

Aportes teóricos y prácticos a la soldadura subacuática mojada

Autoría principal

Dr. Lorenzo Perdomo González¹.

Otros autores

Dr. Alexander Queiroz Bracarense², Dr. Rafael Quintana Puchol¹, Dr. Manuel Rodríguez Pérez¹, Dr. Ezequiel Caires Pereira Pessoa³, Dr. Alejandro Duffus Scott¹.

Entidades ejecutoras principales

¹Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.

²Universidad Federal de Minas Gerais, Brasil.

³Centro Federal de Educação Federal de Mina Gerais, Brasil.

Autor para correspondencia

Dr. Lorenzo Perdomo González

Centro de Investigaciones de Soldadura (CIS), Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas.

Dirección postal: Carretera a Camajuaní km 6½, Callejón Las Casas, Santa Clara, Villa Clara.

Email: lperdomo@uclv.edu.cu Teléfono: 223983

Aporte científico de cada autor al resultado

- ✓ **Lorenzo Perdomo González** (21%): Coordinador por Cuba de un proyecto de investigación, participando en el diseño y desarrollo de las investigaciones. Autor y/o coautor de artículos científicos y presentaciones en eventos. Realizó 5 estancias de trabajo en Brasil en el tema. Asesoró una tesis de maestría y varias tesis de grado.
- ✓ **Alexander Queiroz Bracarense** (20%): Coordinador brasileño de los proyectos de investigación conjunta, ha trabajado en el diseño de la investigación, en el desarrollo de equipamiento, así como en parte de la experimentación. Autor y/o coautor de artículos científicos y presentaciones en eventos. Realizó 3 visitas de trabajo a Cuba.
- ✓ **Rafael Quintana Puchol** (19%): Coordinador por Cuba de un proyecto de investigación, participando en el diseño y desarrollo de las investigaciones. Autor y/o coautor de artículos científicos y presentaciones en eventos. Realizó 1 estancias de trabajo en Brasil en el tema.
- ✓ **Manuel Rodríguez Pérez** (19%): Coordinador por Cuba de un proyecto de investigación, participando en el diseño y desarrollo de las investigaciones. Autor y/o coautor de artículos científicos y presentaciones en eventos. Realizó 3 estancias de trabajo en Brasil en el tema.
- ✓ **Ezequiel Caires Pereira Pessoa** (10,5%): Participó en proyectos de investigación, en el desarrollo de investigaciones y ha presentado trabajo en eventos científico técnico. Realizó 2 visitas de trabajo a Cuba.
- ✓ **Alejandro Duffus Scott** (10,5%): Participó en proyectos de investigación, en el desarrollo de investigaciones y ha presentado trabajo en eventos científico técnico. Realizó una estancia de trabajo en Brasil.

Resumen

En la actualidad muchas operaciones de construcción y reparación de tuberías e instalaciones se realizan, mediante el proceso de soldadura manual con electrodo revestido (SMAW), en condiciones subacuática mojada. El conocimiento y dominio de los fenómenos termodinámicos que ocurren durante el proceso, visto como un modelo que permite estudiar la descomposición del vapor de agua durante la soldadura y su relación con la solubilidad del hidrógeno en el metal soldado bajo la acción del arco eléctrico a diferentes profundidades, es fundamental para trabajar en el desarrollo de nuevos consumibles capaces de mejorar las propiedades de las uniones soldadas realizadas en estas condiciones. Estos resultados teóricos, de conjunto con el desarrollo de un nuevo impermeabilizante para electrodos, la adición de elementos aleantes a la capa de barniz para mejorar el desempeño de los electrodos E-6013 y E-7018 y el desarrollo de electrodos tubulares revestidos para la soldadura subacuática mojada permitieron obtener aportes significativos, los cuales son reconocidos a través de publicaciones en revistas de la Web of Science e indizadas, así como en múltiples presentaciones en eventos científicos. A partir de los resultados del trabajo, el país dispone de una metodología para el desarrollo de un barniz impermeabilizante de electrodos para operaciones de soldadura y reparación en condiciones subacuática mojada, con resultados comparables con barnices comerciales. Los resultados obtenidos en el trabajo son de aplicación práctica en la industria cubana en operaciones constructivas y de reparación en condiciones subacuática mojada.

Comunicación Corta

Introducción

En Cuba no hay antecedentes de desarrollo de consumibles para soldadura subacuática mojada (SSM), siendo el Centro de Investigaciones de Soldadura el único centro cubano que ha desarrollado investigaciones en este tipo de consumible. Los retos que presenta este proceso comparados con la soldadura en condiciones atmosféricas son inconmensurablemente mayores: un ambiente 773 veces más denso que el aire y casi 4 veces con mayor contenido de oxígeno y una incomparable cantidad de hidrógeno, elementos gaseosos que atentan sobre la calidad del proceso y la del depósito metálico.

Gran variedad de impermeabilizantes han sido desarrollados para los electrodos destinados a SSM. Muchos de estos productos son fabricados por empresas especializadas, manteniendo las formulaciones bajo secreto industrial, lo cual puede ser confirmado por la poca cantidad de publicaciones referidas al tema, también es frecuente encontrar en el mercado electrodos ya impermeabilizados. Es de destacar que tanto los electrodos como los impermeabilizantes se comercializan a precios altos (monopolizados). Múltiples son los factores que pueden influir sobre las características y propiedades de los depósitos de soldadura realizados en condiciones subacuáticas mojadas, destacándose, factores relacionados con la profundidad, características de los consumibles, factores tecnológicos, etc., pudiendo influir también factores relacionados con el tipo de impermeabilizante. Los problemas tecnológicos más frecuentes que se presentan en la soldadura subacuática mojada son la formación de poros y grietas y la estabilidad del arco. Estas dificultades obligan a estudiar no sólo nuevas formulaciones de electrodos e impermeabilizantes, sino también a estudiar

aspectos teóricos relacionados con las características del agua y su relación con la formación de poros durante la soldadura subacuática mojada.

