

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 151**

51 Int. Cl.:

B23K 35/02 (2006.01)
B23K 35/30 (2006.01)
C22C 1/00 (2006.01)
C22C 19/05 (2006.01)
C22C 45/04 (2006.01)
B23K 35/38 (2006.01)
B23K 101/10 (2006.01)
B23K 101/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.03.2012 PCT/IB2012/051082**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2012 WO12123860**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2012 E 12717474 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 2683523**

54 Título: **Lámina de soldadura dura a base de níquel, objeto con un cordón de soldadura y procedimiento para la soldadura dura**

30 Prioridad:

11.03.2011 DE 102011001240

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.01.2021

73 Titular/es:

**VACUUMSCHMELZE GMBH & CO. KG (100.0%)
Grüner Weg 37
63450 Hanau, DE**

72 Inventor/es:

**HARTMANN, THOMAS;
NÜTZEL, DR. DIETER y
BRACCHI, DR. ALBERTO**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 802 151 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

Lámina de soldadura dura a base de níquel, objeto con un cordón de soldadura y procedimiento para la soldadura dura

5 La invención se refiere a una lámina de soldadura dura a base de níquel, a un objeto con un cordón de soldadura y a un procedimiento para la soldadura dura de dos o más piezas.

10 La soldadura es un procedimiento para la unión de piezas con ayuda de un material de aporte fundido, que se designa como soldadura. La temperatura de fusión de la soldadura se encuentra por debajo de aquella de los materiales básicos que van a unirse. Los materiales básicos pueden ser metálicos o cerámicos.

15 Una propiedad característica de la soldadura es su bajo intervalo de fusión, es decir el intervalo entre la temperatura solidus y liquidus, y la temperatura de procesamiento que resulta de esto, que se encuentra normalmente de 10 °C a 50 °C por encima de la temperatura liquidus. Dependiendo de la temperatura de procesamiento de la soldadura se diferencian entre soldaduras blandas y soldaduras duras. Las soldaduras blandas se procesan a temperaturas por debajo de 450 °C y las soldaduras duras, por el contrario, a temperaturas por encima de 450 °C.

20 El documento DE 10 2007 049 508 A1 divulga láminas de soldadura dura a base de Ni, que pueden producirse en forma de láminas dúctiles. Estas láminas de soldadura dura dúctiles se producen por medio de procedimiento de solidificación rápida y son amorfas al menos parcialmente. La suma de los metaloides Si, B y P se selecciona de modo que pueden producirse láminas largas con pequeñas desviaciones de geometría por la longitud de la lámina. Mediante esto se ha mejorado la seguridad operativa de los cordones de soldadura producidos con ello y se han reducido los costes de producción.

25 Las soldaduras duras se usan en aplicaciones en las que es deseable una resistencia mecánica alta del cordón de soldadura o bien del sitio de unión entre las partes y/o una resistencia mecánica alta del cordón de soldadura a temperaturas de funcionamiento elevadas. En algunas aplicaciones, tal como radiadores de recirculación de gas de escape para motores de combustión, entran en contacto también los sitios de unión con medios corrosivos.

30 Por tanto, es deseable mejorar adicionalmente la seguridad operativa de los sitios de unión preparados con láminas de soldadura dura con capacidad de carga mecánica alta y medios corrosivos.

35 Por tanto, el objetivo es indicar una lámina de soldadura dura a base de níquel, con la que pueda prepararse un sitio de unión, que sea más segura operativamente en su uso en aplicaciones en las que el sitio de unión se exponga a una carga mecánica alta y a un medio corrosivo.

40 Se soluciona esto mediante el objeto de las reivindicaciones independientes. Perfeccionamientos ventajosos son objeto de las respectivas reivindicaciones dependientes.

45 De acuerdo con la invención se indica una lámina de soldadura dura dúctil, amorfa a base de níquel con una composición, que está constituida por $Ni_{Resto}Cr_aB_bP_cSi_d$ con 21 % atómico $< a \leq 28$ % atómico; 0,5 % atómico $\leq b \leq 7$ % atómico; 4 % atómico $\leq c \leq 12$ % atómico; 2 % atómico $\leq d \leq 10$ % atómico; impurezas casuales $\leq 1,0$ por ciento en peso; el resto Ni, siendo $a/c \geq 2$.

50 De acuerdo con la invención se indica una lámina de soldadura dura dúctil, amorfa alternativa con una composición que presenta o bien puede presentar elementos adicionales. Esta composición alternativa está constituida por $Ni_{Resto}Cr_aB_bP_cSi_dMo_eX_fY_g$ con 21 % atómico $< a \leq 28$ % atómico; 0,5 % atómico $\leq b \leq 7$ % atómico; 4 % atómico $\leq c \leq 12$ % atómico; 2 % atómico $\leq d \leq 10$ % atómico; 0 % atómico $< e \leq 5$ % atómico; 0 % atómico $\leq f \leq 5$ % atómico; 0 % atómico $\leq g \leq 20$ % atómico; impurezas casuales $\leq 1,0$ por ciento en peso; el resto Ni, siendo X uno o varios de los elementos Nb, Ta, W, Cu, C o Mn, Y uno o ambos de los elementos Fe y Co. Como en la primera lámina dura alternativa es la relación del contenido en cromo mediante el contenido en fósforo al menos 2, decir $a/c \geq 2$.

55 Las láminas de soldadura dura de las dos composiciones presentan en cada caso un contenido en cromo superior al 21 % atómico hasta el 28 % atómico. Además, éstas presentan en cada caso los elementos P, B y Si como elementos de formación de vidrio en los intervalos mencionados anteriormente, encontrándose el límite inferior del contenido en silicio en el 2 % atómico y el contenido en boro en el intervalo del 0,5 % atómico hasta el 7 % atómico. La relación entre el contenido en cromo y el contenido en fósforo es 2 o superior.

60 Estas características de la composición, es decir el contenido en cromo, los contenidos de los elementos que forman vidrio y la relación del contenido en cromo con respecto al contenido en fósforo, prevén una lámina de soldadura dura, con la que puede producirse un sitio de unión, que presente resistencia mecánica alta y estabilidad frente a la corrosión alta. En composiciones que se encuentran fuera de las composiciones mencionadas anteriormente, funcionan una contra otra la resistencia mecánica y la estabilidad frente a la corrosión.

65 En otras palabras, los sitios de unión presentan o bien una alta resistencia mecánica y una estabilidad frente a la

corrosión baja o una resistencia mecánica baja y una alta estabilidad frente a la corrosión.

5 A diferencia de esto se facilita de acuerdo con la invención una lámina de soldadura dura, con la que puede producirse un sitio de unión, que presenta al mismo tiempo una resistencia mecánica alta y una estabilidad frente a la corrosión alta.

10 Tal como ya se ha mencionado, las láminas de soldadura dura de las dos composiciones alternativas presentan un contenido en cromo mínimo superior a al 21 % atómico. El límite superior del contenido en cromo se encuentra en como máximo el 28 % atómico. Este contenido en cromo prevé una lámina de soldadura dura con una estabilidad frente a la corrosión mejorada.

15 La reducción de los valores de emisión en la construcción de automóviles conduce a una necesidad aumentada de uniones por soldadura estables frente a la corrosión de acero inoxidable, tal como por ejemplo la norma DIN EN 1.4404 o 1.4539, frente a medios sulfurados, que contienen nitrato y cloruro. Las láminas de soldadura dura de acuerdo con la invención pueden usarse en aquellas aplicaciones en las que se producen medios corrosivos.

20 En aplicaciones en las que esto depende de una estabilidad frente a la corrosión muy buena de las piezas de construcción, tal como por ejemplo en el caso de radiadores EGR (radiadores de recirculación de gas de escape, *Exhaust Gas Recirculation*) para motores de combustión en la industria automovilística, es indeseable la formación de grano grueso, dado que debido a ello, además de la reducción de las propiedades mecánicas se reduce también la estabilidad frente a la corrosión de las piezas de construcción. Por este motivo se desea realizar además una temperatura de soldadura inferior a 1100 °C, para evitar esta formación de grano grueso. En consecuencia es ventajosa una temperatura liquidus de la lámina de soldadura dura inferior a 1100 °C para estas aplicaciones.

25 Las láminas de soldadura dura pueden presentar impurezas causales de hasta el 1 por ciento en peso. Las impurezas se miden en la práctica en porcentaje en peso y en consecuencia se usa en este sentido esta unidad para las impurezas. Como impurezas puede designarse en principio cualquier elemento que no se menciona explícitamente en las composiciones mencionadas anteriormente. Los elementos, que se miden con frecuencia en láminas de soldadura dura como impurezas, son Al, Ti, Zr, Cd, Se y S.

30 En otros ejemplos de realización se encuentra el límite inferior del contenido en cromo aproximadamente más alto, por ejemplo en el 21,5 % atómico, el 22 % atómico o el 23 % atómico. Un contenido en cromo algo más alto puede elevar más la estabilidad frente a la corrosión, cuando la relación a/c se mantiene más grande que 2. Los contenidos en cromo adecuados son el 21,5 % atómico $\leq a \leq 28$ % atómico, 22 % atómico $\leq a \leq 28$ % atómico, y el 23 % atómico $\leq a \leq 27$ % atómico.

