



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 

 $\bigcirc$  Número de publicación:  $2\ 316\ 423$ 

(51) Int. Cl.:

**B23K 9/173** (2006.01)

	_	,	
(12	2)	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUR	OPFA
<u> </u>	_	110/10/00/01/01/01/01/01/01/01/01/01/01/	O. E.

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 01402199 .2
- 96 Fecha de presentación : **21.08.2001**
- 97 Número de publicación de la solicitud: 1186368 97 Fecha de publicación de la solicitud: 13.03.2002
- 🗿 Título: Procedimiento de soldadura MIG del níquel y aleaciones de níquel con gas de protección a base de argón y de CO<sub>2</sub>.
- (30) Prioridad: **06.09.2000 FR 00 11349**
- 73 Titular/es: L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude 75, quai d'Orsay 75007 Paris, FR
- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 16.04.2009
- (2) Inventor/es: Biskup, Laurent; Marchand, Didier; Fortain, Jean-Marie y Mounton, Jean-Yves
- 45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 16.04.2009
- (74) Agente: Justo Vázquez, Jorge Miguel de

ES 2 316 423 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

#### DESCRIPCIÓN

Procedimiento de soldadura MIG de níquel y aleaciones de níquel con gas de protección a base de argón y de CO<sub>2</sub>.

La presente invención se refiere a un procedimiento de soldadura MIG (Metal Inert Gas) que permite soldar eficazmente las aleaciones de níquel y mezclas gaseosas particulares destinadas a un procedimiento de este tipo.

En la soldadura MIG, la función primera del gas de soldadura es proteger en su conjunto el metal en fusión que se transfiere en el arco y que proviene de la fusión de la extremidad del hilo-electrodo fusible, y el baño de fusión constituido de metal depositado y metal de base. El argón es un gas inerte utilizado con frecuencia con este objetivo.

Sin embargo, para la soldadura MIG de los aceros, se conoce que el argón solo no basta para optimizar el procedimiento. En efecto, bajo argón solo, el arco y la transferencia de metal en el arco son inestables.

Con el fin de remediar este problema, es clásico añadir al argón un gas oxidante que tiene por efecto estabilizar el pie del arco, es decir la tarea catódica, ya que la ligera oxidación superficial procedente de la presencia de oxígeno hace entonces más emisivos a los materiales que hay que soldar. Así, se obtiene una soldadura más estable y sin proyecciones, y un cordón de soldadura más regular.

En calidad de gas oxidante o elemento estabilizador, se puede utilizar el oxígeno o el dióxido de carbono, la naturaleza o el contenido del elemento estabilizador variando de acuerdo con la clase o la composición de los materiales a soldar

Para los aceros al carbono, por ejemplo, el contenido en dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) varía de algunos % a 100% en volumen, más habitualmente de 5 a 60% en vol.

Por el contrario, para los aceros inoxidables, para los cuales es necesario limitar la oxidación superficial del material y el contenido en carbono del metal depositado, el contenido en dióxido de carbono está comprendido en general, de acuerdo con los regímenes de transferencia retenidos, entre 1 y 3% vol. Sin embargo, si el elemento oxidante es el oxígeno, como su poder oxidante es superior al del dióxido de carbono, el contenido añadido puede ser inferior a esos valores.

Así, el documento US-A-4071732 muestra un procedimiento de soldadura con protección gaseosa de alta velocidad del acero que utiliza una mezcla gaseosa formada por un gas inerte, como el argón, con un contenido de menos de 30% de CO<sub>2</sub> o menos de 5% de O<sub>2</sub>.

Por otra parte, el documento EP-A-639423 se refiere a un procedimiento de soldadura por arco de aluminio y de sus aleaciones que utiliza un gas de protección que contiene argón y/o helio y hasta un 0,1% de CO<sub>2</sub> y/o de oxígeno.

Además, el documento EP-A-544187 describe un procedimiento de soldadura por arco con un hilo fusible de aceros fuertemente aleados, en especial aceros al níquel, que utilizan mezclas gaseosas que contienen de 0,01% a 0,50% de CO<sub>2</sub> o de O<sub>2</sub>, y argón y eventualmente helio para el resto. Las mezclas preferidas contienen de 14,09% a 50% de argón y helio para el resto.

Sin embargo, actualmente se plantea un problema en el caso de la soldadura MIG del níquel y las aleaciones de níquel.