Materiales y métodos

Se hace un análisis teórico de los modelos de descomposición de la molécula de agua a una atmósfera de presión hidrostática y a altas temperaturas. Se determinan las constantes de equilibrio acorde al modelo de descomposición del agua y las altas temperaturas. A partir del modelo se determina el contenido de hidrógeno en el metal a diferentes temperaturas, lo cual es de vital importancia debido a que el hidrógeno es el principal responsable, junto al oxígeno, de la aparición de defectos en el cordón de soldadura, que afectan sobre las propiedades mecánicas y la morfología del depósito. Además de las aplicaciones del modelo se estudian los defectos y contenido de hidrógeno en condiciones extremas a 50 y 100 m de profundidad. Los resultados de los cálculos teóricos son corroborados a partir de experimentos realizados en condiciones subacuáticas mojadas. Se desarrolla, por primera vez en Cuba, un barniz impermeabilizante, con mezcla pirometalúrgica, destinado a electrodos tipo E6013 y E7024, valorándose su desempeño y las características de los depósitos realizados a 50 metros de profundidad. También, se evalúa en condiciones de SSM el desempeño del poliestireno expandido (poliespuma) como alternativa de impermeabilizante de electrodos, la evaluación se realiza en lámina de agua ($\approx 0,5\text{m}$) y a 50 m de profundidad. En esa misma dirección, se estudia el comportamiento, durante la SSM, de un grupo de electrodos impermeabilizados con diferentes barnices comerciales (vinílico, marítimo, poliuretano y poliespuma). Todos los depósitos son caracterizados mediante análisis metalográfico.

Resultados

1. Valoración termodinámica de la descomposición del vapor de agua a 1 atmósfera por la acción de un arco eléctrico y solubilidad del hidrógeno en hierro líquido.

Se valoran, desde el punto de vista termodinámico, los posibles modelos de descomposición de la molécula de agua bajo las condiciones que impone el arco eléctrico y a 1 at de presión de agua. Con las expresiones evaluadas se determinan las constantes de equilibrio para los principales componentes gaseosos que forman parte de la burbuja de vapor que se forma durante el proceso de soldadura.

Se logra, a partir de los datos reportados en la literatura para las constantes de equilibrio, calcular las presiones parciales P_i de los principales componentes que forman parte de la burbuja gaseosa a diferentes temperaturas. A partir de los valores de las K_p se calcularon, para diferentes temperaturas, los valores de las presiones parciales y el grado de disociación del vapor de agua, así como los contenidos de los componentes fundamentales de su descomposición: H, H_2 , O, O_2 y HO, datos que constituyen la base para los cálculos de PH para diferentes presiones de vapor de agua, incluso a 10 at.

Por otro lado se evalúa la solubilidad del hidrógeno atómico (H) en el metal líquido ($\text{Fe}_{(l)}$) y su retención posterior en el estado sólido ($\text{Fe}_{(s)}$), lo cual provoca defectos en el depósito metálico (poros y grietas) durante el enfriamiento, disminuyendo

considerablemente las propiedades mecánicas del metal. De igual manera se determina el contenido de H en el hierro a diferentes temperaturas y 1 atm.

Resultados concretos

- Concepción de un modelo de descomposición del vapor de agua para cuantificar la solubilidad del H en la deposición de varillas de aceros de bajo carbono revestidas bajo la acción del arco eléctrico.
- La metodología de cálculo constituye una herramienta para cuantificar el H retenido y sirve para correlacionar las propiedades fisicomecánicas de los depósitos con sus posibles defectos, la cual puede ser empleada para valorar los fenómenos que ocurren en la soldadura manual subacuática mojada a 10 m de profundidad.

2. Consideraciones termodinámicas entre la formación de poros y la presión hidrostática durante la soldadura subacuática mojada.

Los poros en los cordones de soldadura subacuática mojada son cavidades llenas de gases procedentes directa o indirectamente de la descomposición del medio acuoso que durante la solidificación del baño de soldadura son atrapados. Durante la SSM mojada con electrodos E-6013 de 4mm, el baño de soldadura puede absorber > 23 ml H por 100g de metal depositado, principal responsable de la formación de poros en el cordón de soldadura, cuando este gas no ha tenido el tiempo suficiente de escaparse del metal líquido antes de solidificarse. En la SSM, la alta velocidad de solidificación y cristalización del baño de soldadura son los factores fundamentales de la retención de altas concentraciones de gases en el cordón de soldadura, responsables de la formación de los poros y grietas. El Tamaño, la distribución y forma de los poros en el cordón de soldadura dependen de los mecanismos de formación de la burbuja, de las barreras energéticas y cinéticas de la nucleación a vencer, de la velocidad de solidificación y características de solidificación del baño de soldadura, así como de la composición química de la gota metálica y del baño de soldadura, entre otros factores. Para la formación y crecimiento de una burbuja dentro del metal líquido debe cumplirse el requisito de que la presión del gas en el interior del poro (P_{gas}) debe sobrepasar la presión exterior P_{ext} , es decir que $P_{gas} \gg P_{ext}$.

Se conoce que en el comienzo de la formación y crecimiento de la burbuja primaria en el baño de soldadura, por ejemplo, a 50 m de profundidad tiene lugar primeramente en la superficie de alguna fase sólida (centros de cristalización ($\ll 1 \mu m$): cristalitas, dentritas del metal o inclusiones no metálicas) que se encuentra dentro del metal líquido, por lo que la burbuja debe presentar un radio del orden parecido a las dimensiones a estos gérmenes de cristalización (por ejemplo, radio: $r = 10^{-7} m$ ($0,1 \mu m$)) y para un acero de bajo contenido de carbono la tensión superficial es $1,4 J/m^2$ ($1 J = 9,87 \cdot 10^{-6} atm \cdot m^3$).

Las burbujas de hidrógeno al alcanzar las dimensiones requeridas inmediatamente se desprenden de la interfaz sólido-líquida y empiezan a emigrar hacia la superficie del baño de soldadura con una velocidad final provocada u_g por la fuerza de empuje equivalente al líquido desplazado (ley de Arquímedes). Las burbujas pequeñas y esféricas (caracterizadas por el número de Reynold menor de 1) emergerán con una velocidad terminal determinada por la ley de Stokes). Dependiendo de su velocidad de emersión, estas pueden escapar del baño o ser atrapadas por el frente de solidificación del metal de soldadura formando la porosidad de los cordones soldadura.

El tiempo que demora para escapar una burbuja para un radio determinado (t_{esc}) cuando se desprende del centro de cristalización y/o del germen (FeO, etc.) se calculó a partir de la ecuación ($t = \mu_g / g_c$). El crecimiento del radio de las burbujas primarias de gases es un proceso temporal controlado por la difusión del hidrógeno ($D_H = (8,0 \dots 9,0) \cdot 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$) dentro del metal líquido hacia el interior de la burbuja y regido por el gradiente de concentración $\Delta C = (C_L - C_g)$. La constante de crecimiento de la burbuja Ω^* está definida por: $\Omega^* = (C_L - C_g) / \rho_g$.

