

Evaluación de Matrices Vítreas del Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ para Fundentes Aglomerados a través la Basicidad Óptica y Criterios estructuro-químicos

Vitreous Matrices Evaluation of the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ System for agglomerate Fluxes across the optic Basicity and structural-chemical Criteria

Rafael Quintana-Puchol, Carlos R. Gómez-Pérez, Amado Cruz-Crespo, Lorenzo Perdomo-González
Centro de Investigación de Soldadura (CIS), Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas,
Carretera a Camajuaní km. 5½, Santa Clara, Villa Clara, CP. 54830, Cuba.
E. mail: rquin@uclv.edu.cu.

Resumen

La constitución estructural y la naturaleza iónica o molecular de las matrices aluminosilicáticas vítreas en estado líquido están gobernadas fundamentalmente por la relación molar $O:(\text{Si}+\text{Al})$, que durante el proceso de soldadura repercuten en sus propiedades termodinámicas, químicas y físicas, así como en sus interacciones con la gota metálica y el baño de soldadura. En fusiones aluminosilicáticas, las interacciones del ión O^{2-} con otras sustancias de la matriz del fundente no aleado y con los metales de aporte y base son de considerable importancia durante la constitución del metal depositado mediante el proceso soldadura automática bajo fundente (SAW). En el presente trabajo, se valora la correspondencia entre los índices de basicidad clásicos y varios índices de basicidad óptica acorde a los criterios Zhang (BO_{zh}), Duffy e Ingram (BO_{D}) y el propuesto en este trabajo por los autores (BO_{p}), así como también entre BO_{p} y la relación molar $O:(\text{Si}+\text{Al})$ de cada matriz. Todo esto brinda criterios estructuro-químicos de las matrices y de su actividad metalúrgica. A partir de un análisis termodinámico se determina la posible cantidad oxígeno en el metal depositado, con lo cual se estima las posibles propiedades físico-mecánicas del mismo.

Palabras claves. Basicidad óptica, matrices vítreas, oxígeno en metal depositado

Abstract. The structural constitution and ionic or molecular nature of the glassy matrix in liquid aluminosilicates are governed mainly by the molar ratio $O:(\text{Si} + \text{Al})$, and during the welding process affect its thermodynamic, chemical and physical properties as well as in their interactions with the metal droplet and the weld pool. In aluminosilicate fusion, O^{2-} ion interactions with other substances from the unalloyed flux matrix and filler metals and base are of considerable importance during the formation of the weld metal by submerged arc welding process (SAW). In this study, assessing the relation between the classical basicity index and several optical basicity indices using criteria according to Zhang (BO_{zh}), Duffy and Ingram (BO_{D}) and the proposed in this work by the authors (BO_{p}) and also between the BO_{p} and the molar ratio $O:(\text{Si} + \text{Al})$ in each matrix. This provides structural-chemical criteria for the matrices and their metallurgical activity. From a thermodynamic analysis one can determine the oxygen amount in the weld metal, which allow to estimate the possible physical and mechanical properties of itself.

Key words. Optical basicity, Flux vitreous matrixes, weld metal oxygen

1. Introducción

La constitución estructural y la naturaleza iónica o molecular de las escorias silicáticas en estado líquido están gobernadas fundamentalmente por la relación $O:\text{Si}$ o $O:(\text{Si}+\text{Al})$, relación que durante el proceso de soldadura repercute en las propiedades termodinámicas, metalúrgicas, químicas y físicas de la misma y de sus interacciones con la gota metálica y el baño de soldadura [1].

La presencia del ión nucleofílico O^{2-} libre (base dura)

en la matriz y la escoria líquidas es un hecho estudiado y su cantidad depende de la basicidad [1]. Las interacciones del ión O^{2-} con otras sustancias de la matriz del fundente no aleado y con los elementos químicos del metal de aporte y base son de considerable importancia durante la constitución del metal del cordón y del comportamiento operativo de la escoria en el proceso SAW [2].

En el proceso SAW con fundentes aglomerados no-aleados es posible la interacción del metal líquido con el oxígeno gaseoso del aire ocluido entre los granos del fundente [3]; sin embargo, la fundamental fuente de oxígeno la constituye la interacción del fundente líquido (matriz fundida) con hierro líquido de la gota y del baño de soldadura durante los procesos REDOX, aunque, también, una importante parte del incremento del oxígeno en el cordón puede ser aportada por el H_2O adsorbida o constitucional de algunos constituyentes del fundente o por el herrumbre formado sobre los metales de aporte o base, etc.

(Recebido em 04/10/2010; Texto final 17/03/2011).
Artigo originalmente publicado no CONSOLDA 2009,

El hierro, entre otros metales, presenta la capacidad limitada de disolver el oxígeno y de retener en su seno el óxido formado, empobreciendo así sus propiedades físico-mecánicas. El FeO es marcadamente soluble en aceros de bajo carbono a 1535 °C, su solubilidad se incrementa con la temperatura y, al disminuir ésta, se separa como una fase independiente en forma de inclusión endógena. En actuales representaciones de la estructura de las masas fundidas de Fe se plantea que el oxígeno está presente en forma de O^{2-} y no en forma de FeO [4]. No obstante, el ión O^{2-} no puede transferirse de la matriz fundida al metal líquido sin el traspaso del catión Fe^{2+} , ya que en caso contrario se viola el principio de neutralidad eléctrica de las fases en contacto (escoria-metal).

El surgimiento de diferentes teorías sobre el carácter ácido-base de las sustancias es un intento inicial de clasificar, primeramente, las reacciones químicas homogéneas en medio líquido y en estado gaseoso [5]. El uso de los conceptos químicos de acidez y basicidad se ha transferido, en muchos casos, de una forma directa y arbitraria para valorar los diferentes fenómenos en los procesos metalúrgicos de la siderurgia y éstas experiencias se han aplicado históricamente de forma casi directa a los procesos de soldadura automática por arco bajo fundente y manual con electrodos revestidos (SAW y SMAW, por sus siglas en inglés), entre otros.

Es incuestionable que las escorias de soldadura por arco eléctrico se diferencian esencialmente de las siderúrgicas del horno de arco eléctrico, no sólo por su composición química y sus funciones fisicoquímicas, sino, además, por la relación escoria/metal líquido, duración, las condiciones y modo de interactuar la fuente energética con el binomio escoria-metal; no obstante, algunos principios generales de la constitución (naturaleza) de la escoria y los conocimientos sobre su composición química y su interacción metalúrgica con el metal líquido presentan una semejanza indudable con las primeras. Por tanto, ese acervo acumulado brinda una valiosa herencia cognoscitiva.