El níquel y sus aleaciones presentan dos características principales que están en la base de sus aplicaciones en los campos de la química, de la petroquímica, de lo nuclear, de la aeronáutica y de lo espacial, a saber:

- una buena resistencia a la corrosión en medios muy diversos. Como para los aceros inoxidables, es la adición de cromo la que da a la aleación su resistencia a la oxidación, esta característica pudiendo ser reforzada por la presencia de cromo y molibdeno; y

- una buena resistencia a alta temperatura cuando están comprendidos en medio oxidante.

50

55

Si se omite la metalurgia de la soldadura y se hace referencia simplemente al aspecto operatorio, es decir la fusión del hilo, y protección del metal en fusión, la soldadura del níquel y de sus aleaciones presenta la particularidad, en comparación con los aceros inoxidables, de una viscosidad más importante del metal en fusión debido a los efectos del níquel y del molibdeno sobre las tensiones superficiales del baño, así como una mayor dificultad para proteger de la oxidación el metal fundido que se mantiene a alta temperatura.

Esto se traduce en general por cordones de soldadura que pueden ser abombados e irregulares, característicos de un metal que presenta una mala capacidad de mojado y un arco inestable, resultado de una densidad de energía demasiado débil y mal repartida.

Si los medios de protección gaseosa utilizados son insuficientes, el cordón puede igualmente ser muy oxidado hasta presentar una coloración negruzca, pegajosa difícil de eliminar.

Por ello, el objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento de soldadura MIG del níquel y de sus aleaciones que permita realizar una unión de soldadura con un mojado correcto en superficie y continuo a todo lo largo con una oxidación superficial muy reducida.

En otros términos, el objetivo de la invención es proponer un procedimiento de soldadura MIG del níquel y de sus aleaciones utilizando una mezcla gaseosa de protección que garantice una mayor estabilidad de arco así como una mayor densidad de energía y un mejor mojado del cordón que el habitualmente obtenido por este procedimiento.

En efecto, por una parte, un arco más estable y más concentrado permite aumentar la penetración (profundidad) y, por consiguiente para un espesor dado, aumentar la velocidad de soldadura y, por otra parte, limitando muy significativamente la oxidación de superficie de los cordones que se mantiene aceptable, se suprimen las intervenciones habitualmente necesarias de pulido o cepilladura en la soldadura multi-pases o en el terminado de cordón.

La invención concierne entonces a un procedimiento de soldadura MIG del níquel y de las aleaciones de níquel, con hilo-electrodo fusible con la utilización de una protección gaseosa de por lo menos una parte de la zona de soldadura, en la cual la protección gaseosa es una mezcla gaseosa que contiene (en volumen) de 0.05% a 0.5% de CO<sub>2</sub>, y de argón, caracterizado porque la mezcla gaseosa contiene, además, de 17% a 30% de helio o de 0,1% a 10% en volumen de hidrógeno.

De acuerdo con el caso, el procedimiento de la invención puede comprender una o varias de las características siguientes:

- la mezcla gaseosa contiene menos de 25% de helio.

15

20

25

40

50

- la mezcla gaseosa contiene, además, de 0.1% a 7% en volumen de hidrógeno.
  - la mezcla gaseosa contiene de 0.1% a 0.5% de  $CO_2$ , de preferencia de 0.1% a 0.4% de  $CO_2$ , preferiblemente aún de 0.1% a 0.3% de  $CO_2$ .
- la mezcla gaseosa está constituida en volumen de 0.1 a 0.5% de CO<sub>2</sub>, de 17% a 19% de helio y de argón para el resto, de preferencia del orden de 0.3% de CO<sub>2</sub>, del orden de 18% de helio y de argón para el resto.
  - la mezcla gaseosa está constituida en volumen de 0.1 a 0.3% de CO<sub>2</sub> y de argón para el resto.
- la mezcla gaseosa está constituida en volumen de 0.1 a 0.3% de CO<sub>2</sub>, de 17 a 30% de helio y de argón para el resto.
  - la mezcla gaseosa está constituida en volumen de 0.1 a 0.3% de CO<sub>2</sub>, de 1 a 5% de hidrógeno y de argón para el resto, de preferencia de 0.1 a 0.3% de CO<sub>2</sub>, de 3 a 5% de hidrógeno y argón para el resto.
  - se utiliza un hilo fusible compacto o recubierto cuya clase se selecciona en función de la o las familias de aleaciones involucradas, es decir en función de la aleación de níquel a soldar.
- el procedimiento es, en función de la naturaleza del hilo utilizado (macizo o recubierto), de régimen de transfe-45 rencia de arco corto (short arc), pulsado o pulverización axial (spray).

