

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 012 755**

51 Int. Cl.:

B23K 9/18 (2006.01)
B23K 9/23 (2006.01)
B23K 25/00 (2006.01)
B23K 26/323 (2014.01)
B23K 26/348 (2014.01)
B23K 35/36 (2006.01)
B23K 35/362 (2006.01)
B23K 103/04 (2006.01)
B23K 103/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.10.2020** **PCT/IB2020/059871**
87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2022** **WO22084716**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2020** **E 20801010 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024** **EP 4232232**

54 Título: **Composición de fundente de soldadura y el procedimiento correspondiente para soldar metales**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2025

73 Titular/es:
VERDICIO SOLUTIONS A.I.E. (100.00%)
Avenida General Perón 14
28020 Madrid, ES

72 Inventor/es:
MANJON FERNANDEZ, ALVARO;
PEREZ RODRIGUEZ, MARCOS y
GERRITSEN, CHRISTOPHER

74 Agente/Representante:
PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 3 012 755 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

Composición de fundente de soldadura y el procedimiento correspondiente para soldar metales

5 La presente invención se refiere a la soldadura de sustratos metálicos con fundentes de soldadura. Es especialmente adecuada para la construcción, la construcción naval, la industria del transporte (ferrocarril y automoción), las estructuras relacionadas con la energía, las industrias del petróleo y el gas y las plataformas marinas.

10 Es bien conocido soldar sustratos metálicos con diferentes técnicas de soldadura, tales como soldadura por arco metálico con gas (GMAW), soldadura por arco de tungsteno con gas (GTAW), también conocida como soldadura de gas inerte de tungsteno (TIGW), soldadura por arco sumergido (SAW), soldadura por haz láser (LBW), soldadura de espacio estrecho, también conocida como soldadura de ranura estrecha, soldadura híbrida por arco láser. La soldadura se puede realizar con la ayuda de un fundente de soldadura para aumentar la penetración en los sustratos. Este fundente de soldadura se diferencia de un posible fundente de protección utilizado principalmente para proteger la zona soldada de la oxidación durante la soldadura.

15 La solicitud de patente WO00/16940 describe que las soldaduras de arco de tungsteno con gas de penetración profunda se logran utilizando titanatos, tales como $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ o K_2TiO_3 . El titanato se aplica a la zona de soldadura como parte de un fundente de soldadura o como parte de un alambre de relleno para proporcionar soldaduras de penetración profunda en aceros al carbono, aceros al cromo-molibdeno, aceros inoxidables, así como aleaciones a base de níquel. Los compuestos de titanato de WO00/16940 se utilizan en forma de polvos de alta pureza de malla aproximadamente 325 o más finos, una malla 325 corresponde a 44 μm . Para controlar la desviación del arco, la consistencia del cordón y la escoria y el aspecto de la superficie de las soldaduras, se pueden añadir opcionalmente varios componentes adicionales al alambre de relleno a base de titanato, incluidos óxidos de metales de transición, tales como TiO , TiO_2 , Cr_2O_3 y Fe_2O_3 , dióxido de silicio, siliciuros de manganeso, fluoruros y cloruros. Todos los compuestos del fundente tienen dimensiones micrométricas.

20 Aunque la penetración se mejora con el fundente descrito en WO00/16940, la penetración no es óptima para sustratos de acero.

30 Por lo tanto, existe la necesidad de mejorar la penetración de la soldadura en los sustratos de acero y, por lo tanto, las propiedades mecánicas de los sustratos de acero soldados. También existe la necesidad de aumentar la velocidad de deposición y la productividad de la soldadura.

35 Para este fin, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una unión soldada que comprende las siguientes etapas sucesivas:

I. La provisión de al menos dos sustratos metálicos en el que al menos un sustrato metálico es un sustrato de acero, y
II. La soldadura de dichos al menos dos sustratos metálicos con un cabezal de soldadura mientras que, simultáneamente, se aplica sobre dichos al menos dos sustratos metálicos, por delante del cabezal de soldadura, un fundente de soldadura que comprende un titanato y un óxido nanoparticulado seleccionado del grupo que consiste en TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 , CrO_3 , CeO_2 , La_2O_3 y mezclas de los mismos.