En el proceso de soldadura automática (SAW), las interacciones sólido-líquidos, que son establecidas entre la escoria líquida y los granos del fundente, de los que ella se nutre constantemente y el contacto entre ésta y el metal líquido, de cuyo resultado se constituye la unión soldada, son fenómenos de esencial importancia para definir las propiedades físico-mecánicas del cordón y su sanidad, características que dependen del carácter ácido-básico de las escorias. En la actualidad existen más de una treintena de fórmulas que expresa numérica o estadísticamente el carácter ácido-básico de los fundentes [6]. Entre estos índices se encuentra la basicidad óptica (BO), cuyos fundamentos fueron desarrollados por Duffy et al. [7, 8] y aplicado con éxito por Datta y Parekt [9] a consumibles de soldadura en los procesos de soldadura por arco.

En última instancia los conceptos de ácido y base de los estados sólidos y fundidos se encuentran íntimamente relacionados con el nivel de desarrollo de los conocimientos acerca de la estructura interna de las sustancias en los estados sólido y líquido, de la distribución electrónica en el enlace químico de los compuestos y de las interacciones sustancia-medio (metal-escoria-medio circundante). La estructura de una escoria vítrea amorfa es similar a la de un líquido viscoso, no

existe un arreglo estructural definido de largo alcance, pero sus propiedades elásticas son típicas de un sólido isótropo.

El objetivo principal de este trabajo es realizar una valoración de la basicidad óptica en matrices vítreas del sistema de óxidos $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$ y comparar los valores obtenidos con los de otros índices de basicidad formulados de diferentes formas y cómo estos índices de la basicidad óptica se correlacionan con las características estructuro-químicas de estas matrices, con el accionar termodinámico y metalúrgico de la misma y, finalmente, con el contenido de [O] en el metal depositado por SAW.

2. Fundamentos

2.1. Estructura de las matrices y la electronegatividad

Las matrices fundidas y cerámicas de los fundentes aglomerados no aleados para la SAW, que constituyen una parte importante de su masa ($> 85\%$), son frecuentemente aluminosilicatos complejos, que presentan un empaquetamiento más o menos compacto de voluminosos aniones $O^{2-}(F^-)$, donde cada uno de éstos aniones puede estar rodeados en un plano por otros seis y en el volumen por otros seis adicionales, tres arriba y tres debajo de ese primer plano, conformando otros dos nuevos planos paralelos al primero. La superposición de estos tres planos, en un ordenamiento cercano en sustancias amorfas, provoca que cada ión O^{2-} se encuentre rodeado por otros 12 ($NC = 12, XII$)¹, ocasionando la aparición de cavidades tetraédrica ($NC = 4, IV$) y octaédricas ($NC = 6, VI$), en donde se insertan los cationes $^{IV}Si^{4+}$, $^{IV,VI}Al^{3+}$, $^{VI}Ca^{2+}$, $^{VI}Mg^{2+}$ y otros. En el empaquetamiento densamente compacto de iones $O^{2-}(F^-)$, en ordenamiento de red cristalina, el número de cavidades tetraédricas es el doble de las octaédricas [10], pero no todas deben estar ocupadas por cationes; la relación de llenado de estas cavidades está regida por las dimensiones de los cationes insertados y la neutralidad eléctrica de la sustancia. La inserción de un catión en uno u otro tipo de estos intersticios estructurales, así como la disposición espacial entre sí influyen en el grado del carácter ácido-base del compuesto. En las escorias vítreas amorfas o de bajo grado de cristalinidad obtenidas por la soldadura de arco eléctrico (SAW, SMAW), los cationes, M^{n+} , se agrupan con los aniones O^{2-} formando tetraedros $[MO_4]^y-$ u octaedros $[MO_6]^z-$, que no están dispuestos entre sí con una regularidad espacial bien definida.

La variación de las propiedades de un átomo aislado respecto a uno combinado está asociada a las características de enlace presente, que es manifestación de la dispersión (densidad) de la carga electrónica entre los átomos químicamente combinados. A mayor estabilidad de los complejos aniónicos formados por cationes, M^{n+} y aniones oxígeno O^{2-} , $[MO_4]^y-$, $[MO_6]^z-$, presentes en la escoria, menor serán sus capacidades de manifestar el carácter ácido-base en una condición dada. Esta estabilidad se expresa por la fortaleza del enlace químico entre ellos, que es una expresión de la energía necesaria para romper un solo enlace

¹ NC: sigla que significa número de coordinación

del complejo aniónico. En base a la mecánica ondulatoria, Pauling calculó, tomando la superposición de los orbitales s-s como unidad de referencia, las fortalezas relativas de varios enlaces covalentes, cuyos valores se expone a continuación [11]:

s-s =	1,00	s-sp ³ =	2,00
s-p =	1,73	s-dsp ² =	2,694
s-sp =	1,93	s-d ² sp ³ =	2,923
s-sp ² =	1,99	p-p =	3,00

La electronegatividad, χ , de un elemento es la capacidad (fuerza) del átomo del elemento de atraer electrones cuando forma parte de un compuesto. Esta **fuerza** de atracción electrostática del electrón por el núcleo de un átomo (electronegatividad) se gobierna por la ley de Coulomb [12]:

$$Fuerza = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^* \cdot e^2}{r^2} \quad [N] \quad (1)$$

Donde e es la carga en el electrón ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), r el radio covalente del ión ($x \cdot 10^{-10}$ m), ϵ_0 constante dieléctrica en el vacío ($8,85 \cdot 10^{-12}$ C²/(N·m)) y Z^* la carga nuclear efectiva calculada por las reglas de Slater [12]. Las fuerzas obtenidas de esta forma pueden ajustarse a la escala de electronegatividades de Pauling, χ_p [11], mediante la fórmula siguiente:

$$\chi = 0,359 \frac{Z^*}{r^2} + 0,744 = f(\chi_p) \quad (2)$$

Aquí r se expresa en Å.

