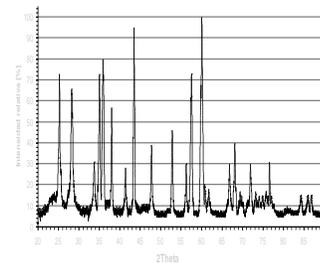
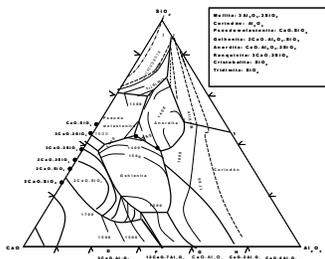
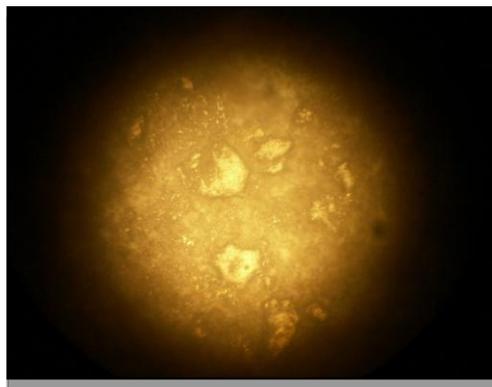


Concepciones básicas sobre matrices y escorias de fundentes para la Soldadura Automática Sumergida bajo Arco Eléctrico (SAW)



Rafael Quintana Puchol
Centro de Investigaciones de Soldadura,
Universidad Central de Las Villas
Cuba, 2013

Contenido

1. Introducción	2
2. Sistemas de óxidos	2
3. Escorias	6
4. Consideraciones sobre las características ácido-base de los fundentes	13
5. Estructura de las escorias de soldadura	13
6. Teoría ácido-base	16
7. Consideraciones teóricas	17
8. Influencias del anión complejo	19
9. Influencia del catión	21
10. Cuantificación del carácter ácido-base	23
10.1. Índice de basicidad óptico basado en el carácter iónico de la escoria	23
10.2. Índice de basicidad molecular	25
10.3. Comparaciones entre los valores IB_m y BI	27
10.4. Relación entre la basicidad y las propiedades mecánicas del cordón	30
11. Viscosidad	33
12. Conductibilidad eléctrica	38
13. Conductibilidad térmica	40
14. Bibliografía	43

1. Introducción

Para obtener y desarrollar las partes que conforman un fundente, sea éste fundido o aglomerado, se parte de concepciones básicas del comportamiento físico, químico y termodinámico de los componentes que las constituyen en las condiciones energéticas del arco eléctrico. El primer paso estratégico consiste en seleccionar las zonas de los sistemas termodinámicos de óxidos u óxidos-sales [1,2] que más se correspondan a las potencialidades, que brinda, en primer orden, la composición química global del conjunto de las materias primas (rocas, minerales, concentrados minerales, residuales industriales, etc.) disponibles en el país, que más se adecuen a los propósitos operacionales y metalúrgicos de los consumibles [3]. El sistema de óxidos primario de la matriz elegido (en nuestro caso $> 70\%$ de la composición química total)¹ debe enmarcarse lo más próximo posible a las características metalúrgicas (índice de basicidad (IB), actividad química (A_q)), térmicas (temperatura de fusión (T_f), calor específico (c_p), conductibilidad térmica (λ), velocidad de solidificación, etc.) y propiedades físicas (viscosidad (η), tensión superficial (σ), conductibilidad eléctrica (λ), permeabilidad gaseosa, etc.) de determinadas zonas de los diagramas de fases binarios, ternarios o cuaternarios para así poder diseñar con cierta certidumbre el comportamiento metalúrgico y tecnológico de las matrices y de sus escorias resultantes. Estas zonas de los diagramas elegidas deben presentar, como indispensables requisitos térmicos y físicos, una temperatura de fusión entre 1 250 y 1 400 °C, una viscosidad (η) entre 0,2 y 0,5 Pa·s y una tensión superficial (σ) entre 0.3 y 0.45 J/m² para ese rango de temperatura [4-6]. Con vistas a alcanzar sólo los dos primeros requisitos en un amplio diapasón de composición química hay que añadirle, indispensablemente, a los tipos de sistema de óxidos aluminosilicáticos, antes señalados, una sustancia (CaF₂, la más frecuente) que actúe como modificador o regulador de la temperatura de fusión y de la viscosidad y sea, a la vez, compatible con las funciones metalúrgicas y operacionales requeridas para la matriz (escoria) durante el proceso SAW, aunque su componente aniónico en estado gaseoso interfiera en la estabilidad del arco, disyuntiva que hay que balancear.

2. Sistemas de óxidos

Durante los procesos de soldadura por arco eléctrico, el establecimiento del equilibrio termodinámico en la interacción metal de aporte líquido (cordón) y la matriz fundida

(escoria) es un hecho indiscutible, pero su diagnóstico cuantitativo está limitado debido a los rápidos cambios de la temperatura y a las grandes diferencias de las velocidades de las reacciones entre las diferentes fases y estados de agregación durante la evaporización, fusión o solidificación: gas-líquido-sólido o viceversa.

Al principio de la década de los treinta del siglo pasado se argumentaba que el alcance de la ley de la acción de las masas en la soldadura por arco eléctrico podía servir sólo para definir la ocurrencia de las reacciones [5-7]. En trabajos posteriores se postulaba que se podría alcanzar un cierto grado de definición cuantitativa sobre la base del establecimiento del equilibrio químico durante la soldadura por arco eléctrico [7-9]. Numerosos datos experimentales referidos al estado sólido y líquido del metal del cordón y de la propia escoria han servido de base para perfeccionar las concepciones actuales de los cálculos termodinámicos [10-14]. Con la profundización teórica a tenor de los avances científico-técnicos alrededor de estas investigaciones se acumulaba un acervo de conocimientos que indicaba una tendencia a establecer un aceptable nivel diagnóstico sobre el equilibrio químico entre las fases del cordón y las de la escoria correspondiente a una u otra alta temperatura. Estos avances se sustentaban con el argumento de que los fenómenos superficiales, en la gota y en el baño a altas temperaturas, presentaban una importancia singular y preponderante en la soldadura por arco eléctrico (SPA) y que se incrementaban debido a la agitación mecánica que provocaba las gotas al caer sobre el baño, las fuerzas de los campos electromagnéticos y la convección termocapilar (efecto Marangoni) [10, 14, 15]. La interacción entre el metal y la escoria y entre estos y los compuestos gaseosos ocurre intensamente en las superficies de las interfases de las gotas y del baño de soldadura, por tanto, a pesar de la relativa brevedad del proceso de soldadura, es factible que el equilibrio termodinámico se establezca en estas superficies de interacción [12]. A partir del desarrollo de las concepciones termodinámicas se presenta la posibilidad de diagnosticar los fenómenos dentro de los volúmenes donde se extienden las reacciones entre las interfases.

La deficiencia más recurrente en los trabajos publicados estaba relacionada con la ausencia de criterios para establecer la cantidad de fases presentes en la escoria al principio y al final del proceso de soldadura; así se limitaba solamente a obtener la composición química de las fases pero no a cuantificarlas.

Por esta razón determinar las cantidades de alambre y fundente consumidos, así como también la caracterización química y física de la escoria y del metal del cordón obtenidos

durante la soldadura, es una premisa importante para establecer la magnitud del alcance del equilibrio dentro de los volúmenes donde ocurren las reacciones entre las fases y, además, establecer la actividad química de los componentes de la escoria y del metal a partir del estado estándar de referencia que brinda el comportamiento termodinámico de los compuestos puros.

Entre los parámetros termodinámicos de la metalurgia de soldadura, la temperatura del baño presenta un significado primordial, por lo que se pretendió establecer el concepto de temperatura promedio o efectiva del baño de soldadura. Esta temperatura del baño metálico con composición de un acero de bajo contenido de carbono ($< 0,2\%$) debe enmarcarse, como principio, entre las dos temperaturas características más altas del hierro puro: la temperatura de fusión $T_f(\text{Fe}) = 1\,802\text{ K}$ ($1\,539\text{ °C}$) y la de ebullición $T_{eb}(\text{Fe}) = 3\,003\text{ K}$ ($2\,730\text{ °C}$) [13, 16, 17].

Otro rasgo a tener en consideración es que la velocidad de calentamiento de este tipo de acero provocado por el arco en movimiento sobrepasa en mucho los $2\,000\text{ K}$ por segundo [11, 14, 15]. Al alcanzar el metal del baño de soldadura como promedio la temperatura del metal líquido a los $2\,273\text{ K}$, ésta se mantiene prácticamente constante durante fracciones de segundo y en la transición de líquido a sólido por unos escasos segundos [14, 16, 18]. En el caso de las mediciones directas de la temperatura del baño de aceros de bajo contenido de carbono, estas se hayan relacionadas con las temperaturas de fusión y el comportamiento lineal de la fuerza electroautomotriz (FEM) de los metales de los termopares empleados: 1- platino-platino rodio, 2-volframio-rodio, entre otros. A partir del conjunto de mediciones directas de la temperatura del baño de soldadura, según a la composición química de aceros de bajo contenido de carbón, surgen valores de temperaturas relacionados con dos zonas del baño: una estrecha de $3\,300\text{ K}$ (sobre calentamiento) para las altas temperaturas ubicadas en el centro del baño y otra de $1\,973$ hasta $2\,073\text{ K}$ para bajas temperaturas cercanas a los bordes del baño. La temperatura efectiva en el metal del baño se enmarca en el rango entre $2\,273\text{ K}$ y $1\,973\text{ K}$ ($\Delta T = 300\text{ K}$) y se encuentra distribuida en una estrecha franja cerca del límite del metal líquido, por lo que puede esperarse, debido al enfriamiento rápido del metal, que la composición química y física del metal sea cercana a la del equilibrio correspondiente a $2\,273\text{ K}$ ($2\,000\text{ °C}$) [2, 5, 8].

Otras investigaciones se han dirigido a determinar indirectamente la temperatura del baño de soldadura, basándose en los cálculos termodinámicos de varias reacciones, por ejemplo:



Así se llega a un consenso de que la temperatura efectiva más probable y que brinda un amplio rango de buenos resultados se encuentra alrededor de $(2\ 150 \pm 100)$ K.

Todas las variaciones de la composición química de las fases que interaccionan durante el arco tienden al establecimiento del equilibrio químico en mayor o menor medida, en el sentido de que el estado de equilibrio químico de las reacciones químicas no significa un estado estático, sino que se encuentra en constante intercambio y transformación de unos compuestos (A, B) en otros (G, H) y viceversa en función de la temperatura.



La cuantificación de este estado de equilibrio de incesante transformación se expresa por la constante de equilibrio (K), que es función de las actividades químicas (a_i) (concentración efectiva) de los componentes que intervienen en la reacción y se expresa por:

$$K = \frac{a_G^g \cdot a_H^h}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (1.3),$$

esta teoría, en lo fundamental, da satisfactorios resultados, pero existen evidencias considerablemente fehacientes de que las fracciones molares (N_i) o porcentuales de las sustancias no reflejan la concentraciones activas verdaderas (a_i), debido a que en las escorias multifásicas (silicáticas y aluminosilicáticas) unos componentes interactúan con otros de manera que los coeficientes (γ_i) de las actividades adquieren diferentes valores:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i} \quad (1.4)$$

Las escorias basadas en silicatos y aluminosilicatos están constituidas, en estado fundido, por iones complejos del tipo $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{z-}$ y $[\text{Si}_x\text{Al}_w\text{O}_y]^{p-}$ respectivamente y de moléculas complejas, que se forman a partir de la interacción de óxidos de diferentes tipos [2, 19, 20].

La teoría de los complejos moleculares e iónicos brinda resultados semicuantitativos valiosos. La concepción de los iones complejos permitió diferenciar teóricamente las bases de las interacciones de los iones complejos $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{z-}$ con los iones O^{2-} y brindó métodos de cálculo más exactos de los coeficientes de las actividades (γ) de los componentes, partiendo de los fundamentos de la termodinámica estadística [21].

La relación de la temperatura y la concentración de dos, tres, cuatro y más componentes (óxidos) en determinadas zonas en función de otras propiedades físicas (viscosidad, tensión superficial, etc.) se asocian mediante los diagramas de estados, que son de amplia utilización [2]. La representación gráfica de los diagramas binarios y ternarios de estado constituyen una valiosa herramienta estratégica, bastante utilizada, para el diseño de mezclas de masas fundidas con característica especiales y también para la síntesis de compuestos inorgánicos, sin embargo es poco el empleo de diagramas cuaternarios en la obtención de fundentes para la SAW [22], debido a que, entre otros aspectos, para su representación gráfica necesita un modelo tridimensional, un tetraedro. En el sistema de óxidos se han empleado estos diagramas con el objetivo de obtener matrices vítreas y fundentes fundidos destinados a la SAW [22, 23].

3. Escorias

Así como las propiedades del cordón de soldadura reflejan la calidad del proceso SAW, las escorias, derivadas de las matrices de los fundentes, expresan la eficiencia del proceso [6], aunque la calidad y la eficiencia del proceso no se pueden atribuir exclusivamente a ninguno de los dos productos del proceso de soldadura, ya que entre ambos existe una estrecha sinergia.

Los requisitos cada vez más acrecentados para los fundentes de soldadura por arco eléctrico, con respecto a las propiedades físico-mecánicas y composición química del metal depositado, impulsaron el desarrollo de nuevos materiales y la utilización de nuevas fuentes de materias primas, buscando obtener constituyentes que contribuyan a formar durante los procesos de soldadura escorias más efectivas en la eliminación del azufre, fósforo y de inclusiones no-metálica, en la protección del cordón del medio ambiente, en elevar el aprovechamiento de la transferencia de elementos químicos útiles al metal del cordón de soldadura y en su fácil desprendimiento, dando al cordón una morfología y acabado superficial requeridos. Todo esto induce a continuar el estudio de los sistemas de óxidos fundamentalmente constituidos ya no sólo a partir de óxidos y

sales puros, sino también incluso a partir de seleccionar y utilizar racional y efectivamente materias primas de baja ley e incluso residuos industriales sólidos disponibles para la obtención y desarrollo de fundentes útiles con características requeridas en la producción de fundentes para la SAW [23, 24]. Por ello las investigaciones pretéritas sobre los sistemas de escorias y la presentación de sus resultados en forma de datos y diagramas constituyen un acervo investigativo de incuestionable valor y una herramienta de indudable efectividad, por ejemplo, en el diseño de las partes de los fundentes de soldadura: matrices y cargas aleantes y alambres-electrodos. En este aspecto son fundamentales los trabajos, entre otros muchos más, de: [1, 2, 13, 25-31] .

La escoria de soldadura ya solidificada es un sistema multicomponente, complejo con distintos grados de cristalinidad, que refleja directa e indirectamente la eficiencia de los múltiples efectos tecnológicos y metalúrgicos durante el proceso de soldadura por arco eléctrico sobre las propiedades del cordón, por ello la confección de las partes del fundente, a partir de las cuales la escoria se forma, es de importancia vital. Debido a esa complejidad es que estos tipos de escorias, originadas durante la soldadura, se circunscriben en la práctica a adecuarlos a diagramas de fases de sistemas de dos, de tres y, muy raramente, de cuatro componentes, suponiendo que la influencia de los componentes no tenidos “en cuenta” (< 20 %) como no esenciales es poca, por lo que se considera en valorar especialmente en cada caso concreto su efecto [32]. Esta embarazosa disyuntiva puede vencerse en la medida en que se escojan acertadamente métodos matemáticos en la formulación de la mezcla [33] y de planificación de experimentos en la confección de las partes de los consumibles de soldadura y valorar su efecto por las características de los productos del proceso de soldadura [32]: el cordón y la escoria. Para los métodos de planificación experimental parece ser que no existen limitaciones en cuanto a las cantidades o número de componentes o parámetros y propiedades. Sin embargo, para conjugar estos datos experimentales con los diagramas de fases surgen complicaciones en la representación termodinámica de los datos experimentales. El método más evidente e ilustrativo es el gráfico. Pero la representación en un plano de las propiedades del sistema multicomponente es muy difícil, y en la mayoría de los casos es sumamente engorrosa (para no decir imposible).