45 En las reivindicaciones dependientes se exponen realizaciones ventajosas de la invención. El procedimiento también puede tener las características opcionales que se enumeran a continuación, consideradas individualmente o en combinación.

- el titanato se elige entre: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, NaTiO_3 , K_2TiO_3 , $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, MgTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , FeTiO_3 y ZnTiO_4 o mezclas de los mismos,
- el grosor del fundente de soldadura está entre 10 y 140 μm ,
- el porcentaje de óxido nanoparticulado en el fundente de soldadura es inferior o igual al 80 % en peso,
- el porcentaje de óxido nanoparticulado en el fundente de soldadura es superior o igual al 10 % en peso,
- las nanopartículas tienen un tamaño comprendido entre 5 y 60 nm,
- el porcentaje de titanato en el fundente de soldadura es superior o igual al 45 % en peso,
- el diámetro del titanato está entre 1 y 40 μm ,
- el fundente de soldadura se aplica con una tolva de fundente,
- se aplica además un fundente de protección sobre dichos al menos dos sustratos metálicos, por delante del cabezal de soldadura, simultáneamente con la soldadura, de modo que el fundente de protección cubra el fundente de soldadura,
- el fundente de protección se aplica con una tolva de fundente,
- el fundente de soldadura es también un fundente protector,
- el fundente de soldadura comprende además cal, sílice, óxido de manganeso y fluoruro de calcio en forma de partículas de tamaño micrométrico y/o milimétrico,
- la soldadura se realiza mediante soldadura por arco sumergido, soldadura de espacio estrecho basada en soldadura por arco sumergido o soldadura híbrida por arco láser basada en soldadura por arco sumergido.

Un equipo de soldadura, que no forma parte de la invención reivindicada, comprende un cabezal de soldadura, una primera tolva de fundente posicionada delante del cabezal de soldadura y que es adecuada para la aplicación de un fundente de protección y una segunda tolva de fundente adecuada para la aplicación de un fundente de soldadura y posicionada más adelante del cabezal de soldadura que la primera tolva de fundente.

Se definen los siguientes términos:

- Las nanopartículas son partículas de entre 1 y 100 nanómetros (nm) de tamaño.

- Titanato se refiere a compuestos inorgánicos que contienen titanio, oxígeno y al menos un elemento adicional, tal como un elemento de metal alcalino, un elemento alcalinotérreo, un elemento de metal de transición o un elemento metálico. Pueden presentarse en forma de sales.

Sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que el fundente de soldadura según la invención modifica principalmente la física del baño de fusión. Parece que, en la presente invención, no sólo la naturaleza de los compuestos, sino también el tamaño de las partículas de óxido que es igual o inferior a 100 nm modifica la física del baño de fusión.

En efecto, el fundente se funde y se incorpora al metal fundido en forma de especies disueltas y, si la técnica de soldadura implica un arco, al arco en forma de especies ionizadas. Gracias a la presencia de nanopartículas de titanato y óxido en el arco, el arco se contrae.

Además, el fundente disuelto en el metal fundido modifica el flujo de Marangoni, que es la transferencia de masa en la interfaz líquido-gas debido al gradiente de tensión superficial. En particular, los componentes del fundente modifican el gradiente de tensión superficial a lo largo de la interfaz. Esta modificación de la tensión superficial da como resultado una inversión del flujo de fluido hacia el centro del baño de soldadura. Esta inversión conduce a mejoras en la penetración de la soldadura y en la eficiencia de la soldadura que conducen a un aumento en la tasa de deposición y, por lo tanto, en la productividad. Sin querer limitarse a ninguna teoría, se cree que las nanopartículas se disuelven a una temperatura más baja que las micropartículas y, por lo tanto, se disuelve más oxígeno en el baño de fusión, lo que activa el flujo de Marangoni inverso.