2.2. Basicidad óptica y sistema de óxidos

El concepto de basicidad óptica (BO), denominada por Λ por varios autores [7-9], está asociada a la distribución de la carga electrónica (porción del carácter iónico) del enlace M-O en un "oxícompuesto" (electronegatividad, χ), que es consecuencia de la acción de la carga electrónica efectiva Z^* , portada por los iones del compuesto. Por lo enunciado anteriormente, resulta que la basicidad óptica es un parámetro dependiente de la electronegatividad y que puede construirse a partir de los conceptos clásicos de la acidez de Lewis. Por tanto, la basicidad óptica permite clasificar a los "oxícompuestos" en una escala de acidez que está referida a la misma base O²⁻, por lo que la interacción de las radiaciones, enmarcadas fundamentalmente en el rango ultravioleta (UV, λ : 100 hasta 4000 Å) y visible (λ : 4000 hasta 8000 Å) y, en menor medida, en el infrarrojo cercano (IR, λ : superiores a 8000 Å), con láminas delgadas de sustancias contentivas del ión oxígeno (O²⁻), permite cuantificar el carácter ácido-básico de la sustancia en cuestión, tanto amorfas como cristalinas. Las medidas de la longitud de onda (λ) del máximo (corrimientos de λ) y las características del perfil de las bandas (su ancho de banda) del espectro de absorción de estas radiaciones son parámetros que expresan en cierta medida el poder donante de electrones del anión O²⁻ al catión Mⁿ⁺ en el óxido MO_y ($y = n/2$). El poder polarizante del catión Mⁿ⁺ influye en la capacidad del anión O²⁻ de dar o compartir una parte de su

carga, lo que está también influenciado por el NC de Mⁿ⁺ con respecto al O²⁻. En resumen, para átomos electronegativos, su banda de absorción se corre hacia la región de longitudes de onda mayores, es decir del ultravioleta al visible, al aumentar las proporciones del carácter covalente en el enlace. Sin embargo, para los átomos electropositivos se observa un efecto opuesto: al aumentar el carácter covalente del enlace, la banda de adsorción se corre hacia el violeta.

Por consecuencia de estos efectos y otros aspectos, se puede usar la electronegatividad para cuantificar el carácter ácido-básico de las sustancias sólidas o fundidas. A este razonamiento han arribado autores en varias publicaciones [7-9].

Entre los pioneros sobre el estudio de la basicidad óptica de sustancias vítreas amorfas se encuentra Duffy y colaboradores [7, 8], quienes construyeron una escala que se comporta satisfactoriamente para la mayoría de los óxidos s-p, pero no presenta esa misma regularidad para los óxidos de los metales de transición (orbitales d y f) [9]. En la escala de basicidad de Duffy (${}^D\Lambda$) se designó al CaO el valor de la unidad (${}^D\Lambda_{CaO} = 1$).

En estudios anteriores, se usó el sistema de estado cuaternario SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO para la obtención de matrices vítreas de fundentes aglomerados a partir de las posibilidades que brinda la composición química de mezclas binarias de concentrados de caolín y dolomita [13]. En esa misma línea de pensamiento de trabajo, se encontró la mejor mezcla de caolinita y dolomita para la cual la matriz obtenida pulverizada y aglomerada con vidrio líquido se comportó, bajo la acción del arco eléctrico, aceptablemente a partir de los criterios tecnológicos y metalúrgicos normados para el proceso SAW [14]. El objetivo de este trabajo es valorar el comportamiento de la basicidad óptica (BO) de una serie de matrices vítreas obtenidas usando solamente concentrados de caolín y dolomita y determinar qué relación presenta la basicidad óptica con otros índices de basicidad comúnmente empleados en la soldadura por arco eléctrico y, también, con la estructuro-química de cada matriz.

3. Materiales, métodos y valoración

3.1. Conformación de las matrices

En la Tabla 1 se expone las composiciones químicas de los concentrados minerales de caolín (C) y dolomita (D), secados a 110 °C y calcinados a 1000 °C.

A partir de esos análisis químicos se realizó una serie de seis mezclas binarias, las que se diferencian una de la otra en 5 % en peso respecto a cada componente mineral.

El cálculo de la serie de mezclas se realizó en base a las muestras calcinadas; la cantidad de caolín (C) se enmarcó entre 45 y 70 % en peso y la de la dolomita (D) entre 30 y 55 % en peso. De cada una de las mezclas se obtuvo matrices vítreas por fusión a 1600 °C en un horno de arco eléctrico y, posteriormente, granuladas por choque térmico al verter la masa incandescente en agua. La composición química de los granos de las matrices vítreas, secadas a 400 °C y reposadas hasta temperatura ambiental en desecadoras (30 °C), se reportan en la Tabla 2.

Tabla 1. Composición química, en % en peso de caolín y dolomita secados a 110 °C y calcinados a 1000 °C respectivamente

Óxidos	Caolín		Dolomita	
	Seco 110 °C (%)	Calcinado 1000 °C (%)	Secada 110 °C (%)	calcinada 1000 °C (%)
SiO ₂	57,62	63,29	0,84	1,42
Al ₂ O ₃	26,5	29,11	0,4	0,68
Fe ₂ O ₃	1,08	1,19	0,06	0,1
MnO	0,01	0,01	1,00	1,7
CaO	0,01	0,01	38,6	65,46
MgO	0,51	0,56	18	30,52
Na ₂ O	0,1	0,11	0,04	0,07
K ₂ O	4,21	4,62	0,03	0,05
TiO ₂	1	1,1	0	0
cv*	8,96	0	41,03	0

*componente volátil: H₂O en el caolín y CO₂ en la dolomita

Tabla 2. Composición química, en % en peso, de masa granulada de las matrices obtenidas de mezclas binarias de caolín y dolomita

Óxidos	Combinaciones binarias de caolín (C) y dolomita (D)					
	C-70 + D-30	C-65+ D-35	C-60 + D-40	C-55 + D-45	C-50 + D-50	C-45 + D-55
SiO ₂	44,72	41,63	38,55	35,45	32,35	29,26
Al ₂ O ₃	20,58	19,16	17,74	16,32	14,90	13,47
FeO	0,86	0,81	0,75	0,70	0,65	0,59
MnO	0,52	0,60	0,69	0,77	0,86	0,94
CaO	19,65	22,91	26,19	29,46	32,73	36,01
MgO	9,55	11,05	12,54	14,04	15,53	17,04
K ₂ O	3,25	3,02	2,79	2,56	2,34	2,11
Na ₂ O	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09
TiO ₂	0,77	0,72	0,66	0,61	0,55	0,49

En la Tabla 2 se observa que el contenido porcentual de los cuatro óxidos del sistema cuaternario de fases en las matrices obtenidas se encuentra en un rango relativamente estrecho, entre 94,5 y 95,78 % en peso. Además, los valores de las relaciones másicas entre SiO₂/Al₂O₃ y CaO/MgO son prácticamente constantes, lo que significa que el contenido de los cuatro óxidos (SiO₂, Al₂O₃, CaO y MgO) de cada matriz forma un punto en un segmento de recta dentro del tetraedro de composición. Los seis puntos, correspondientes a las composiciones de las matrices de este segmento, se encuentran cercanos a las isoterms, que

representan temperaturas de fusión enmarcadas entre 1300 y 1420 °C según las zonas Anortita, Melilita y Merwinita del diagrama cuaternario de fases SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO [15]. Estas temperaturas se encuentran entre 100 y 200 °C por debajo de la temperatura de aceros no aleados de bajo contenido de carbono, propiedad exigida a las matrices para la formación de escorias en el proceso SAW.