Esta diferencia de concentraciones constituye la fuerza motriz necesaria para el crecimiento de la burbuja. De los resultados de los cálculos se deduce que las burbujas a 50m presentan un crecimiento de un 20 % mayor que las que se forman a 100m profundidad. Los resultados de los cálculos teóricos son comprobados experimentalmente en depósitos de soldadura realizados a 50 y 100 m.

Resultados concretos

- Concepción de un modelo de disociación del agua para cuantificar el proceso de solubilidad del hidrógeno y el oxígeno en la soldadura subacuática mojada.
- La metodología de cálculo es una herramienta de apreciación que coincide aceptablemente con la tendencia del aumento de los poros con el incremento de la profundidad entre 50 y 100 m.

3. Influencia de la composición física de la capa de barniz impermeabilizante de electrodos rútilicos sobre la porosidad en la soldadura subacuática mojada.

Normalmente, al revestimiento de los electrodos convencionales (macizos) son añadidos los elementos de aleación y de afino, que durante el proceso de soldadura son transferidos a los depósitos metálicos. Esta capacidad de recepción de estos componentes está limitada por el espesor del revestimiento y por el cumplimiento de las funciones tecnológicas y metalúrgicas para las cuales está diseñado.

No se observaron grandes diferencias entre el depósito realizado con el electrodo 6013 impermeabilizado con barniz tradicional y el electrodo con barniz modificado.

Referente a la valoración visual de la porosidad existe una tendencia general a obtener menor cantidad de poros en los depósitos realizados con el electrodo impermeabilizado con el barniz estudiado que los del barniz tradicional.

A 50 m de profundidad los electrodos 6013 recubiertos con la capa del nuevo barniz dan como promedio menores niveles de porosidad (0,885 %) en los cordones obtenidos con los realizados con electrodos recubiertos con barniz tradicional (1,062 %) en las mismas condiciones. En general, los electrodos con barniz modificado presentan una disminución relativa en la porosidad del 20 % con respecto a los impermeabilizados con barniz tradicional. También se observa oscilaciones menores en la porosidad con los electrodos recubiertos con el barniz modificado que con aquellos con barniz tradicional.

No existe una gran variación en la composición química entre los depósitos realizados con los electrodos impermeabilizados con barniz tradicional y con los con barniz modificado.

En la evaluación de los electrodos 7024 se observó un comportamiento bastante parecido al obtenido con los electrodos 6013.

Resultados concretos

- La incorporación de una mezcla reactiva exotérmica (pirometalúrgica) en la primera capa de barniz permitió disminuir los niveles relativos de porosidad con los electrodos con barniz modificado en un 20 % para el electrodo 6013 y en un 58% para el electrodo 7024.
- La cantidad de poros obtenida con los electrodos impermeabilizados con el barniz modificado oscila entre un 25 y 30% menos que los barnizados tradicionalmente para los electrodos 6013 y 7024 respectivamente.
- La incorporación de una mezcla reactiva exotérmica al barniz permite mejorar de manera significativa el desempeño de electrodos barnizados convencionalmente en la soldadura subacuática mojada a una profundidad de 50 metros, haciendo más factible su empleo.

4. Perspectiva de uso del poliestireno expandido, como alternativa de impermeabilizante, para electrodos empleados en la soldadura subacuática mojada

La aplicación de la capa impermeabilizante con la solución de poliestireno expandido sobre los electrodos de la forma señalada permite la obtención de capas uniformes, mostrando una apariencia similar a se obtienen con la aplicación del barniz comercial.

La evaluación del comportamiento tecnológico de los electrodos, en lámina de agua, se realizó de manera cualitativa, observándose en ambos casos, un adecuado encendido del arco de soldadura, sin interrupciones durante la realización de los depósitos, lo cual se corrobora con la buena apariencia de todos los depósitos realizados, es de destacar que la apariencia superficial de los cordones fue similar con ambos impermeabilizantes. En el caso de los cordones realizados a 50 m, de igual manera se observó un comportamiento tecnológico semejante con ambos barnices, así como el mismo nivel de salpicaduras, dado esto por las condiciones en que se realizó la soldadura.

Referente a la composición química de los cordones obtenidos en lámina de agua, no se aprecian diferencias significativas entre el electrodo protegido con barniz comercial y el electrodo protegido con poliestireno, sin embargo si se puede observar una ligera tendencia a aumentar los contenidos de carbono, silicio y manganeso para los cordones obtenidos con el barniz de poliestireno reciclado, lo cual es más evidente si se determina la composición promedio para cada depósito. Para el resto de los elementos, los contenidos son prácticamente los mismos para ambos electrodos.

Referente a la medición de la porosidad, a 50 metros de profundidad, la porosidad varía desde un 1,5% hasta un 5,74 % para el barniz comercial con un promedio de 3,27 y desde 1,06 % hasta un 4,47 % para el barniz de poliestireno con un promedio de 2,80 %, apreciándose que los valores obtenidos con esta última variante son ligeramente inferiores a los obtenidos con el barniz comercial. No obstante en ambos casos los valores son bastante variables, independientemente del tipo de impermeabilizante debido a la forma en que se toman las probetas. Esta ligera disminución, en la porosidad, puede estar influenciada por el efecto de la descomposición del poliestireno, quien deja una determinada cantidad de carbono libre durante el proceso de soldadura que puede reaccionar con el oxígeno presente en el baño disminuyendo con esto su influencia negativa en la formación de poros.

Resultados concretos:

- El poliestireno expandido (poliespuma) constituye una alternativa de impermeabilizante para electrodos empleados en la SSM, obteniéndose resultados comparables con los obtenidos con el impermeabilizante comercial, tanto en lo referente a comportamiento tecnológico como a propiedades químico física de los depósitos. Estos resultados fueron obtenidos tanto en lámina de agua como a 50 metros de profundidad.

5. Evaluación de diferentes tipos de barnices en la protección de electrodos para la soldadura subacuática

El voltaje en los electrodos protegidos con barniz Vinílico, resultó menor que para el resto de los consumibles, los cuales fueron protegidos con los impermeabilizantes Isopor, barniz marítimo y poliuretano. Con este último barniz, el valor medio del voltaje resultó mayor estadísticamente, al compararlo con los valores alcanzados para las pruebas realizadas con el base Isopor, Vinílico y sin barniz. Para el caso del comportamiento de la intensidad de corriente se observaron diferencias significativas desde el punto de vista estadístico para los diferentes impermeabilizantes.

Durante la absorción de agua, los electrodos sin protección e impermeabilizados con el barniz Vinílico y Marítimo su revestimiento se deterioró a los 30 minutos de inmersión en agua. Los consumibles impermeabilizados con el barniz base Poliuretano, tuvieron una resistencia hasta los 60 min, mientras el impermeabilizante base poliespuma, garantizó resistencia mecánica hasta las 4 h.

