



416502 - 2 -

te de obtención de los mismos.

5. La finalidad de los ánodos consumibles es la de proteger o inhibir de la corrosión electrolítica a las estructuras metálicas que, por permanecer introducidas en electrolitos, como puede ser el agua del mar, soluciones gaseosas, líquidos orgánicos, minerales, etc., son propensas a importantes deterioros como consecuencia de la corrosión promovida por el líquido conductor, electrolito, circundante, lo que lleva emparejada la autodestrucción en corto plazo.

10. Con la incorporación de los ánodos consumibles se crea una pila de Volta en la que el ánodo está formado por un metal o aleación más electronegativo frente al electrolito, que el cátodo o metal base que se desea proteger.

15. La protección catódica consiste por tanto, en hacer cátodo al metal susceptible de corroerse, es decir al metal que se trata de proteger.

Como es sabido, la unión de dos metales diferentes en un electrolito constituye un elemento galvánico.

20. Cuando estos dos metales son unidos por un conductor eléctrico, circula por el exterior una corriente que va del polo positivo al polo negativo, mientras que dentro del electrolito esta corriente circula del polo negativo al positivo. La corriente eléctrica provoca sobre los electrodos sumergidos fenómenos eléctricos, iónicos y electroquímicos que modifican su potencial.

25. Cuando un metal se sumerge en un electrolito se forman en la intercara metal-electrolito una doble capa. Del lado del metal electrones y del lado del electrolito iones metálicos, cationes. Estos cationes aseguran la transformación de la energía química consumida para éste trabajo en energía eléctrica.

30.

476502



- 3 -

Tomemos como ejemplo el hierro, los iones Fe_R^{++} de la red metálica sin estar en solución, pasar a solución bajo la forma de cationes Fe_S^{++} .

5. Los iones Fe_R^{++} poseen un potencial químico $\mu_{Fe_R^{++}}$; éstos en solución, un potencial químico $\mu_{Fe_S^{++}}$, que depende del número de cationes Fe^{++} presentes en el electrolito, es decir de su concentración.

Si $\mu_{Fe_R^{++}}$ es mayor que $\mu_{Fe_S^{++}}$. Los iones Fe^{++} podrán dejar la red del metal y pasar la solución.

10. Pero los cationes Fe^{++} en solución, se acumulan en la proximidad del electrodo y se establece un equilibrio cuando el exceso de energía química iguala al trabajo de las fuerzas eléctricas.

15. $\mu_{Fe_R^{++}} - \mu_{Fe_S^{++}} = -nN.e. \phi$, siendo:

n = valencia del metal

N = n° de Avogadro

e = carga del electrón

ϕ = potencial de la doble capa

pero, $N.e = F$ (constante de Faraday), de donde:

20.
$$\phi = - \frac{\mu_{Fe_R^{++}} - \mu_{Fe_S^{++}}}{n F}$$

25. El potencial de la capa doble, se llama potencial de electrodo absoluto, es negativo por definición (sentido desde la solución al metal).

El potencial $\mu_{Fe_S^{++}}$, se puede escribir bajo la forma más general:

$$E_M = E_{M^+} + \frac{0,059}{n} \log. (M_S^{++})$$

30. Si se le llama ΔF , a la afinidad en Kilo/calorías

416502

- 4 -



de energía química entrñada en el paso de los iones del metal hacia la solución, la relación de Oswald permite calcular el valor de E_{o_M} .

5.
$$E_{o_M} = 0,0434 \frac{\Delta F}{n}$$

para el hierro; $\Delta F = -20,31$ Kilo/calorías, siendo $n=2$, de donde:

$$E_{o_{Fe^{++}}} = - 0,443 \text{ volt.}$$

10: Estos potenciales están referidos a un potencial 0, el del el hidrógeno.

Los metales nobles que tienen un potencial más positivo que el del hidrógeno se les impondrá el signo (+); los metales activos de potencial más negativo se les pondrá el signo (-).