3.2. Determinación de la basicidad por diferentes expresiones

Debido a este carácter lineal de la composición química de las matrices se podrá valorar las dependencias que hay entre el índice de basicidad (IB) propuesto por Tuliani et al. [16], el propuesto por Potapov (B) [17] y varios índices de basicidad óptica (BO) acorde a los criterios Zhang [18], Duffy e Ingram [8] y el propuesto en este trabajo por sus autores, según la fórmula (7). Todas esas fórmulas para el cálculo del índice de basicidad se exponen a continuación.

Fórmula de Tuliani et al.:

$$IB = \frac{CaO + MgO + CaF_2 + Na_2O + K_2O + 0,5(MnO + FeO)}{SiO_2 + 0,5(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (3)$$

Fórmula de Potapov:

$$B = \frac{0,018CaO + 0,025MgO + 0,006CaF_2 + 0,014(Na_2O + K_2O) + 0,007(MnO + FeO)}{0,017SiO_2 + 0,005(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (4)$$

Fórmula de Zhang sobre la basicidad óptica,

$$BO_{Zhang} = \frac{\sum x_i \cdot n_i \cdot \Lambda_i}{\sum x_i \cdot n_i} \quad (5)$$

Donde n_i es el número de los átomos de oxígenos en óxido, p. ej. 2 para SiO₂, 3 para Al₂O₃; x_i y Λ_i , son el porcentaje molar y la basicidad óptica del componente i , respectivamente. Los valores de basicidad óptica para cada óxido se reportan en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de electronegatividad de los elementos según Pauling, χ_M [11], y la basicidad óptica de los óxidos, Λ_{MxOy} (BO) según la escala de Duffy [8]

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
χ_M	1,8	1,5	1,7	1,5	1,0	1,2	0,9	0,8	1,5
Λ_{MxOy}	0,48	0,59	0,51	0,59	0,99	0,78	1,15	1,36	0,59

Fórmula s de Duffy y Ingram [8]: $BO_D = \sum f_{M_i^{z+}} \cdot \Lambda_{M_i^{z+}}$ (6)

y $\Lambda_{M_i^{z+}}$ se calcula mediante (6a): $\Lambda_{M_i^{z+}} = \frac{1}{1,36(\chi_{M_i^{z+}} - 0,26)}$ (6a)

En (6), $f_{M_i^{z+}}$ es la fracción de la carga sobre el oxígeno en una mezcla de óxidos “neutralizada” por M_i^{z+} y $\Lambda_{M_i^{z+}}$ se calcula a partir de la electronegatividad de Pauling [11], $\chi_{M_i^{z+}}$,

según la ecuación (6a).

Fórmula desarrollada por los autores del presente trabajo:

$$BO_p = \sum \left[\frac{Z_{M_i^{z+}} \cdot N_{M_i^{z+}}}{1.36 \cdot Z_{O^{2-}} \cdot N_{O^{2-}} (\chi_{M_i^{z+}} - 0.26)} \right] \quad (7)$$

Dónde: $Z_{M_i^{z+}}$ es la carga asociada al catión, $N_{M_i^{z+}}$ número de moles del catión, $Z_{O^{2-}}$ carga del ión oxígeno, $N_{O^{2-}}$ número de moles de ión oxígeno y $\chi_{M_i^{z+}}$ la electronegatividad de Pauling [11].

En la Tabla 4 se resumen todos los valores de basicidad calculados para las matrices de la Tabla 2, observándose que los mismos aumentan con el incremento del contenido de dolomita, tendencia que resulta lógica de esperar. Sin embargo los valores de IB y B presentan una marcada diferencia, que no se manifiesta entre los valores de las diferentes basicidades ópticas (BO). Sin embargo, al aumentar la basicidad de la matriz los valores de las basicidades ópticas (BO) se diferencian marcadamente de los de IB y B, pero mantienen la misma tendencia.

Tabla 4. Valores de diferentes Índices de Basicidad y Basicidades Ópticas según las fórmulas (3), (4) ... (7)

Basicidades	C-70 + D-30	C-65 + D-35	C-60 + D-40	C-55 + D-45	C-50 + D-50	C-45 + D-55
B, Potapov[17]	0,741	0,913	1,111	1,344	1,622	1,959
IB, Tuliani[16]	0,592	0,725	0,879	1,060	1,276	1,537
BO _{Zh} , Zhang[18]	0,598	0,610	0,619	0,633	0,646	0,665
BO _D , Duffy[8]	0,608	0,623	0,635	0,653	0,669	0,687
BO _p , Puchol	0,604	0,619	0,635	0,652	0,669	0,687

Entre los valores de las diferentes basicidades ópticas (BO_D, BO_{Zh} y BO_p, Tabla 4) se establecen las dependencias (8) y (9):

$$BO_D = 0.9456BO_p + 0.0364; R^2 = 0.9984 \quad (8)$$

$$BO_p = 1.2623BO_{Zh} + 0.1491; R^2 = 0.9931 \quad (9)$$

La correspondencia entre las diferentes basicidades ópticas (BO_D, BO_{Zh} y BO_p) es alta (alto valor de R²), a pesar de que sus formulaciones son diferentes. Ello indica que los principios físicos y químicos tomados para su desarrollo son coincidentes.

En la Figura 1 se observa una buena correspondencia entre los valores de IB y B, que viene dado por el relativo alto valor de R². Esto indica que para el caso estudiado de una variación continua de la composición química, la basicidad calculada de las relaciones molares (B) presenta una buena correlación con el índices de basicidad (IB), calculados a partir de la composición química expresada en por cientos para IB y en moles para B. Esta alta correlación entre IB y B no debe esperarse al comparar basicidades de matrices de fundentes correspondientes a una serie de composiciones químicas muy diferentes entre sí.