Cuando la técnica de soldadura implica un arco, el efecto del flujo Marangoni inverso se combina con una temperatura de plasma más alta debido a la constricción del arco, lo que mejora aún más la penetración de la soldadura y la velocidad de deposición del material. Cuando la técnica de soldadura implica un rayo láser, el flujo Marangoni inverso contribuye a la retención de una forma de ojo de cerradura adecuada, lo que, a su vez, evita que el gas quede atrapado y, por lo tanto, se formen poros en la soldadura.

Además, el oxígeno disuelto actúa como surfactante, mejorando la humectación del metal fundido sobre el metal base y evitando así defectos críticos propensos a aparecer en la soldadura, tales como la falta de fusión de los bordes.

Además, como los componentes del fundente hacen que la tensión superficial aumente con la temperatura, la humectabilidad del material de soldadura aumenta a lo largo de los bordes que son más fríos que el centro del baño de fusión, lo que evita que quede escoria atrapada.

La invención se comprenderá mejor con la lectura de la siguiente descripción, la cual se proporciona únicamente con fines explicativos y de ningún modo pretende ser restrictiva.

La invención se refiere a la soldadura de un sustrato de acero. Preferiblemente, el sustrato de acero es acero al carbono.

El sustrato de acero puede estar opcionalmente recubierto en al menos parte de una de sus caras con un recubrimiento anticorrosión. Preferiblemente, el recubrimiento anticorrosión comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en zinc, aluminio, cobre, silicio, hierro, magnesio, titanio, níquel, cromo, manganeso y sus aleaciones.

En una realización preferida, el recubrimiento anticorrosión es un recubrimiento a base de aluminio que comprende menos de 15 % en peso de Si, menos de 5,0 % en peso de Fe, opcionalmente de 0,1 a 8,0 % en peso de Mg y opcionalmente de 0,1 a 30,0 % en peso de Zn, siendo el resto Al y las impurezas inevitables resultantes del proceso de fabricación. En otra realización preferida, el recubrimiento anticorrosión es un recubrimiento a base de cinc que comprende de 0,01 a 8,0 % en peso de Al, opcionalmente de 0,2 a 8,0 % en peso de Mg, siendo el resto Zn y las impurezas inevitables resultantes del proceso de fabricación.

El recubrimiento anticorrosión se aplica preferiblemente en ambos lados del sustrato de acero.

El material de acero puede soldarse a un sustrato de acero de la misma composición o de una composición diferente. También puede soldarse a otro metal, tal como por ejemplo aluminio.

El fundente de soldadura comprende un titanato y un óxido nanoparticulado seleccionado del grupo que consiste en TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 , CrO_3 , CeO_2 , La_2O_3 y mezclas de los mismos. En otras palabras, el fundente de soldadura comprende un titanato y al menos un óxido nanoparticulado, en el que dicho al menos un óxido

nanoparticulado se selecciona del grupo que consiste en TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 , CrOs , CeO_2 , La_2O_3 y mezclas de los mismos. Esto significa que el fundente de soldadura no comprende ningún otro óxido nanoparticulado que los enumerados.

El titanato se selecciona del grupo de titanatos que consiste en titanatos de metales alcalinos, titanatos alcalinotérreos, titanatos de metales de transición, titanatos de metales y mezclas de los mismos. El titanato se elige más preferiblemente de entre: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, NaTiO_3 , K_2TiO_3 , $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, MgTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , FeTiO_3 y ZnTiO_4 y mezclas de los mismos. Se cree que estos titanatos aumentan aún más la profundidad de penetración en función del efecto del flujo Marangoni inverso. Los inventores entienden que todos los titanatos se comportan, en cierta medida, de manera similar y aumentan la profundidad de penetración. Todos los titanatos son, por tanto, parte de la invención. El experto en la materia sabrá cuál debe seleccionarse dependiendo del caso específico. Para ello, tendrá en cuenta la facilidad con la que los titanatos se funden y se disuelven, cuánto aumentan el contenido de oxígeno disuelto, cómo el elemento adicional del titanato afecta la física del baño de fusión y la microestructura de la soldadura final. Por ejemplo, el NaTiO_7 se ve favorecido debido a la presencia de Na que mejora la formación y el desprendimiento de escoria.