En la práctica el uso de diagramas de fases y el empleo de diseños de experimentos en la elaboración de fundentes de soldadura por arco eléctrico es un campo casi virgen en

nuestro país [34-37]. El CIS de UCLV es un pionero destacado en este sentido y ha cosechado resultados que han conducido a más de 15 tesis de doctorado y a unas 5 patentes [38].

Los sistemas de óxidos ($\text{SiO}_2\text{-MnO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(CaO,MgO)-TiO}_2$, entre otros) combinados con sales (por ejemplo, CaF_2) son los más empleados en las investigaciones de consumibles de soldadura desarrolladas en el CIS.

En estado fundido, los sistemas multicomponentes pueden estar constituidos por varios subsistemas: monocomponente, binarios, ternarios, cuaternarios, etc. Por ejemplo un sistema hexacomponente de óxidos puede estar formado por los tipos de subsistemas siguientes: uno hexacomponente, seis pentacomponentes, 15 cuaternarios, 20 ternarios, 15 binarios y seis monocomponente, resultando un total mínimo de 63 subsistemas. Es estratégico conocer de cuantos tipos de subsistemas puede estar constituidos el conjunto de componentes (p. ej. óxidos) elegido como sistema, ya que sirve para valorar la complejidad de los sistemas multicomponentes fundidos y para formar una estrategia del enfoque termodinámico de la posible existencia de fases en estado sólido.

El posible número total mínimo de subsistemas (NTMS), que se forma a partir de un conjunto de componentes (óxidos) del sistema principal, se puede calcular por la ecuación siguiente [23]:

$$NTMS = \sum_{p=1}^n (S)_p^n = \left[\sum_{p=1}^n \frac{n!}{p!(n-p)!} \right] \quad (1.5),$$

Donde n es el número de todos los componentes del sistema; p es el número de componentes que se agrupan para formar sistemas de menor orden (monocomponente: $p = 1$, binarios: $p = 2$, ternarios: $p = 3$, cuaternarios: $p = 4$, etc.); $(n-p)$ constituye el número del resto de los componentes que agrupados no forman por sí mismos un subsistema de menor orden. Por ejemplo, del sistema pentacomponente ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-CaF}_2$) se forman, según la fórmula (1.5), los siguientes subsistemas:

$$NTMS = \left[\sum_{p=1}^n \binom{n}{p} \right] = \left[\frac{5!}{1!(5-1)!} + \frac{5!}{2!(5-2)!} + \frac{5!}{3!(5-3)!} + \frac{5!}{4!(5-4)!} + \frac{5!}{5!(5-5)!} \right]$$

$$NTMS = [5 + 10 + 10 + 5 + 1] = 30 \text{ subsistemas} + \text{el sistema principal} = 31 \text{ sistemas.}$$

Es decir, cinco sistemas monocomponente, 10 binarios, 10 ternarios, cinco cuaternarios y uno pentacomponente. No todas las combinaciones de los componentes de estos sistemas conducen a un compuesto estequiométrico o fase de estructura definida y termodinámicamente estable. En estado sólido pueden obtenerse varios compuestos constituidos por todos los componentes del sistema, pero no todos con la misma fórmula estequiométrica (polimorfismo).

Uno de los sistemas ternarios de óxidos más estudiados, pero aún no concluido, es el constituido por sílice (SiO₂), alúmina (Al₂O₃) y cal (CaO) (Figura 1.2), el cual ha sido punto de partida teórico y práctico para el desarrollo de los fundentes de soldadura en el

Grupo de Investigación y Desarrollo de Materiales para Soldar (GIDMAS) del Centro de Investigaciones de Soldadura (CIS) de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas (UCV) a partir de recursos minerales del país y de residuos sólidos industriales nacionales [39]. Posteriormente este *sistema ternario base* se ha combinado con otros compuestos (MgO, MnO, TiO₂ y CaF₂) convirtiéndose éste en sistemas más complejos: cuaternarios. Por tanto, es imprescindible exponer

aquí algunas particularidades de este sistema ternario. En determinadas regiones de este sistema ternario, se presentan las condiciones de composición y termodinámicas para formar diferentes compuestos estequiométricos. En general, el sistema de estado

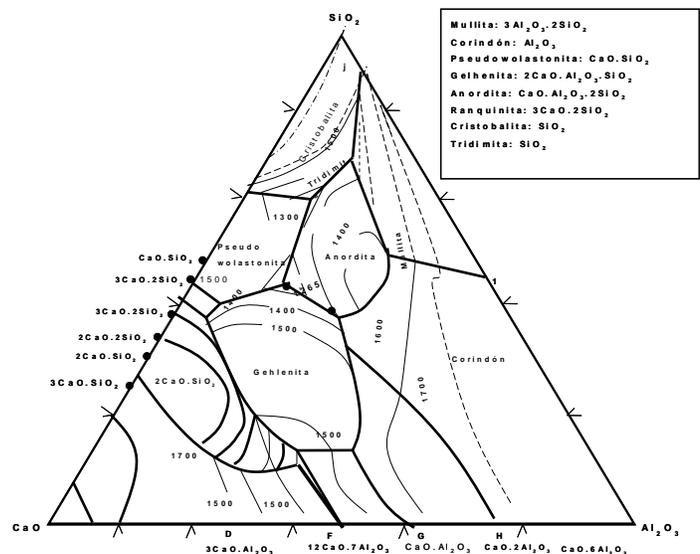


Figura 1.2: Diagrama de fase CaO-SiO₂-Al₂O₃.

del tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ debería estar formado por 7 subsistemas según la ecuación (1,5), pero en realidad está formado por dos compuestos ternarios que se funden congruentemente: $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ –anortita que funde a 1826K (1553°C) y $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ –gelhenita con una temperatura de fusión de 1866 K (1593°C). Además, están presentes compuestos binarios: $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ –seudowollastonita, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ –lornita, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ –alita, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, y $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ –mullita. Cerca de los vértices del diagrama cristalizan los óxidos puros.

Una valoración sobre las eutécticas triples y dobles en este sistema fue realizada por Voskoboinikov [40]

Para un ahorro de espacio y, a su vez, una mayor facilidad en la escritura y en la representación gráfica de diferentes fases se emplean abreviaturas referidas a sustancias simples puras, por ejemplo óxidos: el SiO_2 se representa por S, el Al_2O_3 por A, el CaO por C, el MgO por M y el CaF_2 por F. En el caso de una sustancia más compleja $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (gelhenita) se escribe de la forma $2\text{C}\cdot\text{S}\cdot\text{A}$ o 2CSA .

Un tema de aun controversial actualidad en el estudio de los sistemas de óxidos consiste en precisar los límites entre los campos de compatibilidad y entre las fases colindantes (véase Figura 1.3).

Las primeras propuestas de estos campos en el sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ fueron realizadas por Rankin y Wright (1915) [41] y, más tarde, complementado, en cierta medida, por Greig (1928) [42] y posteriormente por muchos otros investigadores [13, 27, 31, 41].

Un ejemplo históricamente interesante sobre este aspecto consistió en el estudio de la zona del cuadrángulo enmarcado por las sustancias C_2S , C_2AS , CA y C_{12}A_7 en sus vértices (Figura 1.3). En el trabajo de Nikitin (1972) [43] se propuso la línea conoide $\text{C}_2\text{AS}\text{-C}_{12}\text{A}_7$ en vez de la existente $\text{C}_2\text{S}\text{-CA}$ basándose en que los valores de la Energía Libre de Gibbs ($\Delta G = \Delta H - \Delta ST$) son negativos en un amplio intervalo de temperatura para la reacción:

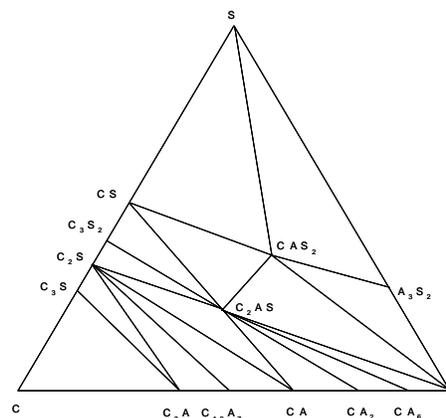


Figura 1.3: Sistema ternario de óxido $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ seccionado por campos de compatibilidad.



En ese mismo trabajo es abordado un análisis, en la zona de las sustancias “de alta alúmina”, sobre la trayectoria de las líneas conoides establecidas C_2AS-A y $CAS_2-A_3S_2$, sugiriendo las líneas colindantes de cristalización $C_2AS-A_3S_2$ y CAS_2-CA_6 (véase Figura 1.3).

Posteriores cálculos termodinámicos muestran como no aceptable el conoide $C_2AS-A_3S_2$, ya que es muy difícil aceptar en la coexistencia de las fases C_2AS y A_3S_2 , debido al relativo alto valor negativo cercano a cero de la Energía Libre de Gibbs de la reacción:



Sin embargo es muy difícil no estar de acuerdo con la coexistencia de las fases propuestas CAS_2 y CA_6 , por su bajo valor negativo de la Energía de Gibbs, pero aun no es tan contundente como para afirmar la coexistencia de ellas, en un amplio diapason de temperatura, con los productos de la reacción.



A partir del innumerable cúmulo de datos experimentales y de cálculos termodinámicos existentes, así como de los más recientes investigaciones de los sistemas binarios $SiO_2-Al_2O_3$ y Al_2O_3-CaO se ha llegado al consenso universal de que el sistema $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ se encuentra constituido por 15 triángulos elementales de compatibilidad presentando como fases coexistentes las sustancias siguientes (véase Figura 1.2):

1-C-C ₃ S-C ₃ A	4-C ₁₂ A ₇ -C ₂ S-CA	7-C ₃ S ₂ -C ₂ AS-CS	10-S-CAS ₂ -A ₃ S ₂	13-C ₂ AS-A-CA ₆ ,
2-C ₃ A-C ₃ S-C ₂ S	5-CA-C ₂ S-C ₂ AS	8-CS-CAS ₂ -C ₂ AS	11-A ₃ S ₂ -CAS ₂ -A	14-CA ₆ -CA ₂ -C ₂ AS
3-C ₂ S-C ₁₂ A ₇ -C ₃ A	6-C ₂ AS-C ₂ S ₃ -C ₃ S ₂	9-CS-CAS ₂ -S	12-A-CAS ₂ -C ₂ AS	15-C ₂ AS-CA ₂ -CA

Debido a la complejidad en la composición física y química y a la multifuncionalidad de las zonas enmarcadas por las líneas conoides, es de gran importancia la selección de la zona a partir de la cual se debe insertar la escoria resultante confeccionada a partir del diseño de las partes del fundente en cuestión [23, 44].

Durante el proceso SAW se produce en un lapso relativamente corto y de modo especialmente intenso la interacción del metal líquido con la matriz fundida del fundente, en donde surgen varios fenómenos de transporte, que consisten en el transporte más o

menos ordenado y dirigido de masa (difusión, electroconductividad), de impulso de movimiento (rozamiento interno: viscosidad) y de energía interna (conductividad térmica), así como otros donde la superficie específica, la energía y la tensión superficiales y la dilatación son fenómenos importantes a considerar en la estructura y las propiedades finales del cordón de soldadura.

Los procesos de transporte [p. ej: conductibilidad térmica $q = -k(dt/dz)$], la difusión $N_A = -D_{AB}(dc_A/dz)$ y la viscosidad $\tau = -\eta(dv/dz)$ se manifiestan coincidiendo en la expresión de las ecuaciones que describen los fenómenos que alcanzan el equilibrio mediante similares mecanismos a escala molecular y atómica desde una parte del cuerpo a la otra, no por esto deben tener estos fenómenos una asociación estrecha (sinergia).

Es indudable que el conocimiento de las leyes que rigen los procesos de transporte durante la soldadura por arco eléctrico, permite incrementar considerablemente las posibilidades de éxito en el desarrollo de nuevos fundentes de soldadura y además desarrollar concepciones metodológicas más eficientes en su obtención. Este enfoque estratégico en la obtención y el desarrollo de fundentes para la SAW no ha sido abordado con la amplitud e integralidad requeridas en el desarrollo de los mismos, debido a que se considera varios de estos aspectos por muchas transnacionales como “*know how*”.

Es conocido que durante el proceso de soldadura se encuentra en interacción continua el metal líquido con los constituyentes (“óxidos” y “sales”) de las sustancias (minerales, óxidos y sales libres) que conforman posteriormente la escoria como sistema, por lo que la composición química de la escoria, la actividad metalúrgica, la basicidad, la actividad química y la termodinámica, temperatura de fusión, la fluidez (1/viscosidad), la tensión superficial (metal-escoria) y otros parámetros ejercen una influencia determinante y, finalmente, decisiva sobre los procesos metalúrgico y operacional de soldadura y en las propiedades físico-mecánicas, químicas y físicas del metal del cordón; producto final de la soldadura donde se centra la atención del último eslabón de la cadena investigación-productor-consumidor.

Las múltiples funciones que debe cumplir una escoria dependen fundamentalmente de las características y propiedades de los constituyentes de la matriz y de la carga aleante del fundente de soldadura, debido a que de estas partes del consumible se forma, desde el punto de vista cuantitativo, más del 95 % de la masa de la escoria resultante.

4. Consideraciones sobre las características ácido-base de los fundentes

La acidez y la basicidad son conceptos comunes y muy empleados en diversos procesos industriales (en la siderurgia y metalurgia, en la producción de cerámicas y refractarios, de cemento, de consumibles de soldadura, etc.) y su uso ampliamente extendidos en la química del estado sólido y fundido de los silicatos y otras sustancias sólidas [45-48]. Es también muy común el empleo de estos términos para clasificación de sustancias simples, por ejemplo, óxidos ácidos, básicos o neutros, así también para productos industriales como escorias, cerámicas, vidrios, fundentes para la soldadura, etc.

El surgimiento de teorías ácido-base es el intento de clasificar las reacciones químicas que intervienen en un proceso o fenómeno. En la mayoría de los casos estos conceptos son tomados de la labor tecnológica cotidiana sin conocer, como es normal, los presupuestos teóricos en que se basan. Los conceptos de acidez y basicidad surgieron, en primer orden, de la química de las soluciones acuosas, es decir, de las interacciones de las sustancias entre sí en un medio acuoso, medio, como cualquier otro, que participa también activamente en la definición del carácter ácido básico de los reactantes y productos. Sin duda alguna, es absolutamente comprensible que no se debe interpretar de la misma forma la representación usual del carácter ácido y básico en el medio acuoso que para las sustancias (óxidos, sales, silicatos, etc.) que se encuentran en el estado sólido o fundido. En última instancia los conceptos de ácido y base se encuentran íntimamente relacionados con el desarrollo de nuestras ideas acerca del enlace químico y de la interacción sustancia-medio.

También es incuestionable que las escorias de soldadura se diferencian esencialmente de las metalúrgicas no sólo por su composición química y sus funciones en los procesos tecnológicos correspondientes, sino además por las condiciones de interacción con el metal, no obstante algunos principios más generales de la constitución (naturaleza) de las escorias y de las nociones sobre su composición presentan una semejanza indudable.

