

Cl. P.22C/C25D

P A T E N T E

436380

D E

I N V E N C I Ó N

a favor de ANGLO NAVAL E INDUSTRIAL, S. A., entidad española, domiciliada en Barcelona, calle Aragón, 383, por "MEJORA EN EL PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE ALEACIONES DE ALUMINIO PARA ÁNODOS GALVÁNICOS".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a aleaciones a base de aluminio y, más particularmente, a las que son adecuadas para la formación de ánodos galvánicos. Los requisitos que han de cumplir tales ánodos son un elevado potencial de funcionamiento y un gran rendimiento, medido en términos de sa lida eléctrica por unidad de masa de metal consumido.

5.

Muchas aleaciones convencionales, utilizados para la formación de ánodos, por ejemplo las aleaciones de aluminio, cinc y estaño que son fabricadas actualmente, requie ren un tratamiento térmico después de haber sido coladas,

10.

a fin de ponerlas en condiciones para su empleo. Por otra parte, se presentan considerables ventajas económicas y técnicas con la posibilidad de fabricar ánodos sacrificables o consumibles, que funcionen satisfactoriamente directamente después de la colada, sin la necesidad de un tratamiento térmico corriente.

5.

Se ha encontrado que la incorporación de magnesio, plomo, o una combinación adecuada de ambos metales, en las proporciones correctas a una aleación de aluminio, cinc e indio, proporciona un producto que ya es satisfactorio directamente tal como viene de colada.

10.

De acuerdo con ello la invención proporciona, en uno de sus aspectos, un procedimiento perfeccionado que hace posible la obtención de aleaciones a base de aluminio que comprenden 1-15% de cinc, 0,005-0,1% de indio y 0,4-10% de magnesio o 0,005-1% de plomo, siendo el resto aluminio con una pureza de al menos 99,8% y que contiene impurezas intrascendentes.

15.

La proporción de impurezas de sílice ha de ser inferior a 0,15% y, preferiblemente, por debajo de 0,05%, o sea que bajo el término "impurezas intrascendentes" se debe entender impurezas que no contengan mas de 0,15% de sílice. La proporción de impurezas de hierro ha de ser menor que 0,15% y, preferiblemente, inferior a 0,10%. De preferencia el contenido de cinc está comprendido entre 2 y 10% y, ventajosamente, entre 2,5% y 8%. Preferiblemente el contenido de indio está comprendido entre 0,01 y 0,05% y con ventaja entre 0,03 y 0,04%. El contenido de magnesio se si-

25.

- túa entre 0,4 y 1%, y ventajosamente entre 0,6 y 0,8% particularmente cuando es necesario tener en cuenta restricciones a chispas susceptibles de provocar incendios. La aleación también puede incluir algo de estaño, por ejemplo dentro de la gama de 0,1 a 0,5%. De preferencia, el contenido de plomo está comprendido entre 0,01 y 0,25%, y ventajosamente es de 0,01 a 0,05%, pero en presencia de estaño el contenido de plomo puede subir a más de 0,25%. Particularmente, cuando el contenido de plomo excede de 0,03%, el estaño proporciona resultados beneficiosos, en especial cuando es utilizado en la proporción de 0,07 a 0,125%. Es preferible utilizar asimismo algo de galio, preferiblemente entre 0,005 y 0,017%, por ejemplo 0,01%.

5. En esta memoria todos los porcentajes están indicados en tantos por ciento ponderales.

10. De acuerdo con la invención se preparó y ensayó varios ánodos a base de aluminio a título de ejemplo y de la manera siguiente:

20. Se funde aluminio y se lleva su temperatura a 710°C. Se añade cinc, indio y, en algunos casos, estaño, en la forma requerida y esta operación es seguida por un desgasado. Entonces se adiciona el magnesio en la forma requerida. Para reducir la oxidación a un mínimo, todas las adiciones son llevadas a cabo bajo una capa de Coverall 33F.
25. La fusión es agitada a fondo bajo una temperatura controlada entre 710 y 730°C. Entonces se efectúa la colada en moldes mantenidos a una temperatura de 100 a 250°C.