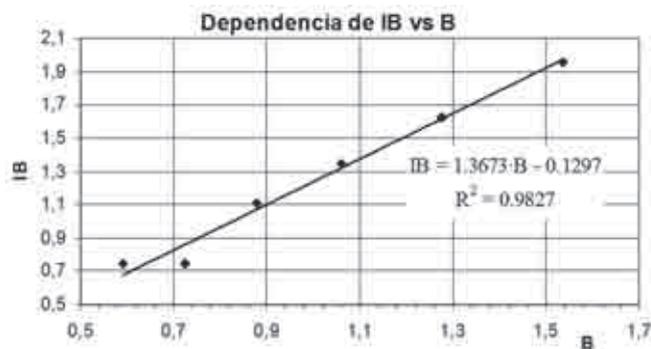


Figura 1. Dependencia entre los índices de basicidad IB y B.

En la Figura 2, se expone la dependencia entre la basicidad óptica (BO_p) y la relación IB/B. La alta correlación dada por R² confirma que la basicidad óptica es un parámetro que refleja acertadamente el carácter ácido básico de las matrices en estudio a partir de los criterios clásicos, lo que es, en gran parte, consecuencia de la linealidad de la composición química de las muestras.

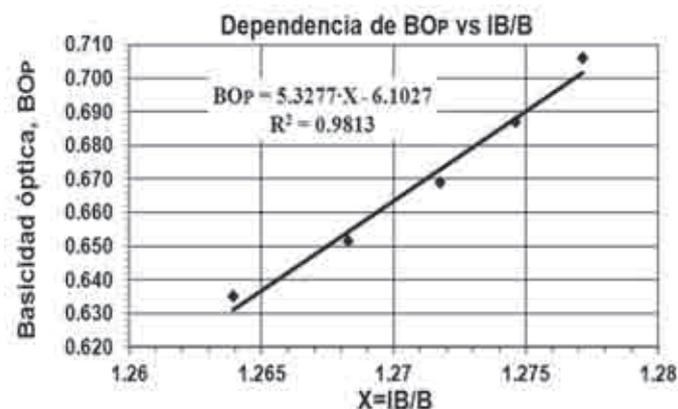


Figura 2. Dependencia entre la BO_p y la relación de índices de basicidad IB/B.

3.2. Relación de la basicidad óptica con el oxígeno estructural

Teniendo en cuenta la cantidad de moles de átomos de oxígeno presentes en la masa fundida, se puede dar criterios de la reactividad en “estado fundido” de las matrices alumosilicáticas (Tabla 5).

Por ejemplo, en una matriz sólida netamente silicática, la relación O:Si expresa el grado de “polimerización” del anión complejo [Si_xO_w]^{z-} (z = 2w - 4x), así como el número de átomos de oxígeno compartidos entre los tetraedros [SiO₄]⁴⁻. En el caso de una matriz líquida, esta relación manifiesta, además, la cantidad en exceso de iones O²⁻ respecto a la “molécula” ácida SiO₂ (O:Si = 2). En un filosilicato como la caolinita, el anión complejo [Si₄O₁₀]⁴⁻ presenta un exceso de 0,5 O²⁻ (10/4=2,5), pero, en un sorosilicato, el anión [Si₂O₇]⁶⁻ (7/2 = 3,5) anuncia una demasía de 1,5 O²⁻. Estos valores indican, que a mayor

Tabla 5. Cantidad de moles oxígeno y la relación O/(Si+Al)

Muestras	C-70+D-30	C-65+D-35	C-60+D-40	C-55+D-45	C50+D-50	C-45+D-55
Mol-O	2,7778	2,7236	2,6694	2,6152	2,561	2,5068
O/(Si+Al)	2,4194	2,5484	2,698	2,8738	3,0831	3,3367

exceso de iones O²⁻ en la matriz, también en la escoria resultante, ésta será menos ácida (más básica). Igual sucede con el anión complejo [Si_xAl_yO_w]^{z-} (z = 2w - 4x - 3y), donde se entrelazan los tetraedros [SiO₄]⁴⁻ con los [AlO₄]⁵⁻ compartiendo los oxígenos puentes (-Si-O-Al-). Aquí, el exceso de iones O²⁻ presenta un mayor significado básico, debido a la contribución del ión [AlO₄]⁵⁻, que se manifiesta por el valor numérico de la relación O:(Si+Al) respecto al SiO₂.

Acorde a la Tabla 5, a medida que crece el valor de la relación O/(Si+Al), el anión complejo [Si_xAl_yO_w]^{z-} se hace menos voluminoso en la masa fundida, disminuyendo la viscosidad para una temperatura dada. Además, aumenta la reactividad de esta masa, así como la interacción con el metal del baño de soldadura, de manera que se manifiesta una mayor actividad metalúrgica en la zona L₁, donde el baño de soldadura absorbe oxígeno (Figura 3).

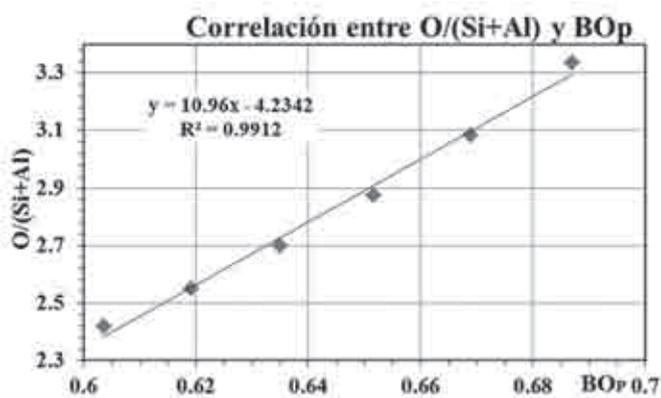


Figura 3. Correlación entre O/(Si+Al) y la basicidad óptica BO_p

En la Figura 3 se demuestra una alta correlación entre la relación O/(Si+Al) y la basicidad óptica BO_p que está expresada por el alto valor del coeficiente de determinación (R²), confirmando, así, lo dicho en el párrafo anterior respecto al desmembramiento del anión complejo [Si_xAl_yO_w]^{z-} en aniones menos complejos con el aumento de la basicidad, coincidiendo con los resultados precedentes de los autores [19].