Resultados concretos

- Todos los impermeabilizantes evaluados, garantizaron una adecuada adherencia del revestimiento al electrodo.
- El impermeabilizante base poliespuma garantiza una mayor resistencia durante la inmersión en agua a pesar de que absorbe mayor cantidad de agua al comienzo de la inmersión.
- La microestructura obtenida con los electrodos protegidos con los diferentes impermeabilizantes, fue predominantemente de ferrita primaria de contorno de grano y del tipo Witmanstätten.

6. Desarrollo de electrodos tubulares revestidos para la soldadura subacuática mojada

Se formularon un grupo de electrodos tubulares revestidos, con revestimiento de tipo 6013, en los cuales se varió la composición del núcleo metálico y se incorporó una mezcla pirometalúrgica. En esta evaluación se estudiaron combinaciones de polvo de hierro, dióxido de manganeso y aluminio metálico, tanto en el núcleo de los electrodos como en la primera capa de barniz. De igual manera se incorporó una variante que evaluó el efecto del carburo de calcio.

Las modificaciones realizadas en la composición de la primera capa de barniz influyeron decisivamente en su desempeño sobre el proceso de soldadura.

Resultados concretos:

- Se lograron realizar, por primera vez, depósitos de soldadura húmeda con electrodos tubulares revestidos.
- La adición de mezclas pirometalúrgicas al barniz impermeabilizante comercial contribuye de forma decisiva al comportamiento tecnológico de los electrodos tubulares revestidos.
- Los electrodos tubulares revestidos y cubiertos con barniz base poliespuma con mezclas pirometalúrgicas mostraron mejor comportamiento tecnológico que los electrodos macizos revestidos 6013 en una capa de agua de 1m.

Valoración termodinámica de la descomposición del vapor de agua de 1 atmósfera por la acción de arco eléctrico y la solubilidad del hidrógeno en hierro líquido.

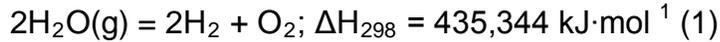
En la actualidad se ha estudiado el comportamiento del plasma en arco eléctrico con tal profundidad que no existe duda alguna de la vigencia de las leyes de la termodinámica en describir, con alto grado de certeza, las reacciones que ocurren en las condiciones del arco eléctrico [1]. Todo este acervo constituye la base para abordar la descomposición del vapor de agua presurizado a 1 atm bajo la acción del arco eléctrico no estacionario proveniente de una fuente de corriente directa empleando una varilla de acero de bajo carbono. La relación entre las presiones parciales del hidrógeno atómico y molecular y la coexistencia de estos con el resto de los productos de la descomposición constituyen factores de importancia para establecer un modelo termoquímico de la descomposición del vapor del agua. (El autor debe valorar el orden de las frases subordinadas marcadas en verde, para precisar mejor la idea que se quiere expresar)*.

Según la concepción del modelo termodinámico que se tiene de la descomposición del agua a altas temperaturas, pueden cuantificarse de diferentes formas, los productos de la reacción mediante la energía libre de Gibbs*, la constante de equilibrio y las presiones parciales de todos los componentes involucrados en la formación del medio circundante [2]. Uno de los productos fundamentales de la descomposición del agua es el hidrógeno que interactúa intensamente con el hierro líquido, siendo absorbido en cantidades apreciables por el Fe(l) sin formar compuesto químico estable alguno en condiciones normales, provocando una merma considerable de las propiedades mecánicas del metal solidificado [3]. Las condiciones de subenfriamiento a que es sometido el metal líquido contribuyen aún más a mermar las propiedades mecánicas del metal sólido.

El presente trabajo tiene como objetivo principal, presentar algunas consideraciones teóricas sobre el cálculo de la descomposición del vapor de agua y exponer criterios respecto a la cantidad posible de hidrógeno a ser retenida por el metal sólido en las condiciones de un arco eléctrico estable no estacionario proveniente de una fuente de corriente directa y empleando una varilla de acero de bajo contenido de carbono revestida, que contribuye a la estabilidad del arco eléctrico, cargada negativamente, que interactúa superficialmente con una plancha de acero de igual composición química.

Descomposicion del Agua

El agua líquida es un compuesto exoérgico que presenta una energía libre de Gibbs de formación negativa ($\Delta G_{298K} = -237,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), lo que indica que la combinación directa del O_2 y H_2 debe ser la síntesis (que debe ocurrir) preferida. Por esta razón, generalmente, se considera erróneamente que en la descomposición del agua se formen solamente los gases H_2 y O_2 :



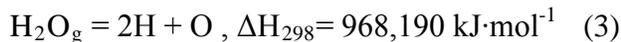
Con la concepción de este modelo, la descomposición total de las moléculas de agua incrementa en un 50% la presión gaseosa del medio ($P_T = P_{\text{H}_2} + P_{\text{O}_2}$), lo cual es un factor a considerar al cuantificar el grado de disociación α (en tanto por uno) de la molécula de agua mediante la energía libre de Gibbs ΔG expresada por:

$$\Delta G = -nRT \ln Kp_1 \quad (2a)$$

$$Kp_1 = \frac{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} P_T \quad (2b)$$

Donde n es el número de moles, R la constante universal de los gases ($8,3144 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T la temperatura en K , Kp_1 la constante de equilibrio en función de las presiones parciales (p_i) de cada uno de los componentes involucrados en la disociación del agua y P_T la presión total.

Pero si se considera la descomposición total del agua de la forma siguiente:



En este caso para la descomposición total del agua, ocurre que las presiones parciales de los átomos en el equilibrio son aun superiores. Esto se debe a que por cada molécula de agua que se disocia se incrementa en dos veces el número de partículas respecto al sistema inicial y por tanto la presión aumenta en una vez más. Para este modelo de descomposición del agua directamente en átomos, la constante de equilibrio se expresa de la forma siguiente:

$$\Delta G = -nRT \ln Kp_2 \quad (4a)$$

$$Kp_2 = \frac{P_{\text{H}}^2 \cdot P_{\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{4\alpha^3}{(1-\alpha)(1+2\alpha)^2} P_T^2 \quad (4b)$$

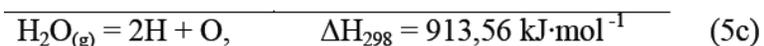
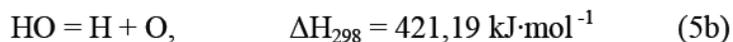
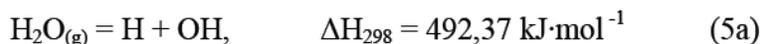
Independientemente de la selección del modelo de disociación o de la combinación de ellos ($\Delta G_1, 2 = \Delta G_1 + \Delta G_2$) se observa de Kp_i es función de la tercera potencia de α . En los casos que el grado de disociación del agua α sea relativamente pequeño ($< 2700\text{K}$, relativamente a alta presión de vapor del Fe_i) se pueden omitir los denominadores de las ecuaciones (2b) y (4b), resultando aproximadamente la expresión $Kp_i \approx \alpha^3 P_T^2$.