5. Estructura de las escorias de soldadura

El conocimiento de la microestructura de la masa de una escoria en estado fundido puede arrojar cierta información del comportamiento ácido-base sus componentes (los

óxidos, silicatos, sales, etc.) en ese medio. A continuación se propone un modelo que podría arrojar una posible explicación complementaria sobre el comportamiento ácido-base de las escorias fundidas obtenidas de los fundentes de soldadura.

En una masa fundida de óxidos, sales y silicatos debe existir el equilibrio de cargas opuestas, es decir debe ser eléctricamente neutra, por lo que no debe haber desagregación de cargas y sí un ordenamiento estadístico de la distribución de las mismas (en aniones y cationes) a escala nanométrica. Tanto las fuerzas de repulsión como las de atracción entre los iones de diferentes signos poseen una simetría esférica, resulta, entonces, que estos iones deben comportarse en cierto grado como esferas “sólidas” que se atraen mutuamente en un medio líquido.

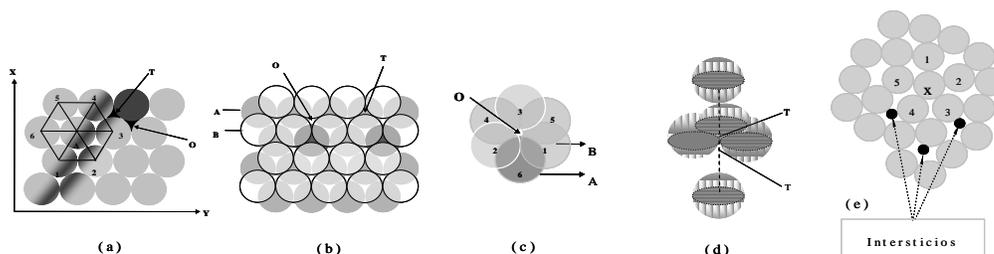


Figura 1.4: Modelos de empaquetamiento en sólidos: en una capa (a) y tridimensional (b), mostrando cavidades octaédricas [O] en (c) y tetraédricas [T] en (d), así como en líquidos (e).

Se conoce que en el estado sólido existe el empaquetamiento compacto de voluminosos iones $O^{2-}(F^-)$, donde estos deben estar rodeados en un plano por otros 6 más (Figura 1.4,a) y en el volumen por 12 (números de coordinación: NC, Figura 1.3,b). La superposición de estos planos provoca la aparición de cavidades tetraédricas y octaédricas (Figura 1.4, b). Si se supone que existen N^* iones $O^{2-}(F^-)$, entonces existirán N cavidades en los centros de octaedros con aniones $O^{2-}(F^-)$ en los seis vértices (Figura 1.4, c) y por tanto también existirán $2N$ intersticios en los centros de tetraedros con los iones $O^{2-}(F^-)$ en los vértices (Figura 1.4, d). Ahora, desde el punto de vista geométrico los cationes que pudieran caber en los intersticios tetraédricos [T] son aquellos que cumplen con la relación entre sus radios (R^+) y los radios de los aniones (R^-), que se enmarca entre los valores (R^+/R^-) 0,23 y 0,41 $[MeO_4]^{n-}$. Mientras que para las cavidades octaédricas [O] la relación R^+/R^- debe enmarcarse entre los valores 0,41 y 0,73 $[MeO_6]^{m-}$.

Es necesario aclarar que debido a que N es un número del orden del de Avogrado ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$), por tanto pueden desprejarse las discontinuidades en los límites externos de la escoria líquida: superficies de contacto con las paredes del cordón y con el medio gaseoso.

A temperaturas ligeramente superiores a la fusión, a la cual en una determinada escoria pueden coexistir las fases sólida y líquida, con poca diferencia de densidades entre estos dos estados, entonces en estas condiciones, el número de coordinación del estado líquido no debe diferir mucho del de su estado sólido. No obstante la difracción de RX demuestra que las escorias líquidas presentan cierto ordenamiento a escala nanoestructural, pero con un número de coordinación (NC) menor (5 y 11) que en el estado sólido (Figura 1.4,e), incitando un ordenamiento defectuoso, por lo que no existe un orden extensivo, que provoca la existencia de cavidades más voluminosas (Figura 1.4,e) y justifica así la movilidad de un líquido; con el incremento de la temperatura disminuye el NC, lo cual ocasiona una reducción de la viscosidad y de la densidad del líquido.

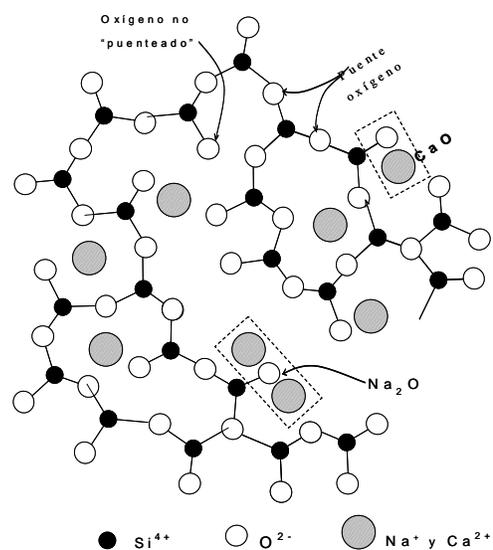


Figura 1.5: Modelo estructural de una escoria silicática vítrea amorfa.

En las escorias silicáticas (alumosilicáticas) se cumple la teoría establecida por Zachariasen [49] para sustancias silicáticas amorfas y demostrada por Warren [50] mediante DRX, en donde se establece que los vértices de los tetraedros conformados por oxígeno y en cuyos centros se encuentra el Si^{4+} (Al^{3+}), se entrelazan al azar tridimensionalmente entre sí, por lo menos por tres, a través de los oxígenos "puentes", formando cadenas de tetraedros de ordenamiento aleatorio (Figura 1.5). La ruptura de estos puentes de oxígeno se efectúa a través de la acción de cationes metálicos Me^{n+} ($n = 1$ o 2), que mantiene los eslabones "abiertos" (vértices de oxígeno libres) por uniones secundarias entre ellos: $-\text{Si}-\text{O}\cdots\text{Me}^{n+}\cdots\text{O}-\text{Si}-$ y su fortaleza es proporcional a la intensidad del poder polarizante q^+/r .

En general en la formación de escorias alumosilicáticas amorfas vítreas, los óxidos "ácidos" son esencialmente formadores de retículos y los "básicos" son rompedores de

éstos. Y al adecuar los criterios de Zachariasen [49] a las escorias silicáticas fundidas resulta que la concentración y la interacción del ión O^{2-} con los aniones complejos $[Si_xO_y]^{z-}$ ($z = [4x - 2y]$) presentan una influencia importante en las características ácido-base de la masa fundida, así como en su interacción con el metal de aporte. En dependencia de la composición química y la temperatura de la escoria silicática líquida y basada en el grado de polimerización y el número de oxígenos compartidos por los tetraedros, la estructura de los iones silicáticos complejos en la escoria puede coexistir en forma de tetraedros independientes, grupos tetraédricos múltiples independientes, secciones de cadenas, de cadenas dobles, de bandas, de hojas o armazones tridimensionales. La constitución estructural de la escoria sólida o líquida está gobernada fundamentalmente por la relación Si:O, que en gran medida influyen en las propiedades termodinámicas, metalúrgicas, químicas y físicas de la misma y de su interacción con la gota y el baño metálicos durante la soldadura.

6. Teoría ácido-base

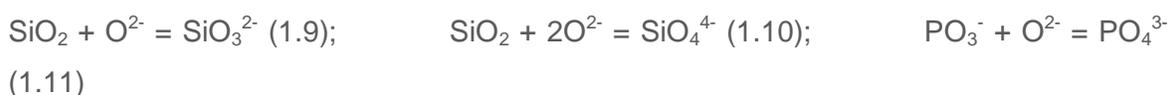
En la actualidad existen más de 34 teorías [51-53] sobre las características ácido base de las sustancias, lo cual es un intento de clasificar como un sistema las interacciones o reacciones entre reactantes y productos, involucrando al medio y considerando la estructura de las escorias (factores estéricos), la distribución electrónica, la polarizabilidad de los iones y otras propiedades (físicas, químicas, termodinámicas, etc.). El promedio de las propiedades ácido-base de las sustancias en una masa fundida de óxidos, silicatos y sales está dispuesto también por el medio en donde éstas interactúan.

En primer lugar es indiscutiblemente correcto considerar a los óxidos SiO_2 , B_2O_3 o P_2O_5 como los anhídridos de sus respectivos ácidos y a Na_2O , K_2O , MgO , CaO o BaO como los anhídridos de sus respectivas bases. Además, estos dos tipos de anhídridos pueden reaccionar entre ellos a relativamente bajas temperaturas formando "sales". Pero, lamentablemente desde este enfoque no se conduce a ningún pronunciamiento cuantitativo respecto a una valoración del grado ácido (acidez) o básico (basicidad) de los constituyentes (óxido y sales) o del sistema multicomponente en su conjunto, debido a que no se conoce cuantitativamente cuánto más fuerte o débil es un anhídrido ácido o básico con respecto a otro semejante (homólogo), ni tampoco la influencia del medio sobre estas características ácido base.

7. Consideraciones teóricas

En realidad existen un sinnúmero de enfoques teóricos sobre la acidez y la basicidad de las escorias y fundentes para SAW [52-58], pero el concepto electrónico de la teoría ácido base Lewis no se ha empleado como un criterio sistémico y adecuado para valorar las características ácido-base de este tipo de sustancias y probablemente sea este criterio el que más amplia y multifacéticamente pueda abarcar esta propiedad.

Las reacciones entre compuestos que contengan iones donadores de pares electrónicos tales como O^{2-} , S^{2-} y F^{-} y las sustancias no saturadas desde el punto de vista coordinativo, que contenga oxígeno unido covalentemente (por ejemplo, SiO_2 , TiO_2 , PO_3^{-}) pueden considerarse como reacciones ácido-base en el sentido de Lewis. En cualquier caso, la reacción conduce a la formación de un enlace covalente (frecuentemente del tipo sp^3) entre el donante y el aceptor, tal como sucede en la formación del SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} y PO_4^{3-} :



Estas reacciones entre las sustancias y otras muchas de tipo semejante son de considerable importancia durante la formación de la escoria en los procesos de la soldadura automática por arco eléctrico (SAW).

Es conocido que muchas importantes reacciones relacionadas con la metalurgia de la soldadura por arco eléctrico ocurren durante y posterior a la formación de la escoria en estado "líquido". Entonces, aquí se pretende exponer criterios sobre las características ácido base de los constituyentes simples y complejos de masas fundidas de escorias, en donde se encuentran presentes óxidos, silicatos, aluminosilicatos y sales. La formación de este tipo de escorias puede considerarse como una reacción de "neutralización-sustitución" de una base Lewis por un ácido complejo tipo Lewis. Este fenómeno de "neutralización-sustitución" se basa en conjugar efectos de polarización con las características ácido-base de los iones simples y complejos en las masas fundidas de óxidos, silicatos, aluminosilicatos y sales. El grado de "neutralización-sustitución" puede constituir una clasificación cualitativa útil que correlaciona y explica muchos fenómenos observados en las escorias del proceso SAW.

Primeramente, a partir de estos criterios, se propone que el comportamiento ácido-base de los constituyentes de las escorias en el estado líquido, independientemente del tipo de fundente del que se obtenga, puede expresarse por la ecuación siguiente:



Clasificación: base-1 Complejo ácido-base-1 Complejo ácido-base-2 Base-2

B es un reactivo nucleofílico (base Lewis) y A — X es un complejo que contiene un grupo reemplazable X (base Lewis) y un átomo electrofílico A (ácido Lewis). Si X — A se trata con una serie de bases, las fortaleza (fuerzas) relativas de ellas hacia el ácido A pueden compararse. En una reacción como (1.12) se supone que B actúa, en parte por lo menos, como un donante de electrones, y que A actúa como un aceptor, de modo que resulta un enlace covalente coordinado. Para B en combinación con algunos ácidos (A), el equilibrio depende fundamentalmente del carácter básico de B hacia el aceptor del par electrónico, en tanto que para otros ácidos, el equilibrio depende de la polaridad o de la polarizabilidad de B o del carácter básico hacia aceptor del par electrónico. Sobre estos criterios, las sustancias ácidas y básicas pueden dividirse en dos clases.

1. Un ácido “fuerte” es el que se une fuertemente a las bases que se unen fuertemente a componentes ácidos Lewis (carácter recíproco de fortaleza). La partícula representativa del ácido fuerte será de tamaño pequeño (R_A^{n+}), de carga positiva alta (q^{n+}), y no poseerá electrones de valencia (orbitales) que sean fácilmente distorsionados o separados (alto poder polarizante: (q^{n+}/R_A^{n+})). Una base “fuerte” es aquella partícula que se une fuertemente a un ácido Lewis. La partícula donante de electrones es de baja polaridad o polarizable (q^{m-}/R_B^{m-}) y alta electronegatividad. Esta base es difícil de oxidar y está asociada con orbitales completos de baja energía.
2. Un ácido débil es el que se une fuertemente a bases altamente polarizables o no saturadas. Un ácido débil es aquél en que el átomo aceptor es de gran tamaño, tiene pequeña carga positiva o cero, y tiene varios electrones de valencia fácilmente extraíbles. Una base débil (se une fuertemente a un ácido Lewis) tiene un átomo donante que es fácilmente polarizado, baja electronegatividad, y es fácilmente oxidado y asociado con orbitales de baja energía, vacíos.

El principio general para las reacciones ácido-base en este sistema es que los ácidos fuertes prefieren coordinar con bases fuertes, y que los ácidos débiles prefieren coordinar con bases débiles. Así, los iones de metal que son ácidos fuertes, tales como

Si^{4+} , Al^{3+} y Mg^{2+} tenderán a encontrarse en la escoria de soldadura con bases fuertes, tales como óxidos y carbonatos, en tanto que los ácidos débiles - como el Co^{2+} , Ni^{2+} y el Fe^{2+} (y no Fe^{3+}) - se encuentran comúnmente como sulfuros (el sulfuro S^{2-} es una base débil).