40 En otros ejemplos de realización se han predeterminado adicionalmente las relaciones entre los tres elementos que forman vidrio distintos Si, B y P, para mejorar adicionalmente la longitud de la lámina y/o las desviaciones de espesor por la longitud de la lámina. Los elementos que forman vidrio se designan también como metaloides.

Para ello pueden usarse un contenido en fósforo c en % atómico más grande que el contenido en boro b en % atómico, que es más grande que el contenido en fósforo c en % atómico entre 15, es decir $c > b > c/15$ y una suma total de los elementos que forman vidrio del 14 % atómico $\leq (b + c + d) \leq 20$ % atómico.

45 Esta suma de los metaloides Si, B y P así como la relación entre el contenido en P y el contenido en B de la lámina de soldadura dura de acuerdo con la invención a base de níquel prevén una lámina de soldadura dura que puede producirse como lámina dúctil, al menos parcialmente amorfa en gran longitud de hasta más de 5 km y con pequeñas desviaciones de geometría por la longitud de la lámina.

50 Mediante la longitud agrandada de la lámina pueden reducirse los costes de producción. Además se eleva la seguridad de funcionamiento de los cordones de soldadura preparados con la lámina de soldadura dura, dado que la lámina presenta una geometría uniforme.

55 En una forma de realización, la lámina de soldadura dura es al menos el 50 % amorfa, preferentemente al menos el 80 % amorfa.

60 En otros ejemplos de realización se encuentra la suma de los elementos que forman vidrio entre el 14 % atómico $\leq (b + c + d) \leq 18$ % atómico. El contenido de los elementos que forman vidrio individuales puede encontrarse de manera discrecional en cada caso dentro de los intervalos mencionados anteriormente, siempre que la suma total se encuentre dentro de los límites de esta suma total.

65 El contenido de los elementos que forman vidrio individuales puede determinarse también adicionalmente tal como sigue: un contenido en B del 1,5 % atómico $\leq b \leq 5,0$ % atómico y/o un contenido en P del 9 % atómico $\leq c \leq 11$ % atómico y/o un contenido en Si del 2,5 % atómico $\leq d \leq 4,5$ % atómico. En la segunda composición puede presentar la lámina de soldadura dura otros elementos. En un ejemplo de realización está presente además de Ni, Cr, B, P y Si solo molibdeno con un contenido de hasta el 5 % atómico. Cuando la lámina de soldadura dura presenta uno o

ES 2 802 151 T3

varios de los otros elementos Nb, Ta, W, Cu, C, Mn, Y, Fe o Co, puede limitarse el límite superior tal como sigue: 0 % atómico $\leq f \leq 3$ % atómico; 0 % atómico $\leq g \leq 15$ % atómico.

- 5 El procesamiento posterior de láminas de soldadura dura amorfas se realiza normalmente por medio de división longitudinal, división transversal, corrosión continua, punzonamiento o laminación. Estos procesos de procesamiento posterior se han indicado en la facilitación de grandes longitudes de lámina con geometría estable, para cumplir requerimientos económicos. Éstos pueden cumplirse con la lámina de soldadura dura de acuerdo con la invención.
- 10 Las aplicaciones de soldadura para láminas de soldadura dura amorfa prevén entre otras cosas que con esta lámina se envuelva un tubo de refrigeración largo, para soldar éste en movimiento con un anillo de enfriamiento continuo, en forma de espiral, dispuesto en el perímetro. Estos tubos de hasta 30 m de longitud se usan por ejemplo como tubos de refrigeración en generadores de vapor.
- 15 Para aplicaciones industriales como éstas es deseable facilitar longitudes de lámina continuas de más de 100 m, que presentan también una geometría de lámina estable, para poder cubrir tubos largos de esta manera continuamente con una capa de soldadura sólida. Generalmente es deseable o bien necesario también en procesos de montaje industriales usar grandes longitudes de lámina, para evitar tiempos de parada antieconómicamente frecuentes de los dispositivos automáticos de montaje.
- 20 Estos requerimientos pueden cumplirse igualmente con la lámina de soldadura dura de acuerdo con la invención.
- 25 Las láminas de soldadura dura pueden presentar un espesor D de $15 \mu\text{m} \leq D \leq 60 \mu\text{m}$. Además pueden presentar una anchura B de $0,5 \text{ mm} \leq B \leq 300 \text{ mm}$ o una anchura B de $30 \text{ mm} \leq B \leq 150 \text{ mm}$. Las láminas de soldadura dura de acuerdo con la invención pueden producirse por consiguiente con mediciones que sean adecuadas para una pluralidad de aplicaciones.
- 30 La lámina de soldadura dura se prevén en forma de una banda que puede cortarse, para generar varias láminas más pequeñas del tamaño deseado y/o contorno exterior deseado. La lámina de soldadura dura de acuerdo con la invención puede prepararse en longitudes de varios miles de metros. Esto tiene la ventaja de que pueden reducirse los costes de preparación, dado que se eleva la cantidad de la lámina de soldadura dura que presenta una baja desviación de geometría y que puede producirse a partir de un curso de colada.
- 35 La lámina de soldadura dura puede producirse también de manera eficaz con bajas desviaciones de espesor. En otros ejemplos de realización, la lámina de soldadura dura presenta una desviación de espesor del espesor promedio inferior al 20 % por una longitud de 100 m, una desviación de espesor inferior al 25 % por una longitud de 200 m y una desviación de espesor inferior al 20 % por una longitud de 5000 m. En otro ejemplo de realización, la lámina presenta una desviación de espesor inferior a $15 \mu\text{m}$ por una longitud de 100 m.
- 40 Esta geometría uniforme es ventajosa, dado que los cordones de soldadura, que se producen a partir de la lámina, son eficaces, de modo que un objeto que presenta así un cordón de soldadura no falla en este sitio de unión entre las piezas. Las desviaciones de espesor pueden conducir a defectos de soldadura en el cordón de soldadura y en consecuencia a una unión ineficaz. Este problema puede evitarse, dado que las láminas de soldadura dura de acuerdo con la invención presentan bajas desviaciones de espesor.
- 45 En otros ejemplos de realización presentan las láminas de soldadura dura en cada caso una temperatura liquidus que se encuentra entre $980 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto es deseable en muchos procesos de soldadura industriales, en particular para la unión de materiales básicos de acero inoxidable, dado que se limita la temperatura de soldadura máxima para estos materiales básicos hasta aprox. $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Por regla general se obtiene como objetivo la temperatura de soldadura más baja posible, dado que a partir de una temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ se produce una
- 50 formación de grano grueso indeseada del material básico. Esta formación de grano grueso indeseada conduce a una reducción de la resistencia mecánica del material básico, que es crítica para algunas aplicaciones técnicas, tal como por ejemplo en el caso de intercambiadores de calor.
- 55 Un objeto, que presenta una primera parte y una segunda parte, se indica también de acuerdo con la presente invención. La primera parte está unida de manera fija a través de un cordón de soldadura, preparado con una lámina de soldadura dura según uno de los ejemplos de realización anteriores, con una segunda parte. El objeto presenta por consiguiente un cordón de soldadura, que se prepara por medio de una lámina de soldadura dura de acuerdo con la invención.
- 60 En un ejemplo de realización, que no es parte de la invención reivindicada, un objeto presenta una primera parte y una segunda parte, estando unida de manera fija la primera parte a través de un cordón de soldadura con la segunda parte. El cordón de soldadura presenta Ni, Cr, Si, P y B, una matriz de cristales mixtos y fases eutécticas de manera primaria.
- 65 Las fases eutécticas presentan una composición promedio que se aproxima a $\text{Ni}_3\text{Cr}_2\text{P}_2$ y están dispuestas como inclusiones en la matriz. En este contexto designa de manera aproximada que la composición real puede desviarse

de esta fórmula estequiométrica y en consecuencia no puede describirse de manera exacta.

El cordón de soldadura del objeto presenta una estructura, que eleva la resistencia mecánica del sitio de unión entre la primera parte y la segunda parte. La resistencia mecánica mejorada puede conseguirse ya que la matriz de los cristales mixtos es dúctil. Las fases eutécticas son por el contrario frágiles. Estas fases eutécticas frágiles están distribuidas como inclusiones en la matriz dúctil. En consecuencia no está presente ningún cordón continuo de las fases eutécticas frágiles en el cordón de soldadura, en el que pueden extenderse grietas sin impedimentos. Más bien, la matriz dúctil puede amortiguar una carga mecánica.

La matriz puede presentar una estructura a modo de esponja, estando dispuestas las fases eutécticas en las cavidades de la matriz. En un ejemplo de realización se extiende la matriz de manera continua desde la primera parte hasta la segunda parte. Esto impide que las fases eutécticas frágiles formen un cordón continuo entre las dos partes, que podría destrozarse en caso de carga mecánica.

El objeto puede ser un radiador de recirculación de gas de escape, por ejemplo para un motor de combustión de un vehículo, o un intercambiador de calor.

En un ejemplo de realización, la primera parte y la segunda parte están constituidas por un acero inoxidable. El acero inoxidable puede ser por ejemplo un acero inoxidable austenítico o puede presentar uniones ferríticas o mixtas. Como alternativa pueden estar constituidas las partes por una aleación de Ni o una aleación de Co.

El cordón de soldadura que se encuentra entre las partes puede presentar un espesor superior a 15 μm .