Se corta trozos de 13 mm de longitud a partir de

- probetas de 25 mm de diámetro del material a ensayar, y se prepara conexiones eléctricas mediante un trozo roscado de varilla de aluminio de 3 mm de diámetro, atornillado en la superficie superior, mecanizada, de la probeta. Las dos superficies mecanizadas son marcadas con un agente de barrera y las muestras pesadas son montadas concéntricamente en tambores de acero dulce arenados, de 228 mm de diámetro y 305 mm de altura que contienen aproximadamente 11 litros de agua de mar natural. Mediante removido se mantiene una agitación suave durante el ensayo y el electrolito del tanque es cambiado regularmente. Los ensayos son llevados a cabo a la temperatura del laboratorio.
- 5.
- 10.

- La corriente suministrada por el ánodo en disolución después de haber sido conectado al tambor de acero, es limitada a una densidad de corriente anódica de 1,55 mA por centímetro cuadrado, mediante un resistor variable incluido en el circuito externo. La caída de tensión entre los extremos de otro resistor, calibrado con precisión y asimismo comprendido en el circuito exterior, es utilizada para controlar el flujo de corriente y estos valores son registrados automáticamente cada cuatro horas durante el ensayo. De esta manera resulta posible calcular la corriente total suministrada por la sección anódica.
- 15.
- 20.

- El periodo de ensayo varía entre 40 y 60 días, al cabo de cuyo tiempo se ha consumido aproximadamente el 50% de la muestra. Las muestras, después de retiradas del lugar de ensayo son lavadas con ácido nítrico 1:1 para eliminar el producto de corrosión adherente, y son repasadas des
- 25.

pués de secas.

La salida teórica para la pérdida de peso particular de las muestras es calculada utilizando un equivalente electroquímico para la aleación en ensayo en cada caso (o sea, se establece una tolerancia para el contenido de cinc de la aleación, y el rendimiento es calculado como el porcentaje de salida teórica suministrada de hecho por el ánodo durante el ensayo.

Se mide los potenciales a intervalos regulares durante todo el ensayo, utilizando un electrodo de calomelano saturado, en contacto con el ánodo de aluminio en disolución o sobre la parte exterior de cualquier corrosión adherente que se encuentre sobre la superficie de la muestra. El valor de potencial indicado es el medido en el último día del ensayo.

En la siguiente tabla I, la columna "Rendimiento" se refiere al porcentaje de rendimiento con una densidad de corriente de $1,55 \text{ mA/cm}^2$ y la columna "Potencial" se refiere a los potenciales de funcionamiento a la misma densidad de corriente y están indicados en milivolt negativos respecto al electrodo de calomelano saturado. En esta tabla todos los ejemplos excepto los 10 y 11, muestran las especificaciones y propiedades de aleaciones obtenidas de acuerdo con la presente invención. Las nueve primeras muestras presentan una pureza de aluminio base de 99,8%; la muestra nº 11 tiene una pureza de base de 99,85% y las restantes de 99,9%. Las muestras 10 y 11 se refieren a ejemplos de control exentos de plomo. En todos los casos, el contenido de sílice no era mayor que 0,05% y el de hierro no pasaba de 0,10%.