De esta aproximación se puede apreciar, que cuando la presión del sistema (P_T) aumenta, por ejemplo, en diez veces, el grado de disociación del agua debe disminuir ($\alpha_{10} < \alpha_1$) por lo menos en $\sqrt[3]{10} = 2,15$ veces pero la concentración de los gases aumenta también, no menos, en (de) 4,65 veces por unidad de volumen. Esto explica el hecho de que, con el incremento de la presión del vapor del agua, la cantidad de hidrógeno atómico y molecular debe disminuir por número de moléculas de agua disociadas en el medio gaseoso sometido a presión (principio de Le Châtelier), pero el número de mol por unidad de volumen aumenta en casi 5 veces ($n/V = p/(RT)$, n: número de mol), incrementando la capacidad del hidrógeno de disolverse en el metal líquido, provocando una disminución de las propiedades mecánicas del metal sólido, lo cual es corroborado por varios autores [3,4].

Esto puede explicarse debido a que, para una determinada temperatura, el valor de la constante de equilibrio, K_p , es constante, para una condición de disociación elegida y a mayor presión del vapor ($\approx P_T$) la presión parcial de hidrógeno atómico (P_H) aumenta proporcionalmente, presentando mayor cantidad de átomos de hidrógeno

$[H] = \frac{2\alpha}{1+2\alpha} P_T$ por unidad de volumen y, por tanto, es mayor la absorción del mismo por unidad de volumen del metal líquido, de acuerdo a la ley de Henry, es decir que el contenido de gas atómico en el metal líquido se encuentra en función directa con la presión parcial de éste en el vapor de agua durante la acción del arco eléctrico.

En realidad, (de acuerdo a lo planteado por Atkins [2]) la estabilidad del agua depende de su energía libre de formación y no de su calor de formación [2]. Es conocido que en la molécula de agua libre, cada hidrógeno está unido al oxígeno por un enlace covalente ($\Delta H_{OH}: 456,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), haciendo uso de un orbital p . Por tanto, la escisión del enlace covalente sp^3-s (O-H) debe considerarse la característica principal de la estabilidad de la molécula de agua. Entonces en el trabajo de disociación térmica para la molécula de agua gaseosa hay que considerar también las etapas que se describen a continuación:



Las ecuaciones (5a,b,c) indican que, en la fase gaseosa, se encuentran en equilibrio, a una temperatura dada, los componentes H_2O , HO , H y O . No obstante, a las altas temperaturas del arco eléctrico, existe también y debidamente argumentada termodinámicamente y a causa de las interacciones entre las moléculas (H_2O , H_2 y O_2) y los átomos antes mencionados, la formación de otros compuestos del oxígeno con el hidrógeno, por ejemplo el peróxido H_2O_2 y los radicales OH^\cdot , HO_2^\cdot .

De acuerdo a lo expresado anteriormente, en el vapor presurizado (en un pistón ideal), donde se realiza el experimento hipotético, deben encontrarse en equilibrio durante el

proceso de escisión del agua a altas temperaturas, los componentes siguientes: $H_2O_{(g)}$, H_2 , O_2 , H , O , OH^\cdot , HO_2^\cdot y H_2O_2 .

Por esta razón, la presión total (P_T) de la fase gaseosa hay que considerarla como la suma de las presiones parciales de cada uno de los componentes presentes:

$$P_T = \sum p_i = p_O + p_H + p_{O_2} + p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{OH} + p_{HO_2} + p_{H_2O_2} \quad (6) \quad \text{y} \quad p_i = X_i P_T \quad (6 \text{ a})$$

En las ecuaciones (6) y (6 a), la presión parcial de cada uno de los componentes (p_i) puede expresarse en función de sus constantes termodinámicas de equilibrio K_{pi} o de la presión total P_T relacionada con la concertación de cada componente (X_i : fracción molar, tanto por 1 o porcentual). Por ejemplo en el caso de la presión parcial del vapor de agua, según ecuación (5c), puede expresarse de la forma siguiente:

$$p_{H_2O} = \frac{p_H^2 \cdot p_O}{K_{H_2O}} \quad (7)$$

Semejante procedimiento se repite para las presiones parciales del dióxígeno, dihidrógeno, peróxido de hidrógeno y los radicales OH^\cdot y HO_2^\cdot resultando:

$$p_{H_2} = \frac{p_H^2}{K_{H_2}} \quad (8), \quad p_{O_2} = \frac{p_O^2}{K_{O_2}} \quad (9), \quad p_{HO} = \frac{p_H \cdot p_O}{K_{HO}} \quad (10) \quad p_{H_2O_2} = \frac{p_H^2 \cdot p_O^2}{K_{H_2O_2}} \quad (11) \quad \text{y} \quad p_{HO_2} = \frac{p_H^2 \cdot p_O}{K_{HO_2}} \quad (12)$$

Debido a que los contenidos de HO_2^\cdot y H_2O_2 son relativamente tan bajos en el rango de temperatura estudiado (1800-4000K) a causa de su estabilidad es por lo que no se consideran sus presiones parciales (ecuaciones (11) y (12)) y por tanto la expresión (7) puede ser expresada en función de las presiones parciales del hidrógeno y del oxígeno de la forma siguiente:

$$\sum p = p_O + p_H + \frac{1}{K_{O_2}} p_O^2 + \frac{1}{K_{H_2}} p_H^2 + \frac{1}{K_{H_2O}} p_H^2 p_O + \frac{1}{K_{OH}} p_H p_O \quad (13)$$

En la disociación total del vapor de agua, la relación de contenido entre sus átomos constituyentes (H y O) es de 2:1, por lo que a partir de esta relación pueden expresarse sus presiones parciales mediante la relación $2 \sum p_O = \sum p_H$.