También se indican procedimientos para la soldadura dura de dos o más partes. En un procedimiento se introduce una lámina de soldadura dura según uno de los ejemplos de realización anteriores entre dos o más partes que van a unirse. Las partes que van a unirse presentan una temperatura de fusión más alta que la lámina de soldadura dura. El material compuesto de soldadura se calienta hasta una temperatura de soldadura por encima de la temperatura liquidus de la soldadura dura y por debajo de la temperatura de fusión de las dos partes. A continuación se enfría el material compuesto de soldadura con formación de una unión de soldadura dura entre las partes que van a unirse.

Las partes que van a unirse pueden ser partes de un intercambiador de calor o de un radiador de recirculación de gas de escape o de un refrigerador de aceite o componentes de un intercambiador de calor o de un radiador de recirculación de gas de escape o de un refrigerador de aceite.

La temperatura de soldadura, hasta la que se calienta el material compuesto de soldadura, puede encontrarse entre 1050 $^{\circ}\text{C}$ y 1200 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente entre 1080 $^{\circ}\text{C}$ y 1150 $^{\circ}\text{C}$.

En un ejemplo de realización, el calentamiento del material compuesto de soldadura se realiza hasta una temperatura de soldadura por encima de la temperatura liquidus de la lámina de soldadura dura bajo gas protector. Esto simplifica el procedimiento de soldadura, dado que puede evitarse el uso de un horno de vacío.

En otro ejemplo de realización, el calentamiento del material compuesto de soldadura se realiza hasta una temperatura por encima de la temperatura liquidus de la lámina de soldadura dura en un horno de paso continuo. Este procedimiento se simplifica adicionalmente cuando este procedimiento puede realizarse bajo gas protector. El uso de un horno de paso continuo tiene la ventaja de que el procedimiento de soldadura se realiza de manera continua. Esto eleva la eficacia del procedimiento.

También se indica un procedimiento para la producción de una lámina de soldadura dura dúctil amorfa. En un primer ejemplo de realización, una masa fundida que está constituida por $\text{Ni}_{\text{Resto}}\text{Cr}_a\text{B}_b\text{P}_c\text{Si}_d$ con el 21 % atómico $< a \leq 28$ % atómico; 0,5 % atómico $\leq b \leq 7$ % atómico; 4 % atómico $\leq c \leq 12$ % atómico; 2 % atómico $\leq d \leq 10$ % atómico; impurezas casuales $\leq 1,0$ % atómico; el resto Ni, siendo $a/c \geq 2$, o está constituida por $\text{Ni}_{\text{Resto}}\text{Cr}_a\text{B}_b\text{P}_c\text{Si}_d\text{Mo}_e\text{X}_f\text{Y}_g$ con el 21 % atómico $< a \leq 28$ % atómico; 0,5 % atómico $\leq b \leq 7$ % atómico; 4 % atómico $\leq c \leq 12$ % atómico; 2 % atómico $\leq d \leq 10$ % atómico; 0 % atómico $< e \leq 5$ % atómico; 0 % atómico $\leq f \leq 5$ % atómico; 0 % atómico $\leq g \leq 20$ % atómico, impurezas casuales $\leq 0,5$ % atómico; el resto Ni, siendo X uno o varios de los elementos Nb, Ta, W, Cu, C o Mn, Y uno o ambos de los elementos Fe y Co, y $a/c \geq 2$. Una lámina de soldadura dura dúctil, amorfa se prepara mediante solidificación rápida de la masa fundida sobre una superficie de enfriamiento móvil con una velocidad de enfriamiento de más de 10^4 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$, por ejemplo de aproximadamente 10^5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$.

La invención se explica en más detalle a continuación por medio de los siguientes ejemplos de realización, dibujos y tablas.

La figura 1 muestra un diagrama esquemático de propiedades de cordón de soldadura de láminas de soldadura dura de comparación dependiendo de la temperatura de soldadura,

la figura 2 muestra un diagrama esquemático de propiedades de cordón de soldadura de láminas de soldadura dura de acuerdo con la invención dependiendo de la temperatura de soldadura,

- la figura 3 muestra una representación esquemática de la producción de muestras de soldadura para estudios de corrosión,
- 5 la figura 4 muestra registros metalográficos de muestras de acero inoxidable soldadas de manera dura, preparadas con una lámina de soldadura dura de comparación de la composición Ni-Cr21-P13,5-Si0,9-B2,4, que se almacenaron durante 1000 h en condensado de gas de escape sintético,
- 10 la figura 5 muestra registros metalográficos de muestras de acero inoxidable soldadas de manera dura con una lámina de soldadura dura de acuerdo con la invención de la composición Ni-Cr25-Mo1,5-P10-Si4-B2, que se almacenaron durante 1000 h en condensado de gas de escape sintético,
- la figura 6 muestra una representación esquemática de una morfología de cordón de soldadura de comparación, y
- 15 la figura 7 muestra una representación esquemática de una morfología de cordón de soldadura de acuerdo con la invención,
- la tabla 1a muestra la pérdida de masa corrosiva de muestras de soldadura de comparación, que se soldaron con una lámina de soldadura de comparación a distintas temperaturas,
- 20 la tabla 1b muestra propiedades de resistencia de las muestras de soldadura de comparación, que se soldaron con la lámina de soldadura de comparación a distintas temperaturas,
- la tabla 2a muestra la pérdida de masa corrosiva de muestras de soldadura de comparación, que se soldaron con una lámina de soldadura de comparación a distintas temperaturas,
- 25 la tabla 2b muestra propiedades de resistencia de las muestras de soldadura de comparación, que se soldaron con la lámina de soldadura de comparación a distintas temperaturas,
- 30 la tabla 3a muestra la pérdida de masa corrosiva de muestras de soldadura de acuerdo con la invención, que se soldaron con una lámina de soldadura de acuerdo con la invención a distintas temperaturas,
- la tabla 3b muestra propiedades de resistencia de las muestras de soldadura de acuerdo con la invención, que se soldaron con la lámina de soldadura de acuerdo con la invención a distintas temperaturas, y
- 35 la tabla 4 muestra la composición de láminas de soldadura dura de comparación y de acuerdo con la invención.
- Se indica una lámina de soldadura dura dúctil, amorfa con una composición que está constituida por $Ni_{Resto}Cr_aB_bP_cSi_d$ con 21 % atómico $< a \leq 28$ % atómico; 0,5 % atómico $\leq b \leq 7$ % atómico; 4 % atómico $\leq c \leq 12$ % atómico; 2 % atómico $\leq d \leq 10$ % atómico; impurezas casuales $\leq 1,0$ % atómico; el resto Ni, siendo $a/c \geq 2$.
- Esta lámina de soldadura dura se prepara con una tecnología de solidificación rápida, tal como por ejemplo el denominado procedimiento "melt spinning", en forma de una banda larga dúctil, al menos parcialmente amorfa. La banda puede presentar una longitud por encima de 5 km.
- 45 En otro ejemplo de realización se indica una lámina de soldadura dura dúctil, amorfa alternativa con una composición que presenta o bien puede presentar elementos adicionales. Esta composición alternativa está constituida por $Ni_{Resto}Cr_aB_bP_cSi_dMo_eX_fY_g$ con 21 % atómico $< a \leq 28$ % atómico; 0,5 % atómico $\leq b \leq 7$ % atómico; 4 % atómico $\leq c \leq 12$ % atómico; 2 % atómico $\leq d \leq 10$ % atómico; 0 % atómico $< e \leq 5$ % atómico; 0 % atómico $\leq f \leq 5$ % atómico; 0 % atómico $\leq g \leq 20$ % atómico; impurezas casuales $\leq 0,5$ % atómico; el resto Ni, siendo X uno o varios de los elementos Nb, Ta, W, Cu, C o Mn, Y uno o ambos de los elementos Fe y Co, y $a/c \geq 2$.
- 50 Estas dos láminas de soldadura dura presentan una composición que permite que un cordón de soldadura, que se prepara con la lámina de soldadura dura, presente una buena resistencia a la tracción y al mismo tiempo una buena estabilidad frente a la corrosión, también a temperatura de soldadura creciente. En consecuencia, un objeto que presenta dos o más partes que se han soldado con esta lámina de soldadura dura entre sí, es en su uso más eficaz, en particular en su uso en aplicaciones en las que el cordón de soldadura se expone a una carga mecánica alta y a un medio corrosivo.
- 55 A diferencia de esto, en el caso de láminas de soldadura dura, que presentan una composición que se encuentra fuera de los intervalos mencionados anteriormente, se muestra o bien una alta resistencia a la tracción o una buena estabilidad frente a la corrosión. Esta diferencia en las propiedades de los cordones de soldadura se representa esquemáticamente en las figuras 1 y 2.
- 60 La figura 1 muestra una representación esquemática de la resistencia a la tracción y de la estabilidad frente a la corrosión de láminas de soldadura dura de comparación a base de Ni-Cr-P-(Si,B), tal como por ejemplo Ni710,
- 65

dependiendo de la temperatura de soldadura. A temperatura de soldadura creciente crece la resistencia a la tracción, sin embargo disminuye la estabilidad frente a la corrosión.

5 La figura 2 muestra una representación esquemática de propiedades de cordón de soldadura de resistencia a la tracción y estabilidad frente a la corrosión de láminas de soldadura dura de acuerdo con la invención dependiendo de la temperatura de soldadura. Las láminas de soldadura dura de acuerdo con la invención presentan una buena resistencia a la tracción y una buena estabilidad frente a la corrosión y estas propiedades apenas se ven influidas por la temperatura de soldadura.

