtenidos  
presentan "ausencias" por zonas. Se supone que la alúmina  
20 formada por oxidación del aluminio se une al fundente y  
cubre por zonas el acero, impidiendo la reacción zinc-hie-  
rro.

La invención tiene por objeto una aleación de gal-  
vanización que contiene aluminio que no presenta estos in-  
25 convenientes.

La invención tiene además por objeto una aleación  
de galvanización que es igualmente conveniente para aceros  
con menos de 0,01% de silicio que para aceros con un conte-  
nido de silicio que llega hasta al menos 0,2%.

30 Con estos fines, la invención propone una alea-

1 ción destinada a la galvanización al temple de aceros, com-  
prendidos los aceros que contienen silicio, que comprende  
zinc de pureza comercial, plomo en un contenido del orden  
de 1000 a 20000 ppm en peso, y aluminio en un contenido en-  
tre 100 y 5000 ppm en peso, caracterizada porque comprende  
2 además magnesio y estaño, estando comprendido el contenido  
en peso de magnesio entre 10 y 1000 ppm, y estando compren-  
didó el contenido en peso de estaño entre 300 y 20.000 ppm.

En efecto, el solicitante ha descubierto que la  
presencia de estaño en la aleación reduce mucho el número  
de faltas de revestimiento. De modo similar; la presencia  
10 de magnesio permite obtener revestimientos totalmente sin  
faltas. La presencia simultánea de estaño y magnesio da re-  
sultados más seguros y aumenta la vida en servicio del ba-  
ño de galvanización, relevando el estaño al magnesio que  
15 podría desaparecer por oxidación.

Los contenidos preferidos son, en peso, de 300 a  
600 ppm. de aluminio, de 20 a 200 ppm. de magnesio, y de  
1000 a 3000 ppm. de estaño.

Se han obtenido resultados excelentes con una  
20 aleación que comprende sensiblemente, en peso, 600 ppm de  
aluminio, 100 ppm. de magnesio, y 2500 ppm de estaño.

Según otro aspecto, la invención tiene por obje-  
to un procedimiento de galvanización al temple empleando  
las aleaciones antedichas, en el que, después de un desgra-  
25 sado, un enjuagado, un decapado en ácido clorhídrico con-  
centrado que contiene un inhibidor de corrosión, y un en-  
juagado, se efectúa un decapado en ácido clorhídrico con-  
centrado sin inhibidor, después un enjuagado, y tras una  
aplicación de fundente clásica, y secado se sumergen las  
30 piezas en el baño de galvanización en fusión.

1            Se han obtenido resultados excelentes con un primer  
decapado con ácido clorhídrico 6N al que se ha añadido un  
inhibidor de corrosión, y un segundo decapado con ácido  
clorhídrico de concentración 6 a 12 N sin inhibidor.

5            Las características y ventajas de la invención se  
pondrán de manifiesto además por la descripción que sigue,  
a modo de ejemplo, y con referencia a los dibujos anexos,  
en los que:

10           la figura 1 representa una curva de espesor del  
depósito de zinc sobre aceros de contenido creciente de si-  
licio, en un baño de galvanización al temple clásico;

            la figura 2 es un diagrama de las etapas de galva-  
nización al temple de tipo clásico;

15           la figura 3 es un diagrama de las etapas de galva-  
nización en una forma preferida de la invención.

20           Considerando la curva de la figura 1, que lleva  
en abcisas el contenido de silicio del acero, y en ordena-  
das el espesor del depósito expresado en una unidad arbi-  
traria de masa de zinc depositado por unidad de superficie,  
se observa que, tomando como unidad el espesor de revesti-  
miento para un acero de menos de 0,01% de silicio, el es-  
pesor aumenta al aumentar el contenido de silicio, pasando  
por un máximo hacia el 0,05%, siendo la altura del máximo,  
imprecisa, de más de 6, después disminuye hasta un mínimo  
25           hacia el 0,16%, estando situada la altura del mínimo hacia  
2,5, y finalmente aumenta de modo continuo. Se cree que  
los depósitos obtenidos tienen un espesor tanto más irregu-  
lar cuanto mayor es la pendiente de la curva. Como el espe-  
sor excesivo del recubrimiento se debe a la formación rápi-  
da de compuestos intermetálicos frágiles, se cree que las  
30           da de compuestos intermetálicos frágiles, se cree que las

1 irregularidades de espesor conducen a defectos de adheren-  
cia.

