

---

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

Rafael Quintana-Puchol<sup>1\*</sup>, Lorenzo Perdomo-González<sup>1</sup>, Alexandre Queiroz-Bracarense<sup>2</sup>, Ezequiel Caires Pereira-Pessoa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Welding Investigations Center (CIS) of Central University of Las Villas (UCLV), Cuba <sup>2</sup>Department of Mechanical Engineering, of Federal University of Minas Gerais (UFMG), Brasil.

---

*Thermochemical evaluation of the decomposition of steam of 1 atmosphere for the electric arc action and the hydrogen solubility in liquid iron*

*Valoració termodinàmica de la descomposició del vapor d'aigua a 1 atmosfera per l'acció d'un arc elèctric i solubilitat del hidrogen en ferro líquid*

*Recibido: 10 de abril de 2008; revisado: 1 de julio de 2009; aceptado: 6 de julio de 2009*

## RESUMEN

En el presente trabajo se exponen los cálculos termoquímicos sobre el complejo proceso de la descomposición de la molécula de agua en las condiciones del arco eléctrico bajo la presión de 1 atmósfera de vapor de agua. Los valores de las presiones parciales de los cinco principales productos de la descomposición del agua ( $H_2$ ,  $O_2$ , H, O, y OH) son calculados a temperaturas entre 1870 y 4000 K. Debido a que el hidrógeno atómico presenta una alta solubilidad en el hierro líquido, se expresa finalmente su presión parcial en función de las presiones parciales del hidrógeno atómico y el vapor de agua. También se presentan los valores de la solubilidad del hidrógeno en el metal líquido bajo esas mismas condiciones de presión y temperatura.

**Palabras clave:** Descomposición del agua, solubilidad del hidrógeno en hierro

## SUMMARY

The thermochemical calculation about the complex process of the decomposition of the molecules of water under the conditions of the electric arc and the pressure of 1 atmosphere of vapor of water in this paper is exposed. The values of the partial pressures of the five main products of the decomposition of the water ( $H_2$ ,  $O_2$ , H, O and OH) are calculated for temperatures among 1870 and 4000 K. Owing to the atomic hydrogen presents a high solubility in liquid iron it is finally expressed its partial pressure in

independence on partial pressures of the atomic oxygen and steam (water vapor). It is also exposed values of the solubility of the hydrogen in the liquid metal in those conditions of pressure and temperature.

**Keywords:** Water decomposition, hydrogen solubility in iron

## RESUM

En el present treball, s'exposen els càlculs termoquímics sobre el complex procés de la descomposició de la molècula d'aigua en les condicions de l'arc elèctric sota la pressió d'1 atmosfera de vapor d'aigua. Els valors de les pressions parcials dels cinc principals productes de la descomposició de l'aigua ( $H_2$ ,  $O_2$ , H, O, i OH) es calculen a temperatures entre 1870 i 4000 K. Donat que el hidrogen atòmic presenta una alta solubilitat en el ferro líquid, s'expressa finalment la seva pressió parcial en funció de les pressions parcials del hidrogen atòmic i el vapor d'aigua. També es presenten els valors de la solubilitat del hidrogen en el metall líquid sota aquestes mateixes condicions de pressió i temperatura.

**Mots clau:** Descomposició de l'aigua, solubilitat del hidrogen en ferro.

---

rquin@uclv.edu.cu\*; lperdomo@uclv.edu.cu<sup>1</sup>;  
bracarense@ufmg.br<sup>2</sup>; ezequielcaires@yahoo.com.br<sup>3</sup>

## INTRODUCCIÓN

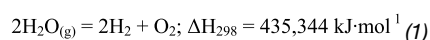
En la actualidad se ha estudiado el comportamiento del plasma en arco eléctrico con tal profundidad que no existe duda alguna de la vigencia de las leyes de la termodinámica en describir, con alto grado de certeza, las reacciones que ocurren en las condiciones del arco eléctrico [1]. Todo este acervo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

