

Consideraciones Termodinámicas Entre la Formación de Poros y la Presión Hidrostática Durante la Soldadura Subacuática Mojada

(Thermodynamic Considerations Between Pores Formation and Hydrostatic Pressure During Underwater Wet Welding)

Rafael Quintana Puchol¹; Lorenzo Perdomo González¹; Alejandro Duffus Scott¹; Alexandre Queiroz Bracarense² and Ezequiel Caires Pereira Pessoa³

¹Central University of Las Villas (UCLV), Center of Welding Investigations (CIS), rquin@uclv.edu.cu, lperdomo@uclv.edu.cu and aduffus@uclv.edu.cu

²Federal University of Mines Gerais, Department of Mechanical Engineering, Laboratory of Robotics, Welding and Simulation. bracarense@ufmg.br

Federal Institute for Education, Science and Technology of Minas Gerais, IFET – MG – Campus – Congonhas, ³ezequielcaires@yahoo.com.br

Resumen

Las formaciones de poros y grietas en los cordones de soldadura durante la soldadura subacuática mojada son las principales causas que impiden alcanzar las propiedades mecánicas requeridas en el metal de soldadura para que estas puedan ser utilizadas en aplicaciones de responsabilidad. Estos defectos están estrechamente asociados a la descomposición de la molécula de agua en las condiciones del arco eléctrico. En el presente trabajo se expone los cálculos termodinámicos sobre el complejo proceso de la descomposición del agua en las condiciones de las altas temperaturas de arco eléctrico a una presión de una atmósfera de vapor. Los valores de las presiones parciales de los cinco principales productos de la evaporización y descomposición del agua ($H_2O_{(g)}$, H_2 , O_2 , H y O) son calculados a temperaturas entre 1870 y 4000 K. Debido a que el hidrógeno atómico es el principal responsable de la formación de poros en el metal de soldadura es que se expresa finalmente su presión parcial en función de las presiones parciales del oxígeno atómico y vapor de agua. Se expone valores de la solubilidad del hidrógeno en el metal líquido en las condiciones de la soldadura subacuática mojada a 50 y 100 m de profundidad y finalmente se compara los resultados obtenidos por cálculos termodinámicos con las mediciones efectuadas en soldaduras realizadas a 50 y 100m de profundidad.

Palabras claves: Soldadura subacuática mojada, formación de poros, descomposición térmica del agua

Abstract: The pores and cracks formations in weld bead during underwater wet welding are the main cause that prevent to reach the required mechanical properties of the weld metal. These defects are closely associated with the decomposition of the water molecule under conditions of electric arc. In this paper the thermodynamic calculations of the complex process of the water decomposition under the conditions of high temperatures of electric arc to a pressure of one atmosphere of steam is exposed. The values of the partial pressures of the five main products of the vaporizations and decomposition of the water ($H_2O_{(g)}$, H_2 , O_2 , H and O) are calculated for temperatures among 1870 and 4000 K. Due to the fact that atomic hydrogen is the main responsible for the pore formation in the weld metal its partial pressure as function of partial pressures of atomic oxygen and steam (water vapor) is expressed. Values of hydrogen solubility in the liquid metal in conditions of underwater wet welding at 50 and 100 m of depth and, a comparison between the thermodynamic calculation and porosity measurement results are presented.

Key-words: Underwater wet welding, pore formation, thermal water decomposition

1. Introducción

En la actualidad se ha estudiado con tal profundidad el comportamiento del plasma en arco eléctrico 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 [1-4]. Todo este

acervo ha creado las bases para abordar el comportamiento del arco en la soldadura subacuática mojada. Durante la ejecución de la soldadura subacuática mojada con electrodos revestidos se crea una burbuja gaseosa a partir de la evaporización y descomposición del agua.

Según la concepción del modelo termodinámico que se tiene de la descomposición del agua durante la soldadura subacuática mojada, pueden cuantificarse de diferentes formas los productos de la reacción mediante la energía libre, la constante de equilibrio y las presiones parciales de todos los componentes involucrados en la creación del medio ambiente

(Recebido em 17/08/2008; Texto Final em 24/05/2009).

[5]. Los productos fundamentales de la descomposición del agua (hidrógeno y oxígeno) interactúan intensamente con la gota metálica y el baño de soldadura formando poros, grietas e inclusiones no-metálicas, que provocan una merma considerable de las propiedades mecánicas del cordón [6]. Las condiciones de subenfriamiento a que es sometida la soldadura atentan también contra las propiedades mecánicas de cordón provocando el surgimiento de una microestructura susceptible al agrietamiento por hidrógeno y también contribuyendo a la rápida retención de los gases durante la solidificación del metal de soldadura.

Investigadores clásicos como SUGA y HASUÍ [6] afirmaron que el principal gas existente en los poros, de depósitos realizados con electrodos ilmínicos (D4301), rútilicos (D4313) y oxidantes (D 4327) en soldadura mojada, es el hidrogeno (97%), además fueron encontrados CO, CO₂ y CH₄. ANDO y ASAHINA [7] reportaron que, para soldaduras realizadas con tres tipos diferentes de electrodos oxido de hierro/polvo de hierro, altos contenidos de oxido de titanio y electrodos ilmínicos, a tres diferentes profundidades el contenido de hidrógeno en los poros fue superior al 99%.

En el trabajo desarrollado por SUGA y HASUÍ [6] fue reportado que la porosidad comienza a 5 m de profundidad aproximadamente y aumenta con el aumento de la presión o profundidad como se muestra en la Figura 1.

