



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 020**

51 Int. Cl.:
B23K 35/365 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05300115 .2**

96 Fecha de presentación : **14.02.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1570944**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Electrodo recubierto de baja emisión de humos y cromo hexavalente para la soldadura de aceros inoxidables.**

30 Prioridad: **01.03.2004 FR 04 50398**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.03.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.03.2010

73 Titular/es: **AIR LIQUIDE WELDING FRANCE**
75, quai d'Orsay
75007 Paris, FR
L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme pour l'Etude et
l'Exploitation des Procédés Georges Claude

72 Inventor/es: **Baune, Emmanuel**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 335 020 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).

ES 2 335 020 T3

DESCRIPCIÓN

Electrodo recubierto de baja emisión de humos y cromo hexavalente para la soldadura de aceros inoxidable.

5 La presente invención se refiere al campo de los electrodos recubiertos ecológicos de tipo rutilo de fusión suave, con baja emisión de humos, baja emisión de cromo hexavalente (Cr^{VI}) y recubrimiento sólido, es decir, poco o nada friable, destinados particularmente a la soldadura de aceros inoxidable.

10 Los humos emitidos en las operaciones de soldadura, procedentes de procesos complejos de vaporización-condensación-oxidación o vaporización-oxidación-condensación, se cuentan entre las molestias asociadas a la soldadura por arco. Por ello, los humos de soldadura, cuya naturaleza y cantidad constituyen una preocupación creciente en los talleres de fabricación, obligan a recurrir a protecciones tales como extractores de humos con el fin de conservar la salud de los operarios y de los miembros del personal que trabajan en las proximidades.

15 Desde un punto de vista general, se define un acero inoxidable como una aleación de hierro cuyo contenido nominal de cromo es de al menos un 11% en peso. Su utilización se justifica cuando se busca un buen comportamiento ante la oxidación y la corrosión. Entre los aceros inoxidable figuran varias subcategorías de aceros, a saber:

- 20 - los aceros austeníticos, probablemente los más corrientemente usados y a menudo citados con la referencia "serie 300" por su clasificación según la normalización estadounidense, cuya composición está basada en el sistema de hierro-cromo-níquel y cuyo total de contenidos de los elementos Cr, Ni, Mn y Si supera un 16% en peso en la aleación; y
- 25 - los aceros martensíticos;
- los aceros ferríticos;
- los aceros dúplex;
- 30 - las aleaciones de acero de endurecimiento por precipitación; y
- las superaleaciones de aceros.

35 De hecho, la gran presencia del elemento cromo en los aceros inoxidable hace que, durante su soldadura, las partículas constituyentes de los humos de soldadura contengan un alto contenido de compuestos portadores del elemento cromo, a saber, cromo trivalente (Cr^{III}), la forma menos tóxica del elemento cromo, y/o cromo hexavalente (Cr^{VI}), la forma conocida por ser altamente tóxica para el ser humano, ya que se considera cancerígena.

40 En el caso de soldadura de aceros inoxidable, el elemento cromo hexavalente (Cr^{VI}) procedente de los humos de soldadura y presente en el aire respirado, está por tanto particularmente reglamentado, teniendo en cuenta su carácter potencialmente tóxico.

45 Así, sabiendo que las reglamentaciones en vigor en la mayoría de los países indican que el valor medio de exposición (VME) tolerado es de 5 mg/m^3 de aire para partículas de humos "no nocivas" y que la del elemento Cr^{VI} contenido en los humos es igual a $0,05 \text{ mg/m}^3$, como reseña Cunat P.J., "Le chrome dans les fumées de soudage des aciers inoxydable", *Matériaux et Techniques*, n° 1-2 2002, la concentración máxima tolerada de Cr^{VI} para que ésta no implique una reducción del contenido máximo en humos en el aire respirado, debe ser como máximo del 1%, es decir, $(0,05/5) \times 100$. Por debajo de 1%, el Cr^{VI} no es por lo tanto el factor limitante de la cantidad de humos admisible en el aire respirado.

50 En comparación, siendo la VME del cromo trivalente (Cr^{III}) de $0,5 \text{ mg/m}^3$, su concentración máxima admisible en los humos para no generar una reducción de los humos admisibles en el aire respirado es de un 10%.

55 Por esto, en los talleres de soldadura, con el fin de limitar la cantidad de humos y la proporción de Cr^{VI} en el aire respirado por los operarios por debajo de los valores máximos admisibles, la ventilación del taller debe ser muy superior con la utilización de productos de soldadura tradicionales de aceros inoxidable a la necesaria en el empleo de productos para aceros clásicos.

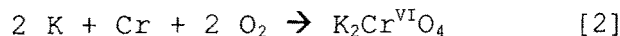
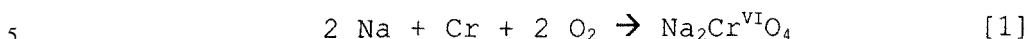
60 Mediante los ajustes de formulación de un electrodo recubierto tradicional, es posible reducir los humos de soldadura en la fuente. Estas modificaciones de formulación constituyen así el medio más eficaz para limitar las molestias causadas en el entorno del soldador, antes de recurrir a equipos en ocasiones pesados, tales como extractores de humos.

65 Esto es aún más cierto porque el procedimiento de soldadura con electrodo recubierto, por su facilidad de puesta en práctica, es muy utilizado para las soldaduras en espacios limitados en ciertos talleres u obras en que es a veces difícil disponer una aspiración de humos realmente eficaz.

El principio de generación de Cr^{VI} en los humos se ilustra mediante las ecuaciones [1] y [2] siguientes y se basa en la formación en la soldadura de ciertos compuestos nocivos portadores del elemento Cr^{VI} tales como, por ejemplo,

ES 2 335 020 T3

$\text{Na}_2\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4$, $\text{NaK}_3(\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4)_2$ o $\text{K}_2\text{NaCr}^{\text{VI}}\text{F}_6$, a partir de la reacción de los elementos sodio (Na) y potasio (K) con el cromo (Cr) que entra en la composición del electrodo.



10 Con el fin de reducir los contenidos de estos compuestos portadores del elemento Cr^{VI} en los humos, el documento de Kimura S., Kobayashi M., Godai T. y Mimato S., "Investigations on chromium in stainless steel welding fumes", *Welding Journal*, pág.195s-203s, julio de 1979, ha propuesto suprimir en las fórmulas de recubrimientos de electrodos todos los ingredientes que contienen los elementos Na y K, y sustituirlos por ingredientes "equivalentes" basados en litio (Li).

15 Así, es conocido trabajar o bien con una sustitución de feldespatos de Na o K tales como KAlSi_3O_8 o $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, presentes en las fórmulas tradicionales no ecológicas de recubrimientos para electrodos, por compuestos de tipo aluminosilicatos basados en Li de propiedades muy similares tales como petalita $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, espodumeno $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ o eucryptita LiAlSiO_4 , o bien con un reemplazo de los silicatos de Na y K habituales por silicato de Li.

20 Sin embargo, la puesta en práctica de esta solución siempre ha sido difícil y nunca se ha podido usar realmente a escala industrial, puesto que la utilización de un aglutinante de litio para reemplazar a aglutinante(s) de sodio y/o potasio conduce a electrodos de recubrimiento frágil, hasta muy friable, volviendo a los electrodos así formulados inutilizables en medio industrial en el que los electrodos se someten normalmente a choques accidentales o a manipulaciones poco delicadas que conducen a su rápido deterioro cuando no son bastante resistentes en el plano mecánico.

25 Por otro lado, los compuestos basados en Na y K, estén en forma de polvos y/o de silicatos líquidos, se utilizan clásicamente de manera casi sistemática en los recubrimientos de electrodos recubiertos para conferir a los productos sus buenas características de arco, especialmente la estabilidad y dinamismo de arco. Por esta razón, los electrodos formulados basándose en silicato de litio únicamente, por tanto sin Na ni K, presentan una soldabilidad operativa muy inferior a la de los electrodos estándar.

30 El documento extraído de la experiencia del grupo Boehler Thyssen Welding y publicado por Spiegel-Ciobanu V.E., "Entwicklung schadstoffarmer hoch legierter Cr-Ni-Schweisszusätze - Teil 1 : Reduktion des Cr^{VI} -Gehalts im Schweissrauc", *Schweissen und Schneiden*, 55(4), pág. 198-200, mayo de 2003, describe la dificultad de producir dichos electrodos inoxidables ecológicos desprovistos de Na y K por el hecho particular de su baja resistencia de recubrimiento, y confirma su nivel de soldabilidad operativo significativamente inferior al de los productos inoxidables estándar.

35 En definitiva, aunque el principio de sustitución de los ingredientes que contienen los elementos Na y K por ingredientes "equivalentes" basados en Li sea conocido desde hace mucho tiempo para reducir los índices de emisión de humos y la cantidad de Cr^{VI} en los humos, sólo el documento de Griffiths T. y Stevenson A.C., "Development of stainless steel welding electrodes having a low level of toxic chromium in the fume", The 5th International Symposium of the Japan Welding Society, *Advanced Technology in Welding, Materials Processing and Evaluation*, 5JWS-IV-3, Tokio, abril de 1990, describe la fabricación de electrodos inoxidables formulados a partir de silicato y compuestos de Li exclusivamente y de recubrimiento sólido de bajas emisiones de humos y de Cr^{VI} y de propiedades operativas denominadas "satisfactorias".