En consecuencia con lo expresado se fórmula $\sum p_O$ y $\sum p_H$ de la forma siguiente:

$$2 \sum p_O = 2p_O + 4p_{O_2} + 2p_{H_2O} + 2p_{OH} \quad (14 \text{ a}), \quad \sum p_H = p_H + 2p_{H_2} + 2p_{H_2O} + p_{OH} \quad (14 \text{ b})$$

Igualando las ecuaciones (14 a) y (14 b) y simplificando se obtiene:

$$p_H + 2p_{H_2} = 4p_{O_2} + 2p_O + p_{OH} \quad (15)$$

Al sustituir las presiones parciales en función de sus constantes termodinámicas (8), (10), se obtiene:

$$p_H + \frac{2}{K_{H_2}} p_H^2 = \frac{4}{K_{O_2}} p_O^2 + \left(2 + \frac{1}{K_{OH}} p_H \right) p_O \quad (16)$$

Si se conocen la presión parcial de vapor p_{H_2O} (ec. 7) y la constante termodinámica de disociación del H_2O a una determinada presión y temperatura, puede expresarse la presión parcial del oxígeno atómico p_O por:

$$p_O = K_{H_2O} (p_{H_2O} / p_H^2) \quad (17)$$

Sustituyendo la expresión de p_O de la ecuación (17) en (16) se obtiene:

$$\frac{2}{K_{H_2} (K_{H_2O} \cdot p_{H_2O})^2} p_H^6 + \frac{1}{(K_{H_2O} \cdot p_{H_2O})^2} p_H^5 = \frac{4}{K_{O_2}} + \frac{2}{(K_{H_2O} \cdot p_{H_2O})} p_H^2 + \frac{1}{K_{OH} (K_{H_2O} p_{H_2O})} p_H^3 \quad (18)$$

Al representar los coeficientes numéricos de las presiones parciales de hidrógeno (p_H) por las letras

$$A = \frac{2}{K_{H_2} (K_{H_2O} \cdot p_{H_2O})^2}, B = \frac{1}{(K_{H_2O} \cdot p_{H_2O})^2}, C = \frac{1}{K_{HO} (K_{H_2O} \cdot p_{H_2O})}, D = \frac{2}{(K_{H_2O} \cdot p_{H_2O})}, \text{ y } E = \frac{4}{K_{O_2}}$$

se transforma la ecuación (18) en una expresión más sencilla:

$$Ap_H^6 + Bp_H^5 + Cp_H^3 + Dp_H^2 + E = 0 \quad (19)$$

La ecuación (19) es de sexto orden y está expresada en función de la presión parcial del hidrógeno atómico y no presenta solución algebraica, pero si numérica.

A partir de los datos reportados por Glushko [9] (Tabla 1) para las constantes de equilibrio, los autores calcularon las presiones parciales P_i y mediante estas, se determinaron los valores numéricos de los coeficientes de la ecuación (19), que son expuestos en la Tabla 2.

Tabla 1: Valores de constantes termodinámicas K_p reportadas por Glushko [5] y valores calculados de las presiones parciales P_i (atm) de los componentes principales en equilibrio.

Parámetro	Temperatura, K					
	1870	2000	2500	3000	3500	4000
K_{pH_2}	$4,14 \cdot 10^{-07}$	$2,62 \cdot 10^{-06}$	0,000625	0,02466	0,345144	2,511886
K_{pO_2}	$5,51 \cdot 10^{-08}$	$4,42 \cdot 10^{-07}$	0,000207	0,012647	0,239883	2,187762
K_{pOH}	$3,13 \cdot 10^{-07}$	$1,91 \cdot 10^{-06}$	0,00041	0,015066	0,200447	1,409289
K_{pH_2O}	$9,95 \cdot 10^{-15}$	$4,94 \cdot 10^{-13}$	$5,28 \cdot 10^{-08}$	0,000122	0,03155	2,041738
Cálculo de las presiones parciales en atm de los componentes de la descomposición del vapor de agua						
P_{H_2O}	1	0,988553	0,899498	0,638263	0,236048	0,060534
P_H	$3,48 \cdot 10^{-05}$	0,000123	0,005129	0,057677	0,252348	0,496592
P_{H_2}	0,002917	0,005808	0,041976	0,134896	0,184502	0,098401
P_O	$8,24 \cdot 10^{-06}$	$3,25 \cdot 10^{-05}$	0,001807	0,023496	0,11885	0,244906
P_{O_2}	0,001233	0,002399	0,015776	0,043652	0,058749	0,027416
P_{HO}	0,000916	0,002099	0,022594	0,090157	0,149279	0,086298
P_i (atm)	1,005109	0,999015	0,98678	0,988141	0,999776	1,014147

El Autor debe precisar que los valores que aparecen en la parte inferior de la Tabla 1 son de su autoría.

A partir de los valores de las K_p de la sección superior de la Tabla 1 se calcularon, para diferentes temperaturas, los valores de las presiones parciales (sección inferior Tabla 1) y el grado de disociación del vapor de agua, así como los contenidos de los componentes fundamentales de su descomposición: H, H_2 , O, O_2 y HO (ver figura 1),

datos que constituyen la base para los cálculos de P_H para diferentes presiones de vapor de agua, incluso a 10 atmósferas.

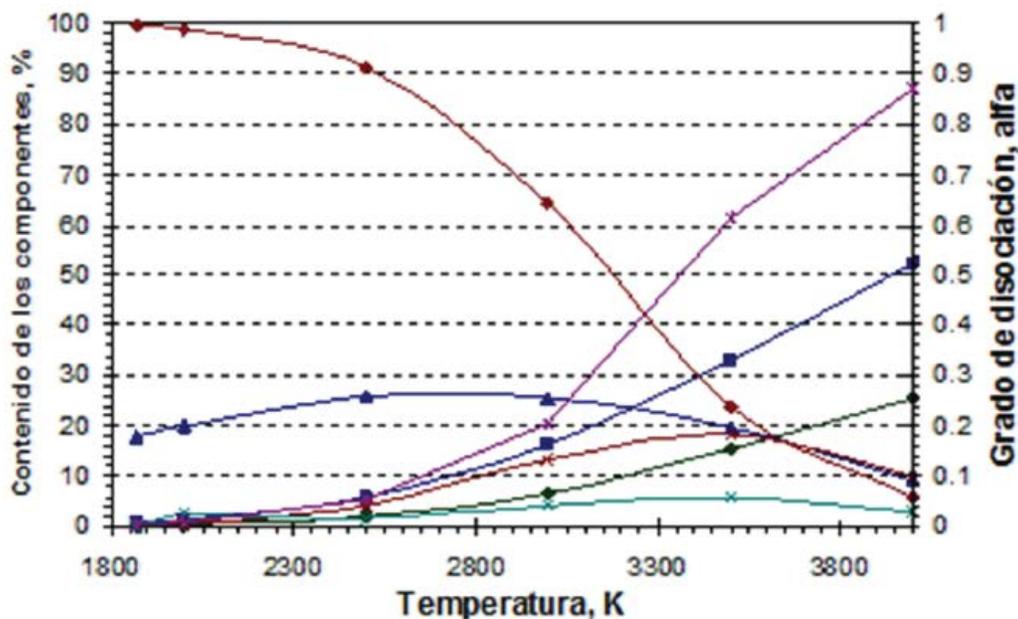


Figura 1: Contenido porcentual de los componentes principales de la descomposición del vapor de agua y su grado de disociación.