T A B L A I

| Composición de la aleación | | | | | | | | |
|----------------------------|---------------|------|-------|--------|-------|-------|------------------|----------------|
| Nº | Magne- sio | Cinc | Indio | Estaño | Galio | Plomo | Rendi- miento | Poten- cial |
| 1 | 0,60 | 3,52 | 0,030 | ---- | 0,007 | --- | 86 | 1110 |
| 2 | 0,78 | 3,54 | 0,030 | ---- | 0,009 | --- | 92 | 1120 |
| 3 | 0,64 | 5,01 | 0,035 | ---- | 0,010 | --- | 90 | 1100 |
| 4 | 0,62 | 2,51 | 0,030 | ---- | 0,008 | --- | 91 | 1100 |
| 5 | 0,60 | 3,55 | 0,025 | ---- | 0,010 | --- | 91 | 1100 |
| 6 | 0,62 | 3,54 | 0,050 | ---- | 0,009 | --- | 89 | 1110 |
| 7 | 0,67 | 3,51 | 0,03 | 0,09 | 0,010 | --- | 85 | 1100 |
| 8 | 0,99 | 3,95 | 0,048 | 0,09 | 0,010 | --- | 81 | 1060 |
| 9 | 0,36 | 3,57 | 0,035 | ---- | 0,010 | --- | 85 | 1000 |
| 10 | ---- | 3,50 | 0,032 | ---- | 0,009 | --- | 80 | 1050 |
| 11 | ---- | 3,48 | 0,025 | ---- | 0,009 | --- | 84 | 1030 |
| 12 | ---- | 3,51 | 0,030 | ---- | 0,010 | 0,01 | 88 | 1110 |
| 13 | ---- | 3,52 | 0,034 | ---- | 0,010 | 0,02 | 84 | 1120 |
| 14 | ---- | 3,55 | 0,036 | ---- | 0,010 | 0,03 | 85 | 1120 |
| 15 | ---- | 3,63 | 0,035 | ---- | 0,01 | 0,2 | 78 | 1110 |
| 16 | ---- | 3,17 | 0,030 | ---- | 0,006 | 0,02 | 79 | 1120 |
| 17 | ---- | 3,25 | 0,030 | ---- | 0,006 | 0,02 | 79 | 1090 |
| 18 | ---- | 3,21 | 0,027 | ---- | 0,007 | 0,02 | 87 | 1100 |
| 19 | ---- | 3,21 | 0,028 | ---- | 0,006 | 0,02 | 70 | 1130 |
| 20 | ---- | 3,24 | 0,029 | ---- | 0,005 | 0,05 | 72 | 1110 |
| 21 | ---- | 2,54 | 0,028 | ---- | 0,006 | 0,02 | 80 | 1130 |
| 22 | ---- | 2,99 | 0,030 | ---- | 0,007 | 0,02 | 70 | 1100 |
| 23 | ---- | 3,21 | 0,030 | ---- | 0,008 | 0,02 | 82 | 1130 |
| 24 | ---- | 3,22 | 0,023 | ---- | 0,077 | 0,025 | 72 | 1110 |
| 25 | ---- | 7,53 | 0,03 | 0,11 | 0,01 | 0,30 | 86 | 1100 |
| 26 | ---- | 3,53 | 0,03 | 0,08 | 0,007 | 0,02 | 84 | 1030 |
| 27 | ---- | 3,57 | 0,03 | 0,08 | 0,005 | 0,04 | 77 | 1020 |
| 28 | ---- | 3,48 | 0,03 | 0,07 | 0,005 | 0,04 | 88 | 1010 |
| 29 | ---- | 3,53 | 0,03 | 0,05 | 0,009 | 0,11 | 74 | 1100 |
| 30 | ---- | 3,45 | 0,03 | 0,08 | 0,010 | 0,20 | 79 | 1120 |
| 31 | ---- | 7,53 | 0,03 | 0,11 | 0,010 | 0,30 | 86 | 1100 |
| 32 | ---- | 7,39 | 0,03 | 0,08 | 0,008 | 0,16 | 88 | 1110 |

Es de notar que en el caso de la composición nº 9 en la que el contenido de magnesio es inferior a 0,4%, el potencial de funcionamiento cae a -1000 mV y que el ánodo resultante es menos satisfactorio que los que presentan mayores contenidos de magnesio.

La tabla II muestra otros ejemplos de especificaciones y propiedades de ánodos hechos a partir de aleaciones obtenidas de acuerdo con la presente invención. En todos estos ejemplos el contenido de cobre es inferior a 0,005% y los contenidos de sílice y hierro son los indicados. El resto de la composición es aluminio de 99,8% en pureza.