Preferiblemente, el titanato tiene un diámetro comprendido entre 1 y 40 μm , más preferiblemente entre 1 y 20 μm y ventajosamente entre 1 y 10 μm . Se cree que este diámetro de titanato mejora aún más la constricción del arco y el efecto Marangoni inverso. Además, tener partículas de titanato micrométricas pequeñas aumenta el área superficial específica disponible para la mezcla con los óxidos nanoparticulados y hace que estos últimos se adhieran aún más a las partículas de titanato.

Preferiblemente, el porcentaje en peso del titanato en peso seco del fundente de soldadura es superior o igual al 45%, más preferiblemente entre el 45% y el 90% y aún más preferiblemente entre el 65% y el 90%.

El óxido nanoparticulado se elige entre TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 , CrO_3 , CeO_2 , La_2O_3 y mezclas de los mismos. Estas nanopartículas se disuelven fácilmente en el baño de fusión, aportan oxígeno al baño de fusión y, en consecuencia, mejoran la humectabilidad y la deposición del material y permiten una penetración más profunda de la soldadura. Al contrario que otros óxidos, tales como CaO , MgO , B_2O_3 , Co_3O_4 o Cr_2O_3 , no tienden a formar fases frágiles, no tienen un alto efecto refractario que impida que el calor funda correctamente el acero y sus iones metálicos no tiendan a recombinarse con el oxígeno en el baño de fusión.

Preferiblemente, las nanopartículas son SiO_2 y TiO_2 , y más preferiblemente una mezcla de SiO_2 y TiO_2 . Se cree que el SiO_2 aumenta principalmente la profundidad de penetración y facilita la eliminación de escoria mientras que el TiO_2 aumenta principalmente la profundidad de penetración y forma inclusiones a base de Ti que mejoran las propiedades mecánicas.

Otros ejemplos de mezclas de óxidos nanoparticulados son:

- Zirconia estabilizada con itrio (YSZ), que es un cerámico en el que la estructura cristalina cúbica del dióxido de circonio (ZrO_2) se vuelve estable a temperatura ambiente mediante la adición de óxido de itrio (Y_2O_3),
- Una combinación 1:1:1 de La_2O_3 , ZrO_2 e Y_2O_3 , que ayuda a ajustar el efecto refractario y promueve la formación de inclusiones.

Preferiblemente, las nanopartículas tienen un tamaño comprendido entre 5 y 60 nm. Se cree que este diámetro de nanopartículas mejora aún más la distribución homogénea del flujo.

Preferiblemente, el porcentaje en peso del óxido nanoparticulado en peso seco del fundente de soldadura es inferior o igual al 80%, preferiblemente superior o igual al 10%, más preferiblemente entre el 10 y el 60%, aún más preferiblemente entre el 25 y el 55%.

Según la invención, el fundente consiste en un titanato y un óxido nanoparticulado seleccionado del grupo que consiste en TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 , CrOs , CeO_2 , La_2O_3 y mezclas de los mismos.

Según una variante no reivindicada de la invención, el fundente de soldadura comprende además compuestos microparticulados, tales como óxidos microparticulados y/o fluoruros microparticulados, tales como, por ejemplo, Na_2O , Na_2O_2 , CeO_2 , NaBiOs , NaF , CaF_2 , criolita (Na_3AlF_6). Pasar de nanopartículas a micropartículas para algunos de los óxidos nanoparticulados enumerados anteriormente alivia las preocupaciones de salud y seguridad relacionadas con el uso de algunos de estos óxidos durante la fabricación del alambre. Se pueden añadir Na_2O , Na_2O_2 , NaBiOs , NaF , CaF_2 , criolita para mejorar la formación de escoria de modo que se evite aún más el atrapamiento de escoria. También ayudan a formar una escoria fácilmente desprendible. El fundente puede comprender de 0,1 a 5 % en peso, en peso seco de fundente de soldadura, de Na_2O , Na_2O_2 , NaBiOs , NaF , CaF_2 , criolita y mezclas de los mismos.