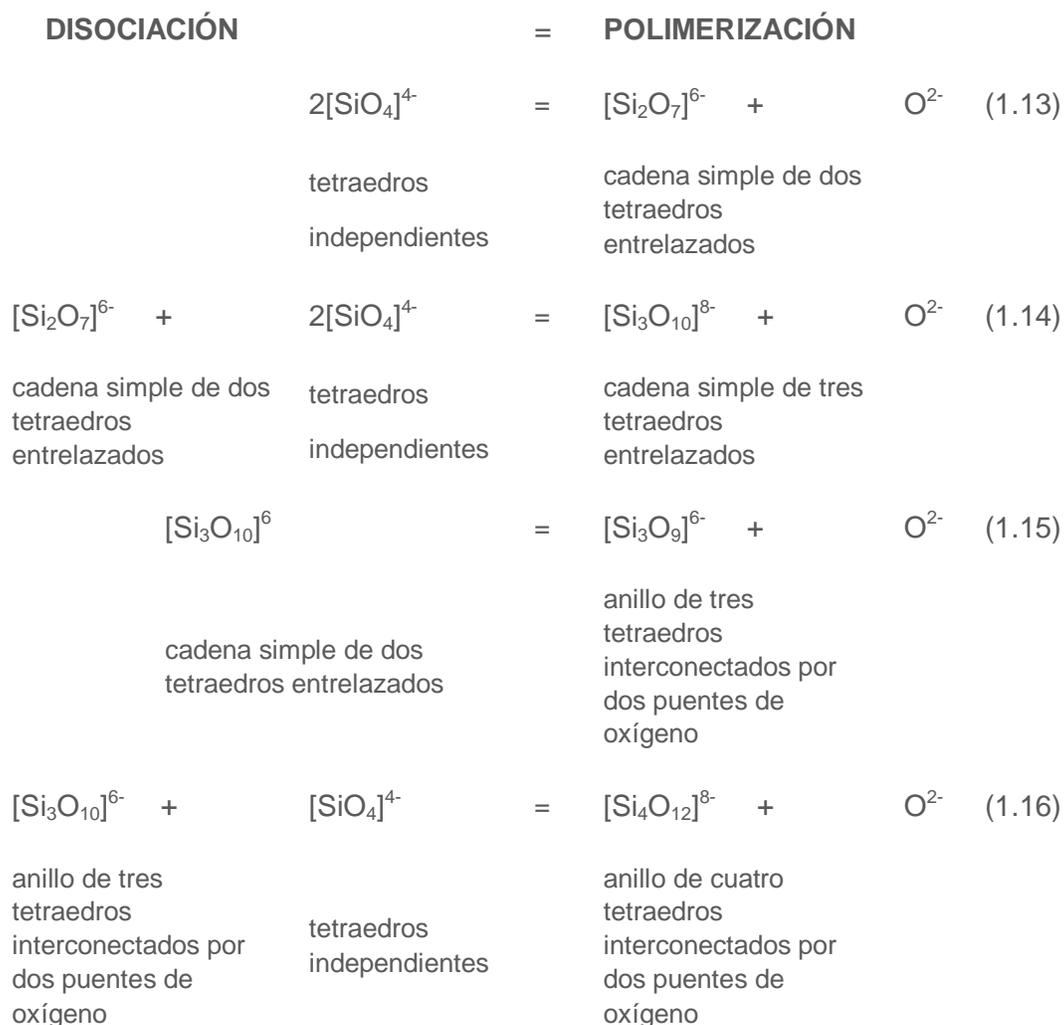
8. Influencias del anión complejo

Adicionalmente se pueden exponer también algunas consideraciones, que involucran factores estéricos y mediante los cuales puede abordarse el problema de la reactividad en “estado fundido” de masas silicáticas, además permiten adquirir conocimientos con los cuales se alcanza valorar los sistemas en donde interactúan silicatos y óxidos. Estas interacciones conducen a procesos escalonados en equilibrio, que pueden catalogarse como de disociación o de polimerización.

A continuación se exponen, por pasos, los posibles efectos estructuro-químicos, que se obtienen al añadir diferentes cantidades de óxidos MeO a una masa fundida de sílice $(\text{SiO})_x$ con estructura tridimensional y las relaciones átomo-gramo entre el silicio y el oxígeno en los aniones complejos:

- 1) Para concentraciones de 0 a 10-12 % de MeO el enrejado tridimensional de la sílice se disocia parcialmente en grandes bloques estructurales $[\text{Si}_n\text{O}_{2n}]$; $\text{Si}:\text{O} = 0,45-0,49$ para $n > 10$.
- 2) Para concentraciones entre 12 y 33 % de MeO predominan aniones complejos tridimensionales del tipo $[\text{Si}_{3n}\text{O}_{6n+3}]^{6-}$ o $[\text{Si}_{4n}\text{O}_{8n+4}]^{8-}$; $\text{Si}:\text{O} = 0,45-0,49$ para $n > 10$.
- 3) Para concentraciones entre 33 y 50 % de MeO concurren aniones complejos tridimensionales y cíclicos (en forma de anillos) del tipo $[\text{Si}_n\text{O}_{3n}]^{2n-}$; $\text{Si}:\text{O} = 0,3$ para cualquier valor de n .
- 4) Para concentraciones entre 50 y 67% de MeO están presentes aniones complejos de cadenas simples y cíclicos simples (en forma de anillos) del tipo $[\text{Si}_n\text{O}_{3n-1}]^{(2n+2)-}$; $\text{Si}:\text{O} = 0,3$ ídem que 3)
- 5) Para concentraciones entre 67 y ≈ 100 % de MeO existen aniones complejos de cadenas simples y a partir de 75 % predomina la formación de tetraedros independientes $[\text{SiO}_4]^{4-}$; $\text{Si}:\text{O} = 0,3$ hasta 75% y $\text{Si}:\text{O} = 0,25$ para $> 75\%$.

A determinadas concentración de MeO y temperatura deben encontrarse en equilibrio diferentes aniones complejos. Como tendencia general se puede afirmar que a temperaturas superiores a 300 K del estado líquido pastoso debe predominar la disociación. La polimerización o disociación puede describirse mediante las ecuaciones de equilibrio siguientes:



Es de notar que de las reacciones (1.13) al (1.16) aumentan los vértices comunes (puentes de oxígeno) provocando que durante la polimerización de aniones de estructura más compleja se formen iones oxígeno libres O^{2-} , observándose aún en escorias extremadamente ácidas la presencia de O^{2-} , aunque sea en pequeñas cantidades.

En general desde el punto de vista de las reacciones expuestas anteriormente puede considerarse a los ácidos como compuestos poco apantallados (la mayoría polimerizados) y las bases como bien apantalladas (generalmente no polimerizadas).



(ÁCIDO)

(BASE)

Según la ecuación de equilibrio (1.17) al añadir un óxido “básico” MeO (CaO, MgO, etc.) a la matriz silicática de un fundente se debe establecer un nuevo estado de equilibrio en la escoria desplazando hacia la disociación, pero al añadir un óxido “ácido” MeO₂ (SiO₂, TiO₂, ZrO₂, etc.) el equilibrio se establece hacia la polimerización (complejos aniónicos más voluminosos y tridimensionales).

En resumidas cuentas, a partir de todos los criterios expuestos anteriormente se puede considerar que la “neutralización” se efectúa en cada caso como un incremento del apantallamiento en el sistema total, lo cual es, en cierto modo, la fuerza generatriz de la reacción. También se puede considerar la “neutralización” en las reacciones en estado fundido “pastoso” como un equilibrio del grado de polimerización de los aniones de alta rigidez y, por tanto, poco polarizables (por ejemplo ácidos: SiO₂, B₂O₃ y similares). En sentido contrario, los óxidos básicos poseen aniones polarizables y deformables: especialmente los alcalinos y alcalinos térreos. Para la formación de la unión se alcanza un estado medio del grado de polimerización de los iones oxígeno. De esta forma, coincidiendo con varios autores [57, 59] se considera que una escoria con basicidad alta es aquella que exhibe una concentración alta (o una actividad alta) de iones libres O²⁻ y también un incremento en el rompimiento de la red silicática tridimensional; esto último está muy relacionado con la fluidez de la escoria.

Debido a las características de las materias primas utilizadas y a las condiciones de síntesis de matrices vítreas y cerámicas obtenidas en el CIS, las reacciones que más representan los productos obtenidos con distintos grados de cristalinidad [60, 61] son aquellas representadas por (1.13) y (1.14) bajo las condiciones expuestas en los incisos 1) y 2) en este epígrafe.

9. Influencia del catión

En los epígrafes anteriores se analizó cómo el carácter ácido-base de una escoria silicática es reflejado por las características de su anión complejo [Si_xO_y]^{z-} en relación con su interacción con el ion O²⁻. Ahora se abordará cómo se manifiesta el catión Meⁿ⁺ en su interacción con el ion O²⁻ en el marco de las características ácido base de la escoria.

Al valorar el carácter ácido-básico de los óxidos podemos enunciar generalmente que no existen de forma absoluta ácidos y bases. Por ejemplo, en el sistema binario SiO₂-P₂O₅,

el SiO_2 se comporta ante el P_2O_5 cómo una base, por lo que como conjetura podemos promulgar que esencialmente lo que debe predominar es el “anforetismo”. La acidez y la basicidad resultantes de una escoria vítrea son dependientes de su composición química y estructural e influye sobre la posición ácido-base del óxido “anfótero” a tomar en la estructura general de la misma. En escorias vítreas ácidas estos óxidos “anfóteros” al actuar como bases forman, por lo regular, poliedros de coordinación ($\text{NC}=\text{VI}$) $[\text{MeO}_6]$ ($[\text{AlO}_6]^{3-}$, $[\text{MgO}_6]^{10-}$, $[\text{FeO}_6]^{3-}$, pero estos mismos óxidos pueden actuar como ácidos en la misma escoria formando preferencialmente grupos tetraédricos ($\text{NC}=\text{IV}$) $[\text{MgO}_4]^{6-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$, $[\text{MnO}_4]^{6-}$, etc. Los óxidos tanto “ácidos” como “básicos” participan como moderadores de las características espaciales (estéricas) de la estructura interna de la escoria. En el caso de óxidos “anfóteros” de los metales de transición se puede reconocer fácilmente la posición de estos óxidos como formadores del retículo por el color de la escoria vítrea, ya que el color depende del número de coordinación (NC) de los iones participantes (véase más adelante Tabla 1.2).

A partir del reporte de la composición química de las escorias expresado fundamentalmente en forma de óxidos puede calcularse el contenido potencial de los posibles iones oxígeno O^{2-} , así como el volumen de los posibles iones oxígenos libres o asociados, en donde están “sumergidos” los cationes metálicos Me^{n+} , que según sus dimensiones y estados de oxidación pueden estar en diferentes formas coordinados: tetraédricamente $[\text{MeO}_4]^{(8-n+)}$ u octaédricamente $[\text{MeO}_6]^{(12-n+)}$. Es posible también en una escoria que un mismo catión presente números de coordinación (NC) diferentes. Según como se encuentren los cationes coordinados por los aniones oxígeno (O^{2-}) pueden convertirse en centros de color, donde la coloración y su intensidad se convierten como indicador del carácter ácido base de la escoria.

Es incuestionable que la composición física y química de una matriz de un fundente fundido o aglomerado o de sus escorias son indicios o reflejos del verdadero carácter ácido-base del consumible de soldadura. Existen muchos criterios para cuantificar el carácter ácido-base de las escorias de los consumibles de soldadura por arco eléctrico.

La naturaleza de las reacciones químicas entre la escoria y el metal del baño de soldadura ha sido ampliamente estudiada durante el proceso SAW, pero en términos generales las conclusiones que se han desprendido al respecto, particularmente en relación con la cuantificación de la basicidad o de la acidez de la matriz del fundente y de su escoria resultante, ha sido desde el punto de vista estructuro-químico poco abordado.

En la literatura de los años sesenta se difundió extensamente el criterio de valorar cuantitativamente los campos limítrofes de la acidez (A) y de la basicidad (B) a partir de la composición química de una escoria o de la matriz de un fundente sobre la base de los valores que surgen de las relaciones entre los óxidos básicos, ácidos y anfóteros y sales [54, 56]. Esta relación expresa la influencia de la composición química de la escoria fundida sobre las propiedades y características químicas de los cordones de soldadura.

10. Cuantificación del carácter ácido-base

Existen múltiples expresiones (34 según Zeke, 1980) [51] para cuantificar el carácter ácido o básico de la escoria de un consumible de soldadura. Como criterios teóricos, que fundamentan la basicidad de una escoria fundidas existen dos tendencias: una la teoría molecular y la otra iónica. Nuestro criterio es que, por lo general, el predominio del carácter iónico o molecular depende de la temperatura y de la composición química. A temperaturas superiores a 2000 K y un contenido enmarcado entre 40 y 50 % de MeO + Me₂O y 5-10 % de CaF₂ debe predominar el carácter iónico en la escoria, pero a temperaturas inferiores de 2000 K debe incrementarse el carácter molecular [32].

10.1. ÍNDICE DE BASICIDAD ÓPTICO BASADO EN EL CARÁCTER IÓNICO DE LA ESCORIA

Una vertiente, poco usada, de la cuantificación del carácter ácido-básico puede constituir el registro de la intensidad de la luz que brinda las láminas delgadas de escoria. El color de las escorias asociado al espectro de la luz visible (también posible en los rangos infrarrojo y ultravioleta) está determinado por la longitud de onda (λ) de su espectro de absorción.

Datta y Parekh [62] realizaron estudios en que compararon los valores del índice de basicidad BI reconocido por el Instituto Internacional de Soldadura (WII), fórmula (1.19), con el índices de basicidad óptica B_{opt} (1.18), que se define como la relación del poder donador de electrones del oxígeno en un sistema de óxidos sobre el poder donador de electrones de aniones libres del óxido y se expresa por la fórmula (1.18).

$$B_{\text{optica}} = \sum_{\substack{\text{todos los} \\ \text{cationes}}} \left[\frac{z_c \cdot R_c}{2.79 - (x_c - 0.26)} \right] \quad (1.18)$$

donde z_c es el número de coordinación del catión (o el número de cargas asociadas a él), R_c es la relación del número de moles del catión sobre el número total de moles de

oxígeno en el sistema de óxidos del fundente y χ_C es la electronegatividad del Pauling del catión [62, 63]. Este método para calcular la basicidad de fundente presenta una ventaja considerable, que consiste en emplear parámetros cuantificables obtenidos de una técnica espectroscópica.

Además se observó una correlación bastante buena entre los valores de B_{opt} y el contenido del oxígeno del cordón de soldadura y los valores de la resistencia al impacto. Se concluyó como tendencia general que a mayores valores B_{opt} los niveles de oxígeno en el metal depositado de la soldadura eran menores [62], comparados con los calculados con IB (1.19).

También la coloración de las escorias puede ser tomada como criterio del carácter ácido-básico de las escorias, al usar algunos cationes de los metales de transición como indicadores de color (Ni^{2+} , Cu^{2+} , etc.).

En la Tabla 1.1 se exponen los colores espectrales y sus complementarios en la región visible del espectro electromagnético de las radiaciones y en la Tabla 1.2 se exponen las

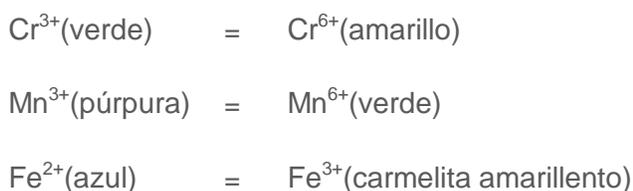
(λ , Å)	Color espectral	Colores complementarios
4100	Violeta	Amarillo limón
4300	Índigo	Amarillo
4800	Azul	Anaranjado
5000	Azul verdoso	rojo
5300	Verde	púrpura
5600	Amarillo limón	Violeta
5800	Amarillo	Índigo
6100	Anaranjado	Azul

Ión	Características	
	[MeO ₄] (ácidas)	[MeO ₆] (básicas)
Cu^{2+}	carmelita amarillento	azul
Co^{2+}	azul	rosado
Ni^{2+}	púrpura poco intenso	amarillo
Mn^{2+}	incolore	levemente anaranjado
Fe^{3+}	carmelita	amarillo claro

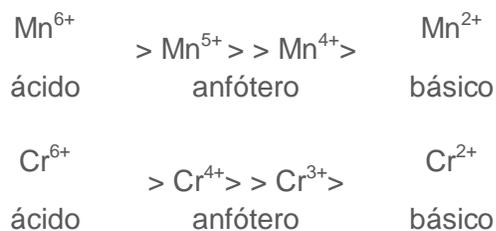
Nota: 4 y 6 son los números de coordinación

coloraciones de matrices fundidas de fundentes aglomerados provocadas por los iones metálicos como indicadores del carácter ácido base. La intensidad de la coloración puede ser un parámetro cuantitativo del carácter ácido-básico de la escoria.

Durante la formación de la escoria en su interacción con el metal de aporte ocurren también reacciones REDOX, en los cuales los estados de oxidación de los cationes polivalentes de los elementos de transición son influenciados por las características ácido-base del medio. Los diferentes estados de oxidación de los iones conducen a muchos metales a diferentes coloraciones.