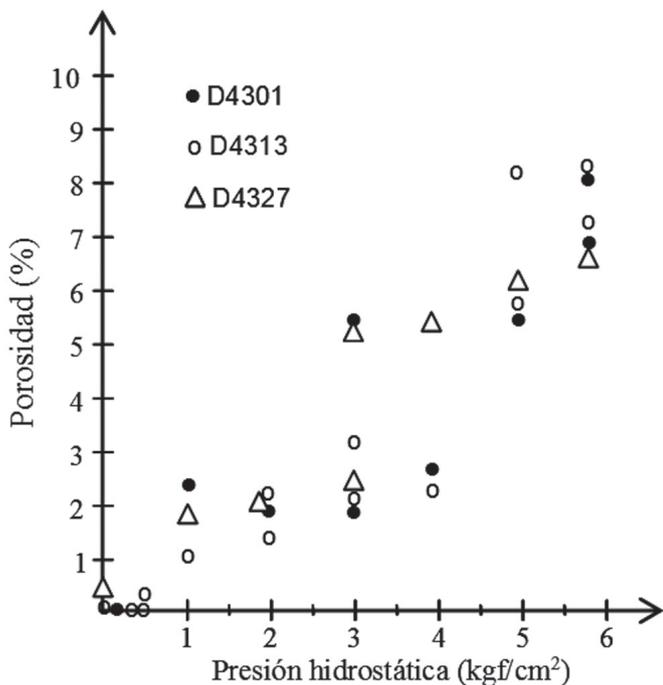


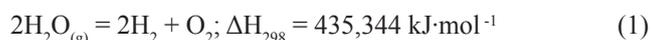
Figura 1. Efecto de la presión hidrostática sobre la porosidad [6].

El presente trabajo tiene como objetivo principal presentar algunas consideraciones de cálculo sobre la formación de poros en la soldadura subacuática de manera que permita comprender el aumento de la porosidad con la profundidad y exponer una validación experimental de los mismos

2. Presión de los Componentes de la Descomposición del Agua

Es indiscutible que en las condiciones de la soldadura subacuática mojada por arco eléctrico involucra (exige de) un suministro mayor de energía que en las condiciones atmosféricas para vencer las barreras de inestabilidad que impone el medio acuoso.

El agua líquida es un compuesto exoérgico que presenta una energía libre de Gibbs de formación negativa ($\Delta G_{298} = -237,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Este valor tan negativo de la energía libre de formación (ΔG_{298}) del agua induce generalmente a algunos investigadores a considerar no adecuadamente que durante los procesos de soldadura subacuática mojada en la descomposición del agua se forma solamente una mezcla de H₂, O₂ y H₂O_(g) acorde a la ecuación siguiente:



Con la concepción de este modelo no pude explicarse el mecanismo de la descomposición *total* de las moléculas de agua. La ecuación (1) indica que al descomponerse totalmente las 2 moléculas de agua los productos de la descomposición incrementan la presión gaseosa del medio en un 50% (3 moléculas: 2H₂ + 1O₂). También, la relación numérica entre la cantidad de cada uno de los componentes de la fase gaseosa y el número total de los componentes es un factor a considerar. Esta relación se denomina grado de disociación α del vapor de agua. Por lo que la presión parcial de cada uno de los componentes de la fase gaseosa se expresa por:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2(1-\alpha)}{1+\alpha} P_T, \quad p_{\text{H}_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P_T \quad \text{y} \quad p_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P_T.$$

La relación que existe entre la constante de equilibrio K_p y las presiones parciales p_i se formula por:

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

Entonces la energía libre de Gibbs ΔG se relaciona con la constante de equilibrio por:

$$\Delta G = -nRT \ln K_p \quad (3)$$

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 , K_p 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 (proporcional a la hidrostática).

Pero si se considera la descomposición total del agua, dando los productos en forma atómica, entonces se expresa ésta así:



En este caso, ocurre que las presiones parciales de los átomos en el equilibrio son aún superiores. Esto se debe a que por cada molécula de agua que se disocia se incrementa en dos

veces el número de partículas del sistema 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:

$$Kp = \frac{P_H^2 \cdot P_O}{P_{H_2O}} = \frac{4\alpha^3}{(1-\alpha)(1+2\alpha)^2} P_T^2 \quad (5)$$

En los casos que el grado de disociación del agua α sea relativamente pequeño ($< 2500K$) se puede omitir el valor en los denominadores de las ecuaciones (2) y (5). Para esta temperatura e independientemente de la selección del modelo de disociación o de la combinación de ellos se observa que Kp es función de la tercera potencia de α (α^3). Para la combinación de ambas concepciones de disociación (los 5 productos de la descomposición del $H_2O_{(g)}$ en forma molecular y atómica) se toma el producto $Kp(2) \cdot Kp(5)$ ($Kp_{(2,5)}^2$), el cual puede expresarse aproximadamente por $Kp_{(2,5)} \approx \alpha^3 P_T$. De esta última aproximación se puede apreciar, que cuando la profundidad de la soldadura hiperbárica mojada (P_T) aumenta diez veces, el grado de disociación del agua (vapor) debe disminuir ($\alpha_{100} < \alpha_{10}$) por lo menos en $10^{1/3} = 2,15$ veces para una temperatura dada, pero la concentración de los gases que rodea al arco eléctrico aumenta por lo menos en 4,65 veces. Esto explica que con el incremento de la presión hidrostática, la cantidad de hidrógeno atómico

debe disminuir por número de moléculas de agua disponibles en el medio gaseoso (en la burbuja de vapor), causante principal de los poros, pero su cantidad por unidad de volumen aumenta en casi 5 veces, provocando un incremento de la cantidad de poros y de sus dimensiones en los cordones de soldadura por unidad de masa, debido, entre otras causas, a la resistencia de la presión hidrostática, lo cual es corroborado por varios autores [8,9].