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

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

## DESCOMPOSICION DEL AGUA

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

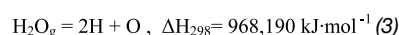


Con la concepción de este modelo, la descomposición total de las moléculas de agua incrementa en un 50% la presión gaseosa del medio ( $P_T = P_{H_2} + P_{O_2}$ ), lo cual es un factor a considerar al cuantificar el grado de disociación  $\alpha$  (en tanto por uno) de la molécula de agua mediante la energía libre de Gibbs  $\Delta G$  expresada por:

$$\Delta G = -nRT \ln Kp_1 \quad (2a) \quad \text{y} \quad Kp_1 = \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{H_2O}^2} = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} P_T \quad (2b)$$

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

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



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

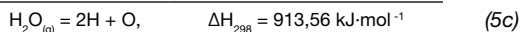
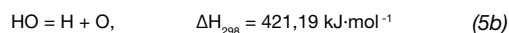
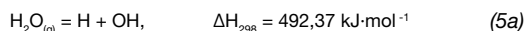
$$\Delta G = -nRT \ln Kp_2 \quad (4a)$$
$$Kp_2 = \frac{P_H^2 \cdot P_O}{P_{H_2O}} = \frac{4\alpha^3}{(1-\alpha)(1+2\alpha)^2} P_T^2 \quad (4b)$$

Independientemente de la selección del modelo de disociación o de la combinación de ellos ( $\Delta G_{1,2} = \Delta G_1 + \Delta G_2$ ) se observa de  $Kp_i$  es función de la tercera potencia de  $\alpha$ . En los casos que el grado de disociación del agua  $\alpha$  sea relativamente pequeño ( $< 2700K$ , relativamente a alta presión de vapor del  $Fe_l$ ) se pueden omitir los denominadores de las ecuaciones (2b) y (4b), resultando aproximadamente la expresión  $Kp_i \approx \alpha^3 P_T^2$ . De esta aproximación se puede apreciar, que cuando la presión del sistema ( $P_T$ ) aumenta, por ejemplo, en diez veces, el grado de disociación del agua debe disminuir ( $\alpha_{10} < \alpha_1$ ) por lo menos en  $\sqrt[3]{10} = 2,15$  veces pero la concentración de los gases aumenta también, no menos, de 4,65 veces por unidad de volumen. Esto explica el hecho de que, con el incremento de la presión del vapor del agua, la cantidad de hidrógeno atómico y molecular debe disminuir por número de moléculas de agua disociadas en el medio gaseoso sometido a presión (principio de Le Châtelier), pero el número de mol por unidad de volumen aumenta en casi 5 veces ( $n/V = p/(RT)$ ,  $n$ : número de mol), incrementando la capacidad del hidrógeno de disolverse en el metal líquido, provocando una disminución de las propiedades mecánicas del metal sólido, lo cual es corroborado por varios autores [3,4].

Esto puede explicarse debido a que, para una determinada temperatura, el valor de la constante de equilibrio,  $Kp$ , es constante, para una condición de disociación elegida y a mayor presión del vapor ( $\approx P_T$ ) la presión parcial de hidrógeno atómico ( $P_H$ ) aumenta proporcionalmente, presentando mayor cantidad de átomos de hidrógeno  $[H] = \frac{2\alpha}{1+2\alpha} P_T$  por unidad de volumen y por tanto, es mayor la absorción del mismo por unidad de volumen del metal líquido, de acuerdo a la ley de Henry, es decir que el contenido de gas atómico en el metal líquido se encuentra en función directa con la presión parcial de éste en el vapor de agua durante la acción del arco eléctrico.