Además, la invención se refiere también a una mezcla gaseosa constituida en volumen de 0.11% a 0.3% de  $CO_2$ , de 17 a 30% de helio y de argón para el resto, de preferencia contiene menos de 25% de helio.

### Ejemplos ilustrativos de la invención

Los inventores de la presente invención han efectuado un cierto número de ensayos y han puesto en evidencia que ciertos gases o familias de gases de protección habitualmente dedicadas a la soldadura de los aceros inoxidables pueden convenir también para soldar eficazmente las aleaciones de níquel, aunque las propiedades de estos dos tipos de materiales sean totalmente diferentes, a condición de limitar el contenido en elemento oxidante, es decir aquí el contenido en CO<sub>2</sub>.

Así, una mezcla ternaria constituida esencialmente de argón con la adición de 18% de helio y de 1% de CO<sub>2</sub> (hasta alcanzar el 100% en volumen) puede sin dudas convenir para soldar las aleaciones de níquel, en particular si el conjunto soldado se somete, después de la soldadura, a una operación de acabado, tal como una operación química de decapado-pasivación o mecánica de limpieza de la soldadura que se encuentra ligeramente oxidada durante y después de la soldadura.

De cualquier manera, si en esas mismas condiciones de realización, el conjunto soldado se mantiene en bruto después de la soldadura, la naturaleza de la protección gaseosa debe estar adaptada con el fin de obtener un buen compromiso entre la estabilidad de arco y la limitación de la oxidación de superficie del cordón.

A partir de los ensayos efectuados, se deducen tres familias principales de mezclas gaseosas utilizables para soldar las aleaciones de níquel, a saber:

- las mezclas gaseosas binarias de argón y de CO<sub>2</sub> que tienen un contenido en CO<sub>2</sub> preferiblemente superior a alrededor de 0,1% para garantizar la estabilidad del arco e inferior a 1% para limitar la oxidación del metal depositado, de preferencia inferior a 0,3%.
- las mezclas gaseosas ternarias argón + CO<sub>2</sub> + helio, con un contenido en CO<sub>2</sub> idéntico a las mezclas precedentes y cuyo contenido en helio está comprendido entre 15 a 50% (el resto siendo de argón), lo que permite mejorar el mojado del cordón,
- las mezclas argón +  $CO_2$  + hidrógeno  $(H_2)$  con un contenido en  $CO_2$  idéntico a aquellos de las mezclas precedentes y cuyo contenido en hidrógeno está comprendido entre alrededor de 1% y alrededor de 5% (el resto siendo de argón) de manera que mejore todavía más el mojado y que permita, de acuerdo con el carácter reductor del hidrógeno, limitar la oxidación superficial del cordón.

Los gráficos de la tensión (en voltios) en función del tiempo (en segundos) obtenidos en soldadura MIG con gas protector constituido por argón puro (Fig. 1a) y, a título de comparación, con el argón adicionado de 0.11% de CO<sub>2</sub> de acuerdo con la invención (Fig. 1b) se presentan en las figuras 1a y 1b.

Estos gráficos se han obtenido mediante la realización de una soldadura MIG de corriente pulsada con depósito de una chapa compacta sobre un material en aleación de níquel de clase 625 y con un material de aporte (hilo) de la misma clase, para una velocidad de soldadura de 21 cm/min y una velocidad de hilo de 4.5 m/min.

Se ve claramente que la adición de 0,11% de CO<sub>2</sub> (fig. 1b) en régimen pulsado es suficiente para estabilizar el arco eléctrico ya que se obtiene una reducción de las variaciones de tensión en cresta (ΔUc) y de las variaciones de tensión en el momento del desprendimiento (ΔUc) de la gota de metal fundido.

De manera análoga, se ha comprobado igualmente una influencia similar para una adición de 0,11% de CO<sub>2</sub> en una base de argón que contiene alrededor de 5% de hidrógeno (Fig. 2b) con relación a una mezcla gaseosa de referencia constituida únicamente por argón e hidrógeno en las mismas proporciones (Fig. 2a), que se explica por una influencia acumulada benéfica del CO<sub>2</sub> a aquella del hidrógeno sobre la constricción del arco, es decir un aumento de la densidad de energía, y en la reducción de la oxidación superficial de los cordones.