TABLA II

| Nº | <u>Composición de la aleación</u> | | | | | Galio | Rendimiento | Potencial |
|----|-----------------------------------|--------|--------|------|-------|-------|-------------|-----------|
| | Magnesio | Sílice | Hierro | Cinc | Indio | | | |
| 33 | 0,69 | 0,10 | 0,06 | 3,54 | 0,032 | 0,012 | 96 | 1110 |
| 34 | 0,70 | 0,04 | 0,10 | 3,55 | 0,033 | 0,012 | 86 | 1110 |
| 35 | 0,70 | 0,04 | 0,03 | 3,52 | 0,030 | 0,011 | 93 | 1110 |
| 36 | 0,72 | 0,13 | 0,08 | 7,53 | 0,03 | 0,012 | 88 | 1075 |
| 37 | 0,68 | 0,04 | 0,04 | 3,56 | 0,03 | 0,011 | 87 | 1120 |
| 38 | 0,71 | 0,08 | 0,06 | 4,59 | 0,034 | 0,012 | 84 | 1100 |

Se ha investigado el efecto de las variaciones de las técnicas de colada sobre las propiedades electroquímicas de las aleaciones obtenidas de acuerdo con la invención. Esta investigación abarca las variaciones en la temperatura del metal líquido, variaciones en la temperatura del molde

- y las variaciones en la técnica de enfriado. Se ha probado tres técnicas de enfriamiento: Una, de ellas, identificada como "procedimiento normal", implica la colada del metal en un molde y, cuando se ha solidificado suficientemente, la retirada de la pieza del molde dejándola enfriar; la segunda técnica, identificada como "temple al agua, agua fría", significa que el metal es colado en un molde y, cuando se ha solidificado suficientemente, la pieza es retirada del mismo y templada en agua fría, en tanto que la tercera técnica, identificada como "enfriamiento muy lento en molde", implica la colada del metal dentro del molde y dejarlo enfriar hasta la temperatura ambiente. Esta última técnica proporciona una velocidad de enfriamiento retardada y mejores resultados, tal como puede apreciarse en la tabla III siguiente. La aleación utilizada para la investigación de los resultados indicados contiene 0,68% de magnesio, 4,01% de cinc, 0,038% de indio, 0,012% de galio, 0,12% de sílice, 0,07% de hierro y menos de 0,005% de cobre.

T A B L A III

| Temperatura del metal líquido °C | Temperatura media del molde, °C | Tratamiento adicional | Rendimiento | Potencial |
|----------------------------------|---------------------------------|------------------------|-------------|-----------|
| 720 | 200 | Procedimiento normal | 76 | 1100 |
| 720 | 260 | Temple en agua fría | 74 | 1095 |
| 720 | 360 | Tratamiento normal | 73 | 1100 |
| 800 | 300 | Tratamiento normal | 79 | 1115 |
| 720 | 260 | Enfriamiento muy lento | 93 | 1120 |

La adición de elementos refinadores de grano, tales como circonio y titanio, a las aleaciones obtenidas de acuerdo con la invención, está representada por los resultados de ensayos resumidos en la tabla IV siguiente. Estos resultados indican que se obtiene efectos beneficiosos mediante la adición de titanio, como elemento refinador de grano, en la proporción de 0,005 a 0,07%, y más específicamente, dentro de 0,01 a 0,04%. En todas las aleaciones indicadas, el contenido de cobre era de menos del 0,01%.

T A B L A IV

| Anodo Nº | Composición, % | | | | | | Ti | Rendi- miento | Poten- cial |
|-------------|--|------|------|-------|-------|------|-------|------------------|----------------|
| | Mg (El resto Al de 99,8% de pureza) | Si | Fe | In | Ga | Zn | | | |
| G1 | 0,74 | 0,08 | 0,06 | 0,031 | 0,01 | 3,75 | <.01 | 80 | 1110 |
| G2 | 0,71 | 0,09 | 0,06 | 0,030 | 0,013 | 3,82 | <.005 | 87 | 1100 |
| G3 | 0,69 | 0,09 | 0,06 | 0,034 | 0,01 | 3,79 | <.01 | 85 | 1120 |
| G4 | 0,68 | 0,08 | 0,07 | 0,036 | 0,01 | 3,79 | 0,2 | 94 | 1120 |
| G5 | 0,73 | 0,08 | 0,06 | 0,034 | 0,012 | 3,81 | 0,015 | 85 | 1100 |
| G6 | 0,63 | 0,07 | 0,06 | 0,037 | 0,01 | 3,75 | 0,02 | 83 | 1100 |
| G7 | 0,69 | 0,07 | 0,06 | 0,034 | 0,012 | 3,86 | 0,020 | 93 | 1110 |
| G8 | 0,66 | 0,07 | 0,07 | 0,035 | 0,01 | 3,81 | 0,02 | 81 | 1100 |
| G9 | 0,70 | 0,08 | 0,07 | 0,035 | 0,013 | 3,80 | 0,02 | 91 | 1090 |
| G10 | 0,64 | 0,08 | 0,08 | 0,037 | 0,01 | 3,81 | 0,02 | 95 | 1100 |