En realidad, de acuerdo a lo planteado por Atkins [2], la estabilidad del agua depende de su energía libre de formación y no de su calor de formación. Es conocido que en la molécula de agua libre, cada hidrógeno está unido al oxígeno por un enlace covalente ( $\Delta H_{OH} = 456,78 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),

haciendo uso de un orbital  $p$ . Por tanto, la escisión del enlace covalente  $sp^3-s$  (O-H) debe considerarse la característica principal de la estabilidad de la molécula de agua. Entonces en el trabajo de disociación térmica para la molécula de agua gaseosa hay que considerar también las etapas que se describen a continuación:



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

De acuerdo a lo expresado anteriormente, en el vapor presurizado (en un pistón ideal), donde se realiza el experimento hipotético, deben encontrarse en equilibrio durante el proceso de escisión del agua a altas temperaturas, los componentes siguientes:  $H_2O_{(g)}$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $OH\cdot$ ,  $HO_2\cdot$  y  $H_2O_2$ .

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

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

$$y \quad p_i = X_i P_T \quad (6a)$$

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

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

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

$$p_{H_2} = \frac{p_H^2}{K_{H_2}} \quad (8), \quad p_{O_2} = \frac{p_O^2}{K_{O_2}} \quad (9), \quad p_{HO} = \frac{p_H \cdot p_O}{K_{HO}} \quad (10)$$

$$p_{H_2O_2} = \frac{p_H \cdot p_O}{K_{H_2O_2}} \quad (11) \quad y \quad p_{HO_2} = \frac{p_H \cdot p_O}{K_{HO_2}} \quad (12)$$

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

función de las presiones parciales del hidrógeno y del oxígeno de la forma siguiente:

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

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

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

$$\sum p_H = p_H + 2p_{H_2} + 2p_{H_2O} + p_{OH} \quad (14 b)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$A = \frac{2}{K_{H_2} (K_{H_2O} p_{H_2O})^2}, \quad B = \frac{1}{(K_{H_2O} p_{H_2O})^2}, \quad C = \frac{4}{K_{O_2}}, \quad D = \frac{2}{(K_{H_2O} p_{H_2O})},$$

y  $E = \frac{1}{K_{OH} (K_{H_2O} p_{H_2O})}$  se transforma la ecuación (18) en una expresión más sencilla:

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

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

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

Tabla 1: Valores de constantes termodinámicas  $K_p$  reportadas por Glushko [5] y

valores calculados de las presiones parciales  $P_i$ (atm) de los componentes principales en equilibrio de la disociación del vapor de agua a una presión de 1 atmosfera.

Parámetro	Temperatura, K					
	1870	2000	2500	3000	3500	4000
$K_{p_{H_2}}$	$4,14 \cdot 10^{-07}$	$2,62 \cdot 10^{-06}$	0,000625	0,02466	0,345144	2,511886
$K_{p_{O_2}}$	$5,51 \cdot 10^{-08}$	$4,42 \cdot 10^{-07}$	0,000207	0,012647	0,239883	2,187762
$K_{p_{OH}}$	$3,13 \cdot 10^{-07}$	$1,91 \cdot 10^{-06}$	0,00041	0,015066	0,200447	1,409289
$K_{p_{H_2O}}$	$9,95 \cdot 10^{-15}$	$4,94 \cdot 10^{-13}$	$5,28 \cdot 10^{-08}$	0,000122	0,03155	2,041738
<b>Cálculo de las presiones parciales en atm de los componentes de la descomposición realizados por los autores del trabajo del vapor de agua</b>						
$P_{H_2O}$	1	0.988553	0.899498	0.638263	0.236048	0.060534
$P_H$	$3.48 \cdot 10^{-05}$	0.000123	0.005129	0.057677	0.252348	0.496592
$P_{H_2}$	0.002917	0.005808	0.041976	0.134896	0.184502	0.098401
$P_O$	$8.24 \cdot 10^{-06}$	$3.25 \cdot 10^{-05}$	0.001807	0.023496	0.11885	0.244906
$P_{O_2}$	0.001233	0.002399	0.015776	0.043652	0.058749	0.027416
$P_{HO}$	0.000916	0.002099	0.022594	0.090157	0.149279	0.086298
$P_T$ (atm)	1,005109	0,999015	0.98678	0.988141	0.999776	1.014147

Tabla 2: Valores numéricos calculados de los coeficientes de  $p_H$  correspondiente a la ecuación (19)