10 A continuación se describen determinados ejemplos de realización y valores de estas propiedades de cordón de soldadura.

15 Para estos ejemplos de realización se prepararon en primer lugar distintas aleaciones de soldadura dura a base de Ni como láminas amorfas y con ello se soldaron muestras, que se recurrieron para estudios de corrosión y resistencia.

20 La figura 3 muestra una representación esquemática de la producción de muestras de soldadura para estudios de corrosión. En primer lugar se unieron de manera fija dos tubos de acero inoxidable (316L 1.4404) con una placa de acero inoxidable (316L 1.4404) a través de una lámina de soldadura dura con soldadura dura a vacío. Antes del envejecimiento en un medio corrosivo se cortan las muestras, para ofrecer al medio de corrosión una superficie de ataque lo más grande posible en la zona de los cordones de soldadura.

25 El envejecimiento se realiza en un medio de corrosión sintético con $\text{pH} < 2$ e iones SO_4^{2-} NO_3^- Cl^- a 70°C durante un espacio de tiempo total de 1000 h. Tras el envejecimiento se preparan metalográficamente las muestras de acero inoxidable soldadas de manera dura, para evaluar el ataque de corrosión de los cordones de soldadura.

30 Para la determinación de las propiedades de resistencia de las uniones por soldadura se realizó el ensayo de tracción estático en una muestra de tracción soldada de manera roma. Como anchura de la ranura de soldadura se ajustó de manera homogénea $50\ \mu\text{m}$.

Como medida de las propiedades de resistencia de una pieza de construcción soldada se recurre a la relación de límite de fluencia (k_H). La relación del límite de fluencia es el cociente del límite de fluencia (o bien límite de estricción) y resistencia a la tracción, o sea:

35
$$k_H = \frac{R_{p0,2}}{R_m}$$

e indica una medida de la deformabilidad de un material o bien da información sobre el nivel de resistencia del material útil.

40 Transferidos a uniones por soldadura caracterizan valores ≥ 1 un comportamiento de ruptura frágil de la unión por soldadura. Éstos son un indicador de que los valores de resistencia del material básico no pueden aprovecharse, y ha de esperarse un peor comportamiento de resistencia dinámica. Valores entre 0,99 y 0,4 caracterizan uniones por soldadura que aprovechan completamente las resistencias de material básico técnicamente relevantes y pueden tolerar una medida mínima de deformación plástica.

45 Un estado de este tipo es conveniente, dado que en estas uniones por soldadura puede esperarse un buen comportamiento de resistencia dinámica. Siempre que las muestras de tracción fallen ya antes de conseguir el límite de fluencia, se tiene como base como valor de cálculo para $R_{p0,2}$ el valor conseguido teóricamente por el material base - tras el correspondiente tratamiento con calor. Valores inferiores a 0,4 reproducen estados en los que la muestra de soldadura presenta un límite de fluencia demasiado bajo como consecuencia de una unión por soldadura demasiado blanda. Un estado de este tipo no ha de esperarse, sin embargo, en el caso de soldadura con níquel.

Ejemplo comparativo 1

55 En primer lugar se prepara una aleación de soldadura dura a base de Ni de la composición Ni-Cr21-P13, 5-SiO, 9-B2,4 (%) con la tecnología de solidificación rápida como lámina de soldadura amorfa de espesor $50\ \mu\text{m}$. Con esta lámina de soldadura dura se preparan las muestras - tal como se ha descrito anteriormente - para la evaluación de la corrosión y prueba de resistencia.

60 La tabla 1a muestra la pérdida de masa corrosiva de muestras de soldadura de acero inoxidable 1.4404, que se soldaron con la lámina de soldadura de comparación VZ2170 (Ni-Cr21-SiO, 9-B2, 4-P13, 5 (% atómico)) a distintas temperaturas. El medio de corrosión era condensado de gas de escape sintético.

65 La tabla 1a muestra además el ataque de corrosión creciente con temperatura de soldadura creciente de los cordones de soldadura en forma de pérdida de masa. En el caso de uniones estables desde el punto de vista

corrosivo no debía superarse esencialmente el valor de pérdida de masa del 0,05 %.

En las figuras 4a a 4d se muestran las secciones metalográficas de los cordones de soldadura unidos a distintas temperaturas de soldadura. La corrosión del cordón de soldadura aumenta a temperatura de soldadura creciente, tal como ha de observarse en las secciones metalográficas en forma de las zonas negras aumentadas entre el tubo y la placa. Estas zonas negras son sitios desprendidos del cordón de soldadura, es decir sitios que se han eliminado por corrosión.

Se vuelve distinguible que en particular las muestras soldadas de manera dura a 1100 °C y 1150 °C han experimentado un ataque de corrosión masivo. Otras zonas del cordón de soldadura se han desprendido por el medio de corrosión en gran parte - a 1150 °C de temperatura de soldadura incluso completamente. Ya no se da una unión mecánicamente estable y compacta. A 1050 °C muestra el cordón de soldadura solo ataque de corrosión local, a 1000 °C no puede distinguirse ningún ataque de corrosión de gran superficie. A partir de estos resultados puede concluirse que puede conseguirse una buena estabilidad frente a la corrosión, que garantiza una unión por soldadura estable y compacta durante todo el espacio de tiempo de uso, solo con una temperatura de soldadura inferior a 1100 °C.

La tabla 1b muestra los valores de resistencia de muestras de tracción soldadas de manera roma, que se produjeron con los mismos parámetros de soldadura, tal como las muestras de corrosión mostradas en la tabla 1a. La anchura de la ranura de soldadura es 50 µm.

En este caso puede distinguirse bien que una relación del límite de fluencia de < 1 puede conseguirse solo a temperaturas de soldadura de al menos 1100 °C. Con ello se excluyen para piezas de construcción altamente cargadas de manera mecánica, que se unieron con esta lámina de soldadura de comparación, temperaturas de soldadura inferiores a 1150 °C.

El ejemplo de comparación 1 documenta, por consiguiente, que no es posible con esta lámina de soldadura dura realizar uniones que combinen las mejores estabilidades frente a la corrosión con máximas propiedades de resistencia.

Ejemplo comparativo 2

El ejemplo de comparación 2 muestra también cómo repercuten modificaciones de la temperatura de soldadura con contenido en fósforo demasiado alto y contenido en cromo demasiado bajo de la soldadura sobre el rendimiento del cordón de soldadura.

En primer lugar se prepara una aleación de soldadura dura a base de Ni 710 normalizada con la composición Ni-Cr14, 3-P17, 1 (% atómico) con la tecnología de solidificación rápida como lámina de soldadura amorfa de espesor 50 µm. Con esta lámina de soldadura dura se producen de nuevo muestras tal como del ejemplo 1 y se someten estas muestras a los mismos ensayos.

La tabla 2a muestra la pérdida de masa corrosiva de muestras de soldadura de acero inoxidable 1.4404, que se soldaron con la lámina de soldadura de comparación Ni 710 (Ni-Cr14, 3-P17, 1 (% atómico)) a distintas temperaturas. El medio de corrosión es condensado de gas de escape sintético.

La tabla 2a muestra además el ataque de corrosión creciente con temperatura de soldadura creciente de los cordones de soldadura en forma de pérdida de masa. Se vuelve distinguible que en particular las muestras soldadas de manera dura a 1100 °C y 1150 °C han experimentado un ataque de corrosión muy masivo, dado que los valores se encuentran en parte esencialmente más altos que los del ejemplo 1. Ya no se da una unión mecánicamente estable y compacta.

La tabla 2b muestra las propiedades de resistencia de estas muestras de soldadura soldadas de manera roma de acero inoxidable 1.4404, que se soldaron con la lámina de soldadura de comparación Ni710 (Ni-Cr14, 3-P17, 1 (% atómico)) a distintas temperaturas. La anchura de la ranura de soldadura es 50 µm.

En la comprobación de las resistencias a la tracción, que están resumidas en la tabla 2b, puede determinarse que incluso a altas temperaturas de soldadura de 1150 °C no se consigue ninguna relación del límite de fluencia de < 1 .

También el ejemplo de comparación 2 muestra que no es posible con esta lámina de soldadura dura realizar uniones de ensamblaje a acero inoxidable, que combinen buenas estabilidades frente a la corrosión con altas propiedades de resistencia.

Los ejemplos de comparación documentan que las propiedades de uniones por soldadura a aceros inoxidables, que se preparan con las láminas de soldadura dura de comparación de níquel-cromo que contienen fósforo amorfo, reaccionan fuertemente a modificaciones de la temperatura de soldadura. Debido a este comportamiento se producen, tal como se representa esquemáticamente en la figura 1, inconvenientes o bien en la estabilidad frente a

la corrosión o en el comportamiento de resistencia de estos materiales compuestos de soldadura.

Ejemplo de realización de acuerdo con la invención

5 En primer lugar se prepara una soldadura dura con la composición Ni-Cr25-Mo1, 5-P10-Si4-B2 (% atómico) con la tecnología de solidificación rápida como lámina de soldadura amorfa con un espesor de 50 µm.