40 No obstante, se comprueba en la práctica que las propiedades operativas de estos electrodos se han revelado muy inferiores a las de electrodos de tipo rutilo denominados "de fusión suave" aunque, desde la publicación de este documento, no ha aparecido ningún electrodo de este tipo en el mercado de los electrodos inoxidables.

45 Por otro lado, los documentos de O'Donnell D. y Bishel R., "Stable low fume stainless steel welding electrode", Inco Alloys International Inc., 1991; US-A- 5.124.530; Koike Hiroyuki, "Cr-contained coated electrode", Nippon Steel Corp., 1989, y JP-A-1249297 proponen su vez electrodos inoxidables de emisión de humos reducida simplemente gracias a la utilización de silicatos mixtos basados en Na, K y Li.

50 No obstante, la utilización de silicatos mixtos basados en Na, K y Li no permite reducir suficientemente el contenido de Cr^{VI} en los humos debido a la presencia de los elementos Na y K que conducen a la formación inevitable de cromo hexavalente según los mecanismos de las fórmulas (1) y (2) anteriores.

55 Por otro lado, muchas otras publicaciones se han interesado en las emisiones de humos durante la soldadura y se pueden citar, a modo indicativo, los documentos siguientes:

60 - **Carter G.**, "The effects of basic electrode coating formulation on fume emission rate and composition in manual metal arc welding of steel", *Welding Institute Members Report* 319, 1986,

ES 2 335 020 T3

- **Dennis J., French M., Hewitt P., Mortazavi S. y Redding A.**, “Control and Occupational exposure to hexavalent chromium and ozone in tubular wire arc welding processes by replacement of potassium by lithium or by addition of zinc”, *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. 46, N° 1, pág. 33-42, 2002,
- 5 - **Griffiths T.**, “Development of stainless steel welding electrodes having a low level of toxic chromium in the fume”, *Strasbourg seminar on welding fume: effects, control and protection*, artículo 6, Abington RU, The Welding Institute, 1991,
- **C. Bonnet, P. Rouault, B. Leduey, F. Richard y E. Bauné**, “Amélioration de l’environnement du soudeur par le biais de la formulation des consommables de soudage”, *Conference Proceedings des 6^{mes} Journées Nationales du Soudage*, “Soudage et Prospective Industrielle”, Tours, Francia, 21-25 de octubre de 2002, y
- 10 - **E. Bauné, B. Leduey, F. Richard y P. Rouault**; “Le soudage des aciers inoxydables á travers des exemples de l’évolution des consommables et des gaz”, *Proceedings du CIMATS Colloque Industriel*, Université Technique de Belfort Montbéliard, 13 de diciembre de 2002.
- 15

El documento GB-A-1.581.182 da a conocer un electrodo de tipo rutilo para la soldadura de aceros inoxidable que permite reducir el volumen de humos, especialmente la cantidad de cromo tóxico, liberados en la soldadura. El recubrimiento contiene menos de 1% en peso de (Na₂O + K₂O). El aglutinante está formado a partir de una disolución coloidal que contiene de 1 a 90% en peso de óxidos de Si, Al, Zr, B, P, Ti, Mg, Ca, Th y/o Fe. Esta solución puede contener silicato de litio.

20

A la vista del estado de la técnica, el problema que se plantea es mejorar los electrodos recubiertos destinados a la soldadura de aceros inoxidable de manera que:

25

- se pueda conseguir un índice de emisión de humos reducido por un factor que va hasta 2, o más allá, con respecto a los electrodos inoxidable tradicionales estándar,
- 30 - se pueda obtener una proporción de Cr^{VI} inferior al 1% en los humos,
- se tenga un recubrimiento sólido y resistente, es decir, no friable, y
- 35 - se pueda obtener un nivel de soldabilidad operativa según las exigencias requeridas por este tipo de electrodos, especialmente en lo que se refiere a las características de arco, de aspecto de cordón y de desprendimiento de escoria.

Dicho de otro modo, el problema que se plantea es proponer un conjunto de formulaciones de electrodos recubiertos ecológicos de recubrimiento sólido de tipo rutilo de fusión suave, destinados a la soldadura de aceros inoxidable, que conduzcan a una deposición metálica (después de la fusión) cuya composición química sea según las normas relativas a los diferentes clases de aceros inoxidable, particularmente las normas EN 1600 y AWS A5.4.

40

La solución de la invención es un electrodo recubierto formado por un alma metálica central al menos parcialmente recubierta con un recubrimiento sólido que forma un revestimiento sobre dicha alma, conteniendo dicho recubrimiento rutilo y al menos un compuesto de litio, preferiblemente en general un feldespató, y estando exento de feldespató de sodio y de potasio, comprendiendo el recubrimiento (se considera que el % en peso de cada compuesto está expresado con respecto al peso total de recubrimiento del electrodo):

45

- 50 - de 5 a 45% en peso de al menos un aluminosilicato basado en litio o de 0,2 a 3% de litio que proviene de al menos un aluminosilicato basado en litio,
- al menos un agente de fluidificación exento de Na y/o K,
- 55 - silicato de litio como aglutinante,
- aproximadamente 10 a 55% en peso de uno o varios elementos metálicos en forma de aleaciones de hierro o de elementos solos,
- 60 - una proporción total en el recubrimiento de Na y K comprendida entre 0 y 0,50% en peso.

En el marco de la invención, se entiende por “exento” de un compuesto dado que dicho compuesto no se haya incluido voluntariamente en el recubrimiento y que, idealmente, dicho recubrimiento no lo contenga en absoluto. No obstante, no puede excluirse la presencia eventual de este compuesto en estado de trazas como impurezas inevitables, aunque no sea deseado. Los electrodos cuyo recubrimiento contuviera a partir de dichas trazas de compuesto serían considerados como incluidos en el campo de protección conferido por la presente invención.

65

ES 2 335 020 T3

Según el caso, el electrodo de la invención puede comprender una o varias de las características técnicas siguientes:

- La proporción total en el recubrimiento de Na y K es inferior a 0,50%.
- 5 - El alma central metálica es de acero inoxidable o acero suave.
- El diámetro del alma está comprendido entre 1,6 y 6 mm, preferiblemente comprendido entre 2 y 4 mm.
- El (o los) compuesto(s) de litio se elige(n) entre los aluminosilicatos basados en Li. Este (o éstos) tienen típicamente una fórmula química general de tipo $\text{Li}_x\text{Al}_y(\text{Si}_x\text{O}_y)$.
- 10 - Al menos un feldespatos de litio se elige entre espodumeno, petalita y eucryptita. Preferiblemente, los constituyentes de recubrimiento basados en litio, tales como espodumeno $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, petalita $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ y eucryptita LiAlSiO_4 , están presentes en el recubrimiento en una proporción de 5 a 45% en peso, preferiblemente de 12 a 40% en peso del recubrimiento.
- 15 - El aglutinante que contiene litio es silicato de litio de fórmula típica $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z$. En la preparación del recubrimiento, se introduce el silicato de litio en forma líquida a una proporción superior a 105 g/kg de fórmula seca, preferiblemente de 120 a 220 g en peso de materias primas (polvos secos únicamente), más preferiblemente de 150 a 200 g, o sea, en peso de los elementos siguientes expresado con relación al peso total del recubrimiento del electrodo, más de 10% de Si y más de 1,3% de Li, preferiblemente de 11 a 21% de Si y de 1,5 a 2,9% de Li, más preferiblemente de 14 a 19% de Si y de 1,9 a 2,6% de Li.
- 20 - Al menos un agente de fluidificación se elige del grupo formado por carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietilcelulosa o cualquier otra sustancia orgánica o resina soluble en agua, alginato de calcio, polímeros de origen vegetal tales como goma guar, talco (de fórmula típica $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), o también arcilla (de fórmula típica $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).
- 25 - El recubrimiento comprende aproximadamente de 10 a 55% (si el alma es de acero) en peso del recubrimiento de uno o varios elementos metálicos en forma de aleaciones de hierro o de los elementos solos, estando equilibrado el contenido de este o estos elementos metálicos en el recubrimiento en función del tipo de alma utilizado y de la clase a soldar (308L, 309L, 316L, 347L, según la denominación de la norma estadounidense AWS).
- 30 - Los elementos metálicos se elijan entre manganeso, níquel, cromo, molibdeno, hierro, silicio, aluminio, niobio, titanio, tantalio, cobre y sus mezclas o aleaciones de hierro que comprenden estos elementos.
- Comprende de 120 a 220 g de silicato de litio líquido/kg de fórmula seca, o sea de 11 a 21% de Si y de 1,5 a 2,9% de Li con respecto al peso total de recubrimiento del electrodo.
- 35 - El recubrimiento contiene, expresado en % en peso del recubrimiento, compuestos que sirven para la constitución del recubrimiento en las proporciones siguientes: de 0,8 a 18,5% de Al_2O_3 , preferiblemente de 2 a 16,5% de Al_2O_3 (procedente particularmente del o de los aluminosilicatos de Li, y eventualmente de otros polvos contenidos en la fórmula), de 5 a 40% de SiO_2 , preferiblemente de 9 a 35% de SiO_2 (procedente del o de los silicatos de Li y de los polvos de recubrimiento como los aluminosilicatos de Li), de 15 a 45% de TiO_2 , preferiblemente de 20 a 40% de TiO_2 , de 2,8 a 8,5% de CaO, preferiblemente de 4 a 7,5% de CaO, de 0,5 a 5% de CaF_2 , preferiblemente de 1 a 4% de CaF_2 , y de 4 a 18% de carbonatos, particularmente CaCO_3 , preferiblemente de 8 a 13% de carbonatos.
- 40 - El recubrimiento puede comprender, por otro lado, al menos un polvo que contiene uno o varios elementos elegidos entre S, Se, Te, Sb y Bi.
- El recubrimiento puede comprender, expresado en % en peso del recubrimiento, de 0,01 a 2% de uno o varios elementos del grupo de S, Bi, Te, Se y Sb, preferiblemente de 0,03 a 1,3%.
- 45 - El recubrimiento puede contener también, expresado en % en peso del recubrimiento, otros óxidos y fluoruros en una proporción de 0,5 a 10%, preferiblemente de 3 a 7%.
- La distribución granulométrica de la mezcla seca (sin aglutinante) es como mínimo de 20% de más de 100 μm , preferiblemente de 25 a 50%, y como máximo de 40% de menos de 40 μm , preferiblemente de 5 a 30%.
- 50 - El recubrimiento contiene, expresado en % en peso del recubrimiento, de 4 a 18% de carbonatos en polvo, particularmente CaCO_3 , preferiblemente de 8 a 13% de carbonatos.
- 55
- 60
- 65