Lo que provoca que los contenidos de silicio [Si]_d y oxígeno [O]_d disueltos (d) en el metal del baño de soldadura disminuyan significativamente, aspecto que está reportado por Kou (2003) [20]. El contenido de silicio y oxígeno en el metal de soldadura está regido, en parte, por la ecuación (10).

$$[Si_xAl_yO_w]^{z-} \rightleftharpoons n[Si]_d + m[O]_d + [Si_{x-n}Al_yO_{w-m}]^{z'-} \quad (10)$$

Donde z' es el valor absoluto de la carga del anión complejo resultante y se calcula z' = [2·(w-m) - 4·(x-n) - 3·(y-n)]. El signo

negativo es la carga inalterable del anión complejo resultante de la reacción (10).

3.4. Relación entre la basicidad óptica y el contenido de oxígeno en el metal

Si se considera que [O]_d de la ecuación (10) representa la concentración [FeO] en el baño de soldadura, zona L₁ (Figura 4) colindante con la línea C, entonces puede considerarse el proceso metalúrgico siguiente:



La constante de equilibrio de la ecuación (11) puede expresarse de la forma siguiente:

$$K_p = P_{O_2} = \frac{P_{O_2} \cdot a_{Fe}^2}{a_{FeO}^2} \quad (12)$$

Donde P_{O₂} es la presión de disociación que depende no sólo de la temperatura, sino también de la concentración del oxígeno ([FeO]_{soluc.} ⇌ [Fe]_{soluc.} + [O]); P_{O₂} es la presión de descomposición del FeO en la solución saturada, que sólo depende de la temperatura (ΔG° = - RT lnP_{O₂}); a_{Fe} y a_{FeO} son las actividades de los componentes de la solución en la zona L₁ (Figura 4).

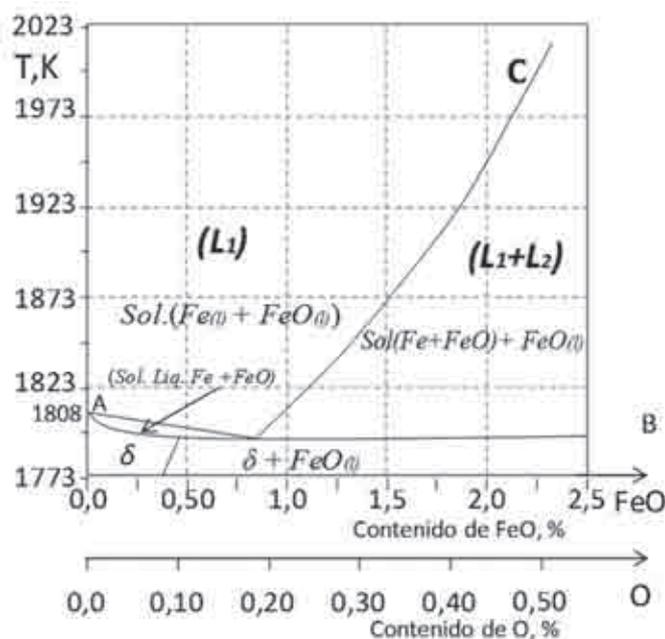


Figura 4. Diagrama de equilibrio Fe-O cercano a la temperatura de solidificación del baño de soldadura.

Considerando que FeO presenta una baja solubilidad en Fe_(l), las actividades de la ecuación (12) pueden escribirse así:

$$a_{Fe} = \frac{N_{Fe}}{N_{Fe,saturado}} \approx [\% - Fe] / [\% - Fe]_{saturado} \approx 1 \text{ y } a_{FeO} = \frac{N_{FeO}}{N_{FeO,saturado}} \approx [\% - FeO] / [\% - FeO]_{saturado} \approx 1.$$

Donde N es la fracción molar. Sustituyendo estas expresiones alternativas de las actividades en la ecuación (12) se obtiene:

$$K_P = P_{O_2} = P_{O_2} \frac{[\% - FeO]_{sat}^2}{[\% - FeO]^2} \tag{13}$$

De la ecuación (13) se puede despejar P_{O₂}, obteniéndose:

$$P_{O_2} = P_{O_2} \frac{[\% - FeO]^2}{[\% - FeO]_{sat}^2} \tag{14}$$

A partir de la ecuación (13) y considerando la (14) se puede formular la energía libre de Gibbs del proceso en cuestión:

$$\Delta G = -RT \ln P_{O_2} = \Delta G^{\circ} + 2RT \ln [\% - FeO]_{sat} - 2RT \ln [FeO] \tag{15}$$

De estas ecuaciones se deduce que cuando [FeO] → 0, entonces P_{O₂} → 0 y ΔG → ∞, lo que significa que aunque exista mínimas concentraciones de oxígeno (O₂) en el medio, el Fe_l lo absorberá, oxidándose.

En la figura 4 la línea G, que divide las zonas L₁ y L₁+L₂, representa la solubilidad máxima de oxígeno en Fe_l en el rango de temperatura de 1801 hasta 2000 K y se manifiesta según la ecuación siguiente:

$$\log [\% - O]_{Fe(l)}^{max} = -\frac{6320}{T} + 2,734 \tag{16}$$

El contenido máximo de oxígeno en Fe_(l) en el rango de temperatura de 1801 a 2000 K oscila, según la ecuación (16), ente 0,168 y 0,375%. Al solidificarse el Fe_(l), una parte del exceso de oxígeno en Fe_(l) se desprende y la otra se convierte en las inclusiones endógenas de FeO.

En distintos rangos de temperatura, el hierro sólido presenta varias modificaciones alotrópicas, que manifiestan distintas solubilidades de oxígeno en función de la temperatura.

El α-Fe (hasta 1041 K) y δ-Fe (entre 1667-1811 K) presentan el mismo tipo de red cristalina (cúbica centrada en el cuerpo), por tanto, la solubilidad máxima del oxígeno se rige por la misma dependencia de la temperatura:

$$\log [\% - O]_{\alpha-\delta-Fe(l)}^{max} = -\frac{5680}{T} + 1,15 \tag{17}$$

El contenido de oxígeno que pueden absorber las modificaciones cubica centrada en las caras del β-Fe (entre 1041 K) y γ-Fe (entre 1185 y 1667K) viene dado por la ecuación (18).

$$\log [\% - O]_{\beta-\gamma-Fe(l)}^{max} = -\frac{4650}{T} + 0,22 \tag{18}$$

Los cálculos de valores de los contenidos máximos de oxígeno [O] obtenidos con las fórmulas (17) y (18) para cada una de las modificaciones alotrópicas del Fe se exponen en la Tabla 6.