En cuanto al proceso, en una primera etapa, se mezclan preferiblemente el titanato y el óxido nanoparticulado. Esto se puede hacer en condiciones húmedas con un disolvente tal como la acetona o en condiciones secas, por ejemplo,

en un mezclador de polvo 3D. La mezcla favorece la agregación de las nanopartículas sobre las partículas de titanato, lo que evita la liberación involuntaria de nanopartículas en el aire, lo que sería un problema de salud y seguridad.

El fundente de soldadura así obtenido se aplica a continuación directamente sobre los sustratos metálicos durante la soldadura, en particular en la zona de soldadura.

En particular, mientras se sueldan los dos sustratos metálicos, el fundente de soldadura se aplica simultáneamente al menos parcialmente sobre los dos sustratos metálicos. El fundente de soldadura se aplica por delante del equipo de soldadura, en particular por delante del cabezal de soldadura. En este caso, por cabezal de soldadura se hace referencia al electrodo, consumible o no, que crea un arco o al cabezal láser, dependiendo de la técnica de soldadura. De esta manera, los componentes del fundente de soldadura se funden y se disuelven en el baño de fusión cuando la energía aplicada a través del cabezal de soldadura incide sobre la parte del sustrato cubierta con el fundente de soldadura. El titanato disuelto y el óxido nanoparticulado tienen los efectos presentados anteriormente.

El fundente de soldadura se aplica preferiblemente sobre una porción del sustrato metálico justo antes de que esta porción sea golpeada por la energía aplicada a través del cabezal de soldadura.

Preferiblemente, el fundente de soldadura se aplica a lo largo de los bordes de los sustratos metálicos a soldar en un ancho al menos igual al ancho de la soldadura, de modo que el fundente de soldadura se disuelva eficientemente en el baño de fusión.

Preferiblemente, el grosor del fundente de soldadura aplicado está entre 10 y 140 μm .

Preferiblemente, el fundente de soldadura se almacena en una tolva de fundente. Esta tolva se coloca delante del equipo de soldadura, en particular delante del cabezal de soldadura, y se mueve junto con él. Durante la soldadura, la tolva deposita el fundente de soldadura sobre una pequeña porción de los sustratos metálicos delante del cabezal de soldadura. La tolva de fundente controla la velocidad de deposición del fundente.

En una variante de la invención, el fundente de soldadura se aplica sobre los dos sustratos metálicos antes de aplicar un fundente de protección. Delante del cabezal de soldadura, se encuentra primero la tolva de fundente que almacena el fundente de protección y a continuación la tolva de fundente que almacena el fundente de soldadura. En otras palabras, la tolva de fundente de soldadura está más adelante del cabezal de soldadura que la tolva de fundente de protección. En consecuencia, el fundente de soldadura se aplica en primer lugar sobre los sustratos metálicos y el fundente de protección se aplica en segundo lugar de manera que cubre el fundente de soldadura. De este modo, la zona soldada está protegida de la oxidación durante la soldadura. Desde una perspectiva de proceso, la aplicación del fundente de soldadura y la aplicación del fundente de protección son ambas simultáneas con la soldadura.

En otra variante de la invención, el fundente de soldadura es también un fundente de protección. Preferiblemente, comprende además cal, sílice, óxido de manganeso y fluoruro de calcio en forma de partículas de tamaño micrométrico y/o milimétrico. Estos compuestos proporcionan el efecto de protección al fundente además de los efectos proporcionados por el titanato y el óxido nanoparticulado. De este modo, la zona soldada queda protegida de la oxidación durante la soldadura.