5 La curva de la figura 1 pone también de manifies-  
to las graves dificultades que se presentan con los baños  
de galvanización clásica para recubrir piezas de diversos  
contenidos de silicio, En efecto, si es posible poner a  
punto un procedimiento de galvanización para piezas de con-  
tenido de silicio conocido y constante, jugando con la tem-  
peratura del baño para modificar la velocidad de formación  
10 de los compuestos intermetálicos, y correlativamente con  
el tiempo de inmersión y la velocidad de enfriamiento de  
la pieza recubierta, para estabilizar el espesor de compues-  
tos intermetálicos, esta puesta a punto necesita numerosos  
ensayos, que sólo pueden justificarse para series homogé-  
neas muy importantes.

15 Se sabía que la presencia de aluminio reduce la  
reactividad del par hierro/zinc. Se sabe igualmente que la  
presencia de aluminio en contenidos comprendidos entre 100  
y 5000 ppm en el zinc reduce la reactividad frente al zinc  
20 de los aceros al silicio. Los baños de galvanización clási-  
cos a los que se ha añadido aluminio en los límites de con-  
tenidos antedichos dan, en conjunto, recubrimientos lisos,  
blancos, brillantes, sin espesores excesivos. Desgraciada-  
mente los recubrimientos obtenidos en tales baños presen-  
tan "ausencias" o "faltas" por zonas, Se atribuyen estas  
25 "faltas" a la formación de alúmina por oxidación del alumi-  
nio, siendo arrastrada esta alúmina por el fundente que re-  
cubre la pieza a galvanizar, y formando una película adhe-  
rente sobre el acero, que el zinc no moja.

30 En el curso de los estudios de la galvanización  
de los aceros al silicio que han conducido a la presente

1 invención, se ha comprobado que la adición de dos metales  
a los baños de galvanización que contienen aluminio en los  
contenidos antedichos; permitía reducir o suprimir las "fal-  
tas" de recubrimiento debidas a la presencia del aluminio,  
5 el estaño y el magnesio. Añadiendo estaño al baño se obtie-  
ne una reducción espectacular del número de "faltas". El  
efecto, sensible a partir de 50 ppm de estaño en el baño,  
se hace importante a partir de 300 ppm. Por encima de 20.000  
ppm de estaño en el baño, los recubrimientos contienen es-  
taño en proporciones excesivas. Los resultados más intere-  
santes se obtienen con contenidos de estaño comprendidos  
entre 1000 y 3000 ppm. Aunque no se ha elucidado bien el  
mecanismo exacto de la reacción del estaño en la galvaniza-  
ción, parece probable que el estaño aumente la fluidez del  
zinc fundido, así como la capacidad de mojado de los aceros  
15 por el zinc, lo que facilita la eliminación del fundente  
impurificado con alúmina. Los baños de zinc que contienen  
aluminio y estaño en los contenidos antedichos permiten la  
galvanización de piezas de acero al silicio, con menos de  
20 10% de piezas defectuosas.

Añadiendo magnesio a un baño de zinc que contie-  
ne aluminio, se suprimen prácticamente de modo total las  
"faltas" de recubrimiento. El magnesio comienza a ser efi-  
caz a partir de un contenido del orden de 10 ppm. Como el  
25 magnesio es más oxidable que el aluminio, es muy probable  
que reduzca la formación de alúmina, mientras que el magne-  
sio reacciona con el fundente para dar cloruro de magnesio,  
no modificando sensiblemente este último compuesto la flui-  
dez del fundente a la temperatura del baño de galvanización,  
30 en tanto en cuanto esté en pequeña cantidad. Es necesario

1 no sobrepasar tampoco 1000 ppm de magnesio en el baño, por-  
que entonces es excesiva la formación de óxido de magnesio  
por oxidación del magnesio. Se han obtenido los mejores re-  
sultados con contenidos de magnesio comprendidos entre 20  
5 y 200 ppm, para los cuales la desaparición de magnesio por  
oxidación no es demasiado rápida, sin que el baño contenga  
un exceso perjudicial de óxido de magnesio.