15. Si se asocian dos metales en el mismo electrolito, cada uno posee un potencial propio. La fuerza electromotriz del par galvánico así creado es igual a la diferencia de potenciales que cada metal presente en el electrolito considerado.

20. Si se unen los dos metales por el exterior con un conductor, una corriente circulará entre los dos.

25. El metal que tenga el potencial más anódico se corroerá, y tanto más cuanto la diferencia de potencial sea más grande. El segundo metal de potencial menos anódico recibe del otro electrones, lo que hace su capa doble más negativa. Los cationes del metal (cátodo) no tienen suficiente energía química para pasar a disolución. Dicho de otra manera, puede recibir una energía suficiente para que puedan, en la transformación, en energía química, agregarse a la red metálica (depósito catódico).

30. El segundo metal, se dice que está protegido catódica

4.16502

- 5 -



mente.

Según toda la teoría anterior, puede obtenerse una protección catódica por la aplicación de una corriente eléctrica de sentido conveniente.

5. El suministro de esta corriente se realiza con una pila Volta, en metal consumible más electronegativo, que es unido al metal a proteger. El metal consumible constituye el ánodo de la pila de Volta, de donde deriva el nombre de protección catódica por ánodos consumibles.
10. La protección catódica tiene infinidad de aplicaciones que podemos clasificar en tres grupos: a) protección de estructuras enterradas, b) protección de estructuras sumergidas y d) protección de estructuras en contacto con un electrolito.
15. Entre las estructuras enterradas podemos considerar como tipo de las mismas las canalizaciones, bien destinadas a la conducción de agua, aire comprimido, petróleo, vapor, etc. El factor principal que interviene en el estudio de protección de estas obras, es la relación existente entre el revestimiento de la conducción y la resistividad del suelo. Cuanto más aislante es el revestimiento, menos corriente es necesaria para la protección. Cuanto mayor es la resistividad del suelo menos fácil es aportar a la estructura la corriente para su protección.
- 20.
25. En las conducciones de pequeñas longitudes se utilizan los ánodos consumibles.
- Las estructuras del segundo tipo, las sumergidas, son las que actualmente ofrecen un campo más extenso de protección catódica, presentando además problemas de difícil resolución.
30. Entre estos problemas podemos apuntar, por ejemplo,

416502

- 6 -



la gran dimensión de las superficies a proteger, como puede ocurrir, por ejemplo, con los grandes petroleros que presentan superficies hasta de 25.000 m², repartidos en una longitud de 50 m, existiendo con ello una concentración de superficie no despreciable.

5.

Otros tipos de estructuras sumergibles, aparte de los navios, son las estructuras fijas, tales como muelles sobre pilotes de acero, plataformas de sondeo, etc., y las canalizaciones submarinas.

10.

Estudios recientes parecen demostrar que el tanto por ciento de los lastres en los navios, crece paralelamente con el aumento del tonelaje. Las grandes dimensiones a que actualmente se está llegando en petroleros, por ejemplo, supone una elevación del tanto por ciento de corrosión en sus estructuras.

15.

Así, por ejemplo, para petroleros de 30.000 toneladas, los cráteres de la corrosión registrados sobre las superficies horizontales de los fondos, pueden llegar, después de un año de navegación, a una profundidad de 3 mm; mientras que en los navios de 140.000 toneladas, llegan actualmente de 6 a 10 mm de profundidad.

20.

Otro problema que se presenta en este tipo de estructuras son los lastres, entre los cuales los hay que no reciben nunca carga y lastres de carga o mixtos que son llenados unas veces de agua y otras de productos de carga.

25.

La naturaleza del agua del lastrado interviene en el estudio del sistema de protección catódica. También hay que tener en cuenta la variación de la salinidad en los diferentes mares.

30.

La agresividad de los mares poco salados es sensiblemente equivalente a la de los mares con más alto contenido de

416507

- 7 -



5. sal. La intensidad de protección necesaria será la misma, pero como la resistividad es diferente, la concepción de la protección deberá tener en cuenta este factor. En las aguas de fuerte salinidad los ánodos serán más masivos, en tanto que en las aguas de poca salinidad tienen una superficie más desarrollada.