10 Con esta lámina de soldadura dura se preparan muestras tal como en los ejemplos de comparación 1 y 2 y se someten a los mismos ensayos. Sin embargo no pueden prepararse muestras de comparación para las condiciones de soldadura a 1000 °C y 1050 °C, dado que la temperatura liquidus de la aleación se encuentra a 1060 °C y por consiguiente no se daría una fusión completa.

15 La tabla 3a muestra la pérdida de masa corrosiva de muestras de soldadura de acero inoxidable 1.4404, que se soldaron con la lámina de soldadura dura de acuerdo con la invención Ni-Cr25-Mo1,5-Si4-B2-P10 (% atómico) a distintas temperaturas. El medio de corrosión es condensado de gas de escape sintético.

20 La tabla 3a muestra que con temperatura de soldadura creciente no se produce ninguna modificación significativa de la pérdida de masa corrosiva. Se muestra también que incluso a 1150 °C de temperatura de soldadura es la pérdida de masa claramente más baja que aquella de las muestras del ejemplo de comparación 1 o ejemplo de comparación 2.

25 En las figuras 5a y 5b se muestran las secciones metalográficas de los cordones de soldadura unidos a distintas temperaturas de soldadura. Las muestras se prepararon a vacío a distintas temperaturas de soldadura con una lámina de soldadura dura de la composición de acuerdo con la invención Ni-Cr25-Mo1, 5-P10-Si4-B2 (% atómico) y se envejecieron después durante 1000 h en condensado de gas de escape sintético. Las muestras estaban soldadas a 1100 °C y 1150 °C. Las figuras muestran que también tras el uso de estas temperaturas de soldadura más altas, los cordones de soldadura no muestran ningún indicio de corrosión, tal como por ejemplo se representa por el material desprendido. No puede observarse ningún ataque de corrosión significativo de las muestras.

30 La tabla 3b muestra las propiedades de resistencia de muestras de soldadura soldadas de manera roma de acero inoxidable 1.4404, que se soldaron con la lámina de soldadura dura de acuerdo con la invención Ni-Cr25-Mo1, 5-Si4-B2-P10 % atómico a distintas temperaturas. La anchura de la ranura de soldadura es 50 µm.

35 La prueba de las resistencias a la tracción, que están resumidas en la tabla 3b, muestra entre todos los parámetros de soldadura sometidos a ensayo relaciones del límite de fluencia inferiores a 1, independientemente de qué temperatura de soldadura se seleccionó. Por consiguiente se proporciona una unión mecánicamente estable y compacta, que puede resistir una alta carga de corrosión. Estas propiedades son además independientes de la temperatura de unión, tal como puede deducirse también de la figura 5.

40 El ejemplo de realización de acuerdo con la invención documenta, por consiguiente, que con la lámina de soldadura dura de acuerdo con la invención usada es posible realizar uniones de ensamblaje con el material básico acero inoxidable, que combinen buenas estabilidades frente a la corrosión con altas propiedades de resistencia.

45 Las láminas de soldadura dura a base de níquel que contienen fósforo conocidas previamente, tal como por ejemplo Ni 710 o VZ2170 (aleación de ejemplo de comparación 1 y 2), se usan para la soldadura de aceros inoxidables estables frente a la corrosión y reproducen láminas de soldadura dura amorfas, que pueden obtenerse comercialmente a base de Ni-Cr-P.

50 La temperatura de soldadura necesaria se encuentra a de 980 °C a 1200 °C y los tiempos de soldadura se encuentran a entre 3 y 60 minutos. La mejor estabilidad frente a la corrosión de los compuestos de soldadura mencionados se consigue cuando el cordón de soldadura experimenta solo un bajo grado de difusión, es decir la temperatura se selecciona tan baja como sea posible y el tiempo de soldadura tan corto como sea posible. De manera completamente opuesta se comporta con las resistencias de las uniones por soldadura mencionadas. En caso de un grado de difusión bajo de los cordones de soldadura tienen éstos propiedades de resistencias solo
55 insuficientes, claramente por debajo del límite de estricción del material básico. Con grado de difusión más alto - mediante temperaturas de soldadura más altas y/o tiempos de soldadura más largos - se mejoran las resistencias de los materiales compuestos de soldadura. Sin embargo, al mismo tiempo disminuye la estabilidad frente a la corrosión (véase la figura 1).

60 Por tanto, con las láminas de soldadura de comparación no es posible realizar materiales compuestos de soldadura con buenas propiedades de resistencia con al mismo tiempo buena estabilidad frente a la corrosión. Además, la fuerte dependencia de las propiedades del cordón de soldadura de los parámetros de tratamiento con calor es fundamentalmente una propiedad perturbadora, dado que mediante esto se mantienen bajas las tolerancias de fabricación de los procesos de soldadura.

65 A diferencia de esto, las láminas de soldadura dura de acuerdo con la invención no conducen ni al comportamiento

desventajoso de o bien buena resistencia mecánica o buena estabilidad frente a la corrosión ni al comportamiento desventajoso de la fuerte dependencia de la temperatura de soldadura de las resistencia mecánica y la estabilidad frente a la corrosión. Los cordones de soldadura que se han preparado con las láminas de soldadura dura de acuerdo con la invención muestran buenos valores en la estabilidad frente a la corrosión con al mismo tiempo
 5 buenos valores de resistencia, siendo éstos independientes de la temperatura de soldadura, tal como está representado esquemáticamente en la figura 2. El uso de tales láminas de soldadura dura permite mayor libertad en la elección de los materiales básicos y la elección del tipo de horno, dado que se consiguen propiedades de cordón de soldadura estables y predecibles independientemente de la elección de los parámetros de soldadura. Además,
 10 las oscilaciones típicas en el desarrollo de producción y en las tolerancias de la pieza de construcción ya no repercuten en la calidad de la unión por soldadura.

Este comportamiento de corrosión/resistencia optimizado es también importante cuando se usan láminas de soldadura combinadas con pastas de soldadura, tal como por ejemplo Ni 655 o FP-613, en una pieza de construcción. Para estas aleaciones de soldadura, que debido a su composición no pueden prepararse como lámina amorfa, no hay hasta ahora ningún homólogo en forma de lámina. Las composiciones, que están constituidas de acuerdo con la presente invención, permiten la producción de láminas amorfas con propiedades comparables tal como las aleaciones normalizadas mencionadas anteriormente. Las láminas de soldadura debían poder procesarse a temperaturas de soldadura de claramente por encima de 1050 °C, dado que éstas pueden combinarse,
 15 dependiendo de la complejidad de la pieza de construcción que va a soldarse, eventualmente con pastas de soldadura. Estas pastas de soldadura se procesan normalmente a temperaturas de 1100 °C.

La estabilidad frente a la corrosión del objeto soldado de manera dura es muy buena a este respecto - independientemente de la temperatura de soldadura - en medios agresivos en particular en ácidos oxidantes y reductores con otros iones agresivos, tal como iones sulfato, nitrato y cloruro.
 25

La composición de acuerdo con la invención de la lámina de soldadura dura prevé una estructura adecuada dentro del cordón de soldadura, que conduce a propiedades de resistencia mejoradas. Las figuras 6 y 7 muestran una comparación.
 30

La figura 6 muestra una representación esquemática de una morfología de cordón de soldadura, que se conforma con una lámina de soldadura dura de comparación de Ni710.

El cordón de soldadura 20 se extiende entre una primera parte 10 y una segunda parte 11 y presenta fases frágiles 24 eutécticas de manera primaria continuas en el centro del cordón de soldadura y fases de cristal mixto 21, que están dispuestas entre las respectivas partes 10, 11 y las fases frágiles 24. Dado que las fases eutécticas de manera primaria son muy frágiles, pueden extenderse grietas en esta capa frágil continua de las fases eutécticas de manera primaria por todo el cordón de soldadura. La consecuencia puede ser un desgarramiento completo de la unión por soldadura con carga mecánica solo baja.
 35

La figura 7 muestra una representación esquemática de una morfología de cordón de soldadura ventajosa, tal como se produce en el caso de las soldaduras de acuerdo con la invención. Esta morfología de cordón de soldadura se caracteriza por que las fases de cristal mixto 21 dúctiles, que se forman al inicio del proceso de solidificación particularmente en el límite con respecto al material básico 10, 11, no se separan mediante una banda continua compacta de fases eutécticas de manera primaria 24, tal como se representa en la figura 6, del otro asociado de unión, sino que las fases de cristal mixto dúctiles presentan una estructura a modo de red, que se extienden entre las dos partes 10 y 11. Las fases eutécticas de manera primaria frágiles están dispuestas como inclusiones en las cavidades de la estructura a modo de red de las fases de cristal mixto dúctiles.
 40
 45

Para la optimización de las propiedades de resistencia puede seleccionarse la composición de soldadura y el ciclo de soldadura de modo que se formen las fases de matriz también en el centro del cordón de soldadura entre los dos asociados de unión de modo que - tal como se representa en la figura 7 - se puenteen por esto las fases eutécticas de manera primaria. Se produce allí una estructura similar a esponja de fases de matriz, en cuyas cavidades se acumula la mezcla eutéctica. Tras la solidificación, las fases de matriz dúctiles que recorren todo el cordón de soldadura impiden un desarrollo de grieta sin obstáculos en las fases eutécticas frágiles e intensifican así la resistencia del material compuesto de soldadura.
 50
 55