Tabla 6. Valores de contenidos teóricos de oxígeno en las variedades alotrópicas del Fe

Forma alotrópica	Temp., (K)	[O] ^{máx.} (%)
α	300	1,65·10 ⁻¹⁸
	1041	4,94·10 ⁻⁵
β	1041	5,66·10 ⁻⁵
	1185	1,98·10 ⁻⁴
γ	1185	1,98·10 ⁻⁴
	1667	2,70·10 ⁻⁴
δ	1667	5,53·10 ⁻³
	1801	9,91·10 ⁻³
Fe _(l)	1801	1,68·10 ⁻¹

En la Tabla 6 se observa que el transito del α-Fe a β-Fe aumenta el contenido de oxígeno muy poco, sin embargo al ocurrir la transición de γ-Fe a δ-Fe, el incremento del contenido de oxígeno es de 20,5 veces. Al fundirse el hierro a 1801 K, la capacidad de absorber oxígeno es 16,9 veces comparada con la del δ-Fe, pero comparada con α-Fe a 1041 K es de 3400 veces.

Con cada una de las matrices granuladas y secadas (Tabla 2) se determinó el oxígeno contenido en la tercera capa depositada por el proceso SAW, cuyo valor se muestra en la Tabla 7. Los valores promedios de tres determinaciones del contenido de oxígeno del último cordón, obtenido con las diferentes matices, oscilan alrededor de 7,5 % y se exponen en la Tabla 7.

Tabla 7. Contenido promedio de oxígeno en % del último cordón depositado por SAW

Muestra	C-70+ D-30	C-65+ D-35	C-60+ D-40	C-55+ D-45	C50+ D-50	C-45+ D-55
[O], %	0,0655	0,0515	0,0454	0,0362	0,0325	0,0245

Para realizar la evaluación de las características tecnológicas, de la matriz granulada, se parte de la selección del régimen de deposición, según recomendaciones de Herrera [21], por lo que se utilizaron planchas de acero Ct-3 (procedencia rusa, su equivalente A36 en ASTM) de 10 mm de espesor, 150 mm de longitud y 70 mm de ancho y un alambre-electrodo Cb-08 de 1,2 mm de diámetro (procedencia rusa, su equivalente EL8K, según AWS-A5.17), empleando un régimen de soldadura de: I_s = 200 A, V_a = 25-26 V y v_s = 0,75 m.min⁻¹.

Los relativos altos valores de los contenidos de oxígeno de los cordones comparados con las posibilidades de las diferentes variaciones alotrópicas de retener el oxígeno, se debe a que la velocidad de enfriamiento durante el proceso SAW es demasiado alta para que el proceso de expulsión de oxígeno se realice completamente en cada modificación alotrópica del hierro. No obstante se observa que los valores de los contenidos de oxígeno en los cordones son coincidentes con los reportados por otros autores [22-24].

Se realizó una valoración de la dependencia del índice de basicidad propuesto por Potapov (B) y la basicidad óptica (BO_p) de las matrices obtenidas en función del contenido de oxígeno del cordón de soldadura, [O].

En la Figura 5 se expone esta dependencia, observándose que los índices de correspondencia R^2 son altos y casi coincidentes de las funciones $\log(B) = f[O]$ y $\log(BO_p) = f[O]$.

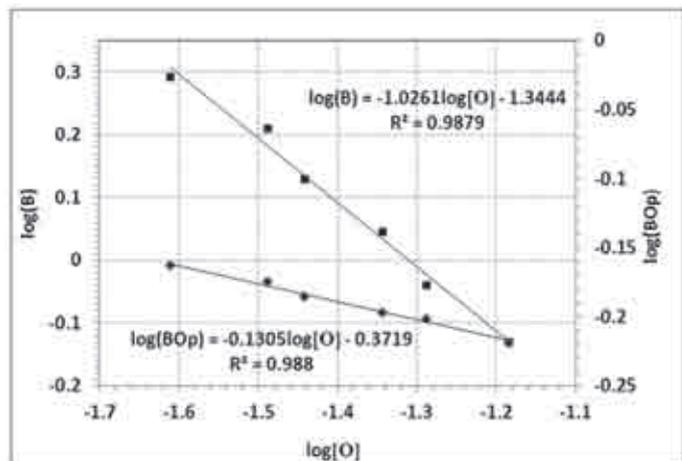


Figura 5. Dependencia de B y BOp en función del contenido de oxígeno en el cordón de soldadura.

Si se quiere saber qué cantidad de oxígeno, que ha sido retenido por el metal depositado mediante SAW usando como fundentes matrices fundidas del sistema cuaternario $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$, puede disponer de las ecuaciones siguientes:

$$\log[O] = -7.5686 \cdot \log(BOp) - 2.8317 \quad (19)$$

$$\text{y } \log[O] = -0,9628 \cdot \log(B) - 1,3113 \quad (20)$$

En la práctica se ha reportado que la capacidad del α -Fe de retener oxígeno es aproximadamente 0,03% y la del γ -Fe es 0,003% [17, 25, 26], concentraciones que son inferiores a los contenidos determinados en los 6 cordones de soldadura (Tabla 7). Las cantidades de oxígeno atómicos procedentes de las matrices, que son adsorbidas por el metal depositado también rebasa la capacidad teórica de solubilidad de las diferentes variedades alotrópicas a las diferentes temperaturas, pero, sin embargo, se encuentra por debajo de la capacidad de absorción de oxígeno del $Fe_{(l)}$ (Tabla 6), por lo que su presencia en el metal depositado sólido se encuentra prácticamente en su totalidad retenido en forma de FeO. Estos contenidos de FeO provocan tensiones internas, que deterioran algunas de las propiedades mecánicas del cordón, disminuyendo la capacidad de deformación del mismo, tal como se observa en la Figura 6 acorde a lo reportado por Seferian [25].

Figura 6: Comportamiento de las propiedades mecánicas del acero debido a las acciones del oxígeno disuelto; H-dureza, K-Resiliencia, A%-Alarga- miento, según Seferian [25].

4. Conclusiones

1. En matrices vítreas correspondientes a un sistema de óxidos del tipo $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$, constituido a partir de mezclas binarias de concentrados de caolín y dolomita, la basicidad

óptica (BO) presenta una alta correspondencia con los índices de basicidad (IB) propuesto por Tuliani [16] y el propuesto por Potapov [17], por lo que se puede utilizar para pronosticar la capacidad oxidante o desoxidante de las escorias resultantes, así como otras propiedades metalúrgicas.