Basándose sobre la densidad mínima de 80 mA/m^2 , una relación de lastrado de 40 %, y sobre el consumo por A/año, correspondiente a cada aleación de zinc o aluminio, la cantidad de superficie ánodos a proveer por m^2 de superficie a proteger durante cuatro años sería en promedio:

10.

Zn	1.660 gramos
Al (alto rendimiento)	450 gramos
Al (bajo rendimiento)	870 gramos

15.

Si se considera un lastre central de un petrolero de 140.000 toneladas, que tiene un volumen del orden de 24.000 m^3 y que presenta una superficie total aproximada de 23.000 m^2 , la cantidad de ánodos necesaria sería para la protección de esta superficie.

20.

Zn	38 TON
Al (alto rendimiento)	10,3 TON
Al (bajo rendimiento)	20 TON

Los ánodos de Zn utilizados tienen un peso unitario de 22 kg, los de Al de 16 kg. El nº de ánodos para este lastre gigante sería de:

25.

Zn	1.730 ánodos
Al (alto rendimiento)	644 ánodos
Al (bajo rendimiento)	1.250 ánodos

30.

Los ánodos en magnesio que se utilizaron con gran éxito, han sido ultimamente prohibidos en los petroleros, por los reglamentos de guarda costas, debido a razones de seguri-

416502

- 8 -



dad (peligro de incendio).

Todo cuanto queda expuesto hace ver la necesidad y con
veniencia de la protección de las superficies sumergidas median
te cátodos consumibles.

5. Hasta ahora, estos cátodos se obtienen por colada del metal o aleación en estado líquido fundido, en una lingotera horizontal con la forma del ánodo deseado y abierta por la cara superior, que es por donde se alimenta.

10. Anteriormente a la colada, se coloca una varilla de metal base hierro apoyada en los extremos de la lingotera, en la forma prevista para que ocupe una posición coaxial con el ánodo, así como dejando los dos extremos libres de la varilla en un exceso de longitud, de tal forma que sobresalgan del áno
do, (estos extremos son destinados a ser soldados contra la su
15. perficie catódica a proteger, asegurando una buena conductivi-
dad).

20. La primera dificultad que se encuentra en este siste-
ma de colada, es que la varilla se ve sometida a deformación por
la dilatación térmica cuando se efectúa la colada, combándose
o desplazándose de su posición deseada, siendo así que, sin al
canzar su recuperación, se ve obligada por el metal colado que
solidifica a quedar muy alejada de su eje. A su vez, puesto que
la alimentación es por gravedad en todo el recorrido de la va-
rilla dentro del molde, el gradiente térmico de la misma será
25. distinto en cada línea generatriz del semiperímetro dando ori-
gen a "flechas" y tensiones longitudinales importantes.

30. La flexión de la varilla durante la primera etapa de
solidificación, hasta que solidifica por enfriamiento, la zona
pastosa del metal colocado y las diferencias de contracción en
el perímetro de la varilla, en un instante considerado hacen

446502

- 9 -



que la unión o soldadura metal de aportación (ánodo) y varilla, sea muy deficiente, dejando en muchas ocasiones espacios de separación, que pueden también ser almacén de gases, aire, etc.

Como consecuencia de esto, la conductividad del ánodo a través de la varilla es poco asegurada.

5.

Bajo el punto de vista metalúrgico en el proceso de solidificación con lingotera horizontal y colada por gravedad, hemos de decir que, dado que se trata de aleaciones a las que se añade elementos pesados con propensión a la segregación, la repartición de los mismos en la sección del ánodo considerada es bastante heterogénea, en contra de lo previsto, es decir, aleaciones muy controladas en su composición e impurezas permisibles por unidad de volumen.

10.

Otro factor a vigilar en extremo y no de fácil solución, con los rechupes (micro-rechupes en el contacto del metal colado con la varilla y macro-rechupes en la última fracción que solidifica), dando origen durante su funcionamiento como ánodos, a corrosiones locales importantes que aceleran la destrucción del ánodo antes del tiempo previsto.