En este trabajo se toma la concepción de la acción simultánea de las presiones parciales de hidrogeno molecular y atómico. Esta concepción puede explicar porque para una determinada temperatura (el valor de Kp es constante para una elegida concepción de disociación y a mayor profundidad (P_T) las presiones parciales de hidrógeno atómico (P_H) y molecular (P_{H_2}) se incrementa proporcionalmente ocupando por unidad de volumen mayor cantidad de átomos de hidrógeno $[H, H_2] = \frac{2\alpha}{1+2\alpha} P_{T(H, H_2)}^{1+\alpha}$ y por tanto es mayor la absorción del mismo por unidad de volumen de la gota y del baño de soldadura 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 conjunta de H y H_2 en el medio gaseoso (burbuja de vapor de agua) durante la soldadura hiperbárica mojada.

A partir de los datos reportados por GLUSHKO [10] (tabla 1) para las constantes de equilibrio, los autores calcularon las presiones parciales P_i que se exponen en la sección inferior de la Tabla 1.-

Tabla 1. Valores de constantes termodinámicas Kp reportadas por GLUSHKO [10] y valores calculados por los autores (sección inferior) de las presiones parciales P_i (atm) de los componentes principales en equilibrio de la disociación del vapor de agua a una atmósfera.

Parámetro	Temperatura, K					
	1870	2000	2500	3000	3500	4000
Kp_H						
Kp_{H_2}	$4,14 \cdot 10^{-07}$	$2,62 \cdot 10^{-06}$	0,000625	0,02466	0,345144	2,511886
Kp_{O_2}	$5,51 \cdot 10^{-08}$	$4,42 \cdot 10^{-07}$	0,000207	0,012647	0,239883	2,187762
Kp_{OH}	$3,13 \cdot 10^{-07}$	$1,91 \cdot 10^{-06}$	0,00041	0,015066	0,200447	1,409289
Kp_{H_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 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
$P_T(10m)$	1,005109	0,999015	0.98678	0.988141	0.999776	1.014147

Con los valores de las Kp de la sección superior de la tabla 1 se calculó 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 y O_2 (ver Figura 2), datos que constituyen la base para los cálculos de P_H para diferente profundidades.

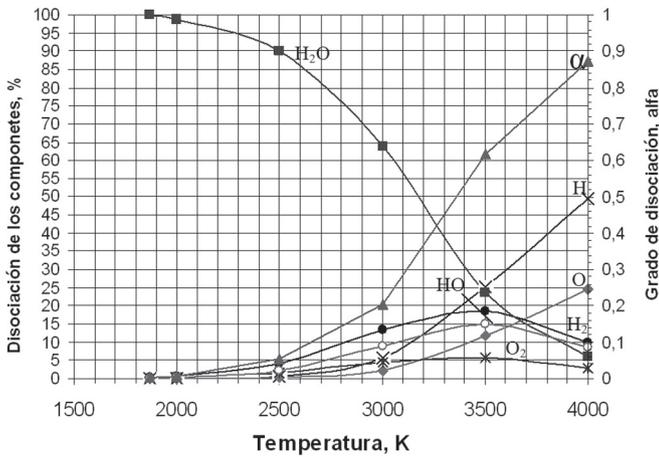


Figura 2. Contenido porcentual de los componentes principales de la descomposición del vapor de agua y su grado de disociación a 1 atmósfera de presión.

Los autores del presente trabajo han empleado la fórmula (6) desarrollada a partir de la modificada propuesta por MOROSOV [11] para el cálculo del contenido hidrógeno, H , en $Fe_{(l)}$ del cordón a distintas presiones parciales de hidrógeno atómico y molecular sobre el metal para las condiciones subacuáticas mojadas de soldadura a distintas profundidades:

$$\lg[H, \%] = \lg \left(\frac{P_{(H,H_2)}^{(1+\alpha)}}{T} \right) \cdot \frac{1745}{T} + 2,888 \quad (6)$$

Donde $P_{(H,H_2)}^{(1+\alpha)}$ es la presión conjunta del hidrógeno atómico y molecular sobre el $Fe_{(l)}$ dada en atmósferas (ver Tabla 1), α el grado de disociación del H_2 y T la temperatura expresada en grados Kelvin. Empleando la ecuación (6) se calcularon los contenidos de hidrógeno expresado cm^3 por 100g de $Fe_{(l)}$ a diferentes profundidades (h) considerando las presiones parciales de H y H_2 reportadas en la Tabla 1 y que la presión total (P_T) dentro de la burbuja es ligeramente superior a la presión hidrostática ($P_T \geq P_h$) (ver Tabla 2).

Tabla 2. Cálculo del contenido de hidrógeno en $Fe_{(l)}$ a diferentes temperaturas y profundidades (h) de 50 y 100m.

Temperatura (K)	Concentración de hidrógeno (cm^3) en 100 g de $Fe_{(l)}$ (baño \rightarrow gota)	
	h-50m $cm^3/100gFe$	h-100m $cm^3/100gFe$
Baño, 1812	58.819	83.183
2000	72.451	102.461
2200	86.968	122.991
2400	101.265	143.210
Gota, 2600	115.183	162.893

3. Formación de Poros

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,

acorde a los complejos mecanismos expuestos por diferentes autores [1-4,6-15,18]. Durante la soldadura subacuática mojada con electrodos rútilicos (E-6013) de 4mm, el baño de soldadura puede absorber considerables cantidades de hidrógeno [12], 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 soldadura subacuática mojada, 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. 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 cristalización del baño de soldadura, así como de la composición química de la gota 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 $P_{gas} \gg P_{ext}$. La presión exterior está constituida por los parámetros siguientes [9,15]:

$$P_{ext} = P_{hid} + h_1 \rho_1 + h_2 \rho_2 + \frac{2\sigma}{r} \quad (7)$$

Donde P_{hid} es la presión hidrostática de la columna de agua ($50\text{ m} \approx 5\text{ atm}$), h_1 altura de la columna del metal sobre la burbuja (h_2), altura de la capa de escoria sobre la burbuja, ρ_1 y ρ_2 densidades de metal líquido y de la escoria, σ tensión superficial resultante en las interfases gas/metal y líquido/sólido y r el radio de la burbuja. Debido a la pequeña influencia que ejerce las presiones estáticas de metal y de la escoria se pueden despreciar, quedando la expresión (7) de la forma siguiente:

$$P_{gas} > P_{hid} + \frac{2\sigma}{r} \quad (8)$$

De la fórmula (8) se observa que con el crecimiento de la tensión superficial σ y la disminución del radio de la burbuja r se incrementa significativamente el valor de parámetro $2\sigma/r$ (presión capilar).