En esta figura 1, el desarrollo de la descomposición del OH, no debe comenzar sobre el 15%, ya que el agua a esa temperatura prácticamente no se ha descompuesto.

Tabla 2: Valores numéricos de los coeficientes de pH correspondiente a la ecuación (19)

Coefi- cientes	Temperatura, K					
	1870	2000	2500	3000	3500	4000
<i>A</i>	4,87562E+34	3,94E+30	9,53E+18	1,33E+10	102103,3286	52,12307
<i>B</i>	1,00925E+28	5,15E+24	2,98E+15	1,64E+08	17619,90344	65,46362
<i>C</i>	1,10154E+23	1,82E+20	1,1E+12	849180,475	662,2165	3,531832
<i>D</i>	2,00923E+14	4,54E+12	1,09E+08	12793,81304	132,7394	16,18192
<i>E</i>	72620626,51	9058577	19322,35	316,2715	16,67478	1,828353

En el título de la Tabla 2 no se expresa que estos resultados fueron obtenidos por el autor de este artículo.

La solución numérica para las presiones parciales del hidrógeno p_H de la ecuación (19) se realizó con la ayuda del programa *Matemática versión 5.0* desarrollado por la Wolfram Research, Inc. (www.wolfram.com), cuyos resultados se expone en la Tabla 3.

Tabla 3: Valores numéricos de p_H y los errores relativos del término independiente E de la ecuación (19)

Parámetros	Temperatura, K					
	1870	2000	2500	3000	3500	4000
$p_H(\text{atm})$	1,31E-05	3,68E-04	2,76E-03	3,269E-02	2,18E-01	0,477912
$E_{(\text{calc.})}$	7,16E+07	9,08E+06	1,93E+04	299,869	16,5233	1,83E+00
$4/Kp_{O_2}$	7,26E+07	9,06E+06	19322,35	316,2715	16,67478	1,828353
$\varepsilon_R, \%$	1,377E+00	2,21E-01	1,154E-01	5,186E-02	9,086E-02	9,025E-02

Para validar los valores de p_H obtenidos al resolver numéricamente la ecuación (19) a diferentes temperaturas se empleó el error relativo ε_R basado en la diferencia del valor del termino independiente calculado E_{cal} respecto a su valor termodinámico expresado por $4/K_{O_2}$ acorde a la fórmula (20) (ver Tabla 3):

$$\varepsilon_R(\%) = \left| \frac{\frac{4}{Kp_{O_2}} - E_{cal}}{\frac{4}{Kp_{O_2}}} \right| \cdot 100 \quad (20)$$

Como puede apreciarse en la tabla 3 los valores de ε_R son relativamente pequeños lo que indica que los valores calculados por el programa Matemática versión 5.0 a diferentes temperaturas son aceptables y como era de esperar, por lo general, algo menores que los reportados en la Tabla 1.

Calculados por el Autor, mediante el programa Matemática

Solubilidad Del Hidrógeno En El Hierro

La solubilidad del hidrógeno (H) en el metal líquido ($Fe_{(l)}$) y su retención posterior en el estado sólido ($Fe_{(s)}$) provoca defectos en el depósito metálico (poros y grietas) durante el enfriamiento, disminuyendo considerablemente las propiedades mecánicas del metal [6].

El Fe es un metal no formador de hidruros [2,7], por lo que su solubilidad se determina fundamentalmente por la formación del H a partir de la disociación térmica del agua (consumo de energía: $\Delta H_{dis} > 0$) y en la absorción de los átomos de hidrógeno y en la formación de la disolución está también involucrada cierta cantidad de energía ($\Delta H_{ab} > 0$ o $\Delta H_{ab} < 0$). Esto indica que la solubilidad del H en el hierro líquido ($Fe_{(l)}$) requiere de altos consumo de energía para su desarrollo. La solubilidad del \underline{H} en el $Fe_{(l)}$ se ajusta a la ley de Distribución: $\underline{H} = k_T \cdot p_H$.

Donde k_T es la constante de solubilidad (en [%]: granos de hidrógeno por 100g de Fe). La dependencia de \underline{H} de la temperatura se determina por la constante de solubilidad k_T :

$$k_T = k_o \exp\left(-\frac{\Delta H_{sol}}{RT}\right) \quad (21)$$

Donde ΔH_{sol} es la diferencia de entalpía de la disolución y k_o una constante de proporcionalidad. La derivada parcial del logaritmo de k_T en función de la temperatura cuando p_H (p_{H_2}) es constante (para una presión constante) se obtiene:

$$\left[\frac{\delta \ln k_T}{\delta T}\right]_p = \frac{\Delta H_{sol}}{RT} \quad (22)$$

Debido a que el Fe no forma hidruros $\Delta H_{sol} > 0$ resulta que $\left[\frac{\delta \ln k_T}{\delta T}\right]_p > 0$, por tanto la solubilidad de H se incrementa con el aumento de la temperatura y disminuye con especial intensidad durante el proceso de solidificación del Fe_(l). Este enunciado predice que al enfriarse el Fe_(l) debe ocurrir, en lo fundamental, la desgasificación aun sin solidificarse.

Según diferentes autores [7-9], los contenidos del H en el Fe_(l) en dependencia de la temperatura (K) se calculan empleando la constante de solubilidad H_T^k [cm³/(100 g Fe)]. A partir de la fórmula propuesta por Morosov [8], los autores del presente trabajo proponen la fórmula modificada siguiente:

$$\lg k_T^H = -\frac{1745}{T} + 2,3292 \quad (23)$$

En condiciones atmosféricas normales, la capacidad de disolverse el hidrógeno atómico (cm³) en 100g de hierro líquido a temperaturas superiores a la de la fusión (1812K) a la presión 1 atm de H₂ se puede expresar empleando la ecuación (23). Los valores de su solubilidad (H_T^k) obtenidos a partir de esta ecuación, se exponen en la tabla 4.