La invención se refiere también a un procedimiento de soldadura por arco de acero inoxidable, en el que se utiliza un electrodo según la invención para realizar al menos una junta de soldadura sobre una o más piezas a soldar, así como sobre el recubrimiento de dicho electrodo. La operación de soldadura por arco con electrodo recubierto comienza

ES 2 335 020 T3

entonces cuando el operario inicia el arco de soldadura golpeando/frotando el extremo de su electrodo sobre la pieza, formando dicho electrodo y piezas parte integral de la instalación eléctrica, al mismo nivel que el generador de soldadura, estado ligados éstos entre sí por el conjunto de cables de instalación y la toma de tierra. El intenso calor así producido provoca la fusión del extremo del electrodo y del metal de base en el lugar de impacto del arco; se produce entonces la transferencia de metal a través del arco hasta la pieza. Se deposita así el metal sobre la pieza a medida que el electrodo se consume por fusión. El operario debe cuidar entonces el mantenimiento del arco manteniendo el extremo del electrodo a cierta altura de la pieza y desplazándolo a una velocidad regular a lo largo de la pieza. Mientras que se deposita la soldadura, se mantiene la cantidad de calor suficiente para fundir el extremo del electrodo y la zona subyacente al arco sobre la pieza a soldar.

De manera general, un electrodo recubierto para soldadura por arco es una varilla conductora de corriente eléctrica denominada alma rodeada de un revestimiento adherente normalmente denominado recubrimiento, de cuyo extremo surge el arco de soldadura. La energía del arco se utiliza así como medio de calentamiento de las piezas a ensamblar.

La invención se refiere, además, a un recubrimiento para electrodo que contiene rutilo que comprende, estando expresado el porcentaje en peso (%) de cada compuesto con respecto al peso total del recubrimiento del electrodo:

- de 5 a 45% en peso de al menos un aluminosilicato basado en litio o de 0,2 a 3,0% de litio procedente del conjunto de elementos que sirven para la constitución del recubrimiento en forma de polvos y aglutinantes, es decir, procedente de al menos uno o varios compuestos de litio en forma de polvo y de silicato de litio,
- al menos un agente de fluidificación exento de Na y/o K,
- silicato de litio como aglutinante,
- aproximadamente de 10 a 50% en peso de uno o varios elementos metálicos en forma de aleaciones de hierro o de los elementos solos, y
- una proporción total en el recubrimiento de Na y K comprendida entre 0 y 0,50% en peso.

En la puesta a punto del electrodo recubierto, el alma metálica se elige generalmente, en la medida de las posibilidades, de tal manera que su composición química corresponda a la clase del metal de base a soldar. No obstante, puede ser también de acero suave, es decir, prácticamente sin elementos de aleación a excepción de un bajo contenido de manganeso, estando aportados entonces por el recubrimiento los elementos de aleación indispensables para obtener un depósito de la clase deseada; se está entonces en presencia de un electrodo denominado "sintético". Sea el que sea, el contenido de elementos de aleación del recubrimiento no es nunca nulo, pues permite mejorar las características mecánicas de la soldadura y compensar las pérdidas debidas a la volatilización de los elementos metálicos en el transcurso de la fusión del electrodo cuando se utiliza un alma aleada cuyo análisis es similar al del metal a depositar, o aportar los elementos de aleación necesarios para sintetizar la composición del metal a depositar cuando se utiliza un alma de acero suave.

El recubrimiento tiene una influencia clave sobre las características de soldadura y las propiedades resultantes del metal depositado. Sus papeles más importantes son a la vez eléctrico, mecánico y metalúrgico.

Las principales funciones que deben asegurar los ingredientes que entran en la composición del recubrimiento son múltiples. La mayoría de los constituyentes pueden tener más de una función y la combinación de varios constituyentes según los contenidos precisos puede permitir la realización de una función particular.

Los diferentes constituyentes del recubrimiento pueden clasificarse así según diferentes familias, a saber, los constituyentes en forma de polvos y los constituyentes en forma líquida.

Los constituyentes en forma de polvos son especialmente:

- agentes de protección del metal depositado, es decir, los formadores de gas protectores y los constituyentes de la escoria. Los formadores de gas protectores son polvos minerales cuya descomposición permite un desprendimiento gaseoso (CO_2 , CO , HF , H_2 , H_2O en forma de vapor) y la protección contra el aire ambiental del metal en tránsito en el arco de soldadura. Los constituyentes de la escoria, a su vez, son polvos minerales cuya transformación asegura la formación de la escoria que rodea las gotas de metal en tránsito en el arco y que, al solidificarse en el cordón de soldadura, aseguran su protección de la atmósfera exterior;
- agentes desoxidantes, que son polvos minerales que permiten la purificación de la soldadura mediante la formación y después decantación de los óxidos y sulfuros formados;
- iniciadores y estabilizadores de arco, que son materiales minerales y metálicos que participan en la iniciación y el mantenimiento estable del arco de soldadura entre el extremo del electrodo y la pieza a soldar;
- elementos de aleación (igualmente desoxidantes o agentes reductores), que son materiales metálicos que permiten paliar las pérdidas por volatilización en el arco de los elementos constituyentes del alma metálica

ES 2 335 020 T3

y enriquecer el cordón en elementos metálicos; o sintetizar el análisis del metal a depositar cuando se formula el electrodo a partir de un alma de acero suave;

- 5 - agentes reguladores de la viscosidad de la escoria, que son materiales metálicos y minerales que permiten el control del intervalo de fusión y del tiempo que le llevará a la escoria coagular a lo largo de su enfriamiento. Especialmente, los elementos reconocidos como tensioactivos potentes pueden comprobarse muy eficaces;
- 10 - agentes reguladores del rendimiento del electrodo, es decir, de la relación entre la masa de metal depositada y la masa de alma fundida, que son materiales metálicos que permiten el ajuste del índice de deposición del electrodo;
- 15 - agentes de extrusión (o fluidificantes), que son materiales orgánicos que permiten, en combinación con los aglutinantes y los polvos utilizados, la obtención de una buena consistencia de pasta y la adquisición por la misma de sus propiedades reológicas con vistas a su extrusión. Una buena consistencia de pasta permite obtener a menudo una buena resistencia de recubrimiento después de la cocción.

Por otro lado, los constituyentes en forma líquida son especialmente aglutinantes, que son lo más a menudo silicatos líquidos utilizados para la aglomeración de los polvos secos que constituyen el recubrimiento antes de la conformación de la pasta que debe permitir la extrusión.

El modo de preparación de la mezcla que entra en la composición de recubrimiento con vistas a la fabricación de un electrodo recubierto se efectúa según un modo operativo que se descompone de la manera siguiente.

Los ingredientes en forma seca que deben entrar en la composición de recubrimiento se pesan en primer lugar y se mezclan con el fin de obtener una mezcla homogénea. Se añade(n) entonces uno (o varios) aglutinante(s) con vistas a la humidificación de la mezcla seca en un mezclador.

Después de apreciar las propiedades reológicas de la pasta de recubrimiento, se conforma ésta y después se efectúa la extrusión concéntrica del recubrimiento mediante una prensa de electrodos alrededor de almas metálicas previamente cortadas a la longitud necesaria.

Entonces tiene lugar la verificación del centrado del recubrimiento extrudido alrededor de las almas o de la concetricidad de los electrodos: es necesario un buen centrado para la calidad del producto final. Los extremos de los electrodos deben prepararse entonces mediante cepillado del recubrimiento; el extremo de cebado de los electrodos se prepara a su vez lo más a menudo mediante grafitización o aluminación en función de la naturaleza del producto.

Finalmente, después de un presecado en atmósfera ambiental, se cuecen los electrodos en horno. Esta cocción puede producirse en soportes o no, hasta una temperatura del orden de 350-500°C.