Los ensayos han revelado también que, en los ba-  
ños de galvanización, el estaño y el magnesio no reacciona-  
ban prácticamente entre sí, al menos en los contenidos in-  
10 dicados anteriormente, de modo que las acciones estabilizan-  
tes de estos dos metales no se contraponían. Añadiendo mag-  
nesio y estaño a los baños de galvanización que contienen  
aluminio, en los límites de contenidos antedichos, se ob-  
15 tienen baños de galvanización duraderos y estables; en efec-  
to, si el contenido de magnesio disminuye por debajo del con-  
tenido eficaz por como consecuencia de una oxidación, el  
estaño hace su papel estabilizante, y el baño sigue siendo  
utilizable.

20 Los ensayos han mostrado que las aleaciones para  
baños de galvanización que daban los mejores resultados de  
eficacia y longevidad comprendían, además de zinc de cali-  
dad Z6 ó Z7 (norma AFNOR NFA 55101 de abril 1955) y plomo  
en los contenidos usuales de 1000 a 15000 ppm, de 300 a  
25 600 ppm de aluminio, de 20 a 200 ppm de magnesio, y de 1000  
a 3000 ppm de estaño. Una aleación tipo comprende sensible-  
mente 600 ppm de aluminio, 100 ppm de magnesio y 2500 ppm  
de estaño. Estas aleaciones particularmente se han mostra-  
do de empleo muy universal, dando resultados equivalentes  
30 en condiciones de trabajo similares, tanto con aceros efer-

1  
vescentes de menos de 0,01% de silicio, como con aceros  
semicalmados de 0,02 a 0,10% de silicio, con aceros calma-  
dos de 0,15% de silicio, y con aceros de más de 0,2% de  
5 silicio.

5  
Se ha comprobado que para facilitar el empleo de  
las aleaciones según la invención en la galvanización al  
temple, haciendo más suaves las condiciones de trabajo de  
la galvanización propiamente dicha, es interesante comple-  
10 tar la preparación de superficie clásica según el diagra-  
ma de la figura 2, que comprende un desgrasado, un enjua-  
gado, un decapado con ácido clorhídrico concentrado al que  
se ha añadido un inhibidor de corrosión, un enjuagado, una  
aplicación de fundente y un secado, efectuando la prepa-  
ración de la superficie según el esquema de la figura 3.  
15 Se intercala entonces, entre el enjuagado que sigue al de-  
capado en ácido clorhídrico con adición de un inhibidor,  
un decapado realizado en ácido clorhídrico concentrado sin  
inhibidor, seguido de un enjuagado. Este decapado tiene  
por objeto completar la limpieza del acero por disolución  
20 de 2 a 3 micras de la superficie de acero de la pieza.

La concentración del ácido clorhídrico en el pri-  
mer decapado es, ventajosamente, de 6N, mientras que la  
concentración del ácido en el segundo decapado está com-  
prendida preferiblemente entre 6 y 12 N.  
25

Para poner de manifiesto las ventajas de la alea-  
ción de galvanización según la invención, se presentan los  
ejemplos comparativos siguientes:

30 EJEMPLO 1. Galvanización al temple de un acero con 0,06% de

1 silicio.

5 Se galvaniza un testigo en un baño clásico de zinc Z6-Z7 tras una preparación superficial clásica (según el diagrama de la figura 2). La muestra se galvaniza en un baño que comprende, además de zinc Z6, Z7, 600 ppm de aluminio, 100 ppm de magnesio, 2500 ppm de estaño, después de una preparación de la superficie según el diagrama de la figura 3 (primer decapado en HCl 6 N con inhibidor, 45 minutos, y segundo decapado el HCl 12 N sin inhibidor, 5 minutos). Las características de los recubrimientos se presentan en la Tabla I.