2. Los fundamentos en que se basan los cálculos de la basicidad óptica pueden dar criterios sobre la estructuro-química de las masas fundidas de los alumosilicatos (ecuación (10)) y valorar la influencia de su actividad metalúrgica sobre el metal del baño de soldadura bajo la acción del arco eléctrico, lo que está expresado por la correlación existente entre la relación O/(Si+Al) y la basicidad óptica BO_p (Figura 3).
3. La basicidad óptica (BOP) presenta una buena correlación con los contenidos de oxígeno en el metal depositado por SAW al usar matrices del sistema cuaternario de óxidos $SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO$, que se enmarcan dentro de los niveles reportados y que se puede usar para pronosticar las propiedades mecánicas de los depósitos obtenidos (Figura 5).

5. Agradecimientos

Agradecemos al personal del laboratorio de ACINOX-Tunas en la determinación del contenido de oxígeno en los depósitos de soldadura en este trabajo.

6. Bibliografía

- [1] Probst, R. and H. Herold, *Kompendium der Schweisstechnik*. 2da ed. Fachbuchreihe Schweisstechnik. Vol. 2. Shweissmetalurgie. 2002, Dusseldorf: DVS-Verlag GmbH. 302 pp.
- [2] Potapov, N.N., Y.S. Volobuev, and C.A. Kurlanov, *Sobre la valoración cuantitativa de las propiedades metalúrgicas de los fundentes de soldadura*. Revista Construcciones Soldadas, 1980(10): p. 4-16 (en ruso).
- [3] Quintana-Puchol, R., et al., *Influencia del aire ocluido en la capa de deposición de fundentes durante la soldadura automática: un aspecto tecnologico a considerar en la calidad del cordón*. Soldagem & Inspecao 2007. **12**(4): p. 316-325.
- [4] Pokhodya, I.K., et al., *Metallurgy of arc welding*, ed. S.E. Press. Vol. 1: Arc processes and electrode meldig. 1990, Bury St Edmund, England: Reicansky Science Publishing Co. . 246 pp.
- [5] Brown, W.E. and D. Dellimore, *Chemical kinetics* Vol. 22. 1980, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Co. 380 pp.
- [6] Bauné, E., C. Bonnet, and S. Liu, *Reconsidering the basicity of FCAW consumable -Part 1: Solidified slag composition of a FCAW consumable as a basicity indicator*. Supplement of Welding Research, 2000(March): p. 57-65.
- [7] Duffy, J.A. and M.D. Ingram, *Lewis acid - base interactions in inorganic oxyacids, molten salts and glasses - III*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1974. **36**: p. 43 - 47.
- [8] Duffy, J.A. and M.D. Ingram, *Optical basicity - IV: Influence of electronegativity on the Lewis basicity and solvent properties of molten oxyanion salts and glasses*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1975. **37**: p. 1203 - 1206.
- [9] Datta, I. and M. Parekh, *Filler metal flux basicity determination using the optical basicity index*. Welding Journal, 1989. **68**(2): p. 68-74.

- [10] Smart, L.E. and E.A. Moore, *Solid State Chemistry, a introduction*. 2005, Boca Raton, Florida: CRC-Pess, Taylor & Francis Goup. 485 pp. .
- [11] Pauling, L., *Carácter iónico parcial de las uniones covalentes y la electronegatividad relativa de los átomos in Uniones Químicas: y la estructura de las moléculas y cristales una introducción a la química estructural moderna*. 1965, Kapelus: Buenos Aires. p. 65-108.
- [12] Shiriver, D.F., P.W. Atkis, and C.H. Langford, *Química Inorgánica*. 2 ed. Vol. 1. 2001, Barcelona: Reverté, S. A. 517 pp.
- [13] Quintana-Puchol, R., et al., *Concepción Metodológica en la Confección de Matrices Vítreas para Fundentes Aglomerados destinados a la Soldadura Automática, a Partir de Caolín y Dolomita*. Revista Soldagem e Inspeção, 2006. **11**(2): p. 85-92.
- [14] Quintana-Puchol, R., et al., *Desarrollo de un Fundente Aglomerado Destinado al Recargue por Soldadura Automática con Matriz Fundida Obtenida a partir de Caolín y Dolomita*. Revista Soldagem e Inspeção, 2006. **11**(3): p. 156-163.
- [15] Verein-Deutsche-Eisenhüttenleute-Verlag., *Slackenatlas*. 1981, Dusseldorf: Verlag Stahleisen M.B.H. 282 pp.
- [16] Tulliani, S.S., T. Boniszewski, and N.F. Faton, *Notch toughness of comertial submerged-arc weld metal*. Welding and Metal Fabrication, 1969. **37**(8): p. 327-339.
- [17] Potapov, N.N., *Materiales para soldar. Tomo 1. Gases protectores y fundentes (en ruso)*. 1989, Moscú: Machinostroenia (Construcion de Maquinarias), 544 pp. 544 pp.
- [18] Zhang, G.-h. and K.-c. Chou, *Model for evaluating density of molten slag with optical basicity*. Journal of Iron and Steel Research, International, 2010. **17**(4): p. 1-4.
- [19] Cruz-Crespo, A., et al., *Estudio de los Vínculos de la Composición de un Fundente Fundido con su Estructura y Propiedades*. Soldagem e Inspeção, 2007. **12**(4): p. 305-315.
- [20] Kou, S., *Welding Metallurgy*. 2nd ed. 2003, Hoboken, New Jersey.: John Weley & Sons, INC., Publication. 465.
- [21] Herrera-Artiles, A.M., *Sistema alambre-fundente para la recuperación de árboles cigüeñales y otras piezas tipo eje mediante soldadura por arco sumergido*, in *Centro de Investigaciones de Soldadura*. 2006, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas: Santa Clara. p. 105.
- [22] Bauné, E., C. Bonnet, and S. Liu, *Reconsidering the Basicity of a FCAW Consumable - Part 2: Verification of the Flux/Slag Analysis Methodology for Weld Metal Oxygen Control*. Welding Research Supplement, 2000(March): p. 67-71 pp.
- [23] Eagar, T.W., *Sources of weld metal oxygen contamination during submerged arc welding*. Welding Journal, 1978. **57**(2): p. 76-80.
- [24] Zeke, J., *Recommendations for expressing the flux basicity index by means of the oxygen anion ionic fraction*. Zvaranaie, 1980. **29**(7): p. 193-204.
- [25] Séférián, D., *Metalurgia de la soldadura*. 1968, La Ciudad de La Habana: Instituto del Libro, editorial Ciencia y Técnica. 402 pp.
- [26] Lancaster, J.F., *The Physics of Welding*. 2nd ed. 1986: Pregamon Press. 132pp.