La presente invención se va a comprender mejor ahora gracias a las explicaciones detalladas siguientes y a las figuras adjuntas.

Baja emisión de humos y bajo contenido de Cr^{VI}

Con el fin de reducir considerablemente los contenidos de compuestos portadores del elemento Cr^{VI} en los humos, los medios de formulación empleados consisten en adoptar la solución clásica encaminada a suprimir en las formulaciones todos los ingredientes que contengan los elementos alcalinos Na y K y sustituirlos por ingredientes "equivalentes" basados en litio (Li).

Así, se reemplazan los compuestos basados en Na y K (KAlSi₃O₈, NaAlSi₃O₈) presentes habitualmente por compuestos equivalentes o similares basados en Li, tales como espodumeno (LiAl(Si₂O₆)), petalita (LiAlSi₄O₁₀) o eucryptita (LiAlSiO₄), por ejemplo.

Estos compuestos utilizados como constituyentes de recubrimiento tienen como funciones principales controlar la viscosidad de la escoria líquida, participar en la formación de la escoria, y por tanto en la protección del metal depositado, y participar en la estabilización del arco en el transcurso de la soldadura.

La Tabla 1 siguiente ilustra, para dos electrodos (A y B) de tipo 316L con alma central de diámetro igual a 2,5 mm de acero inoxidable de tipo 304L, formulados sobre una misma base de formulación y a partir de un mismo silicato de litio introducido en forma líquida en cantidad fija para la humidificación, la influencia de la elección del tipo de feldespato sobre la cantidad de cromo hexavalente en los humos de soldadura generados con estos electrodos.

El electrodo de fórmula A se formula a partir de un conjunto de polvos secos según la técnica anterior, mientras que el electrodo de fórmula B está constituido por polvos secos según la invención, los dos fabricados mediante un silicato de litio según la invención.

ES 2 335 020 T3

TABLA 1

5	Fórmula		A (según la técnica anterior)	B (según la invención)
10	Materias primas (polvos + aglutinante) que entran en la composición del recubrimiento (% en peso del recubrimiento)	Elementos metálicos diversos	20,1%	
15		Óxidos, carbonatos, fluoruros y otros fluidificantes	50,8%	
20		Tipo de aluminosilicato	Feldespatos de Na y K: 24,9%	Espodumeno (=compuesto de Li): 24,9%
25		Silicato de Li (parte seca)	SiO ₂	3,62%
	Li ₂ O		0,52%	
	Na ₂ O		0,06%	
	Total:		100%	
30	Cr ^{VI} resultante en los humos		2,7%	0,6%
	Índice de emisión de humos		0,13 g/min	0,08 g/min

35 Como se observa en la Tabla 1, la fórmula B según la invención, formulada a partir de espodumeno en sustitución de los feldespatos de Na y K utilizados en la fórmula A, genera una concentración de Cr^{VI} en los humos de 0,6% en lugar de 2,7%, es decir, aproximadamente 4 veces menor.

40 Asimismo, el índice de emisión de humos de la fórmula B según la invención está fuertemente reducido con respecto al de la fórmula A.

45 Por otro lado, en el marco de la presente invención, ha sido igualmente necesario preocuparse de los agentes de extrusión o fluidificantes (agentes de fluidificación) que se utilizan para la formulación de los electrodos recubiertos. En general, son materiales orgánicos que permiten, en combinación con los aglutinantes y los polvos utilizados, la obtención de una buena consistencia de pasta y la adquisición por la misma de sus propiedades reológicas con vistas a su extrusión alrededor del alma metálica del electrodo.

50 Además, una buena consistencia de pasta permite obtener una buena resistencia del recubrimiento después de la cocción. Por otra parte, la elección de los fluidificantes debe comprobarse acertada, ya que el secado de los electrodos conduce a su descomposición en cenizas en el recubrimiento, cuyo carácter higroscópico es perjudicial para los electrodos.

55 Teniendo todo esto en cuenta, en el marco de la presente invención se ha producido una sustitución de ciertos agentes de fluidificación constitutivos de los recubrimientos de electrodos clásicos, que contienen tradicionalmente los elementos Na o K, por otros compuestos desprovistos de estos elementos. Así, se promueve en el marco de la presente invención prohibir totalmente los agentes de fluidificación utilizados frecuentemente, tales como alginatos de Na o de K, y reemplazarlos por otros agentes de fluidificación adaptados en el marco de la invención, tales como carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietilcelulosa o cualquier otra sustancia orgánica o resina soluble en agua, alginato de calcio, polímeros de origen vegetal tales como goma guar, talco (de fórmula típica 3 MgO.4 SiO₂.H₂O), o también arcilla (de fórmula típica Al₂O₃.2 SiO₂.2 H₂O).

60 Esto se ilustra mediante la diferencia entre los electrodos C según la invención con la excepción de fluidificantes que contienen Na y K según la técnica anterior y D según la invención en todos los puntos. La Tabla 2 muestra la influencia del reemplazo de los fluidificantes basados en Na y K (electrodo de fórmula C) por fluidificantes desprovistos de Na y K (electrodo de fórmula D) sobre la cantidad de Cr^{VI} producida y el índice de emisión de humos, y para los electrodos de tipo fusión suave del mismo diámetro igual a 3,2 mm, fabricados a partir de silicato de Li (basado en 3,62% de SiO₂ + 0,52% de Li₂O + 0,06% de Na₂O en forma seca en polvo en el recubrimiento), para las dos clases de aceros inoxidables 308L y 316L.

ES 2 335 020 T3

TABLA 2

	Cr ^{VI} resultante en los humos (%)		Índice de emisión de humos (g/min)	
	C	D	C	D
Fórmula	Fluidificantes basados en Na y K	Fluidificantes exentos de Na y K	Fluidificantes basados en Na y K	Fluidificantes exentos de Na y K
Clase 308L	0,8	0,7	0,13	0,11
Clase 316L	0,9	0,7	0,13	0,10

Como puede observarse, el electrodo D según la invención conduce a un índice de emisión de humos inferior casi un 20% al del electrodo C, así como a una proporción de cromo VI igualmente reducida más de un 10% con respecto al electrodo C.

Por otro lado, la Tabla 3 precisa, para las combinaciones de fluidificantes utilizados en las fórmulas C y D de la Tabla 2, los contenidos de los elementos Ca, Na y K correspondientes.

TABLA 3

	Fluidificantes de fórmula C	Fluidificantes de fórmula D
Ca	0,018%	0,020%
Na	0,072%	0,006%
K	0,041%	0,005%

Los porcentajes (%) se expresan en % en peso en el constituyente considerado.

Como puede observarse en la Tabla 3, el electrodo recubierto D según la invención contiene aproximadamente la misma proporción de calcio que el electrodo C pero, en contraposición, contiene aproximadamente 12 veces menos Na y 8 veces menos K.

La presencia de los elementos Na y K en la combinación de fluidificantes contenida por la fórmula D proviene de las trazas residuales de estos elementos. A pesar de las precauciones tomadas, la fórmula D no está por tanto totalmente exenta de los elementos Na y K, que se encuentran en forma de impurezas inevitables pero no deseadas voluntariamente.

Además, para realizar las formulaciones de electrodos inoxidables ecológicos según la invención, es también indispensable reemplazar los aglutinantes basados en Na y/o K utilizados habitualmente por aglutinante de Li puro.

Los aglutinantes son generalmente silicatos acuosos utilizados en forma líquida para la aglomeración de los polvos secos que constituyen el recubrimiento antes de la conformación de la pasta que debe permitir la extrusión. La cantidad de silicatos utilizada debe ser tal que se establezca una película fina entre las partículas de polvos, actuando el o los silicatos como agente de reticulación entre los polvos.

Se evacua esencialmente el agua contenida en estos silicatos del recubrimiento en el ciclo de cocción final de los electrodos para dejar sólo entonces en el recubrimiento la parte seca de los silicatos introducidos, es decir, la parte alcalina compuesta por los elementos Na₂O, K₂O y Li₂O.

La cantidad óptima de aglutinante a utilizar depende principalmente de su viscosidad, del acoplamiento de aglutinante/fluidificantes contenido, así como de la distribución granulométrica de los polvos utilizados en la fórmula.

Una de las limitaciones impuestas por la fabricación de electrodos inoxidables ecológicos según la invención es utilizar silicato de litio para reemplazar los silicatos de Na y/o K tradicionales.

ES 2 335 020 T3

Por otra parte, con el fin de que el contenido de Cr^{VI} en los humos permanezca inferior al objetivo del 1% fijado, la cantidad de silicato de litio no debe superar una cierta cantidad máxima, ya que más allá de esta cantidad máxima admisible, el elemento Cr^{VI} se vuelve a convertir en el factor limitante en los humos de soldadura.