Del mismo modo, resultados similares se han obtenido para una adición de 0,11% de CO<sub>2</sub> en una base de argón que contiene alrededor de 18 a 20% de helio (Fig. 2b') con relación a una mezcla gaseosa de referencia constituida únicamente de argón y de helio en las mismas proporciones (Fig. 2a').

Por otra parte, los resultados de la soldadura obtenidos en los diferentes ensayos realizados sobre placas en aleación de níquel INCO 625 de espesor de 3 mm, se dan en la tabla I ofrecida a continuación que muestra los aumentos de velocidad de soldadura y de mejoramiento de la estabilidad del arco, durante la transferencia de metal, observadas por diferentes mezclas gaseosas de acuerdo con la invención y ello, por comparación con el argón puro (índices de referencias 1), mientras que estas diferentes mezclas son utilizadas en calidad de gas de protección en el procedimiento MIG.

(Tabla pasa a página siguiente)

50

45

55

60

# **TABLA** Ensayos comparativos en soldadura MIG

	ARTE	INVENCIÓN					
	ANTERIOR						
Argón	100% vol.	El resto hasta 100% en vol.					
Helio	/	/	18 a 20%	/			
H <sub>2</sub>	/	/	/	4 a 5%			
CO <sub>2</sub>	/	0.11%	0.11 a 1%	0.11%			
Estabilidad	Mala	Buena	Buena	Buena			
del arco	Fig.1a	Fig.1b	Fig.2b'	Fig.2b			
Velocidad							
de	referencia	+12%	+17%	+26%			
soldadura							
Tipo de							
aleaciones	Evaluación sobre INCO 625						
de níquel							

Por otra parte, se ha representado en las figuras 3 a 6, las mediciones de los cordones realizadas por soldadura MIG en chapa compacta, en las mismas condiciones operatorias que precedentemente, utilizando diferentes mezclas gaseosas, a saber el argón puro o mezclas conformes con la invención, es decir que comprenden argón adicionado con 0.11% de CO<sub>2</sub> y que comprenden eventualmente, además, 20% de helio, alrededor de 1.5% de hidrógeno o alrededor de 5% de hidrógeno.

Estas figuras 3 a 6 ilustran la penetración (P) de soldadura obtenida (fig. 3), el largo (l) del cordón obtenido (fig. 4), el sobre-espesor (s) resultante (fig. 5) y el ángulo (a) de mojado (fig. 6) obtenidos con cada uno de los gases o 45 mezclas gaseosas sometidos a prueba; estos diferentes parámetros de medida y su posicionamiento se esquematizan en la figura 7.

Estos resultados demuestran claramente el interés, con relación al argón puro, de utilizar las adiciones gaseosas de CO<sub>2</sub>, por una parte, y de helio o de hidrógeno, por otra parte, puesto que tales adiciones conducen:

- a un aumento de la penetración P,
- a un mejoramiento del mojado que se traduce en un aumento de la anchura, es decir un ancho (1) de cordón más importante y una disminución del sobre-espesor (s), así como en un aumento del ángulo de mojado. 55
  - una reducción muy sensible de la oxidación de superficie de los cordones con una adición complementaria de alrededor de 4 a 5% de hidrógeno.

60 Estas evaluaciones de morfología de los cordones han sido igualmente completadas por una caracterización de las uniones soldadas correspondientes, a saber compacticidad y características mecánicas, especialmente para poder decidir sobre la eventualidad de un daño de las uniones soldadas por una solubilidad excesiva del hidrógeno en el metal fundido que pueda provocar no solo una tasa de porosidades redhibitoria sino también valores de resiliencia insuficientes a baja temperatura.

5

35

Los resultados comparativos obtenidos por el procedimiento MIG de acuerdo con la invención y por los procedimientos TIG o plasma, sobre ensamblajes en aleación de níquel de tipos INCO 600 y 625, y presentadas en la tabla II a continuación muestran:

- coeficientes de uniones y de valores intrínsecos de resiliencia a -196°C del todo comparables con aquellos obtenidos en procedimientos de soldadura TIG (Tungsten Inert Gas) y plasma que utilizan gases de protección de tipo Ar/H<sub>2</sub>.
- una tasa de hidrógeno total en soldadura multi-pasos de alrededor de 8 ppm, que se posiciona de acuerdo con los
   materiales sometidos a prueba, entre los 2 procedimientos antes citados, a saber de 6 ppm en soldadura de plasma a
   14 ppm en TIG.