Se conoce que en el comienzo de la formación y crecimiento de la burbuja primaria en el baño de soldadura, por ejemplo, a 50m de profundidad tiene lugar primeramente en la superficie de alguna fase sólida (centros de cristalización ($\ll 1\ \mu\text{m}$): 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: $r = 10^{-7}\text{ m}$ ($0,1\ \mu\text{m}$)) y para un acero de bajo contenido de carbono la tensión superficial es $1,4\ \text{J/m}^2$ ($1\ \text{J} = 9,87 \cdot 10^{-6}\ \text{atm} \cdot \text{m}^3$) [13].

Al sustituir los valores reportados por KOCH [13] para σ en la fórmula (8) se obtiene:

$$P_{gas} > 5\text{ atm} + \frac{2 \cdot 1,4(\text{J} / \text{m}^2) \cdot (9,87 \cdot 10^{-6}\ \text{atm} \cdot \text{m}^3 / \text{J})}{10^{-7}\ \text{m}}$$

$$> 5\text{ atm} + 276\text{ atm} > 281\text{ atm}$$

El alto valor de 281 atm significa que la presión del gas en el líquido debe sobrepasar esa presión para su formación y crecimiento espontáneo de una burbuja dentro el baño de soldadura, lo que indica que deben estar presente factores (gérmes de cristalización) que ayuden a superar esta barrera cinética de la energía de activación, tales como la enucleación.

No obstante, hay un radio crítico de la burbuja r_c , que cuando se excede, podrá dar origen a los poros y que podrá crecer espontáneamente hasta una dimensión limitada. Se ha desarrollado una ecuación del radio crítico para la formación de una burbuja de un gas monofásico, que se expresa por [14]:

$$r_c = \frac{2\sigma V\phi}{kT \ln(P_g/P_o)} \quad (9)$$

Donde V es el volumen atómico de la fase gaseosa ($V(H)=0,212 \times 10^{-30} m^3$), P_g/P_o es el grado de sobresaturación de la fase gaseosa metaestable, ϕ es el factor de la corrección para un medio heterogéneo (8×10^4), P_o es la presión de equilibrio para la fase gaseosa, k es la constante de Boltzmann ($1,3803 \times 10^{-23} J/K$), σ es la tensión superficial gas-líquido ($1,4 J/m^2$) y T es la temperatura antes de la solidificación del baño ($1803K$). Por lo tanto, la formación de una burbuja es sólo posible en una sobresaturación definida ($P_g/P_o > 1$). De la fórmula (9) se deduce que con el aumento de la profundidad la relación P_g/P_o se hace más pequeña y por tanto el radio crítico debe ser mayor.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (8) y (9) y los criterios fundamentales de la teoría estadística de los líquidos [16, 17] se calcula los radios críticos posibles de las burbujas dentro el baño de soldadura considerando la formación de las burbujas sobre los gérmes constituidos por $Fe_{(s)}$. Los resultados se exponen en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de radio crítico más probable, del más posible grado de sobresaturación (P_g/P_o) y la presión del hidrógeno (P_g) en función de la profundidad.

Profundidad	50m	100m
$r(critico), mm$	$\approx 0,35$	$\approx 0,36$
P_g/P_o	≈ 1.006	≈ 1.005

Con la denominada ecuación de Fritz (10) (reportada en [15]) se puede determinar el radio crítico ($r_g(crit)$) más probable, a partir del cual la burbuja deja de adherirse a las partículas sólidas (cristalitas, dentritas y otros gérmes no-metálicos) cuando la fuerza ascensional que la empuja hacia arriba excede a la fuerza de tensión superficial que tiende a mantenerla unida a una superficie sólida.

$$r_g(crit) = \psi_n \cdot \beta \left[\frac{2\sigma^*}{g_c(\rho_l - \rho_s)} \right]^{1/2} \quad (10)$$

Donde ψ_n es una constante numérica de proporcionalidad adimensional que depende de la profundidad (h) y contiene la transformación de grados en radianes ($\pi/180^\circ$), β ($60-110^\circ$) el ángulo de humectación (en grados) entre la fase gaseosa y el $Fe_{(l)}$ y las inclusiones (FeO , etc), σ^* la tensión superficial entre el $Fe_{(l)}$ y el hidrógeno ($1.4 J/m^2$), g_c la constante de la gravedad ($9,81 m/s^2$)

y ρ_l ($7240 kg/m^3$) y ρ_s ($8,987 \cdot 10^{-2} kg/m^3$) las densidades de $Fe_{(l)}$ y del gas (H_2) en la burbuja respectivamente. Los valores calculados de Ψ_h a diferentes profundidades se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4. valores numéricos de Ψ_h .

Ψ_{50m}	0.05289
Ψ_{100m}	0.05385

A partir de la ecuación (10) se calcula los radios críticos para distintos tipos de gérmes de cristalización e inclusiones no metálicas. Los valores mayores de β corresponden a los gérmes metálicos y los menores a los no-metálicos. En la Tabla 5 se exponen los valores de los radios críticos calculados.