5 La Figura 1 muestra la existencia de una cantidad máxima de silicato de litio ($Q_{\text{máx}}$) tal a no superar para las diferentes bases de fórmulas inoxidables estudiadas al inicio del desarrollo de los electrodos inoxidables ecológicos, mientras que la Tabla 4 siguiente da las composiciones de los recubrimientos de fórmulas de referencias nº 1 a 3 de la Figura 1. Más precisamente, se han establecido las curvas de la Figura 1 efectuando las sustituciones de formulación de los tres ejemplos descritos anteriormente, haciendo variar la cantidad de silicato de Li utilizada. Para la fórmula de referencia nº 3, la más prometedora en términos de reducción de humos emitidos y de rendimiento operativo (fusión suave, desprendimiento de la escoria, aspecto del cordón), al inicio del desarrollo, la $Q_{\text{máx}}$ se ha definido en el intervalo que va de 170 a 200 ml de aglutinante de Li en forma líquida por kg de mezcla seca, es decir, en forma seca, en el intervalo de 3,4 a 4% en peso del recubrimiento para SiO_2 , de 0,4 a 0,6% para Li_2O y de 0,05 a 0,06% para Na_2O .

15 TABLA 4

	Fórmula de referencia nº 1	Fórmula de referencia nº 2	Fórmula de referencia nº 3
Diámetro del alma metálica de clase 304L (en mm)	3,2	3,2	3,2
Diámetro de recubrimiento (en mm)	5,65	5,30	5,60
Materias primas (polvos sin aglutinantes) que entran en la composición del recubrimiento (% en peso en la mezcla seca)			
Total de materiales metálicos (total de Cr)	22,3 (10,5)	27,0 (12,0)	22,6 (9,5)
Fluidificantes totales	0,8	1,8	2,2
TiO_2	34,9	29,0	31,0
CaCO_3	10,4	8,8	6,6
CaF_2	3,9	3,2	2,8
$(\text{K}_2\text{O})_x(\text{Na}_2\text{O})_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z(\text{SiO}_2)_k$ (tipo feldespatos o mica)	23,4	29,8	27,9
$(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}) \cdot \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})$ (tipo arcilla, bentonita)	4,1	0	0
Fe_2O_3	0	0	1,7
Carbonatos y fluoruros diversos	0	0	4,7
Sulfatos y óxidos diversos	0,3	0,4	0,4
Total	100%	100%	100%
Aglutinantes (cantidad introducida en forma líquida en g/kg de mezcla seca)			
Aglutinantes "tradicionales" basados en Na/K correspondientes:			
SiO_2	52	63	48
Na_2O	2,5	12	5
K_2O	22,5	19	17

ES 2 335 020 T3

	H ₂ O	73-123	56-106	80-130
5	Aglutinantes "ecológicos" basados en Li correspondientes según la invención:			
	(Li ₂ O) _x (SiO ₂) _y (H ₂ O) _z	120-220		
	H ₂ O	0-80		
10	O sea			
	SiO ₂	25-46		
	Li ₂ O	3,5-6,5		
15	Na ₂ O	0,3-0,6		
	H ₂ O	80-180		

20 La Tabla 5 ilustra, para 2 electrodos de clase 316L de diámetro igual a 2,5 mm formulados con la misma base de formulación y a partir de espodumeno, la influencia de la elección del tipo de silicato, es decir de aglutinante, sobre la cantidad de Cr^{VI} en los humos de soldadura y los índices de emisión de humos.

25 TABLA 5

Fórmula		E	F
30 Materias primas (polvos sin aglutinantes) que 35 entran en la composición del recubrimiento (% en 40 peso de la mezcla seca)	Elementos metálicos diversos	21%	
	Oxidos, carbonatos, fluoruros y 40 otros fluidificantes	53%	
	Tipo de aluminosilicato	Espodumeno= compuesto basado en Li: 26%	
Silicato (en forma líquida):			
	-cantidad	180 g/kg	180 g/kg
	-tipo	silicato de Li	silicato de Na/K
55 Cr ^{VI} resultante en los humos		0,6%	3%
Índice de emisión de humos		0,08 g/min	0,14 g/min

60 La fórmula E según la invención, formulada a partir de silicato de Li en sustitución de silicatos de Na/K en la fórmula F según la técnica anterior, da lugar a una concentración de Cr^{VI} en los humos de 0,6% en lugar de 3,0%, o sea, una reducción del 80%.

65 Asimismo, el índice de emisión de humos de la fórmula E está fuertemente reducido en casi un 50% con respecto al de la fórmula F.

ES 2 335 020 T3

Solidez del recubrimiento de electrodos recubiertos

La viscosidad de los silicatos de litio utilizados en el marco de la invención es generalmente muy baja, es decir, típicamente de 1,5 a 5,0 Pa.s a temperatura ambiente (20°C), bastante inferior por tanto a la de los silicatos de Na y/o K tradicionales cuyo intervalo de viscosidad va típicamente de 15,0 a 60,0 Pa.s. La densidad del silicato de litio que entra dentro del marco de la invención se sitúa alrededor de 1,2.

En consecuencia, debido a la alta fluidez y a las propiedades reológicas muy específicas del silicato de litio promovidas en el marco de la invención, intervienen dificultades importantes en diferentes etapas del proceso de fabricación de los electrodos inoxidables ecológicos, especialmente:

- La baja viscosidad del silicato de Li conlleva una falta de potencia adhesiva del mismo, y por consiguiente, conduce a dificultades, por una parte, para obtener una buena plasticidad de la pasta que sirve para su preparación durante las etapas de mezclado/humedecimiento y, por otra parte, de compactación y extrusión de la pasta y su conformación alrededor del alma metálica del electrodo.
- La naturaleza del silicato de Li genera un fenómeno de fragilización del recubrimiento que interviene en el ciclo de cocción final de los electrodos.

De ahí, sin prevención de la formulación, los electrodos así obtenidos presentan recubrimientos muy frágiles y no pueden aspirar así a ser suficientemente resistentes en el plano mecánico (choques, caídas, frotamientos, plegamiento) durante su envasado, su transporte y su utilización posterior en entorno industrial.

Con el fin de paliar las dificultades enunciadas anteriormente, es necesario no solamente elegir acertadamente los agentes de fluidificación (por ejemplo, CMC, goma guar, alginatos), particularmente su naturaleza, cantidad y combinación, compatibles con las exigencias necesarias para la formulación de electrodos ecológicos según la invención, sino también controlar la distribución granulométrica de la mezcla seca.

Respetando estas reglas de formulación y utilizando exclusivamente silicato de litio como aglutinante, es posible fabricar industrialmente en buenas condiciones electrodos inoxidables ecológicos de tipo fusión suave de recubrimiento sólido después de su cocción.

Con el fin de estimar cuantitativamente la solidez del recubrimiento de electrodos fabricados en el transcurso del desarrollo, se ha practicado un ensayo de caída.

Este ensayo consiste en hacer caer sucesivamente 10 electrodos procedentes de una misma fabricación desde una altura de 1 m sobre una superficie horizontal dura, por ejemplo un suelo de hormigón, y expresar la solidez de sus recubrimientos en fracciones de masa de recubrimiento perdida después de 1 caída y después de 2 caídas.

El resultado expresado para cada serie corresponde a la media calculada para los 10 electrodos de la serie considerada.

La Figura 2 ilustra así una serie de resultados obtenidos a partir de un cierto número de ensayos de caída de electrodos (diámetros de 2,5 mm y de 3,2 mm) procedentes de diversas fabricaciones, para los que se han aportado variaciones a los parámetros de formulación enumerados anteriormente.

Estos resultados muestran que los parámetros descritos influyen considerablemente en la resistencia del recubrimiento de los electrodos correspondientes.

Por otra parte, un buen dominio del silicato de litio utilizado, así como de los parámetros de formulación/fabricación, han permitido alcanzar niveles de solidez de recubrimiento equivalentes a los de los electrodos inoxidables estándar no ecológicos, es decir, aproximadamente menos de 7% de recubrimiento perdido después de una caída para electrodos cuyo diámetro de alma es inferior o igual a 3,2 mm, y aproximadamente menos de 15% para electrodos cuyo diámetro de alma es superior a 3,2 mm. Es igualmente importante observar que, en el transcurso de la soldadura, no se hace sentir ninguna señal excesiva o anormal de fragilización del recubrimiento bajo el efecto del calor del arco que se propaga a lo largo del electrodo. Así, la fusión del recubrimiento en el transcurso de la soldadura es según las exigencias requeridas por aquellos electrodos del tipo fusión suave.

Otro ensayo, encaminado a juzgar la resistencia de recubrimiento de dichos electrodos y consistente en plegarlos alrededor de una botella de gas comprimido que tiene un diámetro de 230 mm, ha permitido confirmar la buena solidez del recubrimiento de los electrodos ecológicos a partir de silicato de litio según la presente invención.

Por otro lado, otra serie de ensayos ha consistido en fabricar un cierto número de electrodos prototípicos de tipo 316L haciendo variar la distribución granulométrica de la mezcla seca, jugando con el tipo de polvos de rutilo (TiO₂) y de calcita (CaCO₃) utilizados, polvos no metálicos mayoritarios en la constitución del recubrimiento de electrodos ecológicos de fusión suave.

ES 2 335 020 T3

Se han realizado ensayos cruzados mediante la utilización de feldespato y silicato de Na/K utilizados para la fabricación de electrodos inoxidable tradicionales, y de espodumeno y silicato de Li exentos de Na/K, siendo necesarios estos últimos para la fabricación de electrodos inoxidable ecológicos de la invención.

5 Para estos ensayos, se han utilizado fluidificantes exentos de Na/K.

Se presenta la distribución granulométrica de estos polvos en la Tabla 6.