El ciclo de soldadura necesario para ello puede presentar temperaturas de soldadura entre 1050 °C y 1200 °C con tiempos de espera de al menos 10 minutos, para llegar al grado de difusión necesario del cordón de soldadura. Además, para la formación no perturbada de la morfología ventajosa del cordón de soldadura debe ser la velocidad de enfriamiento tras el ciclo de soldadura no mayor de 150 °C/min. De manera paralela a esto se garantiza mediante la composición de la lámina de soldadura dura de acuerdo con la invención que se proporciona una muy buena estabilidad frente a la corrosión de la unión por soldadura.
 60

La lámina de soldadura dura de acuerdo con la invención presenta en el material compuesto de soldadura con piezas de construcción de acero inoxidable muy buenas estabilidades frente a la corrosión con al mismo tiempo valores de resistencia muy buenos. A este respecto debían cumplir las láminas de soldadura dura los siguientes
 65

critérios, para satisfazer los requerimientos explicados:

Estabilidad frente a la corrosión

5 Las soldaduras de níquel que contienen fósforo a base de Ni-Cr-P-(Si,B) forman durante la solidificación tras la soldadura una fase eutéctica, cuya composición corresponde en gran parte a por ejemplo (Ni, Fe) ₃Cr₂P₂. La proporción en volumen de esta fase eutéctica de manera primaria depende en gran parte del nivel del contenido en fósforo en la aleación de soldadura. Dado que en la mezcla eutéctica primaria se unen grandes proporciones de cromo, se produce en los cristales mixtos adyacentes del cordón de soldadura un empobrecimiento de cromo, que
10 hace que estas zonas sean propensas a un ataque frente a la corrosión.

Se determinó que los contenidos en cromo hasta el 18 %, que con aceros austeníticos garantizan habitualmente una completa estabilidad frente a la corrosión, no son suficientes en estos materiales de soldadura que contienen fósforo para garantizar estabildades de corrosión adecuadas en algunas aplicaciones.

15 Las aleaciones de Ni-Cr-Si-P de comparación, sin embargo también en particular las láminas de soldadura dura de Ni-Cr-P-Si/B preparadas con la tecnología de solidificación rápida, que presentan normalmente un contenido en cromo en el intervalo del 20 % atómico y contenidos en fósforo de más del 12 % atómico, muestran además una fuerte dependencia de la estabilidad frente a la corrosión del componente soldado con ello de la temperatura de
20 unión. A temperaturas de unión en el intervalo de 1100 °C es la estabilidad frente a la corrosión de las láminas de soldadura dura de comparación ya muy reducida de modo que ya no se garantizan uniones compactas de manera permanente y estables frente a la corrosión y ha de contarse con un fallo anticipado de los componentes soldados (véase el ejemplo de comparación 1).

25 Para subsanar esta problemática, las láminas de soldadura dura de acuerdo con la invención presentan un contenido en fósforo claramente reducido inferior al 12 %, de manera que se reduzca claramente la proporción en volumen de la mezcla eutéctica primaria separada en el cordón de soldadura. Además, el contenido en cromo de las aleaciones de acuerdo con la invención es al menos el doble de alto que el contenido en fósforo, para garantizar que
30 también en los cristales mixtos del cordón de soldadura esté presente aún un contenido en cromo suficiente para garantizar la estabilidad frente a la corrosión de estas fases. Las láminas de soldadura dura de acuerdo con la presente invención presentan ahora una estabilidad frente a la corrosión mejorada, que es independiente de la temperatura de soldadura. Con ello se garantiza una pieza de construcción compacta y estable frente a la corrosión durante el espacio de tiempo de uso completo. La composición de la lámina de soldadura dura de acuerdo con la
35 invención puede configurarse para ello de modo que:

- P ≤ 12 % atómico (-4)
- Cr > 21 % atómico (-28)
- 40 • % atómico de Cr / % atómico de P = ≥ 2

Resistencia

45 Se han conseguido buenas propiedades de resistencia de uniones por soldadura, que se prepararon con soldaduras a base de níquel, en la mayor parte de los casos, cuando la relación del límite de fluencia (κ_H) de muestras de tracción soldadas de manera roma es < 1. Además debía medirse en la muestra una medida mínima de alargamiento de rotura. El alargamiento de rotura (A) es un valor característico del material, que indica el alargamiento residual de la muestra tras la rotura, con respecto a las longitudes de medición iniciales. El
50 alargamiento de rotura caracteriza por consiguiente la capacidad de deformación de un material. Para la obtención de buenos valores de resistencia dinámica es deseable que las uniones soldadas presenten una medida mínima de alargamiento de rotura así como una relación del límite de fluencia de < 1.

Dado que el límite de estricción del material básico se reduce mediante altas temperaturas de soldadura, es deseable cuando las láminas de soldadura de acuerdo con la invención también presentan un intervalo de
55 temperatura de soldadura correspondientemente bajo, que se encuentra preferentemente por debajo de 1150 °C. Por consiguiente puede evitarse que el material básico se dañe muy intensamente mediante la influencia de la temperatura durante la soldadura, lo que repercutiría desventajosamente en las propiedades de resistencia.

Además se encontró una composición entre el contenido en fósforo de la lámina de soldadura dura y las propiedades de resistencia de la pieza de construcción soldada. Para realizar uniones por soldaduras sólidas de
60 manera permanente a aceros inoxidables, que presentan resistencias a la tracción que se encuentran por encima del límite de estricción del material básico, debía no sobrepasar el contenido en fósforo de la lámina de soldadura dura el 12 por ciento atómico. Cuanto más bajo sea el contenido en fósforo, mejor es la resistencia a la tracción.

65 La presencia de silicio es necesaria para ajustar el contenido total en metaloide de la lámina de soldadura dura a intervalos del 14-18 % atómico, como para garantizar éste para buenas propiedades de formación de vidrio que son

importantes para la fabricación de láminas. Se determinó además que silicio repercute positivamente en el comportamiento de resistencia del cordón de soldadura. Con ello se selecciona el contenido en silicio tal como sigue:

- Si ≥ 2 % atómico (- 10 %)

5

Espesor máximo posible

Para usar en procesos de unión industriales, la composición de las láminas amorfas se selecciona de modo que puedan producirse éstas hasta un espesor de 50 μm , sin que presenten sitios frágiles, que perturbarían un procesamiento posterior de las láminas. En particular, altos contenidos en cromo de más del 18 % reducen sin embargo la tendencia a la formación de vidrio de tales aleaciones muy fuertemente y conducen a que las láminas formen ya con bajos espesores de banda inferiores a 40 μm zonas cristalinas y se vuelvan frágiles debido a ello y por consiguiente ya no puedan procesarse. En las láminas de acuerdo con la invención es posible, sin embargo, realizar incluso con contenidos en cromo del 28 % aún espesores de lámina de más de 40 μm .

15

Para ajustar la estructura amorfa de las láminas de soldadura, puede presentar la composición además de la proporción de metales de transición (tal como por ejemplo Ni, Fe, Co, Cr, o Mo) que asciende normalmente a del 70 al 85 % atómico, una proporción de metaloides (por ejemplo P, B, Si, C, o Sb) del 15 al 30 % atómico. Para ajustar la distribución atómica amorfa de la lámina de soldadura dura, es necesario solidificar durante la producción de láminas la masa fundida con velocidades de enfriamiento de más de 10^4 C/s. En la producción de las láminas amorfas se selecciona para ello de manera típica el procedimiento single-roller, es decir la masa fundida se pulveriza sobre un rodillo giratorio, debiendo presentar el material del rodillo una conducción del calor de más de 100 W/mK.

20

Los metaloides forman mezclas eutécticas muy frecuentemente profundas con los metales de transición y son responsables decisivamente de que la temperatura de fusión de la matriz de soldadura de Ni-Fe-Cr pueda ajustarse desde temperaturas de fusión alrededor de 1450 °C hasta temperaturas < 1200 °C, Preferentemente < 1100 °C.

25

Se determinó que la composición de la lámina de soldadura dura amorfa de acuerdo con la invención, que puede producirse en espesores de banda de hasta 50 μm y presenta más del 21 % de cromo, está configurada de modo que la suma de los elementos que forman vidrio silicio, fósforo, boro y carbono debía encontrarse en un intervalo estrecho del 14 al 18 % atómico y el contenido en cromo de la aleación no debía sobrepasar el 28 %.

30

- Si+P+C+B = 14 - 18 % atómico

35

- cromo < 28 %

Longitud máxima posible

Además, en la elección de la composición química puede prestarse atención a que es posible con ello poder producir estas láminas en longitudes grandes, casi sin fin, para poder producir éstas en procesos de producción continuos. En este caso se aplica la regla:

40

- % atómico de P \geq % atómico de B \geq % atómico de P/15

45

Temperatura de soldadura

Dado que durante la soldadura de acero inoxidable se tiene como objetivo temperaturas de soldadura inferiores a 1150 °C, la temperatura liquidus de la lámina de soldadura dura de acuerdo con la invención no debe ser mayor de 1130 °C. Un contenido en fósforo demasiado bajo de menos del 4 % tendría como consecuencia que incluso con adición por aleación de otros reductores del punto de fusión tal como silicio y boro, la temperatura liquidus de la soldadura se encontraría por encima de 1130 °C, de modo que este contenido no puede seleccionarse pequeño de manera discrecional.