10. Serán independientes del alcance de la presente invención los detalles accesorios y demás características no esenciales, empleadas en la puesta en práctica de la misma, tales como los medios y aparatos utilizados para ello, por quedar todo comprendido dentro del marco de las siguientes reivindicaciones.

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

5. 1. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, caracterizada esencialmente por el hecho de fundir aluminio, formando con el mismo un baño que es tratado posteriormente con 1 a 15% de cinc, 0,005 a 0,1% de indio y 0,4 a 10% de magnesio, siendo el resto aluminio de al menos 99,8% de pureza, con impurezas intrascendentes.
10. 2. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada esencialmente por el hecho de que las impurezas contienen menos de 0,2% de sílice y de hierro, respectivamente, considerados respecto al peso total de aleación.
15. 3. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada esencialmente por el hecho de que el contenido de cinc está comprendido entre 2 y 10%.
20. 4. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 3, caracterizada esencialmente por el hecho de que el cinc es hecho intervenir en el tratamiento en proporción de no menos que 2,5% y no más que 8%.
- 25.

5. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada esencialmente por el hecho de que el indio es hecho intervenir en el procedimiento en una proporción comprendida entre 0,01 y 0,05%.

10. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizada esencialmente por el hecho de que el contenido de indio se encuentra comprendido entre 0,03 y 0,04%.

15. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada esencialmente por el hecho de que el magnesio interviene en el tratamiento en una proporción comprendida entre 0,4 y 1%.

20. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada esencialmente por el hecho de que el contenido de magnesio está comprendido entre 0,6 y 0,8%.

25. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada esencialmente por el hecho de hacer intervenir asimismo en el tratamiento, galio en la relación de 0,1 a 0,5%.

10. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada esencialmente por el hecho de que el galio es utilizado en la relación de 0,005 a 0,017%.

11. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada esencialmente por el hecho de que el porcentaje de galio es de aproximadamente 0,01.

12. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada esencialmente por el hecho de incluir en el tratamiento la acción de un agente refinador de grano, tal como titanio, en la proporción de 0,005 a 0,07%.

13. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada esencialmente por el hecho de llevar a cabo el tratamiento con 1 a 15% de cinc, 0,005 a 0,1% de indio y 0,005 a 1% de plomo.

14. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada esencialmente por el hecho de que el plomo es hecho intervenir en el tratamiento en proporción comprendida entre 0,01 y 0,25%.

15. Mejora en el procedimiento de fabricación

de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada esencialmente por el hecho de hacer participar en el tratamiento 0,01 a 0,5% de estaño.

5. 16. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizada esencialmente por el hecho de que el contenido de estaño se halla comprendido entre 0,05 y 0,15%.
10. 17. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado esencialmente por el hecho de que el contenido de plomo es mayor que 0,03% y el estaño se encuentra presente en la relación de 0,07 a 0,125%.
15. 18. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos, de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizada esencialmente por el hecho de que el plomo se halla presente en el tratamiento en una proporción de más de 0,25%.
20. 19. Mejora en el procedimiento de fabricación de aleaciones de aluminio para ánodos galvánicos.

La presente memoria consta de trece hojas foliadas

Barcelona, 8 de abril de 1975

ANGLO NAVAL E INDUSTRIAL, S. A.
P.a.