10

TABLA 6

Tamiz (μm)	Polvo de constitución del recubrimiento y distribución granulométrica correspondiente (% de fracción en peso en los diversos polvos)							
	Rutilo "fino"	Rutilo "grueso"	Calcita "fina"	Calcita "gruesa"	Feldespato de Na/K	Espodumeno	Conjunto de polvos metálicos + otros óxidos, carbonatos y fluoruros	
15								
20								
25	315	0	0	0	2	0	0	2
30	250	0	0	0	12	0	0	7
35	200	0	0	0	10	0	0	4
40	160	0	3	0	16	0	0	9
45	125	0	43	0	24	3	0	24
50	100	0	40	0	20	4	0	12
55	80	0	14	0	0	19	3	17
60	63	0	0	2	0	12	16	12
65	50	0	0	2	15	5	10	5
70	40	1	0	1	0	2	4	3
75	≤ 40	99	0	95	1	55	67	5

45

(% de fracciones en polvo retenidas en el tamiz, obtenido mediante tamizado del polvo considerado en orden decreciente de tamaño de tamiz).

50

Los datos consignados en las Tablas 7a y 7b muestran la importancia de considerar una buena distribución de la mezcla seca para la obtención de electrodos de recubrimiento sólido, proponiendo cada una una matriz de ensayos para la demostración de la influencia de la naturaleza de los polvos de recubrimiento y silicato utilizados sobre la solidez del recubrimiento de electrodos y su carácter ecológico.

55

60

65

ES 2 335 020 T3

TABLA 7a

N° de fórmula	1	2	3	4	5	6	7	8
5 Materias primas (polvos sin aglutinantes) que entran en la composición del recubrimiento (% en peso en la mezcla seca):								
10 Conjunto de polvos metálicos (Ni, Cr, Mo) + otros óxidos, carbonatos y fluoruros	25	25	25	25	25	25	25	25
15 Feldespato de Na/K	26	26	26	26	0	0	0	0
Espodumeno	0	0	0	0	26	26	26	26
20 Rutilo "fino"	37	37	0	0	37	37	0	0
Rutilo "grueso"	0	0	37	37	0	0	37	37
Calcita "gruesa"	9	0	9	0	9	0	9	0
Calcita "fina"	0	9	0	9	0	9	0	9
25 Silicato de Na/K (gen forma líquida/kg de mezcla seca)	180							
30 Silicato de Li (gen forma líquida/kg de mezcla seca)	0							

35 *Características resultantes de los electrodos*

40 Solidez del recubrimiento (1)	5,6	8,7	9,9	8,0	2,3	1,2	7,9	7,1
Satisfactorio/no satisfactorio (2)	Sí	x	x	x	Sí	Sí	x	x
45 Carácter ecológico (3)	x	x	x	x	x	x	x	x

(1): pérdida de peso en el ensayo de caída en % según el ensayo descrito para los resultados de la Figura 2.

50 (2): para evaluar la solidez de los recubrimientos de electrodos, "x" significa que el recubrimiento es demasiado friable para permitir el envasado, el transporte y la utilización del electrodo en condiciones industriales; "sí" significa que la solidez del recubrimiento de los electrodos fabricados es satisfactorio y permite su envasado, transporte y
55 utilización en buenas condiciones.

60 (3): "x" significa no satisfactorio y "sí" significa satisfactorio.

ES 2 335 020 T3

TABLA 7b

N° de fórmula	9	10	11	12	13	14	15	16
Materias primas (polvos sin aglutinantes) que entran en la composición del recubrimiento (% en peso en la mezcla seca):								
Conjunto de polvos metálicos (Ni, Cr, Mo) + otros óxidos, carbonatos y fluoruros	25	25	25	25	25	25	25	25
Feldespatos de Na/K	26	26	26	26	0	0	0	0
Esposdumeno	0	0	0	0	26	26	26	26
Rutilo "fino"	37	37	0	0	37	37	0	0
Rutilo "grueso"	0	0	37	37	0	0	37	37
Calcita "gruesa"	9	0	9	0	9	0	9	0
Calcita "fina"	0	9	0	9	0	9	0	9
Silicato de Na/K (gen forma líquida/kg de mezcla seca)	0							
Silicato de Li (gen forma líquida/kg de mezcla seca)	180							

Características resultantes de los electrodos

Solidez del recubrimiento (1)	11,4	13,3	12,4	12,7	7,4	8,2	5,6	4,4
Satisfactorio/no satisfactorio (2)	x	x	x	x	x	x	Sí	Sí
Carácter ecológico (3)	x	x	x	x	Sí	Sí	Sí	Sí

(1): pérdida de peso en el ensayo de caída en % según el ensayo descrito para los resultados de la Figura 2.

(2): para evaluar la solidez de los recubrimientos de electrodos, "x" significa que el recubrimiento es demasiado friable para permitir el envasado, el transporte y la utilización del electrodo en condiciones industriales; "sí" significa que la solidez del recubrimiento de los electrodos fabricados es satisfactorio y permite su envasado, transporte y utilización en buenas condiciones.

(3): "x" significa no satisfactorio y "sí" significa satisfactorio.

ES 2 335 020 T3

Parece a la vista de las Tablas 7a y 7b que la utilización simultánea/conjunta de los ingredientes denominados “ecológicos”, a saber silicato de Li, espodumeno y fluidificantes exentos de Na/K, vuelve la tarea aún más delicada si se quieren fabricar electrodos inoxidables ecológicos de recubrimiento resistente.

5 La formulación de productos inoxidables de tipo fusión suave de bajas emisiones de humos exige recurrir a un cierto número de polvos de naturaleza específica, según contenidos precisos.

10 La obtención de electrodos inoxidables de tipo fusión suave ecológicos sólidos está condicionada entonces por la utilización de una distribución granulométrica no limitada a tamices pequeños únicamente cuando se utilizan exclusivamente los ingredientes basados en Li.

Esto puede obtenerse mediante la utilización de un polvo de rutilo, compuesto en cantidad mayoritaria en el fundente de recubrimiento, cuya distribución granulométrica se sitúe mayoritariamente más allá de los 100 μm .

15 De manera general, esto se obtiene mediante la utilización conjunta de una parte importante de la mezcla cuya granulometría media es superior o igual a 100 μm , con una parte secundaria de polvos finos, es decir, < 40 μm .

20 *Rendimientos operativos de los electrodos recubiertos, particularmente fusión suave y desprendimiento de escoria*

25 La fusión traduce la manera en que se funde el electrodo en el transcurso de la soldadura. Caracteriza la transferencia de gotas de metal y del recubrimiento fundido que tiene lugar entre el electrodo que se consume y el baño de fusión sobre la pieza a soldar.

Una fusión que se efectúa con una transferencia de gotas mayoritariamente finas se califica como fusión suave. Está caracterizada en este caso por un silbido regular de baja intensidad sonora al que se superpone una ligera crepitación, y es señal de una comodidad de utilización evidente por el soldador.

30 Una fusión suave está acompañada por una cantidad muy baja de proyecciones en el transcurso de la soldadura. Estas son muy finas cuando existen. Las proyecciones representan las cantidades de metal que se expulsan fuera del arco en el transcurso de la soldadura o que resultan de la salpicadura de gotas de metal líquido en el baño de fusión.

35 En la soldadura en plano, la secuencia de escoria es la línea que define el límite entre el baño de fusión, es decir el metal líquido, en la punta del electrodo y la escoria líquida que sobrenada la superficie.

40 Ya que define el tamaño del baño de fusión, la forma y la estabilidad de la secuencia de escoria condiciona la forma y la regularidad del cordón subyacente y, particularmente, la finura y regularidad de las estrías en la superficie del cordón después de la solidificación.

Para un electrodo de tipo “fusión suave”, la secuencia de escoria está generalmente muy cercana a la punta del electrodo detrás de la base del arco.

45 La formulación de un electrodo de tipo fusión suave debe ser por tanto tal que la secuencia de escoria aparezca quieta y estable, puesto que si no puede constituir una molestia para el soldador y puede generar defectos de aspecto del cordón (estrías espaciadas irregularmente, más o menos marcadas) hasta inclusiones de escoria en el depósito.

50 De manera general, la formulación de un electrodo de fusión suave debe permitir la obtención de una fusión y de una secuencia de escoria estables.

55 Además del aspecto operativo en el transcurso de la soldadura, un electrodo inoxidable de tipo fusión suave está caracterizada por:

- en soldadura en ángulo plano, un aspecto de cordón generalmente plano, hasta cóncavo;
- estrías finas y espaciadas regularmente entre sí,
- un cordón estable y regular,
- evidentemente, un cordón exento de defectos, tales como muescas, adherencias de escoria, fisuras o picaduras,
- un desprendimiento fácil de la escoria, hasta autodesprendible, por toda su longitud o en ciertas partes.

ES 2 335 020 T3

En las fórmulas de tipo rutilo de fusión suave, los elementos tensioactivos tales como Sb, Bi, Se, Te, S deben controlarse acertadamente en los recubrimientos para obtener un buen desprendimiento de escoria sin afectar a los rendimientos operativos y/o a la resistencia del recubrimiento del producto.