TABLA II

Comparación de los comportamiento en soldadura MIG, TIG y plasma

Aleación	Aleación		INCO 625			INCO 600		
Procedim	Procedimiento		PLASMA	MIG	TIG	PLASMA	MIG	
Rm metal soldado (en Mpa)		813	820	823	682	655	671	
	Rm metal de base (en Mpa)		924			717		
(Rm meta	de unión l soldado metal de	0.88	0.89	0.89	0.95	0.91	0.93	
Resi-	+20°C	42	49	56	88	84.5	80.6	
liencia KCV (j)	expan- sión lateral (en mm)	1.4	1.4	1.2		1.9		
	-196°C	38.7	38	49	88	99.3	83	
	expan- sión lateral (en mm)	1.2	1.2	1.3		1.8		
contenido total en hidrógeno en el metal soldado (ensamblaje)				4 ppm			4.6 ppm	
Contenido total en hidrógeno en el metal soldado (multi-capas)		14 ppm	6 ppm	7.3ppm	12 ppm	6 ppm	8 ppm	

La contaminación por el hidrógeno del metal fundido no es por lo tanto más crítica que en soldadura TIG o plasma y no provoca ninguna degradación significativa de las características intrínsecas de los ensamblajes.

Además, tales adiciones gaseosas pueden mejorar la productividad gracias a un aumento de la velocidad de soldadura. En efecto, con relación al argón puro, para una misma penetración o para una misma anchura de cordón, es posible aumentar considerablemente la velocidad de soldadura, como se muestra en la figura 8 donde una mezcla gaseosa Ar+H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> provoca una ganancia de velocidad de soldadura que puede alcanzar alrededor de +26%.

Por otra parte, un examen del aspecto de superficie de los cordones ha confirmado el interés de limitar el contenido en CO<sub>2</sub> para minimizar la oxidación superficial, tanto en soldadura automática como en soldadura manual.

En la práctica, operar adiciones de acuerdo con la invención es entonces favorable para operaciones de soldadura (unión entre 2 o varios elementos) o de recarga. Se limita en los 2 casos las operaciones de acabado después de la soldadura y se mejora el comportamiento en cuanto a la resistencia a la corrosión de los ensamblajes sin degradar sus propiedades mecánicas.

Estructuras en níquel o aleaciones de níquel soldadas por el procedimiento MIG de la invención son, por ejemplo:

- tuberías, bombas, intercambiadores, aparatos tipo caldera para la química de la sosa y de las fibras sintéticas
   (familia de Ni puro);
  - columnas, reactores, intercambiadores de calor, depósitos de almacenaje para la química del ácido fluorhídrico, las fábricas de desalinización de agua de mar, el offshore (familia de los NiCu), reactores nucleares on shore o embarcados (familia de los NiCr);
    - hornos y colectores de reformación y craqueo catalítico en petroquímica (familia de los NiCrFe);
    - turborreactores en aeronáutica y turbinas de gas (clase NiCrFeNb);

25

65

 - recipientes de almacenamiento de gases licuados, fijos o transportables, realizados en aceros a 5.5 o 9% Ni cuya soldadura reclama un metal de aporte de clases NiCr o NiCrMo.

#### REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento de soldadura MIG del níquel y de las aleaciones de níquel, con hilo-electrodo fusible y realización de una protección gaseosa de al menos una parte de la zona de soldadura, en el cual la protección gaseosa es una mezcla gaseosa que contiene (en volumen) de 0.05% a 0.5% de CO<sub>2</sub> y de argón, **caracterizado** porque la mezcla gaseosa contiene, además, de 17% a 30% de helio o de 0.1% a 10% de hidrógeno.
- 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la mezcla gaseosa contiene menos de 25% de helio.
  - 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la mezcla gaseosa contiene de 1% a 7% en volumen de hidrógeno.
- 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la mezcla gaseosa contiene de 0.1% a 0.5% de CO<sub>2</sub>, de preferencia de 0.1% a 0.4% de CO<sub>2</sub>, aún más preferiblemente de 0.1% a 0.3% de CO<sub>2</sub>.
  - 5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la mezcla gaseosa está constituida en volumen de 0.1 a 0.5% de CO<sub>2</sub>, de 17 a 19% de helio y de argón para el resto, de preferencia del orden de 0.3% de CO<sub>2</sub>, del orden de 18% de helio y de argón para el resto.
    - 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la mezcla gaseosa está constituida en volumen de 0.1 a 0.3% de CO<sub>2</sub> y argón para el resto.
- 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la mezcla gaseosa está constituida en volumen de 0.1 a 0.3% de CO<sub>2</sub>, de 17 a 30% de helio y de argón para el resto.
  - 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la mezcla gaseosa está constituida en volumen de 0.1 a 0.3% de CO<sub>2</sub>, de 1 a 5% de hidrógeno y de argón para el resto, de preferencia de 0.1 a 0.3% de CO<sub>2</sub>, de 3 a 5% de hidrógeno y de argón para el resto.
    - 9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque se utiliza un hilo fusible compacto o recubierto cuya clase se selecciona en función de la aleación de níquel a soldar.
- 10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el procedimiento es, en función de la naturaleza del hilo utilizado, de régimen de transferencia por arco corto, pulsado o pulverización axial.
  - 11. Mezcla gaseosa constituida en volumen de 0.11 a 0.50% de CO<sub>2</sub>, de 17 a 30% de helio y de argón para el resto.
- 12. Mezcla gaseosa de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada** porque contiene menos de 25% de helio.