Para el rango de temperatura comprendido entre 1812 y 2700 K, los valores de la saturación de la solubilidad del H en Fe_(l) calculados, indican que son relativamente superiores entre 7 y 13 % con respecto al valor reportado por Frumin [9] (ver Tabla 4).

Tabla 4: Solubilidad del H en el Fe _l a diferentes temperaturas y 1 atm de H ₂								
Temperatura, K	1812	2000	2200	2400	2500	2600	2700	[%]
cm ³ /(100g Fe _l)	23.23	28.622	34.357	40.005	42.776	45.480*	48.184*	10,19% ⁽¹⁾

Nota: ⁽¹⁾Comparado el valor promedio* con el valor reportado por Frumin (42,5 cm³/100g) de Fe)

Según Frumin [9] el máximo de solubilidad para el hidrógeno se encuentra alrededor de 42,5 cm³/ (100g Fe_l) en condiciones de una presión de 1 atmósfera de H₂ y en un rango de temperatura entre 2670 y 2770 K, por encima de esas temperatura el contenido de hidrógeno se reduce grandemente debido a la evaporación intensiva del hierro

(Fe_(l)→Fe_(g)); acorde a la fórmula expuesta por Alov [10]:

$$\lg p_{Fe} = -\frac{\Delta H_{Fe}}{4,576T} + B_{Fe} \quad (24)$$

Donde ΔH_{Fe} es el calor de vaporización del Fe (84 620cal/mol), T la temperatura en K y B una constante característica para el Fe (6,144). A 2700 K el vapor de $Fe_{(g)}$ alcanza una presión de 0,197 atm.

Al aproximarse el hierro líquido ($Fe_{(l)}$) a una temperatura muy cercana a la de su solidificación ($\leq 1812K$) se desgasifica intensamente reportándose contenidos de H_2 entre 13,5 y 14,5 $cm^3/(100g Fe)$ en ese estado.

Los autores del presente trabajo han empleado la fórmula (25) deducida a partir de la (23) para el cálculo del contenido hidrógeno, H, en $Fe_{(l)}$ a distintas presiones parciales de hidrógeno atómico y molecular sobre el metal para las condiciones establecidas (1atm de vapor de agua) y tomando como frontera límite de solubilidad del hidrógeno en $Fe_{(s)}$ 13,5 cm^3 por cada 100 g de Fe_l a 1812 K :

$$\lg[H, \text{\%}] = \lg\left(\sqrt{P_{(H,H_2)}^{(1+\alpha)}}\right) - \frac{1745}{T} + 2,888 \quad (25)$$

Donde $P_{(H_2,H)}^{(1+\alpha)}$ es la presión conjunta del hidrógeno atómico y molecular sobre el $Fe_{(l)}$ dada en atmósferas (ver Tablas 1 y 3), α el grado de disociación del H_2 y T la temperatura absoluta expresada en grados Kelvin.

Empleando la ecuación (25) se calcularon los contenidos de hidrógeno expresados cm^3 por 100g de $Fe_{(l)}$ a 1 atm de vapor de agua, considerando las presiones parciales de H y H_2 reportadas en las Tablas 1 y 3 y que la presión total (P_T) dentro del pistón ideal presurizado para un régimen del arco Us, 240V; Is, 23,0A; v_s , 3,2mm/s (Energía) (ver tabla 5).

Tabla 5: Cálculo del contenido de hidrógeno en $Fe_{(l)}$ a diferentes temperaturas(T) y a 1 atm de vapor						
T, (K)	1812	2000	2200	2400	2600	2700
\underline{H} (cm^3) en 100 g de $Fe_{(l)}$	26.305	32.401	38.893	45.287	51.511	57,523

Al analizar (comparar) los resultados de los cálculos reportados en la Tabla 5 con los reportados de la Tabla 4 se puede arribar a que la solubilidad del hidrógeno en 1 atm de vapor de agua es mayor que en las mismas condiciones de temperatura a 1 atm de dihidrógeno (H_2) y que puede afectar más intensamente las propiedades fisicomecánicas del metal depositado.

Conclusiones

1. La concepción del modelo de descomposición del vapor de agua propuesto abre nuevas perspectivas para cuantificar la solubilidad del hidrógeno en la deposición de varillas de aceros de bajo carbono revestidas bajo la acción del arco eléctrico.

2. La metodología de cálculo presentada en su conjunto constituye una herramienta para cuantificar el hidrógeno retenido y por ende sirve para correlacionar las propiedades físico-mecánicas de los depósitos con sus posibles defectos.
3. El campo de aplicación de la metodología presentada es factible de emplear para valorar los fenómenos que ocurren en la soldadura manual subacuática mojada a 10 metros de profundidad.

Bibliografía

1. Patskevich, I.R., Ryabov, V.R., and Deyev, G.F., Surface Phenomena in Welding of Metals, Naukova dumka, Kyiv, 1991, 240. pp.
2. Shriver, D. FAtkins, .; P.W.; Langford, C.H. Química Inorgánica. Editorial Felix Valera, Habana. Vol. 1, parte 1(2004), pp. 36-42.
3. Liu, S.; Olson, D.L.; Ibarra, S.: Electrode formulation to reduce weld metal hydrogen and porosity, proceeding: 13th Offshore Mechanics and Arctic Engineering Conference, Copenhagen, Denmark. OMAE, pp. 291-298, 1994
4. Trevisan, R.E., Schwemmer, D.D., Olson, D. L. The fundamentals of the weld metal pore formation, welding theory and practice, Chapter 3, p.79, 1990.
5. Glushko, V.P. Constantes termodinámicas de las sustancias individuales. Editorial Nauka, Vols. I-(1978-1982) (en ruso).
6. da Cruz Payão Filho, J.; Cabral de Mederos, R.; Silva Tavares de Melo, R.; Pinheiro da Rocha Paranhos, R. Reacciones Metalurgicas na Soldagem Subacuática Molhada. Rev. Soldagem & Inspeção, Ano 8, No.3, Septiembre ,2003, pp.94-101.
7. Grong, Ø. Metallurgical Modelling of Welding. Editorial Institute of Material, London (1994).
8. Morosov, A.N., Karnaujov, M.M. Hidrógeno y nitrógeno en aceros. Editorial, Construcción de Maquinaria, Moscú, 1972 (en ruso).
9. Frumin, E. Einfluss von Sauerstoff-Sorptionsschichten auf the Kinetik der Wasserstoffaufnahme von metallen. Vortragband "Gase in Metallen"(1987), 123pp.
10. Alov, A.A., Fundamentos de la teoría de los procesos de soldadura. Moscú. Editorial Construcción de Maquinarias, 1964, p.139-140, (en ruso).