Catalogar un catión como anfótero en estado sólido o fundido es muy difícil debido al hecho de que no hay un criterio definido ni establecido para tal estado. No obstante, entre los elementos de transición, los óxidos correspondientes a los cationes Ti^{4+} , V^{4+} , Cr^{4+} , Fe^{4+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , entre otros presentan propiedades anfóteras. En general, para los elementos de transición polivalentes, mientras más pequeño y más altamente cargado sea un ion, más ácido es:



10.2. ÍNDICE DE BASICIDAD MOLECULAR

Al partir de la teoría molecular, el Instituto Internacional de Soldadura (WII) propone para el cálculo del índice de basicidad (BI), acorde a los criterios originales de Tuliani (1969)[54], la fórmula siguiente:

$$BI = \frac{CaO + MgO + Na_2O + K_2O + CaF_2 + \frac{1}{2}(MnO + FeO)}{SiO_2 + \frac{1}{2}(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (1.19)$$

Donde CaO, MgO, etc., representan las concentraciones máscas expresadas en por cientos (%) de estos compuestos. El WII establece que cuando BI adquiere el valor inferior a 1 se considera que la escoria del consumible es ácida, entre 1 y 1,5 neutral, entre 1,5 y 2,5 semibásico y superior a 2,5 básico.

Por otro lado, también, el WII propone el índice de Mori (BL) para la determinación del carácter ácido-básico de una escoria, según la teoría molecular, mediante la fórmula siguiente:

$$BL = 6.05CaO^* + 4.8MnO^* + 3.4FeO^* - (6.31Al_2O_3^* + 4.97TiO_2^* + 0.2Al_2O_3) \quad (1.20)$$

Donde las fórmulas químicas CaO^* , etc., expresan las fracciones molares de la composición química de la escoria.

En el caso de utilizar el Índice Mori (BL), la escoria del consumible evaluado es básica al adquirir BL (1.20) un valor negativo, neutro cuando el valor es cercano a cero y ácido si el valor es positivo.

También se utiliza con frecuencia una variante **mejorada (m)** de la propuesta de Tuliani (1.19) para el cálculo del índice de basicidad (IB_m), que se expresa por la fórmula siguiente[4]:

$$IB_m = \frac{0,018CaO + 0,025MgO + 0,016Na_2O + 0,011K_2O + 0,013CaF_2 + \frac{1}{2}(0,014)(MnO + FeO)}{0,017SiO_2 + \frac{1}{2}(0,01)(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)}$$

(1.21)

- En esta fórmula cuando el índice de basicidad mejorado (IB_m) toma el valor de $IB_m < 1$ se considera la escoria ácida; cuando $IB_m > 1$ la escoria es básica y para el valor de $IB_m = 1$ la escoria es neutra.

En la expresión (1.21) las fórmulas químicas de los óxidos y las sales representan concentraciones expresadas en por cientos de masa (%) de la escoria, mientras los coeficientes numéricos (factor molar) son los inversos de las masas moleculares (1/MM) correspondientes a sus respectivos óxidos y sales. En el numerador de la fórmula (1.21) se representan fundamentalmente las sustancias básicas y en el denominador preferentemente las ácidas. En el denominador, el quebrado $\frac{1}{2}$ multiplicando varios óxidos está sugiriendo un indicador del carácter dual del comportamiento ácido-base de

los óxidos encerrados en el paréntesis, es decir, que indica parcialmente las características anfóteras de esos óxidos, pero sin dejar de resaltar su carácter de formadores de retículos. Sin embargo, el quebrado $\frac{1}{2}$ en el numerador conduce a promediar el valor del contenido de los óxidos, debido a la similitud de sus masas moleculares y su comportamiento básico. Al multiplicar los contenidos porcentuales por el factor molar convierte la expresión (1.21) en una relación estequiométrica molar entre los componentes “básicos” y los “ácidos”, que expresa más adecuadamente la forma cuantitativa de las interacciones metalúrgicas (química) entre los constituyentes de la escoria y los del metal líquido. Además desde el punto estructuro-químico esta fórmula (1.21) expresa mejor la cantidad de O^{2-} referidos a la relación Si:O en la estructura iónica silícica $[Si_xO_y]^{z-}$, lo cual hace que esta expresión presente una mejor correspondencia con la actividad termodinámica, y por ende con otros parámetros termodinámicos. La posición de estos óxidos en el numerador y en el denominador reafirma su preferencia como agentes de características nucleofílicas y electrofílicas respectivamente: como rompedores o formadores de retículos simultáneamente. Es conveniente recordar que las escorias de soldadura se distinguen de las metalúrgicas por su composición química más compleja y el tiempo de solidificación; por lo que debe prestarse atención a la capacidad potencial de ciertos iones para efectuar, en la red amorfa vítrea o parcialmente cristalizada, amplias sustituciones isomórficas del tipo tanto isovalente como heterovalente en sus partes aniónicas complejas y catiónicas.

10.3. COMPARACIONES ENTRE LOS VALORES IB_M Y BI

En función de cómo se combinen entre sí los tetraedros de oxígeno y Si, $[SiO_4]^{4-}$, y oxígeno y Al, $[AlO_4]^{5-}$, existirán sustituciones heterovalentes entre cationes (Ti^{4+} , Zr^{4+}) debido a que éstas van acompañadas de otras generalmente en las regiones donde se presentan análogas sustituciones entre aniones O^{2-} por F^- , algo parecido se ha observado en la síntesis de fundentes fundidos y matices fundidas de fundentes aglomerados, cuando se emplea el choque térmico por vertido en agua para granular masas fundidas silicáticas [6, 34, 64, 65].

La espectroscopia infrarroja (IR) muestra que pueden existir amplias sustituciones de F^- por OH^- e incluso de O^{2-} por OH^- en los silicatos durante los procesos hidrotermales y de fusión y vertido en agua [65-67].

Una comparación entre los valores IB_m y BI obtenidos por sus respectivas fórmulas y aplicadas a silicatos de calcio con diferentes estructuras y composiciones químicas, se

exponen en la Tabla 1.3, en la que se observa que el índice de basicidad IB_m expresa mejor la estructura química que BI la cantidad de iones O^{2-} posiblemente activos que se encuentran en los respectivos silicatos (compare los datos de las columnas 5, 6 y 7 de la Tabla 1.3).

Tabla 1.3: Características estructuro-químicas y ejemplos de cálculo de los índices de basicidad BI y IB_m							
Disposición de los tetraedros $[SiO_4]^{4-}$	Ejemplos		Relación, Si:O	Exceso de iones O^{2-} en relación con SiO_2 (1:2)	Carácter ácido-básico		
	Fórmula				BI [54]	IB_m [56]	$\frac{(BI_m - IB)}{IB} 100$ [%]
	iónica	molecular					
Independiente	$2Ca^{2+}$ $[SiO_4]^{4-}$	$2CaO \cdot SiO_2$	1:4	2,0 O^{2-}	1,867	2,00	7,12
Parejas	$3Ca^{2+}$ $[Si_2O_7]^{6-}$	$3CaO \cdot 2SiO_2$	2:7 (1:3,5)	1,5 O^{2-}	1,400	1,50	7,14
Anillos	$1Ca^{2+}$ $[SiO_3]^{2-}$	$CaO \cdot SiO_2$	1:3	1,0 O^{2-}	0,933	1,00	7,18
Cadenas sencillas	$2Ca^{2+}$ $[Si_2O_6]^{4-}$	$CaO \cdot SiO_2$	1:3	1,0 O^{2-}	0,933	1,00	7,18
Cadenas dobles	$3Ca^{2+}$ $Si_4O_{11}]^{12-}$	$3CaO \cdot 4SiO_2$	4:11(1:2,5)	0,75 O^{2-}	0,700	0,75	7,14
Laminas	$2Ca^{2+}$ $[Si_4O_{10}]^{4-}$	$CaO \cdot 2SiO_2$	2:5 (1:2,5)	0,5 O^{2-}	0,469	0,50	6,61
Armazón	$[SiO_2]^0$	SiO_2	1:2	0,0 O^{2-}	0	0	0

Es conveniente aclarar que la sílice (SiO_2) también forma compuestos con los óxidos “anfóteros”, por ejemplo con la alúmina (Al_2O_3), que presenta la capacidad de formar tetraedros con el oxígeno del tipo $[AlO_4]^{5-}$, que conformarán parte de aniones complejos de los retículos alumosilicáticos $[Si_xAl_yO_w]^{z-}$, ($z = 4x+3y-2w$) y constituyen centros activos

por no presentar la neutralidad eléctrica de los tetraedros de silicio $[\text{SiO}_4]^{4-}$ al ser interconectados tridimensionalmente en la red silicática.

Es conveniente aclarar aquí que las escorias silicáticas y/o aluminosilicáticas primarias, que se formaron de la matriz de los fundentes, presentan, a temperaturas cercanas a la fusión, una herencia estructuro-química de los componentes silicáticos y aluminosilicáticos formadores de estas matrices y que influyen en la estructura final de la posible escoria. La conformación estructuro-química de las escorias formadas a partir de sílice y alúmina es compleja y presenta una capacidad de reaccionar tanto con óxidos “básicos” (CaO, MgO, MnO, FeO) como con “ácidos” (TiO_2 , ZrO_2) para formar, según el carácter “ácido” o “básico” global, iones complejos, ubicándose el ión Al^{3+} (Ti^{4+} , Zr^{4+}) tanto tetraédricamente $[\text{AlO}_4]^{5-}$ en las “plazas” de los formadores de retículo (ácido) como octaédricamente $[\text{AlO}_6]^{9-}$ en las de los rompedores de retículos (básicos). Este fenómeno se manifiesta frecuentemente en la naturaleza, en los minerales polimorfos del SiO_3Al_2 : andalucita, sillimanita y cianita [68].[69]

A continuación se expone en la Tabla 1.4 la valoración del carácter ácido base de tres escorias de fundentes fundidos, obtenidos en el CIS, con parámetros operacionales idénticos de los procesos de síntesis y vertido.

Tabla 1.4: Composición química en % de escorias de tres fundentes fundidos (EFF) y el cálculo correspondiente a los índices y coeficientes de basicidad (BI y IB_m) y la diferencia porcentual entre ellos Δ (%).												
Escorias	Óxidos	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	CaF_2	MnO	FeO	$\Sigma(\%)$	BI	IB_m	$\Delta(\%)$
	EFF-1	41,3	1,5	5,3	12,0	4,1	30,8	4,3	99,3	0,92	0,99	7,69
	EFF-2	31,7	16,8	8	24,5	11,9	3,9	3,0	99,8	1,19	1,56	31,22
	EFF-3	23,5	19,9	28	13,2	7,5	3,6	3,5	99,2	1,56	1,99	27,69

Tabla 1.5: Escalas de acidez y basicidad para escorias silicáticas y aluminosilicáticas según los valores numéricos del índice de basicidad modificado (IB_m) ²⁹

En la Tabla 1.4 se observa una notable diferencia entre los valores de IB_m y BI para escorias constituidas de varios óxidos, incrementándose notable y regularmente al aumentar la basicidad de la misma, pero si se

IB_m	Categoría	Significado
>2,00	EB	Extra básico
1,75-2,00	FB	Fuertemente básico
1,50-1,75	B	Básico
1,10-1,50	LB	Ligeramente básico
1,05-0,95	N	Neutro
0,90-0,75	LA	Ligeramente ácido
0,75-0,50	A	Ácido
0,50-0,25	FA	Fuertemente ácido
< 0,25	EA	Extra ácido

comparara escorias constituidas sólo por sistemas binarios, es decir por dos óxidos (uno ácido y otro básico) de estequiometría definida, entonces se mantiene constante la diferencia entre los valores de basicidad BI y IB_m , (compárese columna 8 de la Tabla 1.3 con las 11, 12 y 13 de la Tabla 1.4). También existe notables diferencias entre las comparaciones a partir de las denominaciones semi- cuantitativas de amplio rango, utilizadas para clasificar BI de ácido ($BI < 1$), neutral ($1-1,5$), semibásico ($1,5-2,5$) y básico ($> 2,5$), adquiriendo aún una menor significación y correspondencia al compararla con los criterios de clasificación de IB_m : ácido (< 1), neutral (≈ 1) y básico (> 1).

En la Tabla 1.5 se propone una escala más amplia de valores para clasificar el grado de acidez y basicidad de una escoria, matriz o fundente según el índice IB_m .

10.4. RELACIÓN ENTRE LA BASICIDAD Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL CORDÓN

Cualquier indicador que exprese el carácter ácido-básico de un fundente o de la escoria resultante debe reflejar, en cierta medida, la calidad del consumible de soldadura empleado en el proceso SAW mediante los valores de una propiedad físico-mecánica del metal depositado.

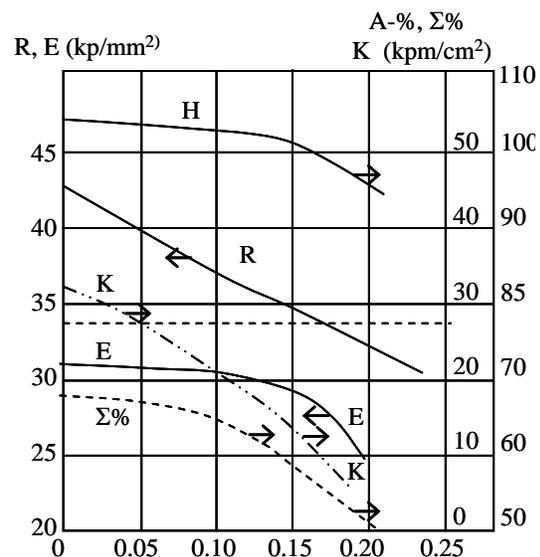


Figura 1.6: Comportamiento de las propiedades mecánicas del acero en función del oxígeno disuelto; H-Dureza, K-Resiliencia, A-%- Alargamiento, según

Todos estos indicadores de basicidad se han relacionado en mayor o menor medida con el contenido de oxígeno en el cordón de soldadura, que como es conocido afecta estas propiedades [4, 9, 11, 14]. En la Figura 1.6 se expone cómo el contenido de oxígeno en el cordón de soldadura afecta las propiedades físico-mecánicas.

En consonancia con este postulado, Eagar [70] investigó diferentes fundentes para la soldadura de arco sumergido (SAW) encontrando como tendencia que con el incremento del índice de basicidad (BI, (1.19)) hasta el valor de 1,5 el contenido de oxígeno en el cordón disminuía hasta un valor de alrededor de 250 ppm (0,025%) y luego alcanza un valor de meseta para valores mayores de basicidad (BI>1,5).

En la Figura 1.7 se observan fluctuaciones hasta 100 ppm para un mismo valor de BI, independientemente de si el fundente es ácido o básico. También para un mismo contenido de oxígeno en el metal de soldadura se denotan oscilaciones considerables en los valores de BI (WII). Estas oscilaciones están relacionadas con que el BI (WII) no refleja acertadamente la estructuroquímica de la masa fundida ni el contenido del oxígeno activo que puede interactuar con el metal de soldadura y que los mecanismos por donde transita el oxígeno para oxidar y/o disolverse en el metal de soldadura son muy complejos.