5 Las Tablas 8a y 8b muestran que la obtención de un electrodo inoxidable ecológico según la invención de tipo fusión suave y de recubrimiento sólido está condicionada por la utilización de un cierto número de materias primas cuyas proporciones deben controlarse acertadamente.

10 Más precisamente, en las Tablas 8a y 8b se consignan las matrices de ensayos de comprobación de la influencia de la naturaleza de los polvos de recubrimiento utilizados sobre los rendimientos operativos de los electrodos y la solidez de su recubrimiento.

15

TABLA 8a

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Nº de fórmula		1	2	3	4	5	6	7	8
Materias primas (polvos + aglutinantes) que entran en la composición del recubrimiento (% en peso del recubrimiento)	Rutilo	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4	35,4
	Diversos carbonatos	9,6	9,6	9,6	9,6	1,9	1,9	1,9	1,9
	S procedente de diversos sulfatos	0,7	0,7	0	0	0,7	0,7	0	0
	Cantidad total de Sb, Bi, Se y Te	0,4	0	0,4	0	0,4	0	0,4	0
	Silicato de Li (parte seca, es decir, SiO ₂ + Li ₂ O + trazas de Na ₂ O)	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Características resultantes de los electrodos:									
Fusión suave con pocas proyecciones		Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Fusión/secuencia estables		x	Sí	Sí	Sí	x	x	x	x
Desprendimiento de escoria		Sí	Sí	Sí	x	Sí	Sí	Sí	x
Aspecto de cordón		x	Sí	Sí	Sí	x	x	x	x
Solidez del recubrimiento		x	x	Sí	Sí	x	x	Sí	Sí

"x" significa no satisfactorio y "sí" significa satisfactorio.

ES 2 335 020 T3

TABLA 8b

		9	10	11	12	13	14	15	16
Materias primas (polvos + aglutinantes) que entran en la composición del recubrimiento (% en peso del recubrimiento)	Rutilo	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3	14,3
	Diversos carbonatos	9,6	9,6	9,6	9,6	1,9	1,9	1,9	1,9
	S procedente de diversos sulfatos	0,7	0,7	0	0	0,7	0,7	0	0
	Cantidad total de Sb, Bi, Se y Te	0,4	0	0,4	0	0,4	0	0,4	0
	Silicato de Li (parte seca, es decir, SiO ₂ + Li ₂ O + trazas de Na ₂ O)	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
Características resultantes de los electrodos:									
Fusión suave con pocas proyecciones		x	x	x	x	x	x	x	x
Fusión/secuencia estables		x	Sí	Sí	Sí	x	x	x	x
Desprendimiento de escoria		Sí	Sí	Sí	x	Sí	Sí	Sí	x
Aspecto de cordón		x	x	x	Sí	x	x	x	Sí
Solidez del recubrimiento		x	x	Sí	Sí	x	x	Sí	Sí

"x" significa no satisfactorio y "sí" significa satisfactorio.

40 Características del producto final

La Tabla 9 siguiente resume el conjunto de los principios fundamentales de formulación/fabricación de electrodos inoxidables ecológicos según la invención que es necesario respetar para la optimización de sus propiedades principales, a saber, una emisión de humos reducida, un bajo contenido de cromo hexavalente, inferior al 1% en los humos, una fabricación posible, un recubrimiento sólido, una buena soldabilidad operativa (es decir, fusión suave, arco estable, pocas o ninguna proyección) y un cordón de soldadura de buen aspecto, saludable, limpio, uniforme, brillante y finamente estriado, con buen humedecimiento, como se muestra en las fotos de las Figuras 3 y 4, y un buen desprendimiento de escoria como se muestra en la Figura 3.

ES 2 335 020 T3

TABLA 9

Condiciones necesarias en la formulación del electrodo con el fin de obtener buenas propiedades del mismo	Principales propiedades de los electrodos					
	Bajo índice de emisión de humos	Bajo nivel de Cr ^{VI} en los humos	Fabricación posible del electrodo	Buena resistencia del recubrimiento del electrodo	Buen rendimiento operativo (*)	Fácil eliminación y limpieza de la escoria
Utilización de silicato de litio	X	X				
Utilización de una cantidad máxima admisible de silicato de litio	X	X				
Utilización de agentes de extrusión particulares	X	X	X	X		
Utilización de combinaciones elegidas de agentes de extrusión particulares			X	X		
Distribución granulométrica de los polvos			X	X	X	X
Ausencia de sodio y potasio por sustitución de polvos (feldespatos) por polvos similares basados en Li (espodumeno, petalita)	X	X				
Uso de elementos tensioactivos apropiados y combinaciones			X	X	X	X

(*): Es decir, fusión suave, arco estable, pocas o ninguna proyección y cordón de soldadura de buen aspecto, saludable, limpio, uniforme, brillante y finalmente estriado con un buen humedecimiento.

La Tabla 10 siguiente muestra a su vez el carácter único de los electrodos inoxidables ecológicos de la invención fabricados mediante silicato de litio y polvos de sustitución basados en Li con respecto a electrodos inoxidables "tradicionales" no ecológicos formulados a partir de silicatos de Na y/o K y otros ingredientes que contienen los elementos Na y K.

Los electrodos inoxidables ecológicos de la invención permiten reducir de 25 a 98% las emisiones de humos con respecto a los electrodos inoxidables estándar y conducen a un contenido de Cr^{VI} (expresado en % en los humos) de 4 a 5 veces inferior que los electrodos estándar.

Solo los electrodos ecológicos de la invención generan un bajo contenido de cromo hexavalente, que es además inferior al 1%, lo que implica que el Cr^{VI} no es ya el factor determinante de la toxicidad de los humos y de ahí que la cantidad de Cr^{VI} emitida (expresada en g/min) es de 5 a 9 veces inferior a la de los electrodos inoxidables estándar.

ES 2 335 020 T3

TABLA 10

	Índice de emisión de humos (g/min)	Contenido de Cr ^{VI} en los humos de soldadura (%)	Índice de emisión de Cr ^{VI} en los humos de soldadura (g/min)
Electrodos "tradicionales" no ecológicos formulados a partir de Na y K	0,15 a 0,19	2,2 a 3,2	0,30 a 0,60
Electrodos ecológicos formulados a partir de Li	0,10 a 0,11	0,5 a 0,6	0,05 a 0,07

Los valores indicados anteriormente corresponden a electrodos formulados sobre almas de 3,2 mm de diámetro de clase 316L.

La comparación de los análisis de humos emitidos por estos diferentes electrodos ilustra su diferencia de formulación (véase la tabla 11).

TABLA 11

	Análisis de humos (% en peso con respecto al peso total de los humos recogidos)		
	K	Na	Li
Electrodos "tradicionales" no ecológicos formulados a partir de Na y K	24 a 38%	1 a 7%	0,1 a 0,4%
Electrodos ecológicos formulados a partir de Li	1 a 1,5%	1 a 1,5%	4 a 6%

Los valores indicados anteriormente corresponden a electrodos de clase 316L, diámetros de 2,5 y 3,2 mm.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo recubierto formado por un alma metálica central al menos parcialmente recubierta con un recubrimiento sólido que forma un revestimiento sobre dicha alma, conteniendo dicho recubrimiento rutilo y al menos un compuesto basado en litio y estando exento de feldespatos de sodio y de potasio, comprendiendo el recubrimiento, estando expresado el porcentaje en peso (%) de cada compuesto con respecto al peso total del recubrimiento del electrodo:

- de 5 a 45% en peso de al menos un aluminosilicato basado en litio o de 0,2 a 3% de litio que proviene de al menos un aluminosilicato basado en litio,
- al menos un agente de fluidificación exento de Na y/o K,
- silicato de litio como aglutinante,
- aproximadamente 10 a 55% en peso de uno o varios elementos metálicos en forma de aleaciones de hierro o de elementos solos, y
- una proporción total en el recubrimiento de Na y K comprendida entre 0 y 1% en peso.

2. Electrodo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el alma metálica central es de acero suave o de acero inoxidable.

3. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque el diámetro del alma está comprendido entre 1,6 y 6 mm, preferiblemente comprendido entre 2,5 y 4 mm.

4. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque al menos un aluminosilicato, especialmente al menos un feldespato de litio, se elige entre espodumeno, petalita y eucryptita.

5. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque comprende, en peso de los elementos expresados con respecto al peso total de recubrimiento del electrodo, más de 10% de Si y más de 1,3% de Li, preferiblemente de 11 a 21% de Si y de 1,5 a 2,9% de Li.

6. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la proporción total en el recubrimiento de Na y K es inferior o igual a 0,50% en peso.

7. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque al menos un agente de fluidificación se selecciona del grupo formado por carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietilcelulosa, sustancias orgánicas o resinas solubles en agua, alginato de calcio, polímeros de origen vegetal tales como goma guar, o talco (de fórmula típica $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y arcilla (de fórmula típica $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

8. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el recubrimiento comprende aproximadamente al menos un 20% en peso del recubrimiento de uno o varios elementos metálicos en forma de aleaciones de hierro o de los elementos solos elegidos entre manganeso, níquel, cromo, molibdeno, hierro, silicio, aluminio, niobio, tantalio, cobre y sus mezclas.

9. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque comprende de 11 a 21% de Si y de 1,5 a 2,9% de Li con respecto al peso total de recubrimiento del electrodo.

10. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el recubrimiento contiene, expresado en % en peso del recubrimiento, polvos que sirven para la constitución del recubrimiento en las proporciones siguientes:

- de 0,8 a 18,5% de Al_2O_3 , preferiblemente de 2 a 16,5% de Al_2O_3 ,
- de 5 a 40% de SiO_2 , preferiblemente de 9 a 35% de SiO_2 ,
- de 15 a 45% de TiO_2 , preferiblemente de 20 a 40% de TiO_2 ,
- de 2,8 a 8,5% de CaO, preferiblemente de 4 a 7,5% de CaO,
- de 0,5 a 5% de CaF_2 , preferiblemente de 1 a 4% de CaF_2 .

11. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el recubrimiento contiene, expresado en % en peso del recubrimiento, polvos que sirven para la constitución del recubrimiento en las proporciones siguientes:

ES 2 335 020 T3

- de 0,4 a 10,0% de Al, preferiblemente de 1 a 9% de Al,
- de 2,0 a 19,0% de Si, preferiblemente de 4 a 17% de Si,
- 5 - de 9,0 a 27,0% de Ti, preferiblemente de 12 a 24% de Ti,
- de 0,2 a 3,0% de Ca, preferiblemente de 0,5 a 2,5% de Ca, y
- de 0,2 a 3,0% de Li, preferiblemente de 0,4 a 2,6% de Li.

10 12. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque el recubrimiento se obtiene a partir de una mezcla seca de polvos de recubrimiento formada por al menos 17% en peso en la fórmula seca de partículas de granulometría superior o igual a 100 μm y por al menos 8% de partículas finas de granulometría inferior o igual a 40 μm .

15 13. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque la cantidad de materia que se desprende del recubrimiento después de un ensayo de caída, en el que el electrodo sufre una caída vertical de una altura de 1 m sobre una superficie horizontal dura, es inferior o igual a aproximadamente un 15% en peso con respecto al peso total del recubrimiento para electrodos cuyo diámetro de alma está comprendido entre 1,6 y 6 mm, preferiblemente inferior o igual a aproximadamente un 7% para electrodos cuyo diámetro de alma es inferior a 3,2 mm.

20 14. Electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque el recubrimiento contiene, expresado en % en peso del recubrimiento, de 4 a 18% de carbonatos en polvo, particularmente de CaCO_3 , preferiblemente de 8 a 13% de carbonatos.

25 15. Procedimiento de soldadura por arco de una o varias piezas a soldar de acero inoxidable, en el que se utiliza un electrodo según una de las reivindicaciones 1 a 14 para realizar al menos una junta de soldadura sobre la o dichas piezas a soldar.

30 16. Recubrimiento para electrodo que contiene rutilo y comprende, estando expresado el porcentaje en peso (%) de cada compuesto con respecto al peso total de recubrimiento del electrodo:

- de 5 a 45% en peso de al menos un aluminosilicato basado en litio o en total de 0,2 a 3% de litio procedente del conjunto de elementos que sirven para la constitución del recubrimiento en forma de polvos y aglutinantes,
- 35 - al menos un agente de fluidificación exento de Na y/o K,
- silicato de litio como aglutinante,
- 40 - aproximadamente 10 a 55% en peso de uno o varios elementos metálicos en forma de aleaciones de hierro o de los elementos solos, y
- 45 - una proporción total en el recubrimiento de Na y K comprendida entre 0 y 0,5% en peso.

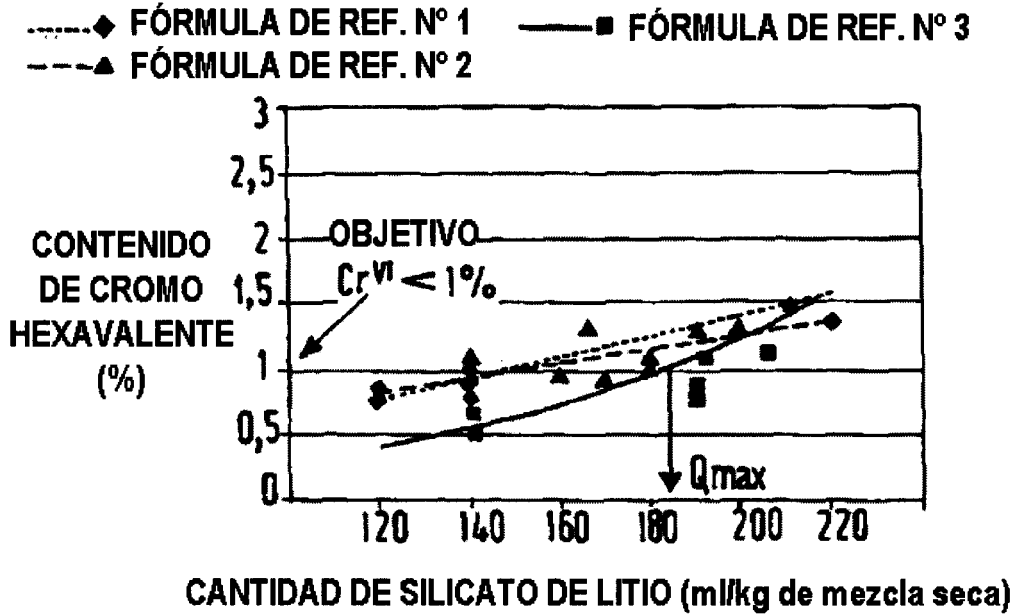


FIG. 1

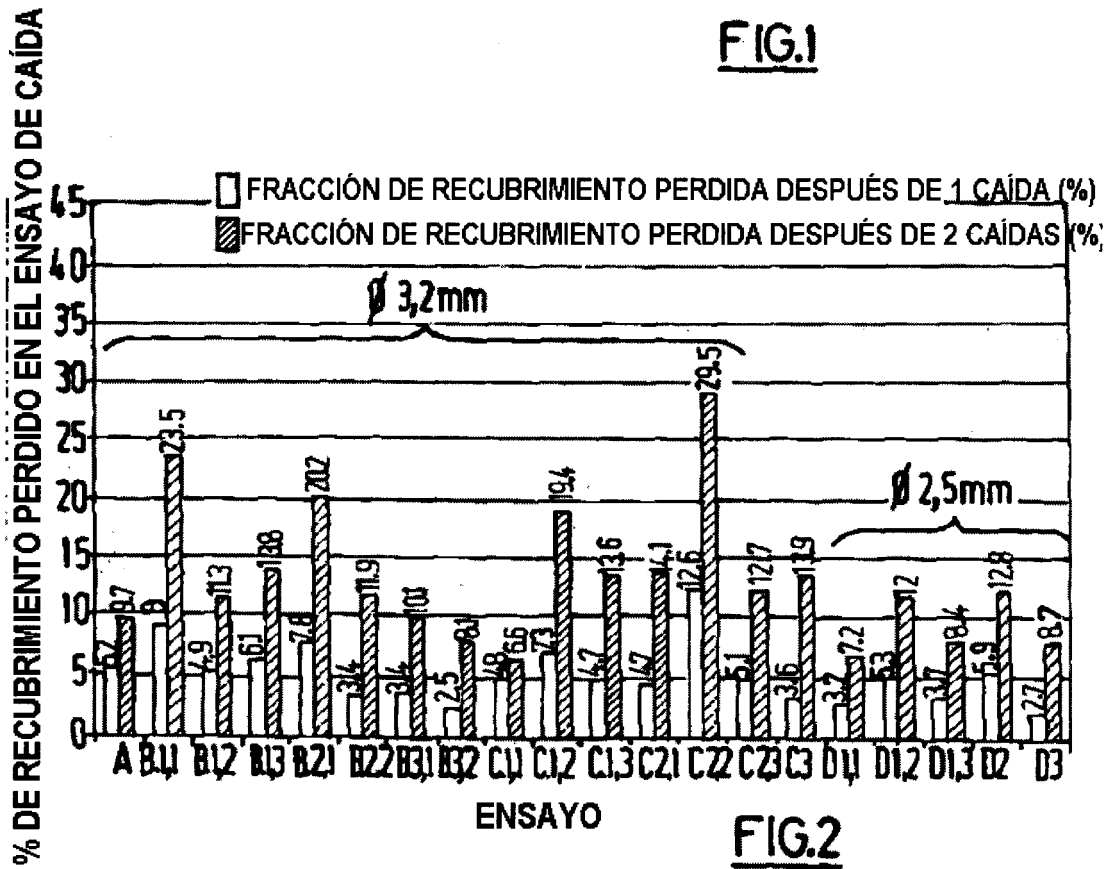


FIG. 2

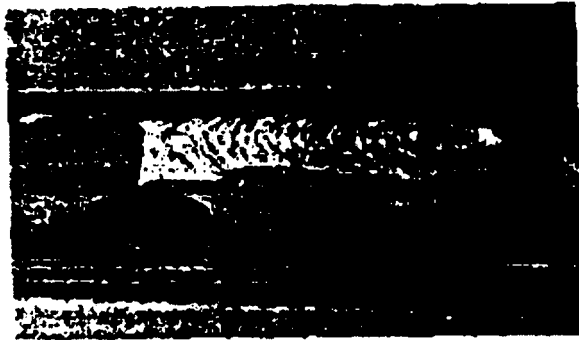


FIG.3



FIG.4