TABLA I

Características	Muestra	Testigo
15 Aspecto: color	Blanco	Gris-negro
brillo	Brillante/mate	Mate jaspeado
rugosidad	Lisa	Rugoso
Adherencia	Buena	Mala (frágil)
20 Espesor	Normal, 70-90 micras	Muy grande, 200-300 micras

EJEMPLO 2. Galvanización al temple de un acero con 0,1% de Si.

25 Se galvaniza un testigo en un baño clásico de zinc Z6, Z7; la muestra se galvaniza en el mismo baño que la muestra del ejemplo 1. Las preparaciones de las superficies son idénticas, siguiendo el diagrama clásico de la figura 2. Las características de los recubrimientos se presentan en la Tabla II.

30

14097

TABLA II

Características	Muestra	Testigo
Aspecto: Color	Blanco	Gris
Brillo	Brillante/mate	Mate jaspeado
rugosidad	lisa	rugoso
Adherencia	Buena	Mala
Espesor	70-90 micras (normal)	150-250 micras (muy grueso)

El hecho de que se puedan galvanizar al temple aceros con contenidos de silicio en un intervalo que va desde menos de 0,01% hasta más de 0,2%, prácticamente con los mismos procesos de trabajo, empleando las aleaciones de galvanización y los procedimientos de la invención, se muestra extremadamente interesante, particularmente para la galvanización por encargo. En efecto, ahora es posible galvanizar al mismo tiempo y en un mismo baño lotes de piezas de las que el operario ignora la composición, y no es necesario modificar la gama de condiciones de trabajo cuando cambian las piezas.

Ha de entenderse que la invención no está limitada por los ejemplos descritos, sino que comprende todas las variantes de realización.

Para una clara comprensión de los dibujos se explican a continuación el significado de los símbolos existentes en las figuras.

Fig. 1

Eje de ordenadas: Peso de revestimiento en unidad arbitraria.

Eje de abscisas: % de Si.

1

Fig. 2

- a = Desgrasado.  
b = Enjuagado  
c = Decapado, HCl con inhibidor.  
d = Enjuagado.  
e = Aplicación de fundente.  
f = Secado.  
g = Galvanización.

5

10

Fig. 3

- a = Desgrasado.  
b = Enjuagado.  
c = 1<sup>er</sup>. decapado HCl con inhibidor.  
d = Enjuagado.  
c' = 2<sup>o</sup> decapado HCl sin inhibidor.  
d' = Enjuagado.  
e = Aplicación de fundente.  
f = Secado.  
g = Galvanización.