Tabla 5. Valores de los radios críticos calculados para 50 e 100m.

β	60°	70°	80°	90°	100°
Radio crítico, mm, h: 50m	0.3478	0.3394	0.3879	0.4363	0.4848
Radio crítico, mm, h: 100m	0.3541	0.3951	0.4516	0.5080	0.5645

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 (reportada en [15]).

$$u_g = \frac{d_g^2}{18\mu_{Fe}} g_c (\rho_{Fe} - \rho_g) \quad (11)$$

Donde d_g es el diámetro de la burbuja de hidrógeno (ver Tabla 5) y μ_{Fe} es la viscosidad el líquido ($4,5-6,0 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$). En el caso de que las burbujas de hidrógeno sean mayores (caracterizadas por el número de Reynold entre 2 y 400) también se trasladan de una forma rectilínea pero su velocidad final (u_g) puede ser aproximadamente un 50% mayor que lo pronosticado por la ley de Stokes. Dependiendo de su velocidad de emersión (Tabla 6), estas pueden escapar del baño o ser atrapadas por el frente de solidificación del metal de soldadura formando la porosidad de los cordones soldadura.

Tabla 6. Velocidad de emersión de la burbuja de hidrógeno.

Angulo de contacto β	60°	70°	80°	90°	100°	
v_p mm/s	h:50m	363.57	346.23	452.22	572.34	706.60
	h:100m	376.89	469.38	613.06	775.91	957.91

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 ($t = \mu/g_c$) y sus valores se exponen en la Tabla 7.

Tabla 7. Tiempo de escape de una burbuja de radio determinado (ver tabla 5).

Ángulo de contacto, β en grados		60°	70°	80°	90°	100°
t_{esc} (en seg) de una burbuja de radio critico, R_c (mm),	h: 50 m	0.0371	0.0353	0.0461	0.0583	0.0720
	h: 100 m	0.0384	0.0478	0.0625	0.0791	0.0976

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 [9.18]:

$$\Omega^* = \frac{C_L - C_g}{\rho_g} \quad (12)$$

Donde C_L es la concentración molar sobresaturada del hidrógeno en $\text{Fe}_{(l)}$, C_g es la concentración molar de equilibrio del hidrógeno en la interfase gas/líquido y ρ_g es la densidad del hidrógeno (en las mismas unidades de C_L y G_g).

Para calcular la constante de crecimiento de la burbuja Ω^* (Tabla 8) se toman los datos de las concentraciones (C_L) calculadas por la fórmula (6) y reportadas en la Tabla 2 para temperatura de 1812 K y la concentración de saturación del hidrógeno en el $\text{Fe}_{(l)}$ antes de solidificarse ($C_g: 13,5 \text{cm}^3/(100\text{gFe})$), transformándolas todas en unidades molares (p. ej., $C_g: 0.002595 \text{ mol/cm}^3$). Esta diferencia de concentraciones constituye la fuerza motriz necesaria para el crecimiento de la burbuja.

Tabla 9. Valores de frecuencias con que se desprende burbujas.

Ángulo de contacto en grados, β		60°	70°	80°	90°	100°
Valores de f_b de desprendimiento de las burbujas en 100g de Fe_1 ,	h: 50 m	8844	9287	7110	5618	4551
	h: 100 m	5450	4376	3350	2647	2144

Tabla 10. Volumen de una burbuja.

Ángulo de contacto en grados, β		60°	70°	80°	90°	100°
cm^3 de hidrógeno que se desprende en 100g de Fe_1	h: 50 m	42.039	43.079	37.694	33.506	30.155
	h: 100 m	26.376	23.635	20.680	18.382	16.544

Considerando que las burbujas de gas se forman en la interfase sólido/líquido durante la solidificación, debido a que de la fase sólida se desprende hidrógeno formando un frente líquido supersaturado. Basándose en la ecuación (12) y (13) se estima que durante la soldadura el radio crítico de la burbuja provoca la separación de la burbuja de la interfase sólido/líquido por la fuerza de empuje de Arquímedes. Durante este proceso el tiempo de solidificación local t_o es de importancia y se calcula por la siguiente fórmula (ver Tabla 11):

$$t_o = \frac{\Delta T^* (q_o / d)^2}{2\pi\lambda(\rho c N_s^2 (T_m - T_o)^3)} \quad (14)$$

Donde ΔT es la diferencia promedio de temperatura base y pico de los centro de cristalización (350 °C), q_o calor

Tabla 8. Cálculo de Ω^* para diferentes profundidades, h.

h	C_L , mol/cm ³	ρ_H , mol/cm ³	Ω^*
50m	0.00843	3.289E-05	177.364
100m	0.0119	6.577E-05	141.757

De la Tabla 8 se deduce que las burbujas a 50m presentan un crecimiento de un 20 % mayor que las que se forman a 100m profundidad.

Al insertar estos valores en la ecuación (13) es también posible estimar la frecuencia de desprendimiento (f_b) de la burbuja promedio bajo las circunstancias predominantes:

$$f_b = \frac{1}{t_o} = \left(\frac{2\Omega^*}{r_g(\text{crit})} \right)^2 D_H, (s^{-1}) \quad (13)$$

Al sustituir los valores de las tablas 5 y 8 en la ecuación (13) se obtienen los valores de las posibles frecuencias con que se desprende las burbujas sobre diferentes centros de cristalización y/o gérmenes ($\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$) en 100 g de metal fundido. Estos valores se registran en la Tabla 9.