15.

La alimentación del metal líquido con un cazo, escudilla u otro utensilio similar, lleva a su vez el riesgo de introducir en el seno del metal que solidifica, óxidos o cualquier tipo de impurezas que sobrenaden en la superficie líquida del recipiente alimentador.

20.

Este tipo de problemas u otros tales como el tamaño de grano, frente de solidificación asimétrico, etc. nos han llevado a inventar un sistema que elimine al máximo los factores negativos producidos en la colada, todo con el fin de mejorar sensiblemente la calidad de los ánodos y también como

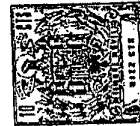
25.

solución económica para lograr una mayor productividad y rendi

30.

416502

- 10 -



miento.

El objeto de la presente invención es la obtención de ánodos consumibles por colada vertical semicontinua, con lo que se evitan todos los inconvenientes antes apuntados.

5. Para la obtención de los cátodos por colada vertical semicontinua, se funde en un horno basculante el metal o aleación de que se trate, vertiendo a continuación dicho metal fundido de forma continua en un canal de alimentación encargado de llevar el metal hasta a un distribuidor dotado de boquillas, las cuales alimentan a su vez a las lingoteras con metal fundido, mientras se desplaza hacia abajo, paralelo asimismo el fondo móvil de dichas lingoteras, manteniendo la alimentación y refrigerandolas para conseguir la solidificación rápida del metal fundido.
10. De acuerdo con la presente invención, previo a la etapa de vertido del metal fundido en el canal de alimentación se coloca en cada lingotera, a partir del fondo móvil de esta y por encima del mismo, una varilla metálica coaxial con dicha lingotera, de longitud superior a la que del ánodo a obtener, varilla que es desplazada axialmente hacia abajo durante el proceso de colada, a la misma velocidad que el fondo de la lingotera, para conseguir su oclusión en la masa del ánodo.
15. El extremo inferior de la varilla se fija al fondo móvil de la lingotera, para conseguir su arrastre por el mismo en la iniciación de su desplazamiento, siendo arrastrado después por el mismo lingote cuando se inicia su solidificación.
20. La adherencia de la varilla al lingote puede mejorarse recubriendo a dicha varilla con una capa de material adecuado para este fin. Esta adherencia puede aumentarse también dotando a la varilla de unas estrias de cualquier forma o bien
- 25.
- 30.

41650^m

- 11 -



mediante pasadores introducidos perpendicularmente a través de aberturas de paso practicadas en dicha varilla.

5. Con este procedimiento pueden obtenerse ánodos de la longitud deseada con solo interrumpir la alimentación en el momento preciso, con lo que se consigue una economía frente al sistema de colada con lingotera horizontal fija, que precisa un modelo distinto de lingotera para cada longitud de ánodo.

10. El procedimiento de la invención permite también obtener ánodos de cualquier sección, ya sea circular, cuadrada, rectangular, etc.

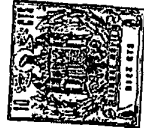
15. Con el procedimiento descrito se consiguen ánodos con un aspecto y presentación de la superficie muy buenos, ya que se evitan las exudaciones, tanto las locales como periódicas, regulando la refrigeración y la altura de metal líquido en la lingotera. Es decir que, los parámetros de temperatura del metal, caudal de agua y velocidad de descenso, son perfectamente controlados, consiguiéndose un frente de solidificación constante, uniforme y lo más plano posible.

20. Al mismo tiempo, la colada en fuente y la filtración previa del metal líquido, evita la fuga de las natas que sobrenadan al interior o a la zona cortical del ánodo.

25. Otra de las ventajas obtenidas, es la perfecta estructura de la totalidad del ánodo, ya que la dimensión de los cristales es muy fina y uniforme, como consecuencia de colada a baja temperatura, refrigeración homogénea y velocidad de solidificación rápida y constante.