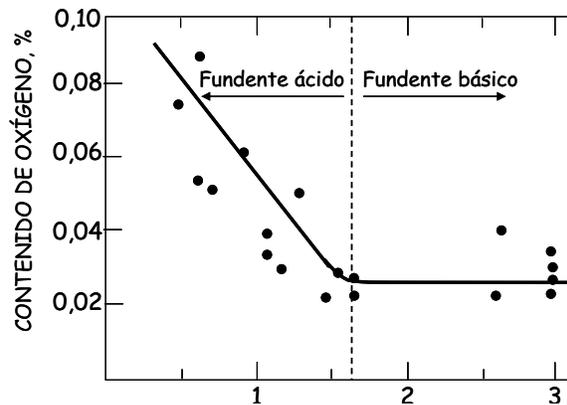
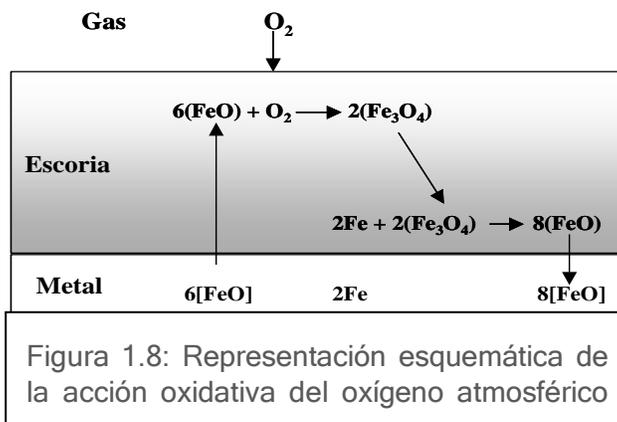


Figura 1.7: Comportamiento del contenido de oxígeno en el metal de soldadura en función de los valores de

En el proceso SAW, las fuente de oxígeno contaminantes del cordón son el aire, la escoria, la presencia de óxidos de Fe en la superficie del metal base, así como los contenidos de oxígeno en el alambre-electrodo y del metal base. Las características estructuro-químicas de las escorias alumosilicáticas o silicáticas pueden contribuir a transportar indirectamente la acción oxidativa de oxígeno atmosférico u ocluido entre los granos del fundente [22] al baño de soldadura mediante un mecanismo REDOX, representado en la Figura 1.8.

En realidad las escorias no aíslan totalmente al metal de los componentes del medio gaseoso circundante, sino que sustituye solamente su interacción directa por la de difusión. A través de la escoria pueden difundirse los gases o los metales (en forma de sus óxidos primarios) en el límite de separación con la fase gaseosa, allí se oxidan los



constituyentes y son transportados al baño de soldadura, transfiriéndole el oxígeno “atrapado”. De esta forma, debido a que el hierro que posee varios estados de oxidación, puede facilitar la transferencia del oxígeno siguiendo el esquema de la Figura 1.8 (entre paréntesis aparecen los componentes de la escoria).

La interacción de la escoria con el metal depende de su composición estructuro-química, normalmente compleja, de la viscosidad y de la temperatura. El equilibrio entre los componentes de las fases escorial y metálica, así como la posibilidad del surgimiento de los procesos REDOX se determinan de forma generalizada por la ley de distribución basada en la ley de acción de masa.

Prestigiosas investigaciones confirman que la cantidad total del oxígeno, que se encuentra en el cordón obtenido por SAW con fundentes aluminosilicáticos, sobrepasa con creces el contenido de $[\text{O}^{2-}]$ atribuido a la existencia de FeO [71, 72]. Como tendencia general se observó que las inclusiones no-metálicas son las mayores representantes de estas fuentes y con el incremento del contenido de Si y Mn en el cordón aumenta significativamente la concentración de estos elementos en las inclusiones de óxidos y disminuye proporcionalmente la cantidad de FeO [4, 71, 72] (véase Tabla 1.6).

Tabla 1.6: Contenido de oxígeno e inclusiones de óxidos en el cordón de soldadura obtenido por SAW con un fundente fundido OCLJ-45 [4]						
Oxígeno en el cordón		Oxígeno en las inclusiones de óxidos				
Total	en FeO	Total	SiO ₂ -%	MnO-%	FeO-%	Al ₂ O ₃ -%
0,128	0,0226	0,067	43,7	40,4	1,9	14,0

La interacción activa de la escoria y el metal del baño en la interfase a elevadas temperaturas del proceso de soldadura conlleva a una variación de la composición

química y física del metal del cordón, debiendo ser considerado este aspecto al desarrollar el procedimiento de la tecnología de soldadura a emplear, aspecto importante a valorar por los tecnólogos.

Como resumen sobre la cuantificación del carácter ácido-base podemos decir que se han empleado varios métodos al estudiar la fortaleza de los ácidos y bases en estado sólido y en masas fundidas. Se han incluido estrategias experimentales tan diversas como la determinación de la estabilidad de los iones complejos $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{z-}$, $[\text{Si}_x\text{Al}_w\text{O}_y]^{z-}$ y $[\text{MeO}_{4(6)}]^{n+(m+)}$, de los calores de reacción y de formación y de la concurrencia (competencia) entre ácidos por una base, entre otros. La comparación de las fortalezas obtenidas por estos métodos, con las que se obtienen con otro tipo de método experimental, puede diferir bastante e incluso pueden ser diametralmente contradictorias; por ello, debe tenerse especial cuidado con tales comparaciones, pues aún no existe un método de validez absoluta y universal sobre este aspecto.

En el Grupo de Investigación de Materiales para Soldar (GIMAS) del CIS, estas consideraciones teóricas ha sido valoradas, algunas aceptadas y otras ampliadas. También se han extendido estas concepciones al considerar a las escorias silicáticas y aluminosilicáticas fundidas resultantes de la soldadura como un fenómeno de “solvatación”, en virtud de la cual los cationes de los elementos químicos (E) de las sustancias fundidas pueden combinarse con los aniones (O^{2-} , F^-) como solvente (>90% del volumen total) para formar solvatos iónicos $[\text{EO}_x]^{z-}$ ($x = 3, 4, 5, \dots, 8$) o moleculares con diferente fortaleza en la unión $\text{E}\cdots\text{O}^{2-}$, pudiendo coexistir moléculas de óxidos libres en dependencia de la temperatura del medio.

11. Viscosidad

El grado de fluidez (propiedad inversa a la viscosidad) desempeña una importancia relevante en los procesos de interacción entre la escoria y el metal líquido (en la gota y el baño), en particular cuando la velocidad de una etapa importante del proceso o todo el proceso es determinado por la difusión, por lo que cuanto menor sea la viscosidad, tanto más intensamente transcurre la difusión y frecuentemente acompañada por procesos REDOX (véase Figura 1.18). En concordancia con esto es importante, al confeccionar las matrices de los fundentes, lograr que las escorias durante la realización de la soldadura sean lo más homogéneas y funcionales metalúrgicamente. Ya que si éstas contienen o se forma en ellas una notable cantidad de partículas no solubles de

óxidos refractarios u otras sustancias de alta temperatura de fusión alterarían topoquímicamente las funciones de las escorias, resultando microzonas en el cordón de soldadura con características físicas y químicas algo diferentes del resto del mismo. Las escorias derivadas de fundentes aglomerados son menos homogéneas que las correspondientes a los fundentes fundidos. Por esta razón, los conocimientos sobre la viscosidad (la fluidez) de la escoria en el sistema metal-escoria son de gran importancia para prever algunas propiedades del cordón de soldadura. También hay que tener en cuenta que la viscosidad del metal líquido del cual se forma el cordón, por ejemplo, a 1873 K (1600 °C) oscila dentro de los límites entre 0,0045 y 0,0085 Pa·s ($1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} = 10 \text{ poise}$), mientras las escorias de soldadura por arco eléctrico oscilan regularmente entre 0,2 y 5 Pa·s para aquellas de composición silicáticas y aluminosilicáticas y para las salinas con predominio de CaF_2 (hasta 40 %) entre 0,05 y 0,5 Pa·s [29, 31, 55, 59, 73].

Otro aspecto a considerar de las escorias con respecto al metal del cordón es la densidad que para las escorias se encuentra en el rango de 2,6 hasta $3,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, mientras la del metal de los cordones oscila con mayor frecuencia entre 7,3 y $7,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. También se diferencian en que el metal líquido solidifica a una temperatura determinada, mientras en la escoria la solidificación se realiza en un relativamente amplio rango de temperatura.

Como regla general, en las escorias aluminosilicáticas del sistema de óxidos $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ se observa que con el incremento de la temperatura la viscosidad disminuye paulatinamente, tendiendo asintóticamente al eje de las abscisas.

El sistema ternario de óxidos del tipo $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ha sido ampliamente estudiado física y termodinámicamente, e indagar sobre él puede servir, además, de base para el desarrollo de sistemas más complejos.

Como regla general, en las escorias aluminosilicáticas del sistema de óxidos $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ se distingue que para una composición química fija la viscosidad disminuye con el incremento de la temperatura (véase Figura 1.9), pero con diferentes gradientes de

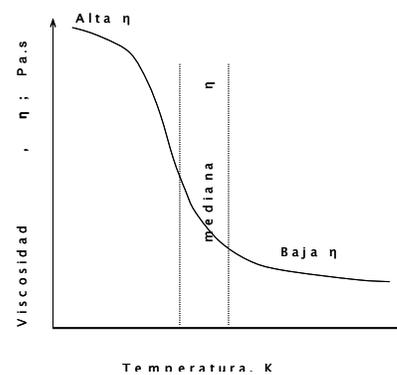


Figura 1.9: Representación esquemática del comportamiento de la viscosidad de una escoria en función de la

temperatura al comparar diferentes zonas, tal como se observa en la Figura 1.9. La dependencia de la viscosidad ($\eta < 10$ Pa.s) con la temperatura se inserta en las conjeturas térmicas de Boltzman y puede expresarse según la fórmula:

$$\eta = k \cdot e^{\frac{E_n}{RT}} \quad (1.22) \quad \text{y} \quad \log \eta = A + B/T \quad (1.22a)$$

Donde k es una constante y E_n corresponde a la energía de activación de fluido viscoso.

Sin embargo para la descripción del comportamiento de la viscosidad de escorias silicáticas ($\eta > 10$ Pa.s) esa fórmula no es suficiente. De las múltiples investigaciones para posibilitar una concepción numérica más exacta para rangos de η entre 10 y 10^{12} Pa.s se propuso la ecuación desarrollada por Fulcher [74] y Tammann [75] (citados por Ubbeloh de [76]).

$$\eta = k' \cdot e^{\frac{E_n}{T-T_0}} \quad (1.23) \quad \text{y} \quad \log \eta = A + B/(T - T_0) \quad (1.23a)$$

Donde A , B y T_0 son constantes dependientes de la temperatura, por lo que para su determinación se necesita el valor experimental de la viscosidad a tres temperaturas diferentes.

En el sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ se observa en la Figura 1.10 que, para diferentes relaciones de composición entre los tres componentes a diferentes temperaturas 1 873 (1 600), 1973 (1 700) y 2 173K (1 900°C), las isolíneas de viscosidad atraviesan amplias zonas de composición de los diagramas. Con el aumento de la temperatura desde 1873 (1600) hasta 2173 K (1900°C) de las masas fundidas según el contenido de sílice, cal y alúmina, éstas isolíneas pueden, manteniendo constante la relación de los dos restantes componentes, variar los valores de la viscosidad en amplios rangos, que oscilan desde 3 hasta 1 Pa.s (ricas en sílice, ≈ 60 %) y para aquellas con alto

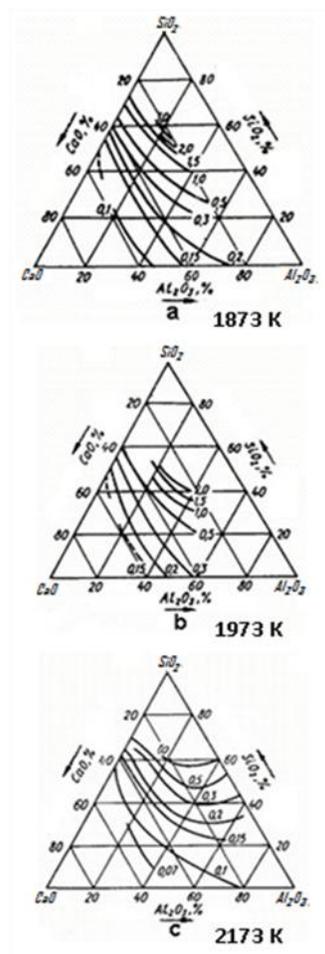


Figura 1.10: Comportamiento de la viscosidad (Pa.s) de masas fundidas de alumosilicatos del sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ a tres temperaturas diferentes: 1 873, 1 973 y 2 173 K, 1 973 y 2 173 K.

contenido de cal (55-60 %) la viscosidad toma valores desde 0,1 hasta 0,07 Pa·s.

En los tres diagramas se observa, por lo general, para una temperatura fija dentro del rango enunciado de composición, la tendencia manifiesta de que si se mantiene constante un valor de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 7/3 y 3/7 e incrementando el contenido cal (entre 20 y 60 %) la viscosidad de las masas fundidas disminuye paulatinamente desde los valores entre 3 y 0,1 Pa·s para 1873 K (1600 °C) hasta aquellos entre 1,0 y 0,07 Pa·s para 2 173 K (1 900 °C). Obsérvese en la Figura 1.10 que el efecto del incremento de la concentración del CaO en la disminución de la viscosidad para ambas temperaturas citadas es la causa principal, y no las energías cinética y vibracional suministradas por el aumento de la temperatura ($\Delta T = 300$ K), la que resulta insuficiente para ocasionar el número de rupturas de enlaces $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ y provocar efectos observados en la disminución del gradiente de la viscosidad de la masa fundida. Entonces el efecto coadyuvante para tal disminución de la viscosidad está relacionado con la acción de rompimiento de enlaces del oxígeno puente $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ por el efecto “rompedor” de retículos del catión Ca^{2+} .

Una tendencia similar se pone de manifiesto al disminuir desde 70 hasta 10 % el contenido de la sílice manteniendo constante la relación $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para los valores entre 4/1 y 1/4 pero ahora los cambios de los gradientes de las viscosidades son más bruscos (menos paulatinos) en su trayectoria dentro de las dos temperaturas anunciadas anteriormente. Esto se debe probablemente a la disminución de la fortaleza de los enlaces $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ por la inserción de tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$ en determinados segmentos de la cadena silicática donde el ion Ca^{2+} interactuaba con mayor intensidad y eficiencia en la ruptura de los enlaces de los oxígenos puentes $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$.