A partir de la frecuencia f_b , el volumen de una burbuja (Tabla 9) y el tiempo de escape t_{esc} se calcula la cantidad de de gas C_g (cm^3) que se desprende en un segundo (Tabla 10).

suministrado por el proceso ($q_o = I_s \cdot U_s \cdot \eta_s / v_s$: I_s es la corriente de soldadura, A ; U_s el voltaje de soldadura, V ; v_s la velocidad de soldadura, mm/s ; η_s la eficiencia del proceso, tanto por 1: 0,55); d espesor de la chapa, 10 mm; T_m temperatura de fusión del $\text{Fe}_{(s)}$, 1803 K; λ conductividad térmica del $\text{Fe}_{(l)}$, 0,0327 W/(mm.K); ρc conductividad térmica volumétrica del $\text{Fe}_{(l)}$, 0,0044 J/(s.mm³.K).

Tabla 11. Tiempo de solidificación local (t_o) a 50 y 100m de profundidad (h).

h, m	t_o , s
50	0,972
100	1,109

Tabla 12. Cuantificación de la cantidad de gas que se desprende en forma de burbujas sobre distintos tipos de gérmenes: no-metálicos ($\beta= 60-70^\circ$) y metálicos ($\beta= 100-110^\circ$).

Ángulo de contacto en grados, β		60°	70°	80°	90°	100°
Cantidad de gas que se desprende en un segundo, cm ³ en 100g de Fe ₁	h:50m	42,039	43,079	37,694	33,506	30,155
	h:100m	26,376	23,635	20,680	18,382	16,544

Tabla 13. Régimen de soldadura empleado para diferentes profundidades (h) electrodos E-6013 de 4 mm con una eficiencia del proceso η_c : 0,55-0,60 y parámetros geométricos del cordón: anchura, L; refuerzo, R y penetración, P.

h, m	Us, V	Is, A	v _s , mm/s	L, mm	R, mm	P, mm
50	21,8	260	3,4	12,3	3,1	4,2
100	29,2	280	4,3	11,8	3,9	4,7

A partir de la frecuencia f_b , el volumen de una burbuja y el tiempo de escape t_{esc} se calcula la cantidad de de gas C_g (cm³) que se desprende en un segundo antes de solidificarse el baño de soldadura (Tabla 12).

4. Comprobación Experimental

Para corroborar experimentalmente si existe una

correspondencia entre los cálculos y la experimentación se realizó la soldadura de varios cordones en una cámara hiperbárica simulando profundidades de 50 y 100 atm y empleando un dispositivo de soldadura por gravedad y electrodos E-6013 de 4mm. El metal base fue una plancha de acero A36 de 100x200x10 mm. El régimen de soldadura empleado para cada profundidad consistió en utilizar corriente directa y polaridad negativa (CDEN), cuyos valores se expone en la Tabla 13.

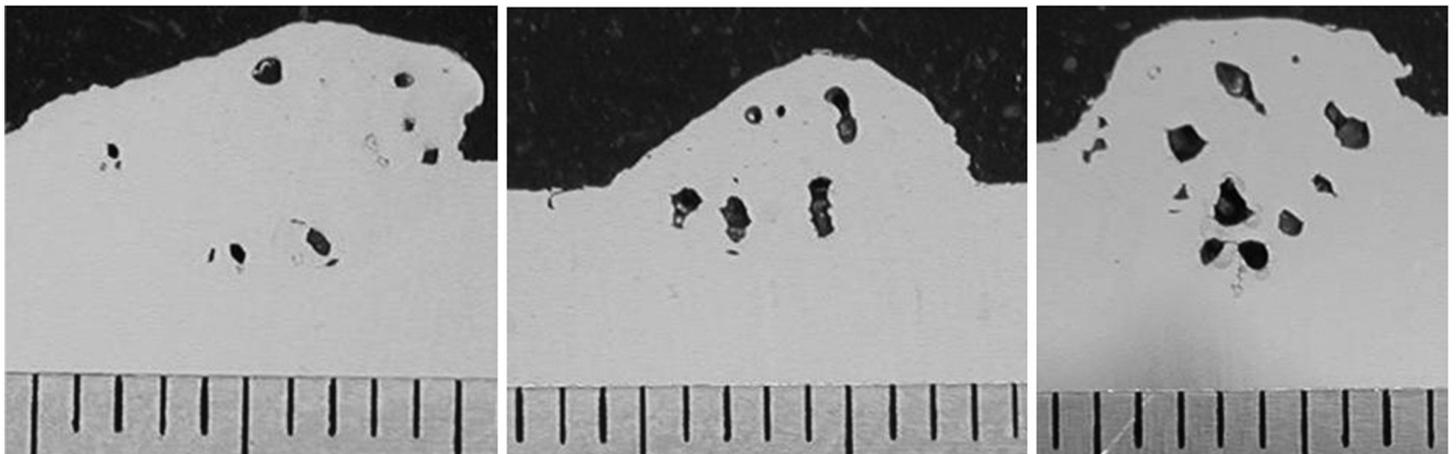


Figura 3. Fotografías de los perfiles representativos de las secciones de los cordones obtenidos a 50 m de profundidad con electrodos E6013.