50

- P ≥ 4 %

55

En particular, el requerimiento de reducción adicional de los valores de emisión en la construcción de automóviles conduce a un aumento continuo de los requerimientos de resistencia y estabilidad frente a la corrosión de uniones por soldadura de acero inoxidable tal como por ejemplo DIN EN 1.4404 o 1.4539, que presentan buenas estabilidades frente a medios sulfurosos, que contienen nitrato y cloruro.

60

El aumento continuo de estos requerimientos conduce a que muchas láminas de soldadura amorfas a base de níquel-cromo, tal como ejemplos de comparación 1 y 2, ya no garanticen más suficiente rendimiento de las uniones de soldadura. En las soldaduras usadas se observa por tanto la tendencia de los sistemas de aleación clásicos Ni-Cr-Si-B, Ni-Cr-Si y Ni-Cr-P a sistemas de aleación modernos tal como Ni-Cr-Si-P y Ni-Cr-Si-B-P, dado que en estos sistemas pueden combinarse puntos de fusión moderados con buenas estabilidades frente a la corrosión y resistencias del cordón de soldadura.

65

5 Las láminas de soldadura dura de comparación amorfas, producidas con la tecnología de solidificación rápida, a base de Ni-Cr-P-Si-B, que presentan normalmente un contenido en cromo del ≤ 21 % atómico y contenidos en fósforo de más del 12 % atómico, muestran una fuerte dependencia de la estabilidad frente a la corrosión y de la resistencia del componente soldado con ello de la temperatura de unión. Sin embargo es desventajoso que estas dos propiedades reaccionen de manera opuesta una con respecto a la otra en caso de modificación de la temperatura de unión, tal como está representado en la figura 1. En el caso de temperaturas de unión bajas pueden conseguirse máximas estabildades frente a la corrosión, sin embargo resistencias solo bajas; a altas temperaturas de unión se mejoran las resistencias de las piezas de construcción, sin embargo disminuye claramente la estabilidad frente a la corrosión. Los ejemplos de comparación 1 y 2 presentan este comportamiento desfavorable.

15 La tabla 4 muestra un resumen de la composición de cinco láminas de soldadura dura de comparación y dos láminas de soldadura dura de acuerdo con la invención. Los espesores máximos y las longitudes máximas de la lámina de soldadura dura dúctil, amorfa producida con una tecnología de solidificación rápida están indicados también en la tabla 4. Además, la tabla 4 contiene la relación del límite de fluencia medida y la pérdida de masa corrosiva medida de cordones de soldadura, que se produjeron con las láminas de soldadura dura.

20 De la tabla 4 puede deducirse que solo los dos ejemplos de realización 5 y 6 de acuerdo con la invención presentan una relación del límite de fluencia por encima de 0,9 y una pérdida de masa inferior al 0,07 por ciento y pueden producirse con una longitud de más de 5000 m. En consecuencia pueden producirse estas láminas de soldadura dura de manera más económica y ofrecen al mismo tiempo una buena resistencia mecánica y buena estabilidad frente a la corrosión en objetos que presentan un sitio de unión preparado a partir de estas láminas de soldadura dura.

REIVINDICACIONES

1. Lámina de soldadura dura dúctil, amorfa a base de Ni con una composición que está constituida por
- 5 $Ni_{Resto}Cr_aB_bP_cSi_d$
- con 21 % atómico $< a \leq 28$ % atómico; 0,5 % atómico $\leq b \leq 7$ % atómico; 4 % atómico $\leq c \leq 12$ % atómico; 2 % atómico $\leq d \leq 10$ % atómico; impurezas casuales $\leq 1,0$ por ciento en peso; el resto Ni, siendo $a/c \geq 2$.
- 10 2. Lámina de soldadura dura dúctil, amorfa a base de Ni con una composición que está constituida por
- $Ni_{Resto}OCr_aB_bP_cSi_dMo_eX_fY_g$
- 15 con 21 % atómico $< a \leq 28$ % atómico; 0,5 % atómico $\leq b \leq 7$ % atómico; 4 % atómico $\leq c \leq 12$ % atómico; 2 % atómico $\leq d \leq 10$ % atómico; 0 % atómico $< e \leq 5$ % atómico; 0 % atómico $\leq f \leq 5$ % atómico; 0 % atómico $\leq g \leq 20$ % atómico, impurezas casuales $\leq 1,0$ por ciento en peso; el resto Ni, siendo X uno o varios de los elementos Nb, Ta, W, Cu, C o Mn, Y uno o ambos de los elementos Fe y Co, y $a/c \geq 2$.
- 20 3. Lámina de soldadura dura dúctil, amorfa según la reivindicación 1 o la reivindicación 2,
caracterizada por
un contenido en Cr del 22 % atómico $\leq a \leq 28$ % atómico, o un contenido en Cr del 23 % atómico $\leq a \leq 27$ % atómico.
- 25 4. Lámina de soldadura dura dúctil, amorfa según una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizada por que
es $c > b > c/15$ y 14 % atómico $\leq (b + c + d) \leq 20$ % atómico, o por que es 14 % atómico $\leq (b + c + d) \leq 18$ % atómico.
- 30 5. Lámina de soldadura dura dúctil, amorfa según una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizada por que
es 0 % atómico $\leq f \leq 3$ % atómico y 0 % atómico $\leq g \leq 15$ % atómico.
- 35 6. Lámina de soldadura dura dúctil, amorfa según una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizada por
un contenido en B del 1,5 % atómico $\leq b \leq 5,0$ % atómico y/o un contenido en P del 9 % atómico $\leq c \leq 11$ % atómico o un contenido en Si del 2,5 % atómico $< d < 4,5$ % atómico.
- 40 7. Objeto, que presenta una primera parte y una segunda parte, en el que la primera parte está unida de manera fija a través de un cordón de soldadura, preparado con una lámina de soldadura dura según una de las reivindicaciones 1 a 6, con una segunda parte.
8. Procedimiento para la unión por adherencia de materiales de dos o más partes con las siguientes etapas:
- 45 - introducir una lámina de soldadura dura según una de las reivindicaciones 1 a 6 entre dos o más partes que van a unirse, en el que las partes que van a unirse presentan una temperatura de fusión más alta que la lámina de soldadura dura;
- calentar el material compuesto de soldadura hasta una temperatura de soldadura por encima de la temperatura liquidus de la soldadura dura;
- 50 - enfriar el material compuesto de soldadura con formación de una unión de soldadura dura entre las partes que van a unirse.
9. Procedimiento según la reivindicación 8,
caracterizado por que
el material compuesto de soldadura se calienta hasta una temperatura de soldadura entre 1050 °C y 1200 °C, preferentemente entre 1080 °C y 1150 °C.
- 55 10. Procedimiento según la reivindicación 8 o la reivindicación 9,
caracterizado por que
el calentamiento del material compuesto de soldadura se realiza hasta una temperatura de soldadura por encima de la temperatura liquidus de la lámina de soldadura dura bajo gas protector.
- 60 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10,
caracterizado por que
el calentamiento del material compuesto de soldadura se realiza hasta una temperatura de soldadura por encima de la temperatura liquidus de la lámina de soldadura dura en un horno de paso continuo.
- 65