Como tendencia general, del coeficiente de viscosidad (η) de las escorias fundidas resultantes del proceso SAW, independientemente de si son cortas o largas, a la temperatura del baño de soldadura (≈ 2000 K) no debe excederse de 0,1...0,5 Pa·s, debido a que para valores superiores de la viscosidad los procesos o reacciones que dependen de la difusión son atenuados significativamente. Otro aspecto a considerar con la variación de la viscosidad de los alumosilicatos dentro de los valores recomendados es la morfología del cordón (factor de forma), cuando el gradiente de viscosidad en función de la temperatura y el tiempo es relativamente grande los cordones son más estrechos y altos que aquellos obtenidos por gradientes de viscosidad más bajos. Todos son factores a tener en cuenta al diseñar las matrices de los fundentes para SAW,

especialmente aquellos destinados al recargue o relleno superficial. Resulta interesante conocer cómo varía la viscosidad respecto a la influencia de ciertos cationes en la composición química de las escorias aluminosilicáticas para esgrimir este postulado como un criterio de alto valor estratégico a tener en cuenta al desarrollar una matriz de un fundente a partir de las materias primas disponibles. Para validar lo expuesto se

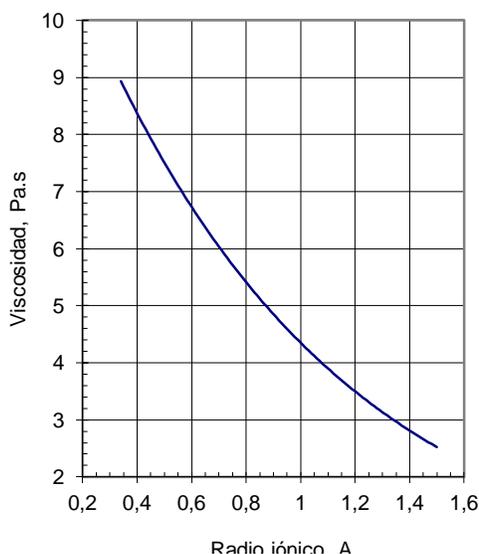


Figura 1.11: Comportamiento isotérmico de la viscosidad de una escoria del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ en función del radio iónico del catión del óxido añadido (10 %)

Tabla 1.7: Influencia de los valores de las radios catiónicas [64] de óxidos sobre la viscosidad de una escoria del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Ion (NC)	Radio iónico	η_{exp} Pa·s	η_{teor} Pa·s
Si^{4+} (IV)	0,34	8,93	9,26
Al^{3+} (IV)	0,47	7,75	8,07
Ti^{4+} (IV)	0,61	6,65	6,93

$$\eta_{\text{teor}} = 3,49 \cdot R^2 - 11,949 \cdot R + 12,92$$

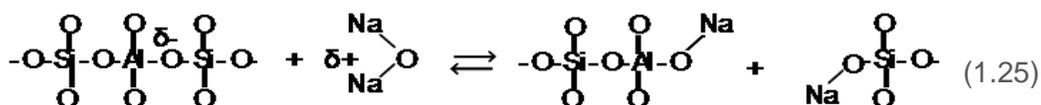
ajustada a 1873 K; R= radio iónico.

recopilaron datos de la bibliografía para valorar cómo el efecto del poder polarizante del catión influye sobre la viscosidad. En la literatura [1, 20, 27, 31, 77-83] reportes de la viscosidad (η) de varias masas fundidas que se enmarcan en la composición de un aluminosilicato de calcio (42 %- SiO_2 , 20 %- Al_2O_3 y 38 %- CaO) correspondiente al eutéctico (1538 K), donde hacen contacto las zonas pseudowollastonita, gelhenita y aortita (véase Figuras 1.2 y 1.11) y manteniendo fija la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3:1) a 1673 K (1 400 °C), a la cual se le añadió individualmente $\approx 0,2$ mole de óxido de cada catión registrado en la Tabla 1.7 y se relacionó la viscosidad (η) de la nueva masa fundida a esa temperatura con el radio catiónico del óxido añadido, resultando que la viscosidad disminuye en la medida en que el radio aumenta.

A partir de los datos experimentales reportados de la viscosidad se desarrolló la fórmula (1.26), que expresa una buena correspondencia entre los radios catiónicos (R_i) del elemento de los óxidos adicionados ($\approx 0,2$ mole) con el valor de la viscosidad resultante (η) de la masa fundida (compare con las fórmulas 1.22 y 1.23):

$$\eta = 12.942e^{-1.0907R_i} \quad (1.24)$$

Para cationes más pequeños que $R(\text{Ca}^{2+})$ se incrementa la viscosidad hasta en 60 % y para cationes más voluminosos disminuye hasta 30 %. La energía de activación de flujo calculada para ese sistema de óxidos con esa composición y a la temperatura del eutéctico es aproximadamente de $14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este efecto es muy probable que se deba a la acción conjunta del volumen, la polarizabilidad (δ^+) y la sustitución isomórfica del catión del óxido añadido en la ruptura de los puentes de oxígeno, preferentemente donde exista un cierto desequilibrio en la neutralidad eléctrica por exceso de carga negativa (δ^-) en un eslabón de la cadena, por ejemplo, en la posición $[\text{AlO}_4]^{5-}$, provocando, de esta manera, un menor grado de ramificación de los complejos aniónicos $[\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_w]^{z-}$ en la masa fundida.



Notable es aclarar que los productos de esta reacción no precisan tener el mismo tamaño ni que se distribuyan estadísticamente en toda la masa fundida provocando posiblemente una disposición de enjambre alrededor del catión del óxido añadido de menor dimensión (Me^{n+}) – $\text{Si}-\text{O}\cdots\text{Me}^{n+}\cdots\text{O}-\text{Si}-$ provocando un incremento en el coeficiente de viscosidad por el efecto de agrupación coordinativa.

12. Conductibilidad eléctrica

Una importante propiedad de las escorias líquidas para el buen

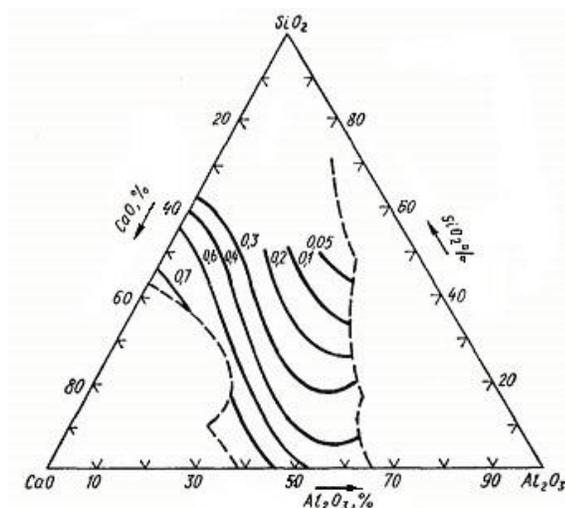


Figura 1.12 : Desarrollo de la conductividad eléctrica del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

funcionamiento del proceso de SAW es la electroconductibilidad, fenómeno que implica el transporte de masa: moléculas, iones (cationes y aniones complejos) y electrones. Cuando la electroconductibilidad de la escoria líquida es notable, indica directamente el carácter iónico de su estructura.

En las masas fundidas de escorias del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ la conductibilidad eléctrica se realiza en gran medida mediante el transporte de los cationes Ca^{2+} y Al^{3+} [84]. Este comportamiento de la conductibilidad eléctrica es una tendencia característica para las escorias aluminosilicáticas, que pertenecen al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Me}^{2+}(\text{Me}^{2+})\text{O}$ y presentan una basicidad mayor que la unidad según IB_m .

El estudio de la conductibilidad eléctrica en masas fundidas del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ conlleva a afirmar que, mientras las fusiones de sales puras conducen bien la electricidad a causa de su elevado grado de disociación y alta movilidad de sus iones en correspondencia con una baja viscosidad, las masas fundidas de silicatos complejos presentan a la temperatura inicial de fusión una alta viscosidad debido a que en la estructura del “líquido” aún prevalecen enlaces químicos marcadamente fuertes y la ramificación es voluminosa, ocupando amplias zonas en la masa fundida. Por tanto, la conductibilidad eléctrica es pequeña, debido a la alta resistencia que sufren los voluminosos aniones complejos. Con el aumento de la temperatura se reduce el grado de ramificación del anión complejo $[\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_w]^{z-}$ incrementándose la movilidad de los iones resultantes y, por tanto, aumenta el número de los componentes conductores de la electricidad y su movilidad.

La dependencia de la conductibilidad χ respecto la temperatura T (K) se puede expresar

por la ecuación $\chi = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$ (1.26) y aplicando logaritmo por $\log(\chi) = \log A - 0,4343B \cdot T^{-1}$ (1.26a) [85]. Donde A y B son constantes empíricas, las cuales se determinan midiendo la conductividad a dos temperaturas diferentes algo distantes una de la otra.

En la Figura 1.12 se exponen los resultados de las investigaciones de Zchmoydin [86] sobre la electroconductividad de masa fundidas del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, en donde se observa que con el aumento de CaO dentro del intervalo de 20 a 55 % para una relación másica $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$ se incrementa en casi 10 veces la electroconductividad de la masa fundida. Esto confirma el efecto “fragmentador” del ion Ca^{2+} sobre los aniones complejos aluminosilicáticos $[\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_w]^{z-}$ del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

13. Conductibilidad térmica

El fenómeno de la conductividad del calor consiste en la transición de la energía en forma de calor de una parte de un cuerpo calentado desigualmente, a otra; es decir que la conductividad térmica se efectúa con la condición de que exista una diferencia de temperaturas creada en el cuerpo en una dirección determinada.

A diferencia de los líquidos, en los cuerpos sólidos el transporte del calor se realiza mediante la conductividad provocada por las vibraciones térmicas de un conjunto de átomos. Estas vibraciones que emanan de cada átomo son independientes unas de otras y se transmiten a la velocidad del sonido, de unos átomos a otros, conformando una onda que transporta la energía de las oscilaciones y con ello se realiza el transporte del calor.

El cálculo aproximado del coeficiente de conductividad térmica λ de un cuerpo sólido puede realizarse con la ayuda de representaciones cuánticas ficticias llamadas fonones que se transportan como un gas dentro de un recipiente, por lo que se esgrimen los mismos razonamientos para calcular la conductibilidad térmica en los gases ideales, la que se expresa por:

$$\lambda = \frac{1}{3}\rho \cdot c_v \cdot l_f \cdot v_s \quad (1.27)$$

Donde ρ [kg/m³] es la densidad del cuerpo, c_v [J/(kg·grd)] es la capacidad calorífica a volumen constante, v_s [m/s] es la velocidad del sonido y l_f [m] es el recorrido de los fonones, cuyo cálculo es relativamente complicado. La valoración de innumerables muestras indica que el coeficiente de conductividad térmica es inversamente proporcional a la temperatura:

$$\lambda = \frac{a}{T} \quad (1.28)$$

Donde a [W/m] es una constante, distinta para cada sustancia en particular y T [K] es la temperatura absoluta.

En los metales, además de las oscilaciones de la red, también toma parte en el transporte del calor las partículas cargadas, los electrones. Esto explica la alta conductibilidad térmica de los metales.

Los mecanismos de transferencia de calor en las escorias líquidas de soldadura se efectúan esencialmente por conducción y parcialmente por convección cercanas a temperatura de solidificación, debido a la relativamente alta viscosidad que experimentan las mismas. La nivelación de la temperatura en las escorias a causa de la conducción del calor se expresa mediante la fórmula siguiente:

$$Q = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta L} S t \quad (1.29)$$

Donde Q representa la cantidad de calor involucrado en joule [J], $\Delta T = T_1 - T_2$ es la diferencia entre las temperaturas en kelvin [K] de la interfase metal-escoria T_1 y T_2 ; la temperatura entre la escoria y los granos del fundente en el proceso SAW; ΔL es el espesor de la escoria en metro (m), S el área de contacto entre el cordón de soldadura y la escoria en metro cuadrado [m²], λ [Wm⁻¹K⁻¹] coeficiente de conductividad térmica y t es el tiempo en segundo [s].

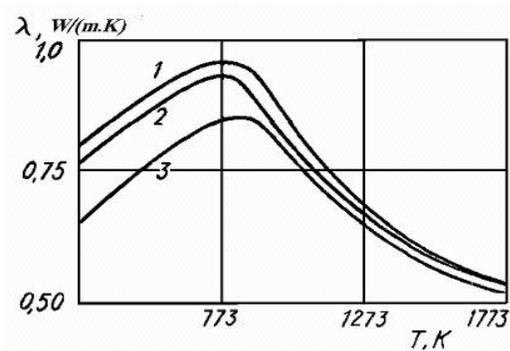


Figura 1.13: Representación de la conductividad térmica de tres escorias con distintas composiciones químicas

La conductividad térmica en las escorias ocurre fundamentalmente por el proceso de transmitir el calor mediante la vibración y el caótico movimiento térmico de las moléculas, iones y átomos.

Para cada sustancia sólida existe una temperatura característica (temperatura de Debye) donde la conductibilidad térmica es máxima (véase Figura 1.13). Esa temperatura puede considerarse, también, como la frontera entre las temperaturas bajas y altas para una determinada sustancia sólida.

Por lo general, la conductibilidad térmica de los sólidos es mayor que la de los líquidos, lo cual juega una importante función en la retención y transmisión del calor en el baño de soldadura. Este aspecto es importante en la estrategia del diseño o desarrollo de la matriz de un fundente, ya que la mayor o menor retención del calor por la escoria en estado líquido puede influir en la estructura de las fases y en el tamaño de sus granos, lo

que se revierte en definitiva en las particularidades de las propiedades del cordón de soldadura.

Cuando la transmisión del calor va acompañada por cambios de fase resulta más compleja que el simple intercambio de calor entre líquidos o entre sustancias con distintos estados de agregación (sólido-líquido), por tanto un cambio de fase implica la adición o sustracción de calor, que involucra considerables cantidades de energía a temperatura constante o casi constante. La velocidad del cambio del estado de agregación, puede estar regida por la velocidad de transmisión del calor y de nucleación de partículas, grumos o cristalitos, así como por el comportamiento estructuro-químico de la fase formada, por lo que hay que procurar que en la solidificación de las escorias éstas resulten lo más amorfas posibles, debido a que éstas en ese estado estructural disipan, por lo regular, monótonamente el calor. La conductibilidad térmica λ es una propiedad de las sustancias y análoga a la viscosidad (μ); también es una de las llamadas propiedades de transporte, que se expresa en $W \cdot m^{-1} K^{-1}$. La ley de Fourier establece que λ es independiente del gradiente de temperatura, pero no tiene necesariamente por qué serlo de la temperatura en sí. La experiencia confirma la independencia de λ en un amplio intervalo de gradientes de temperatura. Por la otra parte, λ es aún función de la temperatura, pero la variación es relativamente pequeña, de forma que, para pequeños intervalos de temperatura, λ puede considerarse constante. Para intervalos mayores, la conductividad calórica varía linealmente con la temperatura, de acuerdo con la ecuación: $\lambda = a + bT$, siendo a y b constantes empíricas. Cuando $b = 0$, λ varía linealmente con la temperatura, pero si λ es función de la temperatura, entonces el comportamiento lineal presenta una curvatura.

El comportamiento de la conductividad térmica de cuatro tipos de escoria con diferentes relaciones de los óxidos $SiO_2:Al_2O_3:CaO$ se representa gráficamente en la Figura 1.13 (véase Tabla 1.8). En estado sólido la conductividad térmica de estas escorias aumenta paulatinamente alcanzando un valor máximo alrededor de la temperatura de 773 K (Temperatura de Debye). A partir de esa temperatura la conductibilidad térmica disminuye al incrementarse la temperatura hasta que toma un comportamiento asintótico al eje de las temperaturas (véase la Figura

Tabla 1.8: Composición química de tres escorias aluminosilicáticas

Escoria	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
No. 1	40	20	40
No. 2	40	15	45
No. 3	35	15	50

1.13). Ya en estado líquido a 1 773 K, la conductibilidad térmica de las escorias 1 y 2 (Tabla 1.8) convergen hacia los mismos valores de λ (Figura 1.13). Mientras que en el mismo intervalo de temperatura, el comportamiento de la λ de la escoria 3 se mantiene paralelo a los valores de las escorias 1 y 2 con un menor valor de λ . Este comportamiento se debe a su menor contenido de las sumatorias de $Al_2O_3 + CaO$ y al más alto de SiO_2 .

A altas temperaturas, la conductibilidad térmica de la escoria No. 2 presenta un comportamiento descrito por la ecuación: $\lambda = 0,6 - 6,0 \cdot 10^{-5}T$. Pero en el caso de la escoria No. 3 el comportamiento de la conductibilidad viene expresado por la ecuación: $\lambda = 0,89 - 7,6 \cdot 10^{-5}T$. La composición química de ambas escorias (1 y 3) abarca el comportamiento, en donde se insertan los 3 tipos de escoria.