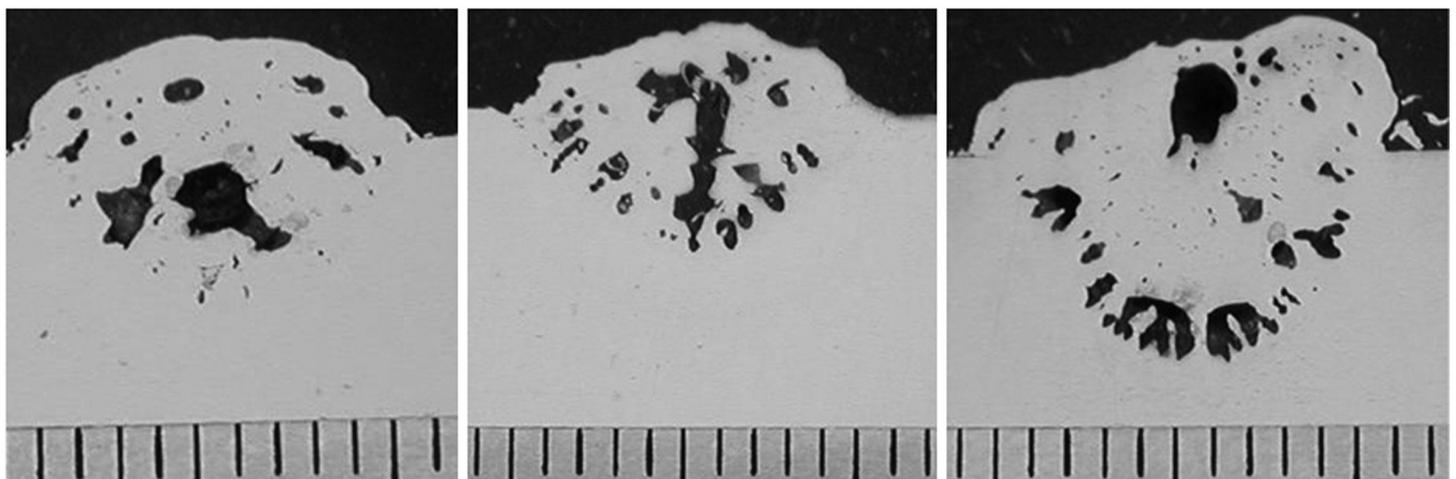


Figura 4. Fotografías de los perfiles representativos de las secciones de los cordones obtenidos a 100 m de profundidad con electrodos E6013.

La porosidad se determina por la relación de áreas que ocupa todos los poros entre el área del cordón. Para precisar los límites del cordón donde se atacó con Nital al 2%. Para la cuantificación de las respectivas áreas se empleo el Software Quantikov. Los resultados promedios de la medición de la porosidad se muestran en la Tabla 14 y en las Figuras 3 y 4 se muestra las fotos de los depósitos utilizados para la medición del área de los poros y del área del cordón respectivamente.

Tabla 14. Valores promedios de porosidad y tamaño de los poros referidos a todas las secciones transversales a todo lo largo del cordón a diferentes profundidades.

Profundidad , m	50	100
Área promedia de las secciones del cordón, mm ²	52.194	67.365
Área promedia ponderada de poros de las secciones del cordón, mm ²	3.359	9.725
Número promedio de poros considerando todas las secciones	13.750	27.7
Porosidad promedia ponderada, %	6.261	14.0
Radio promedio ponderado de poros, mm	0.349	0.355
Volumen promedios ponderados de todos los poros, mm ³	2.2913	6.1627
Volumen ponderado de todos los poros, cm ³ / 100g Fe	0.1129	0.1848

Al analizar los resultados de los cálculos reportados en las tablas 2 y 10 con los experimentales de la tabla 14 y de la figura 2 se puede arribar a las varias valoraciones sobre la cantidad de poros observados en las secciones transversales de los cordones.

En la metalografía de los cordones realizados a la profundidad de 50 m se observó un número apreciables de inclusiones no metálicas (casi la mitad del número de burbujas retenidas) relativamente muy pequeñas respecto al radio crítico de las burbujas por lo que se necesitó un tiempo ($t_0 \geq 0,972s$) y una presión interna ($P_g > 5,03atm$) para la formación de sus burbujas. La acción conjunta de las cristalitas y de las inclusiones no-metálicas fueron los promotores principales de las burbujas presentando una capacidad promedio de desprender gases de 34,7 cm³/100g Fe, que representa aparentemente un valor intermedio de humectación ($\beta:80-90^\circ$), que ocasionó una sobresaturación de 24,1 cm³/100gFe (1,79 veces mayor que la capacidad teórica de 13,5cm³/100gFe, un instante antes de solidificarse el Fe), lo que provocó fundamentalmente la mayoría de los poros.

En los cordones de soldadura realizados a 100m de profundidad, la inclusión de gérmenes no-metálicos duplico en número de poros respecto a los que se presentaron a 50 m, correspondiéndoles a ellos 2/3 de la formación de poros atrapados. Esto causó una retención de gases de alrededor de 60,6 cm³/100gFe por el baño de soldadura (83,2-22,6 cm³/100g). Esta retención de gases es 2,5 veces mayor que la presentada a 50 m de profundidad y constituye 4,5 veces la capacidad teórica de metal antes de solidificarse (13,5 cm³/100gFe) a pesar que el tiempo de solidificación fue el más alto 1,109s. Pero si se analiza la relación entre el número de poros a 100 m y el de 50m ($32,8/12,87= 2.55$, tabla 14) se observa que se encuentran en la misma relacion que la cantidad de gases retenidos por el cordón ($60,6/24,12=2,51$). Esto indica cuantitativamente que existe una correspondencia entre el mecanismo propuesto de la formación de poros (formación simultanea de burbujas en cristalita, dentritas e inclusiones no metálicas y la contribución

En la tabla 14 se exponen los valores promedios ponderados de la porosidad determinados en la superficie promedio de las secciones transversales al principio, al medio y al final de cada uno de los cordones obtenidos a diferentes profundidades, así como los correspondientes valores volumétricos para 100g de cordón.

diferenciada de las mismas) y la determinación experimental del número de poros.

Según las condiciones experimentales específicas que fueron empleadas en la soldadura subacuática mojada (SMAW, E-6013, $\phi: 4$ mm y parámetros de soldadura, tabla 13), se expone en la Figura 5 como aumenta el volumen total de poros en el cordón de soldadura al incrementar la profundidad acorde a la ecuación siguiente:

$$P(\text{cm}^3 / 100\text{g}) = 10^{-5} h_{H_2O}^2 + 3,3 \cdot 10^{-3} h_{H_2O} - 0,0212 \quad (15)$$

Donde P es la porosidad volumétrica en cm³ por 100g de cordón y h_{H_2O} es la profundidad en metros.