En ese caso, el titanato y el óxido nanoparticulado se mezclan con componentes adicionales, tales como cal, sílice, óxido de manganeso y fluoruro de calcio en forma de partículas de tamaño micrométrico y/o milimétrico en una etapa anterior y a continuación la mezcla se aplica sobre los dos sustratos metálicos, preferiblemente con una tolva de fundente.

El tipo de técnica de soldadura que se va a utilizar no está limitado. Puede ser, por ejemplo, soldadura por arco metálico con gas (GMAW), soldadura por arco de tungsteno con gas (GTAW), también conocida como soldadura de gas inerte de tungsteno (TIGW), soldadura por arco sumergido (SAW), soldadura por haz láser (LBW), soldadura de espacio estrecho, también conocida como soldadura de ranura estrecha o soldadura híbrida por arco láser.

Dicho esto, la variante en la que el fundente de soldadura es también un fundente de protección es particularmente ventajosa para las técnicas de soldadura que utilizan fundentes de protección, tales como la soldadura por arco sumergido (SAW), la soldadura de espacio estrecho basada en la soldadura por arco sumergido y la soldadura híbrida por arco láser basada en la soldadura por arco sumergido.

Un equipo de soldadura, que no forma parte de la invención reivindicada, está diseñado de manera que se puedan aplicar dos fundentes, uno después del otro delante del cabezal de soldadura.

Este equipo comprende un cabezal de soldadura, una primera tolva de fundente posicionada delante del cabezal de soldadura y adecuada para la aplicación de un fundente de protección y una segunda tolva de fundente adecuada para la aplicación de un fundente de soldadura y posicionada más adelante del cabezal de soldadura que la primera tolva de fundente de manera que el fundente de soldadura se aplica primero y es cubierto por el fundente de protección.

Según una variante no reivindicada, el fundente de soldadura comprende un titanato y un óxido microparticulado.

Según la invención, el fundente de soldadura comprende un titanato y un óxido nanoparticulado seleccionado del grupo que consiste en TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 , CrO_3 , CeO_2 , La_2O_3 y mezclas de los mismos.

Finalmente, el procedimiento según la presente invención puede ser utilizado para la fabricación, por ejemplo, de recipientes a presión, componentes en el mar y de petróleo y gas, construcción naval, automoción, componentes nucleares e industria pesada y manufactura en general.

Ejemplo 1:

Se evaluó el efecto de diferentes fundentes de soldadura en la soldadura de sustratos de acero mediante simulaciones del método de elementos finitos (FEM). En las simulaciones, los fundentes comprenden óxidos nanoparticulados que tienen un diámetro de 10-50 nm y opcionalmente MgTiO_3 (diámetro: 2 μm). Se simuló la soldadura por arco con cada fundente y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1:

Muestra	Composición de recubrimiento (% en peso)				Resultados
	titanato	nanopartículas			
1*	50% MgTiO ₃	40% TiO ₂	10% YSZ	-	Perfil térmico homogéneo. No se forman fases frágiles. Temperatura máxima en el centro del acero. Penetración total
2*	50% MgTiO ₃	15% TiO ₂	35% Al ₂ O ₃	-	Perfil térmico homogéneo. No se forman fases frágiles. Temperatura máxima en el centro del acero. Penetración total
3*	50% MgTiO ₃	15% TiO ₂	35% MoO ₃	-	Perfil térmico homogéneo. No se forman fases frágiles. Temperatura máxima en el centro del acero. Penetración total
4*	50% MgTiO ₃	15% TiO ₂	35% CrO ₃	-	Perfil térmico homogéneo. No se forman fases frágiles. Temperatura máxima en el centro del acero. Penetración total
5	50% MgTiO ₃	15% TiO ₂	35% <u>CaO</u>	=	<u>Alto efecto refractario del CaO. Calor del arco en la superficie de la placa. No hay penetración total</u>
6	50% MgTiO ₃	15% TiO ₂	35% <u>MgO</u>	=	<u>Alto efecto refractario del MgO. Calor del arco en la superficie de la placa. No hay penetración total</u>
7*	50% MgTiO ₃	15% TiO ₂	35% CeO ₂	-	Perfil térmico homogéneo. No se forman fases frágiles. Temperatura máxima en el centro del acero. Penetración total
8	50% MgTiO ₃	15% TiO ₂	35% <u>B₂O₃</u>	=	<u>Máximo calor del arco en la superficie del acero. No hay penetración total. Formación de fases frágiles</u>
9*	70% MgTiO ₃	10% SiO ₂	20% CeO ₂	-	Perfil térmico homogéneo. No se forman fases frágiles. Temperatura máxima en el centro del acero. Penetración total
10	70% MgTiO ₃	30% <u>Cr₂O₃</u>		=	<u>Máximo calor del arco en la superficie del acero. No hay penetración total. Formación de fases frágiles</u>
11	<u>0</u>	20% <u>MgO</u>	70% <u>Co₃O₄</u>	10% SiO ₂	<u>Alto efecto refractario del MgO y Co₃O₄. Calor del arco en la superficie de la placa. No hay penetración total</u>
12	<u>0</u>	20% MoO ₃	70% CeO ₂	10% SiO ₂	<u>No hay efecto del fundente. No hay penetración total</u>
13	70% MgTiO ₃	30% <u>TiN</u>			<u>No hay efecto del fundente. No hay penetración total</u>

*: según la presente invención

*: según la presente invención

Los resultados muestran que los fundentes según la presente invención mejoran la penetración y la calidad de las soldaduras en comparación con fundentes comparativos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una unión soldada que comprende las siguientes etapas sucesivas:
 - I. La provisión de al menos dos sustratos metálicos en el que al menos un sustrato metálico es un sustrato de acero, y
 - II. La soldadura de dichos al menos dos sustratos metálicos con un cabezal de soldadura mientras que, simultáneamente, se aplica sobre dichos al menos dos sustratos metálicos, por delante del cabezal de soldadura, un fundente de soldadura que comprende un titanato y un óxido nanoparticulado seleccionado del grupo que consiste en TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , MoO_3 , CrO_3 , CeO_2 , La_2O_3 y mezclas de los mismos.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el titanato se elige entre: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, NaTiO_3 , K_2TiO_3 , $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, MgTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , CaTiO_3 , FeTiO_3 y ZnTiO_4 o mezclas de los mismos.
3. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el grosor del fundente de soldadura está entre 10 y 140 μm .
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el porcentaje del óxido nanoparticulado en el fundente de soldadura es inferior o igual al 80% en peso.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el porcentaje del óxido nanoparticulado en el fundente de soldadura es superior o igual al 10% en peso.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las nanopartículas tienen un tamaño comprendido entre 5 y 60 nm.
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el porcentaje de titanato en el fundente de soldadura es superior o igual al 45% en peso.
8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el diámetro del titanato está entre 1 y 40 μm .
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el fundente de soldadura se aplica con una tolva de fundente.
10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se aplica además un fundente de protección sobre dichos al menos dos sustratos metálicos, por delante del cabezal de soldadura, simultáneamente con la soldadura, de modo que el fundente de protección cubra el fundente de soldadura.
11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que el fundente de protección se aplica con una tolva de fundente.
12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el fundente de soldadura es también un fundente de protección.
13. Procedimiento, según la reivindicación 12, en el que el fundente de soldadura comprende además cal, sílice, óxido de manganeso y fluoruro de calcio en forma de partículas de tamaño micrométrico y/o milimétrico.
14. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la soldadura se realiza mediante soldadura por arco sumergido, soldadura de espacio estrecho basada en soldadura por arco sumergido o soldadura híbrida por arco láser basada en soldadura por arco sumergido.