Un rasgo interesante de las soluciones iónicas es que la electroconductividad (λ) se relaciona íntimamente con el coeficiente de viscosidad (η), de manera que su producto es una constante.

$$\eta \cdot \lambda \approx \text{constante (1.32)}$$

Mediante esta característica se puede determinar la temperatura de solidificación de las escorias de soldadura. Sin embargo, el comportamiento de la capacidad térmica C_p [J/kg.K] es algo diferente para las tres escorias estudiadas. El valor de la capacidad térmica no aumenta significativamente hasta la temperatura 1 123 K (850 °C), a partir de esa temperatura aumenta bruscamente hasta 0,32 y con un posterior aumento de la temperatura alcanza a saltos el valor de 0,35 hasta 0,45 [69].

14. Bibliografía

1. Akberdin, A.A., et al., *Propiedades físicas de sistemas fundidos, CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂*. 1987, Moscú: Metalúrgica. 144 pp.
2. Verein-Deutsche-Eisenhüttenleute-Verlag., *Slackenatlas*. 1981, Dusseldorf: Verlag Stahleisen M.B.H. 282 pp.
3. Quintana-Puchol, R., *Perspectivas técnico- económicas sobre la construcción de una Planta Piloto para la producción de fundentes y electrodos tubulares sobre la base de tecnologías y de*

- recursos nacionales, 14-16 de julio*, in *Congreso Internacional METÁNICA*. 2003, SIME: Palacio de la convenciones, Habana. p. 18.
4. Potapov, N.N., *Materiales para soldar. Tomo 1. Gases protectores y fundentes (en ruso)*. 1989, Moscú: Machinostroenia (Construcción de Maquinarias). 544 pp.
 5. Frolov, B.B., *Teoría de los procesos de soldadura*. Vol. III, Procesos físico-químico y metalúrgicos en la soldadura 1988, Moscú: Escuela Superior. pp.260-368(en ruso).
 6. Quintana-Puchol, R., *Resumen monográfico de las conferencias sobre "Procesos Metalúrgicos de la Soldadura por Arco Eléctrico"* ed. UCLV. 2005, Santa Clara: Centro de Investigaciones de Soldadura. 67 pp.
 7. Gordon, J.E., *The New Science of Strong Materials*. 1976, Londres: Penguin Books. 546 pp.
 8. Lancaster, J.F., *The Physics of Welding*. 2nd ed. 1986: Pergamon Press. 132pp.
 9. Séférian, D., *Metalurgia de la soldadura*. 1968, La Ciudad de La Habana: Instituto del Libro, editorial Ciencia y Técnica. 402 pp.
 10. Grong, O., *Metallurgical Modelling of Welding*. 1994, London: The Institute of Material, editorial University Press. Cambridge. 580 pp.
 11. Pokhodnya, I.K., et al., *Metallurgy of arc welding*, ed. S.E. Press. Vol. 1: Arc processes and electrode melting. 1990, Bury St Edmund, England: Reicansky Science Publishing Co. 246 pp.
 12. Killing, R. and U. Killing, *Kompandium de Schweisstechnik*. 1ra. ed. Fachbuchreihe Schweisstechnik. Vol. 1:Verfahren der Schweisstechnik. 2002, Dusseldorf: DVS Verlag GmbH. 199 pp.
 13. Kulikov, I.S., *Termodinámica de los óxidos*. 1986, Moscú: Editorial Metallurgica. 344 pp.(p.19)(en ruso).
 14. Kou, S., *Welding Metallurgy*. 2nd ed. 2003, Hoboken, New Jersey.: John Weley & Sons, INC., Publication. 465.
 15. Marques, P.V., P.J. Mondenesi, and A.Q. Bracarense, *Soldagem: Fundamentos e Tecnologia*. 2 ed. 2007, Belo Horizonte, MG, Brasil: Editora UFMG. 362 pp.
 16. Schelhase, M., *Der Schweisslichbogen: Ein technologisches Werkzeug*. DK-621.791.75.LSV3455.VT1/5799-1, ed. VEB. 1985, Berlin: VEB Verlag Technik. 236pp.
 17. Weast, R.C. and M.J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 1980-1981, CRC-Press: Boca Ratón, Florida 33431. p. D195--D198, E-41.
 18. Deyev, G. and D. Deyev, *Surface Phenomena in Fusion Welding Processes*, ed. C. Press. 2006 Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group. 385 pp.
 19. Ubbelholde, A.R., *The molten state of mater-melting and crystal structure*. 1971, Oxford: Oxford University.
 20. Petzold, A. and W. Hinz, *Silikatchemie: Ein Führung in der Grundlagen*. 1976, Leipzig: VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie. 219 pp.

21. Reif, F., *Fundamentos de física estadística y técnica*. 1968, Madrid Ediciones del Castillo, S.A. 645.
22. Quintana-Puchol, R., et al., *Influencia del aire ocluido en la capa de deposición de fundentes durante la soldadura automática: un aspecto tecnológico a considerar en la calidad del cordón*. Soldagem & Inspeção 2007. **12**(4): p. 316-325.
23. Quintana-Puchol, R., *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.
24. Jerez-Pereira, R., et al., *Síntesis de matrices fundidas del sistema Ca-Al₂O₃-SiO₂ a partir de la reducción carbotérmica de escorias de hornos de cubilote*. Soldagem & Inspeção, 2007. **12**(3): p. 211-217.
25. Levin, E.M. and et. al, *Phase diagrams for ceramists*. 1969, Columbus/Ohio.
26. Pearson, W.B., *Handbook of lattice spacings and structures of metals*. 1th ed. Vol. 2. 1967, New York: Pergamon Press.
27. Hinz, W., *Silicat Lexikon*. 1985, Berlín: Akademi-Verlag. 942 pp.
28. Elliot, J.E. and e. al., *Thermochemistry for steelmaking*. Vol. Reading/Mass. 1963, Palo Alto, London.
29. Toplov, N.A. and e. al., *Handbook of phase diagrams of silicates systems*. Vol. I, Binary Systems. 1969, Jerusalem.
30. Muan, A.E. and e. al., *Phase equilibria among oxides in steelmaking*. 1965, Reading /Mass.
31. Alper, A.E. and e. al., *Phase diagrams*. Vol. Vol. I-III. 1970, New York Materials Science and Technology. 302 pp.
32. Quintana-Puchol, R., et al., *Algunas consideraciones sobre la influencia de la constitución matricial de los fundentes cerámicos en la composición química del metal depositado mediante la soldadura automática bajo fundentes*. Revista de Minería y Geología, 1998. **15**(2): p. 69-73.
33. Cuellar-Vega, E. and R. Quintana-Puchol, "Sistema para el cálculo de conformación de mezclas: Una consideración para el aprovechamiento óptimo de recursos naturales", Número de Registro de Software : 2336-2005, in OCPI. 2005: Santa Clara,Cuba. p. 10.
34. Gómez-Pérez, C.R., *Obtención fundido para la S.A.A.S a partir de rocas cubanas. Tesis Doctoral*, in Centro de Investigaciones de Soldadura 1995, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas: Santa Clara. p. 120.
35. Perdomo-González, L., *Obtención de un fundente aglomerado aleado para el recargue a partir de los productos de la reducción de cromitas refractarias cubanas. Tesis Doctoral in Centro de investigaciones de Soldadura*. 2000, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas: Santa Clara. p. 110.
36. Cruz-Crespo, A.E., *Síntesis por fusión de un fundente fundido del sistema MnO-SiO₂ para la soldadura por arco sumergido. Tesis Doctoral*, in Centro de Investigaciones de Soldadura. 2002, Universidad Central "Marta abreu" de Las Villas: Santa Clara. p. 95.

37. Jerez-Pereira, R., *Matriz fundida vítrea obtenida a partir de la reducción carbotérmica de residuales sólidos industriales destinada a fundentes aglomerados aleados para la soldadura automática*, Tesis Doctoral in Centro de Investigaciones de Soldadura. 2006, Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas: Santa Clara p. 99.
38. Quintana-Puchol, R., et al., *Aportes Científicos a la Obtención de Consumibles para la Soldadura y el Recargue*. Premio ACC. 2008, Centro de Investigaciones de Soldadura, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas: Santa Clara. p. 110.
39. Duffus-Scott, A., *Balance anual del trabajo científico técnico del año 2008 del Centro de Investigaciones de Soldadura (CIS)*. Archivos del CIS y Vicerectorado de Investigaciones. 2008: Santa Clara, UCLV, Centro de Investigaciones de Soldadura. p. 36.
40. Voskoboinikov, V.G., et al., *Propiedades de las mezclas líquidas de escorias de alto horno: Manual de consulta*. 1975, Moscú: Editorial Metalurgia.
41. Rankin, G.A. and F.E. Wright, *Journal American Society*, 1915 4 (39): p. 1-79.
42. Greig, J.W., *Journal American Society*, 1927. 5. (13): p. 1-44, 133-155.
43. Nikitin, B.M. and N.V. Patnisa. *Estudio de las líneas conoides del diagrama trifásico CSA*. in *Simposio Internacional "Electrometalurgia especial"*. 1972. Moscú.
44. 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.
45. West, A.R., *Química del estado sólido: teoría y sus aplicaciones (en ruso)*. Vol. 1 y 2. 1988, Moscú: MIR. 887 pp.
46. Evans, R.C., *Crystal Chemistry*. 2 ed. 1964, Cambridge: University Press. 410 pp.
47. Cotton, F.A. and G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. 2 ed. 1990, D.F. México: LIMUSA, S.A. 1257 pp.
48. Adamson, A.W. and A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*. 6 ed. 1997, New York: John Wiley & Sons, Inc. 784 pp.
49. Zachariassen, W.H., *The atomic arrangement in glass*. *Physic Review*, 1932. 39(2): p. 185-192.
50. Warren, B.E., *Journal American Ceramic Society* 1934. 17: p. 244-253.
51. Zeke, Y., *Recommendations for exposing the flux basicity index by means of the oxygen anion fraction*. *Procesos de Soldadura*?, 1980. 29(7): p. 193-204.
52. 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.
53. 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.
54. Tuliani, S.S., T. Boniszewski, and N.F. Fatou, *Notch toughness of commercial submerged-arc weld metal*. *Welding and Metal Fabrication*, 1969. 37(8): p. 327-339.

55. Podgayeskii, V. and G. Kuzmienko, *Teoría de las escorias*, ed. N. Dumka. 1988, Moscú: Naukova Dumka. 252 (en ruso).
56. Potapov, N.N. and S.A. Kurlanov, *A quantitative evaluation of the basicity of welding fluxes*. *Welding Production*, 1978. 25(7): p. 39-42.
57. Turkdogan, E.T., *Fundamentals of Steelmaking*. 1996, London, England: The Institute of Materials. 367p.
58. Wagner, C., *The concept of the basicity of slag* *Metallurgical Transaction B, BG.*, 1975(9): p. 405-409.
59. Podgayetskii, V.V. and V.I. Galinich, *The structure of molten welding slag*. *Avtomatishkaia Svarka*, 1981. 7: p. 36-45.
60. Klug, H.P. and L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2 ed. 1974, New York: John Wiley & Sons. 966 pp.
61. David, W.I.F., et al., *Structure Determination from Powder Diffraction Data*. 2002, Oxford: Oxford University Press. 337 pp.
62. Datta, I. and M. Parekh, *Filler metal flux basicity determination using the optical basicity index*. *Welding Journal*, 1989. 68(2): p. 68-74.
63. 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.
64. Perdomo-González, L., *Obtención de un fundente aglomerado aleado para el recargue a partir de los productos de la reducción de cromitas refractarias cubanas in Centro de Investigaciones de Soldadura*. 1998, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas: Santa Clara p. 101.
65. Quintana-Puchol, R., *Procesos Metalúrgicos de la Soldadura por Arco Eléctrico*. 2001, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas: Centro de Investigaciones de Soldadura (UCLV). 111pp.
66. Rao, C.N.R. and B. Raveau, *Transition Metal Oxides Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides*. 1998, New York: Wiley - VCH.
67. Reyes-Melo, M.E. and M. Hinojosa-Rivera, *Estructura de sólidos amorfos*. *Ingenierías*, 2000. III(7): p. 7-14.
68. Hurlbut, C.S., *Manual de mineralogía de Dana*. 1974, Barcelona: Reverte, S.A.,pp. 432-435.
69. Abrasov, M.A., et al., *Fundentes cerámicos, Patente No. 548403, T.P.I. 1977: URSS*. p. 12 (en ruso).
70. Eagar, T.W., *Sources of weld metal oxygen contamination during submerged arc welding*. *Welding Journal*, 1978. 57(2): p. 76-80.
71. Ferrante, M. and R.A. Farrar, *The role of oxygen rich inclusions in determining the microstructure of weld metal deposits*". *Journal of Materials Science*, 1982(17): p. 3293-3298.
72. Hsieh, K.C., et al., *Calculation of inclusion formation in low-alloy-steel welds*". *Materials Science and Engineering*, 1996. A215: p. 84-91.

73. Podgaetskii, V.V. and I.I. Liobarets, *Fundentes para la soldadura*. 1984, Moscú: Editorial Técnica 169pp(en ruso).
74. Fulcher, G.S., *Analises of recent measurements od viscosity of glasses*. Journal American Ceramics Society, 1925. **8**: p. 339 - 335.
75. Tamman, G. and W. Hess, *Temperatura dependece of viscosity of mellted supercooled liquids*. Zeitschrift der Anorganischen Allemainen Chemie, 1926. **156**: p. 245-247.
76. Ubbelohde, A.R., *The molten state of mater- Melting and cristal structure*. 1971, Oxford: Editoral Oxford University. 325 pp.
77. Leko, V.K. and O.V. Mazurin, *Regularities in Composition Dependence of the Viscosity of Melts in the Na₂O-RO-SiO₂ and Na₂O-R₂O-SiO₂ Sistems*. Glass Physics and Chemistry 2000. **26**(2): p. 158-168.
78. Warren, B.E. and A.G. Pincus, *Atomic Consideration of Immiscibility in Glas System*. Journal American Society, 1940. **23**(10): p. 301-304.
79. Appenn, A.A., *Quimica del vidrio*. Vol. 2. 1974, Leningrado: Editorial Jimiya. 462 pp.
80. Verezhnoi, A.I., *Sital y fotosital* 1981, Moscú: Contrucción de Maquinaria. 462 pp.
81. Brandaleze, E. and M.E. Betancour, *Estimacion de valores de viscosidad a altas temperaturas por el modelo de Urbain y mediante plano inclinado*, in *Jornadas SAM-CONAMET-ASS 2001*: Buenos Aires. p. 1033-1040.
82. Urbain, G., et al., *Viscosity of Silicate Melts*. Trans. Journal Ceramic Society, 1981(80): p. 139-141.
83. Heput, T., E. Ardelean, and I. Kiss, *Algunas consideraciones de la composición química sobre la viscosidad de las escorias sintéticas usadas en la colada continua del acero* Revista Metalurgia, 2005. **41**(3): p. 220-226.
84. Malin, N. et al., *Mediciones del número de transporte de iones en mezclas de óxidos fundidos(en ruso)*. in *III Conferencia Nacional Científico-técnica de aplicaciones de isótopos*. 1958. Moscú: Academia de Ciencias de la URSS. p. 29-32.
85. Scholze, H., *Glas. Natur, Structur und Eigenschaften*. 2 ed. 1977, Wesberlin/Heiderberg/New York: Springer Verlag. 376 pp.
86. Zchmoydin, G.I., *Electroconductividad y particularidades estructurales de los fundido. Epígrafe: alumosilicatos, propiedades y estructura de las escorias fundidas*. 1970, Moscú: Editorial Ciencias. pp.1011-1107 (en ruso)