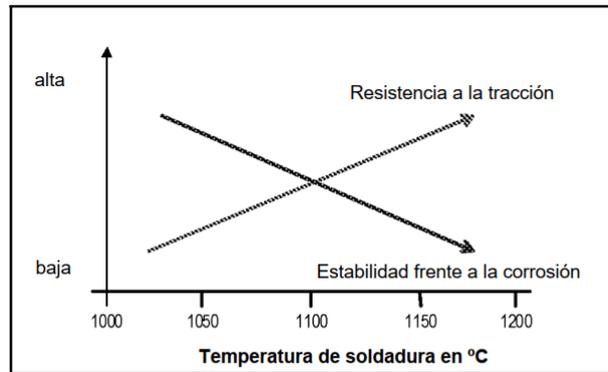


Fig. 1

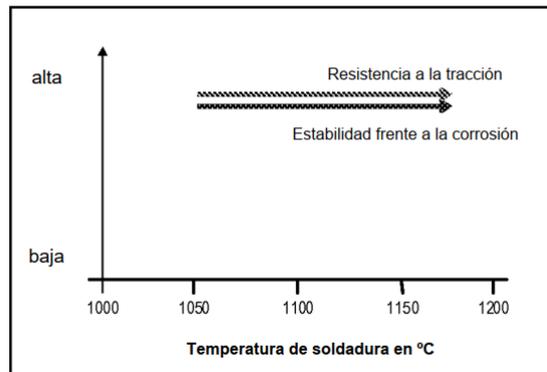


Fig. 2

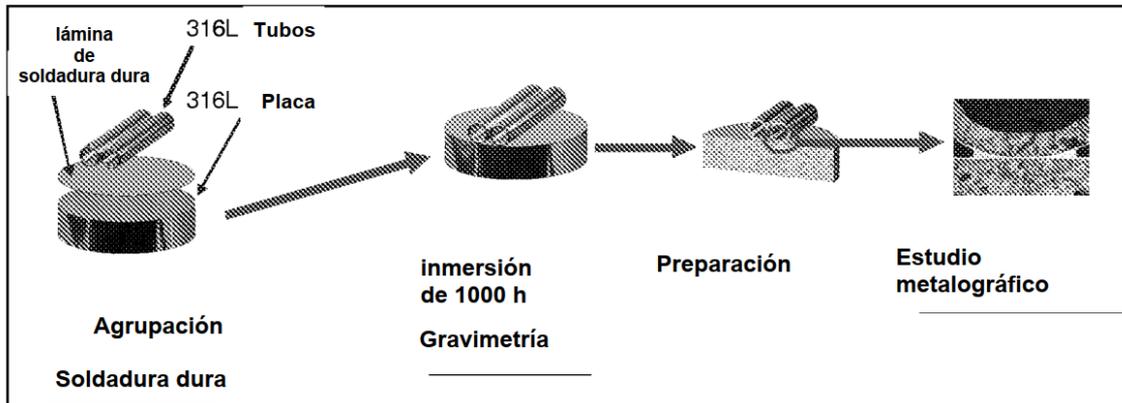


Fig. 3

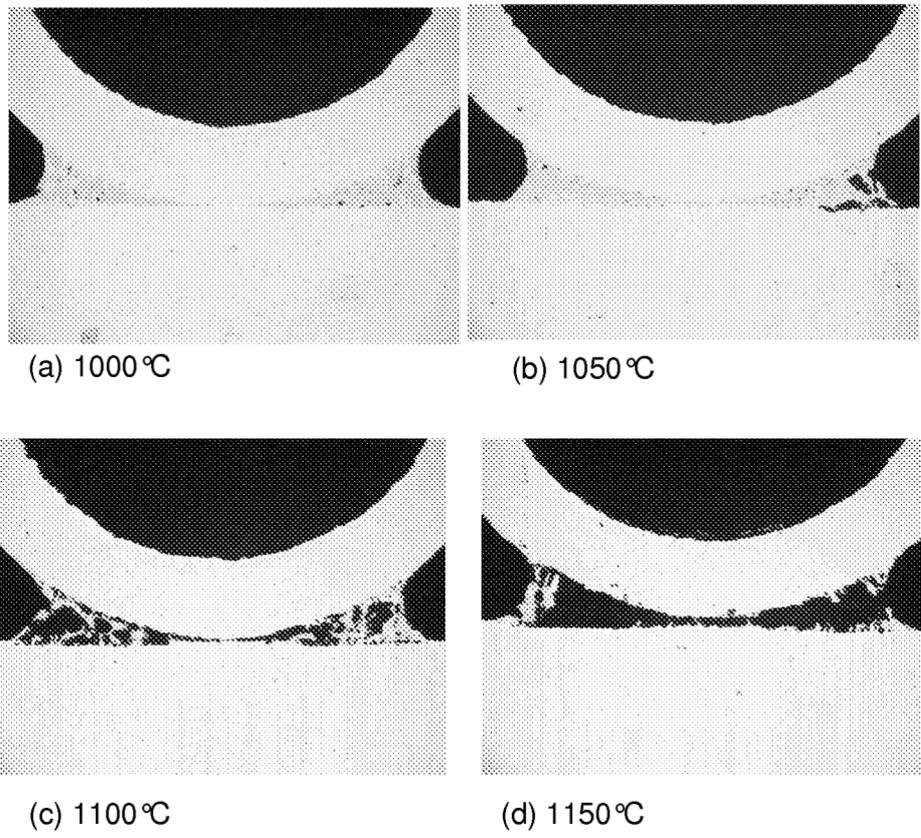
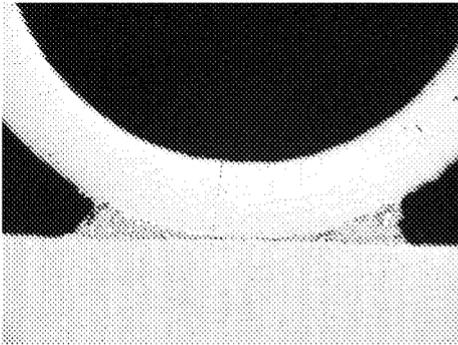
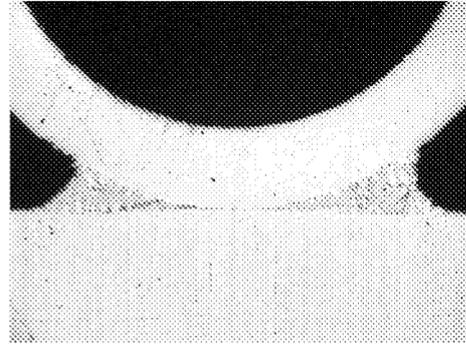


Fig. 4



(a) 1100°C



(b) 1150°C

Fig. 5

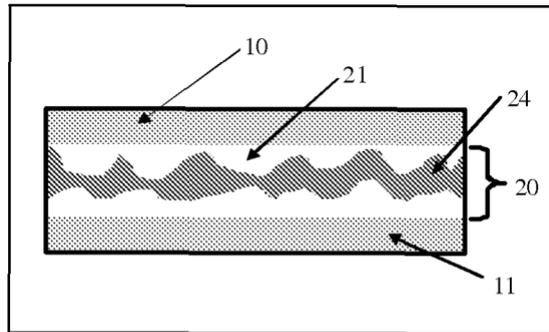


Fig. 6

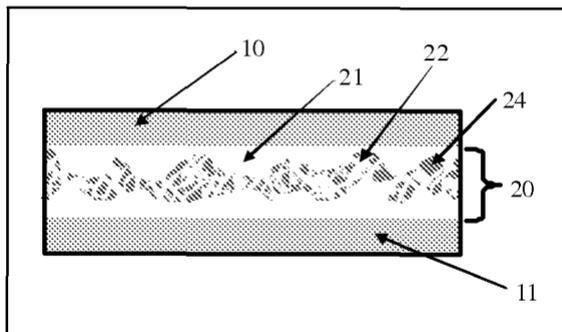


Fig. 7

Tabla 1a

Composición en % atómico					Parámetro de soldadura		Pérdida de masa tras 1000 h en medio de corrosión [%]
Ni	Cr	Si	B	P	Temperatura [°C]	Tiempo [min.]	
Resto	21	0,9	2,4	13,5	1000	15	0,052
					1050		0,063
					1100		0,081
					1150		0,099

Tabla 1b

Composición en % atómico					Parámetro de soldadura		Valores de resistencia		
Ni	Cr	Si	B	P	Temperatura [°C]	Tiempo [min.]	R _{p0,2} [N/mm ²]	R _m [N/mm ²]	k _H
Resto	21	0,9	2,4	13,5	1000	30	(245)	90	2,72
					1050		(240)	212	1,13
					1100		235	240	0,98
					1150		229	236	0,97
					1150	60	199	204	0,98

Tabla 2a

Composición en % atómico					Parámetro de soldadura		Pérdida de masa tras 1000 h en medio de corrosión [%]
Ni	Cr	Si	B	P	Temperatura [°C]	Tiempo [min.]	
Resto	14,3	-	<0,01	17,1	1000	15	0,082
					1050		0,091
					1100		0,152
					1150		0,184

Tabla 2b

Composición en % atómico					Parámetro de soldadura		Valores de resistencia		
Ni	Cr	Si	B	P	Temperatura [°C]	Tiempo [min.]	R _{p0,2} [N/mm ²]	R _m [N/mm ²]	k _H
Resto	14,3	-	<0,1	17,1	1000	30	(245)	131	1,87
					1050		(240)	145	1,66
					1100		(235)	193	1,22
					1150		(230)	228	1,01

Tabla 3a

Composición en % atómico						Parámetro de soldadura		Pérdida de masa tras 1000 h en medio de corrosión [%]
Ni	Cr	Mo	Si	B	P	Temperatura [°C]	Tiempo [min.]	
Resto	25	1,5	4	2	10	1080	15	0,028
						1100		0,032
						1150		0,037
						1080	60	0,032

Tabla 3b

Composición en % atómico						Parámetro de soldadura		Valores de resistencia		
Ni	Cr	Mo	Si	B	P	Temperatura [°C]	Tiempo [min.]	R _{p0,2} [N/mm ²]	R _m [N/mm ²]	k _H
Resto	25	1,5	4	2	10	1080	15	234	239	0,98
						1100	15	235	240	0,98
						1150	60	202	214	0,94

Tabla 4

Ejemplo	Ni [% atómico]	Cr [% atómico]	Si [% atómico]	P [% atómico]	B [% atómico]	Más [% atómico]	Suma Si+P+B+C	Espesor máximo [µm]	Longitud máxima [m]	Cr/P≥2	Relación de límite de fluencia k _{H1}	Pérdida de masa corrosiva [%]
1 (FP 613)*	Resto	28,9	7,4	10	<0,1		17,4	< 20	<30	2,89	0,98	0,0378
2 (Ni 655)*	Resto	21,9	12	6,7	<0,1		18,7	< 30 (?)	< 50	3,27	0,89	-
3 (Ni 710)*	Resto	14,3	-	17,1	<0,1		17,1	50	<50	0,84	1,22	0,1521
4 (VZ2170)*	Resto	21	0,9	13,5	2,4		16,8	80	>5000	1,56	0,98	0,0812
5	Resto	25	4	10	2	Mo1,5	16	55	>5000	2,5	0,94	0,0262
6	Resto	22	5,5	8,5	2		16	60	>5000	2,59	0,91	0,0677
7*	Resto	20	8	5	5		18	50	>5000	4	0,87	-

(*) = ejemplo de comparación