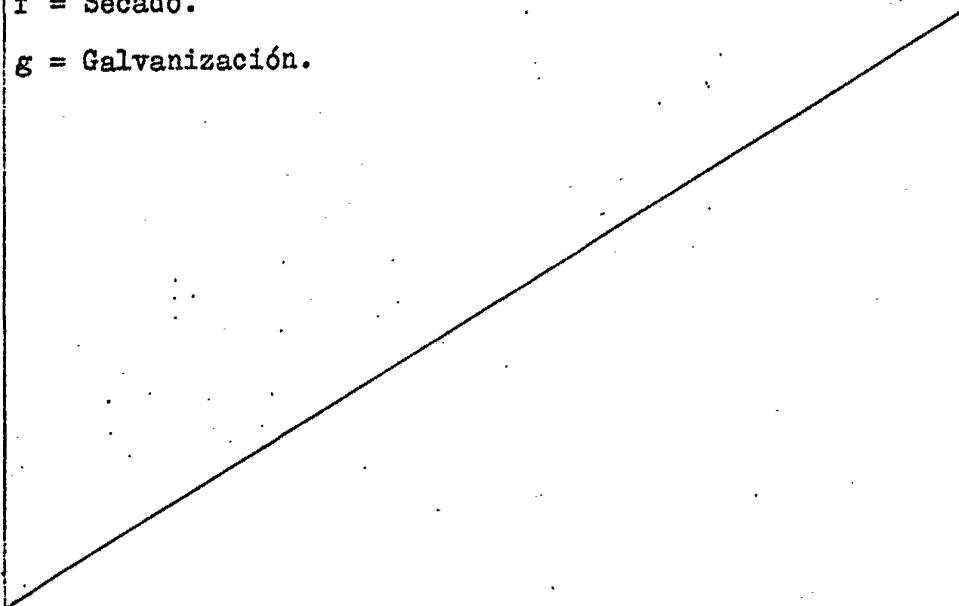
15

20

25

30

14097



REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento de galvanización al temple de aceros, comprendidos aceros que contienen silicio, que comprende las etapas siguientes: a) desgrasado, b) enjuagado, c) decapado con ácido clorhídrico concentrado que contiene un inhibidor de corrosión, d) enjuagado, e) aplicación de fundente, f) secado, g) inmersión en un baño fundido de una aleación que comprende zinc de pureza comercial, plomo en un contenido del orden de 1000 a 20000 ppm en peso, y aluminio en un contenido comprendido entre 100 y 5000 ppm en peso, caracterizada porque comprende además magnesio y estaño, estando comprendido el contenido en peso de magnesio entre 10 y 1000 ppm, y estando comprendido el contenido en peso de estaño entre 300 y 20000 ppm, caracterizado porque, entre las etapas (d) y (e) se intercala una operación (c') de decapado en ácido clorhídrico concentrado sin inhibidor, seguida de una operación (d') de enjuagado.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la concentración de ácido clorhídrico en la operación (c) es de alrededor de 6 N, y en la operación (c') está comprendida entre 6 y 12 N.

3ª.- "UN PROCEDIMIENTO DE GALVANIZACION AL TEMPLE DE ACEROS"

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los

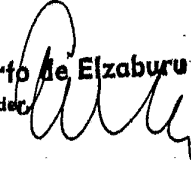
1 fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28. SEI. 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder



5

10

15

20

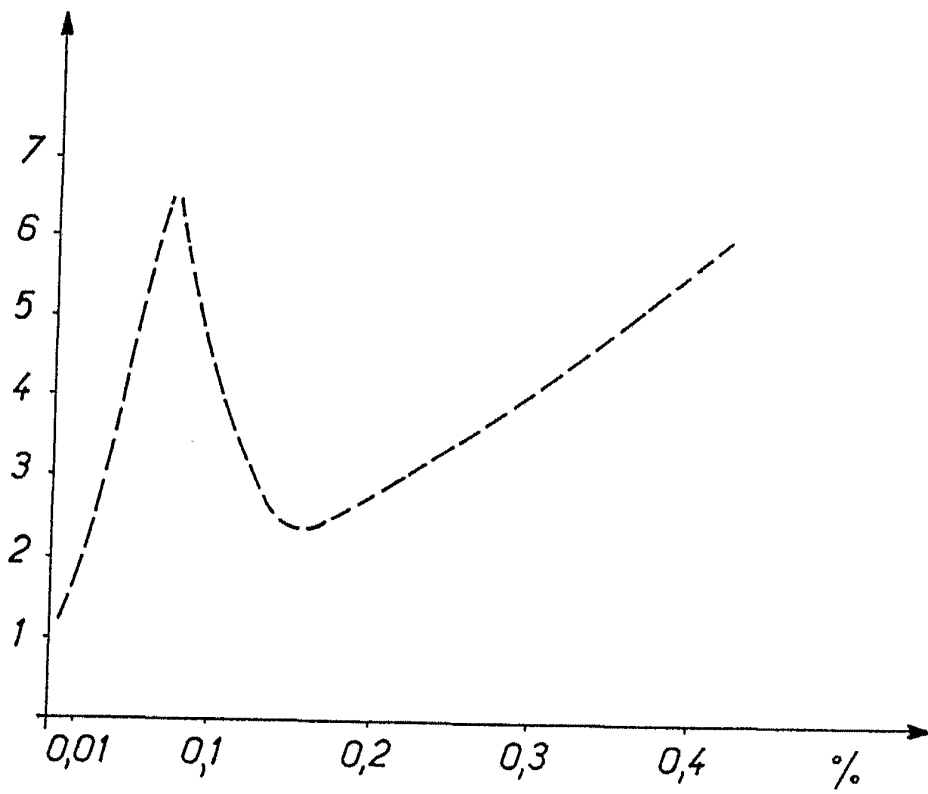
25

30

14097



FIG. 1



Alberto de Elizaburu  
Por Feder,

Alberto de Almeida  
Por Favor,

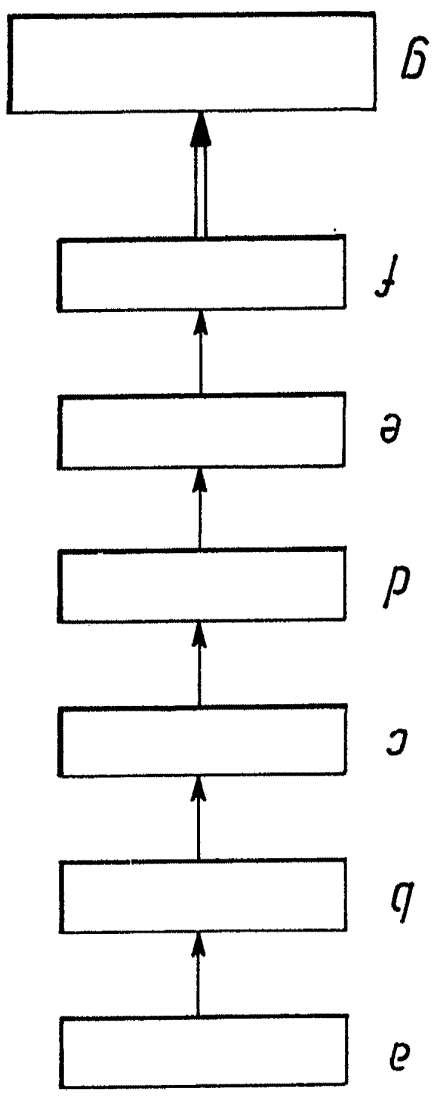
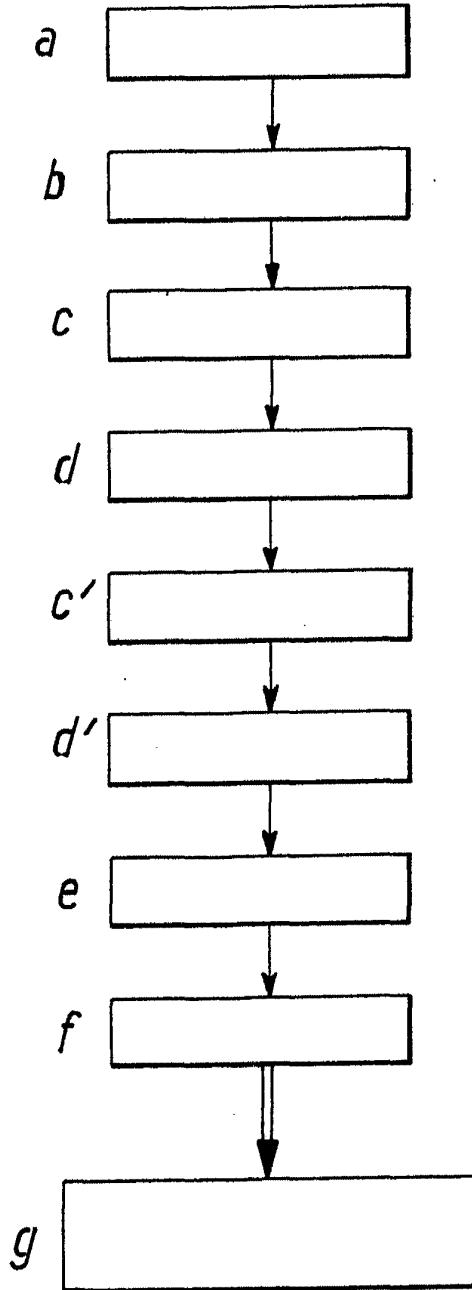


FIG. 2

FIG. 3



Albert de Humbert  
for redon