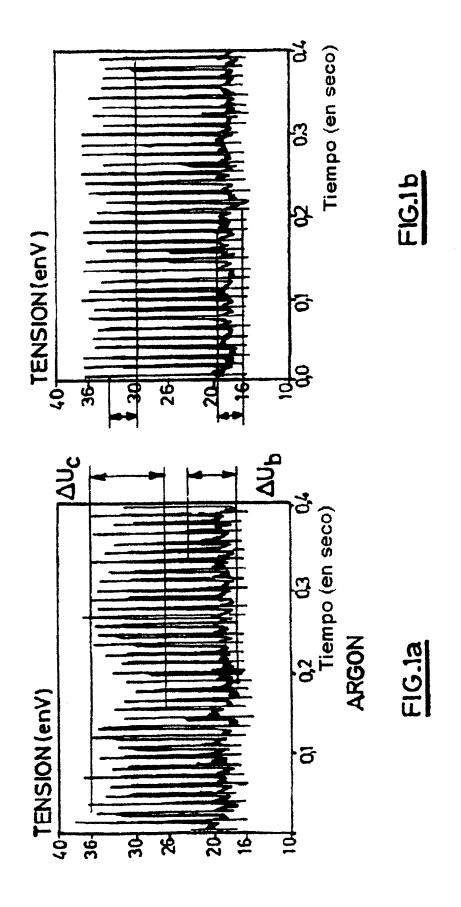
8

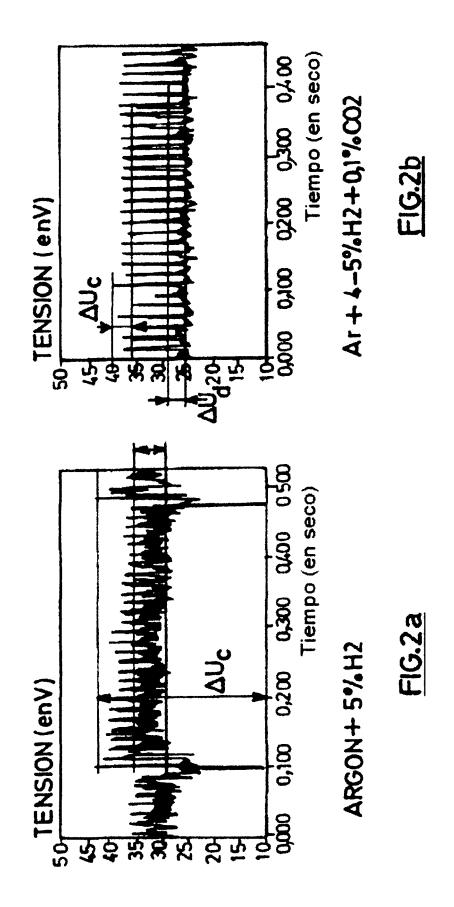
45

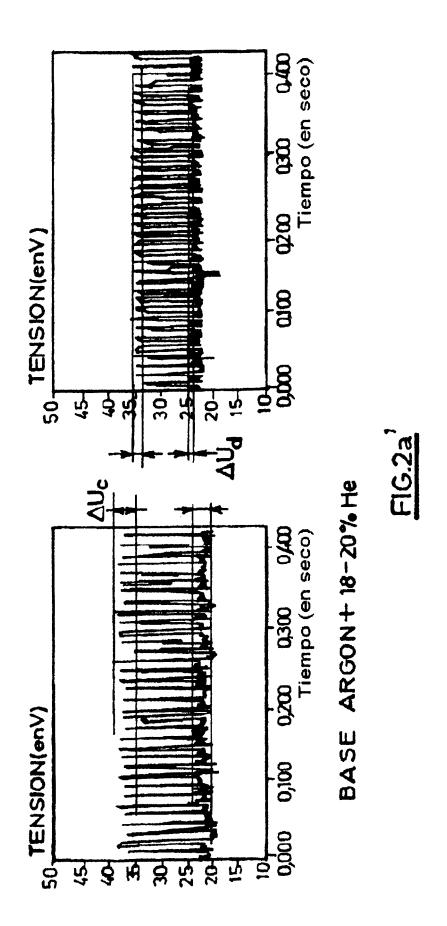
50

55

60







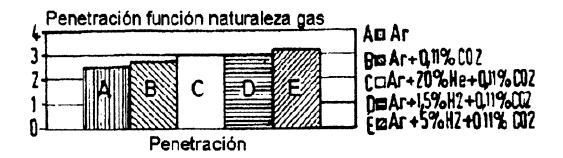


FIG.3

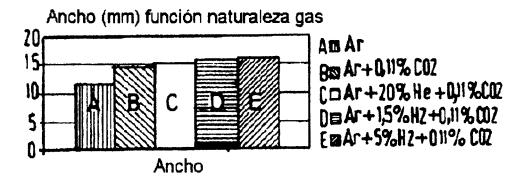
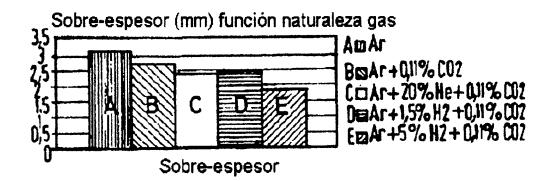
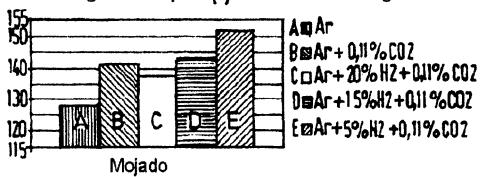


FIG.4

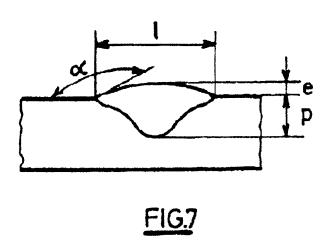


F1G.5

# Ángulo de mojado (9) función naturaleza gas



# FIG.6



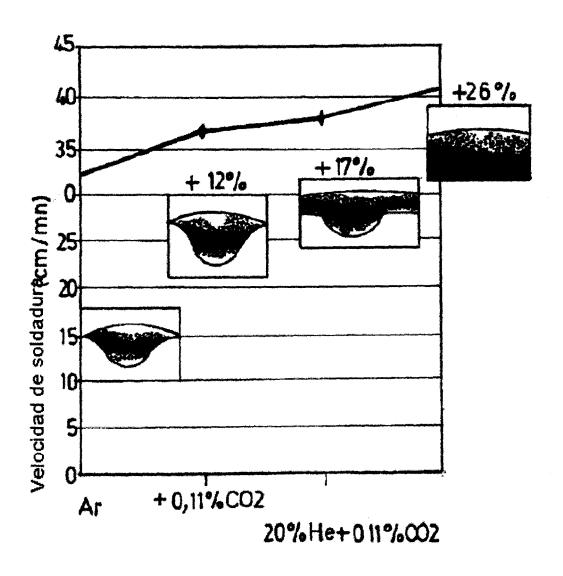


FIG.8