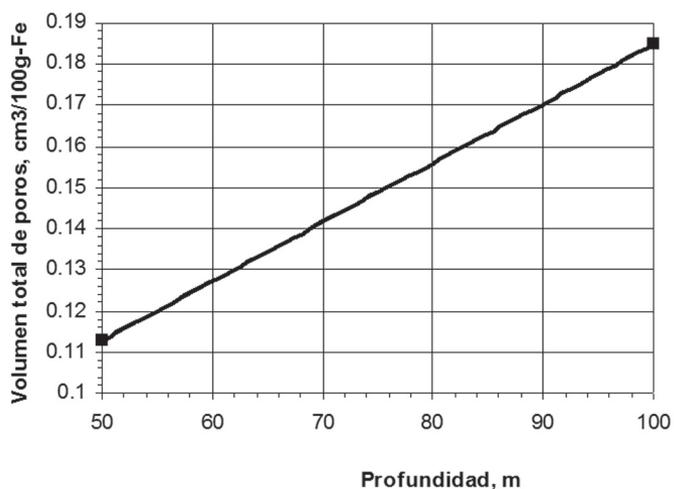


Figura 5. Dependencia del volumen total de poros por 100 g de cordón en función de la profundidad.

Del comportamiento aparentemente lineal de la curva predice que el volumen total de los poros en ese rango de profundidad, pero no obstante este volumen no puede ser infinito debe tender

a un límite que debe coincidir con el volumen que representa la sección transversal del cordón y/o con una profundidad, donde la presión crítica del vapor del agua se alcance (218,5 atm).

5. Conclusiones

1. La concepción de un modelo de disociación del agua abre nuevas perspectivas de cuantificar el proceso de la solubilidad del hidrógeno y el oxígeno en la soldadura subacuática mojada.
2. La metodología de cálculo presentada 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 donde se simula realizar la soldadura subacuática mojada con electrodos rutilicos E-6013 bajo los parámetros tecnológicos presentados en la tabla 13.
3. Los resultados obtenidos mostraron que el incremento de la porosidad está relacionado con el aumento de la profundidad y estos están relacionados con el aumento de la inclusión de gérmenes no metálicos que provocan la retención de gases durante la solidificación.
4. Al no considerar la interacción de oxígeno con la gota y el baño de soldadura no se pudo cuantificar la cantidad de oxígeno disuelto de forma libre o combinado que interactuó con el hidrógeno u otros componentes del acero, por ejemplo el carbono, lo cual merma las precisiones en la cuantificación de gérmenes no-metálicos y en el mecanismo de la formación de poros.

6. Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer el apoyo brindado por CAPES (N° 038/08) e CNPq (N° 491530/2004-8) para la ejecución de los proyectos de investigación los cuales ha permitido la obtención de los resultados presentados.

7. 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] KOU, S. Welding metallurgy, second edition. Editorial John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [3] LANCASTER, J. F. The physics of welding. Pergamon Press Oxford• New York• Second Edition, International Institute of Welding, 1986, 340 pp.
- [4] SCHELLHASE, M. Die Schweisslichtbogen ein technologisches Werkzeug. Editorial (VEB Verlag) Technik, Berlin, 1ra Edición (1985) pp.18-29.
- [5] Shriver, D.F; Atkins, P.W. y Langford, C.H. Química Inorgánica. Editorial Felix Valera, Habana. Vol 1, parte 1(2004), pp.36-42.
- [6] SUGA, Y.; HASUI, A. On formation of porosity in underwater weld. Transaction of the Japan Welding Society, vol. 17, No 1, 1986.
- [7] ANDO, S., ASAHANI, T. A. Study on the Metallurgical Properties of Steel Welds with Underwater Gravity Welding.

Underwater Welding: Proceedings of the International Conference held at Trondheim, Norway. International Institute of Welding, 1983.

- [8] 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.
- [9] TREVISAN, R.E.; SCHWEMMER, D.D. and OLSON, D. L. The fundamentals of the weld metal pore formation, Welding: Theory and practice, Chapter 3, p.79, 1990.
- [10] GLUSHKO, V.P. Constantes termodinámicas de las sustancias individuales. Editorial Nauka, Vols. I-(1978-1982) (en ruso).
- [11] MOROSOV, A.N.; KARNAUJOV, M.M. Hidrógeno y nitrógeno en aceros. Editorial, Construcción de Maquinaria, Moscú, 1972, 327pp (en ruso).
- [12] GOOCH, T.G. Properties of underwater welds, Part 1. Procedures Trials. Metal Construction. March England (1983) pp. 164-167.
- [13] KOCH, B.A. Fundamentos de la termodinámica de los procesos metalúrgicos de la soldadura. Editorial Construcciones navales, Leningrado. 1975 (en ruso).
- [14] KUNDOYAROV, B.V.; NIKOLAEV, A.A.; POLYAKOV, V.M. AND YAUNO, E.I. Ways of reducing porosity in argon-arc welding of thin titanium. Svar. Proizvd. 18(11), 1971, pp.54
- [15] PROBST, H. Kompendium der Schweisstechnik. Band 2: Schweissmetallurgie. Editorial: DVS-Verlag, Dusseldorf, 2002, pp.91-108.
- [16] KUDRIN, V.H. Metalurgia del acero. Edición Revolucionaria. Editorial MIR, Moscú, 1987, p.78-79.
- [17] REIF, F. Fundamentos de física estadística y termica. Ediciones Castilla, S.A., Madrid, 1967, 675pp.
- [18] GRONG, Ø. Metallurgical Modelling of Welding. Editorial The Institute of Material, London, 1994, 580 pp.