30. Con esto se evitan los defectos de estructuras, tales como grano columnar, hierba, zonas macladas o plumiformes, microrechupes, macro y microgrietas, colusiones de gas o sopladuras por aire, etc. También se evita al máximo la segregación,

446502



tanto de la zona pastosa, como por decantación de los productos segregados o insolubles en el estado líquido.

5. Permite además el procedimiento de la invención lograr una buena soldadura entre la varilla y el metal del ánodo, puesto que al ser centrada la alimentación y repartida uniformemente en todo el perímetro de la varilla, no existen diferencias termicas entre cualquiera de sus puntos. Si bien al primer contacto entre los dos metales habra una retracción, dado que la zona central de la línea de solidificación es la mas baja, podrá autoalimentarse del líquido residual, evitando así el interespacio entre ambos.

10. Al mismo tiempo la varilla no tiende a desplazarse de su posición, puesto que los gradientes termicos son radiales e iguales en un todo el perímetro. Por esta misma razón se formará un campo equilibrado de las tensiones residuales en la varilla.

15. En definitiva, la varilla queda en perfecta unión con el ánodo y sin desplazamiento alguno, puesto que la fijación de sus extremos también contribuye a evitar cualquier otro tipo de traslación, pues es verdad que en el sentido longitudinal de la varilla, las temperaturas son progresivamente diferentes, pasando por un máximo a los pocos instantes de ponerse en contacto con el metal que se cuele y descendiendo paulatinamente durante las etapas de susolidificación y refrigeración posterior.

20. El conseguir mantener la varilla en la posición prevista ha resultado siempre uno de los problemas más graves durante el funcionamiento de los ánodos, ya que si la varilla no está centrada, el ataque por corrosión se acentua más intensamente en las zonas, terminando por desprenderse el ánodo, lo que

25.
30.

416502



- 13 -

puede dar origen a una explosión o ignición instantánea. En el caso de barcos petroleros o recipientes que contengan líquidos inflamables, se ve claramente la peligrosidad a la que pueden arrastrar tales fallos.

5. Por último cabe indicar como ventaja la gran capacidad de producción que permite el procedimiento antes descrito, así como su flexibilidad, ya que los cambios de utillaje son muy rápidos reduciendo con ello los costes de fabricación.

10.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven

15. ción por 20 años en España sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ANODOS CONSUMIBLES PARA PROTECCIÓN CATÓDICA POR COLADA VERTICAL SEMICONTINUA; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1.- Procedimiento para la obtención de ánodos consumibles por colada vertical semicontinua, que comprende las etapas de fundir en un horno basculante el metal o aleación de que se trate, verter dicho metal fundido de una forma continua en un canal de alimentación encargado de llevar el metal hasta un

25. distribuidor dotado de boquillas, alimentar a cada lingotera del metal fundido a través de tales boquillas y desplazar hacia abajo, paralelo a si mismo el fondo móvil de las lingoteras mientras se mantiene la alimentación, y refrigerar dichas lingoteras para conseguir la solidificación rápida del metal fun-

30.

416502

- 14 -



- dido, caracterizado porque comprende previo a la etapa de vertido de metal fundido en el canal de alimentación, la colocación en cada lingotera, a partir del fondo móvil de ésta y por encima del mismo, de una varilla metálica coaxial con dicha lingotera, de longitud superior a la del ánodo a obtener, cuya varilla es desplazada axialmente hacia abajo, durante el proceso de colada, a la misma velocidad que el fondo de la lingotera, para su oclusión en la masa del ánodo.
- 5.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el extremo inferior de la varilla se fija al fondo móvil de la lingotera para su arrastre por el mismo en la iniciación de su desplazamiento.
- 10.
- 3.- Procedimiento para la obtención de ánodos consumibles para protección cática por colada vertical semicontinua, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 15.

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

Madrid, - 2 JUL. 1973

ALUMINIO DE GALICIA, S.A.

GOMEZ ASESO Y MUDEY
S. a. Elmado: L. Gasta Fernández