Coeficientes	Temperatura, K					
	1870	2000	2500	3000	3500	4000
A	4,87562E+34	3.94E+30	9.53E+18	1.33E+10	102103,3286	52,12307
B	1,00925E+28	5.15E+24	2.98E+15	1.64E+08	17619,90344	65,46362
C	1,10154E+23	1.82E+20	1.1E+12	849180,475	662,2165	3,531832
D	2,00923E+14	4.54E+12	1.09E+08	12793,81304	132,7394	16,18192
E	72620626,51	9058577	19322,35	316,2715	16,67478	1,828353

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

Parámetros	Temperatura, K					
	1870	2000	2500	3000	3500	4000
$p_H$ (atm)	1.31E-05	3.68E-04	2.76E-03	3.269E-02	2.18E-01	0.477912
$E_{(calc.)}$	7.16E+07	9.08E+06	1.93E+04	299,869	16,5233	1.83E+00
$4/K_{p_{O_2}}$	7.26E+07	9.06E+06	19322.35	316.2715	16.67478	1.828353
$\epsilon_{R_i}$ %	1.377E+00	2.21E-01	1,154E-01	5,186E-02	9.086E-02	9.025E-02

A partir de los valores de las  $K_p$  de la sección superior de la Tabla 1 se calcularon, para diferentes temperaturas, los valores de las presiones parciales (sección inferior Tabla 1) y el grado de disociación del vapor de agua, así como los contenidos de los componentes fundamentales de su descomposición: H,  $H_2$ , O,  $O_2$  y HO (ver figura 1), datos que constituyen la base para los cálculos de  $P_H$  para diferentes presiones de vapor de agua, incluso a 10 atmósferas. La solución numérica para las presiones parciales del hidrógeno  $p_H$  de la ecuación (19) se realizó con la ayuda del programa *Matemática versión 5.0* desarrollado por la Wolfram Research, Inc. (www.wolfram.com), cuyos resultados se exponen en la Tabla 3.

Para validar los valores de  $p_H$  obtenidos al resolver numéricamente la ecuación (19) a diferentes temperaturas se empleó el error relativo  $\epsilon_R$  basado en la diferencia del valor del término independiente calculado  $E_{cal}$  respecto a su valor

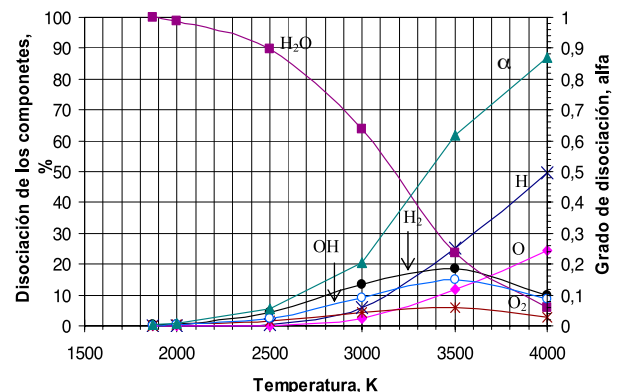


Figura 1: Contenido porcentual de los componentes principales de la descomposición del vapor de agua y su grado de disociación.

termodinámico expresado por  $4/K_{O_2}$  acorde a la fórmula (20) (ver Tabla 3):

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

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

### SOLUBILIDAD DEL HIDRÓGENO EN EL HIERRO

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

El Fe es un metal no formador de hidruros [2,7], por lo que su solubilidad se determina fundamentalmente por la formación del H a partir de la disociación térmica del agua (consumo de energía:  $\Delta H_{dis} > 0$ ) y en la absorción de los átomos de hidrógeno ( $\Delta H_{ab} > 0$ ) y en la formación de la disolución está también involucrada cierta cantidad de energía ( $\Delta H_{sol} < 0$  o  $> 0$ ), resultando para este caso específico:  $|\Delta H_{ab}| \gg |\Delta H_{sol}|$ . Esto indica que la solubilidad del H en el hierro líquido ( $Fe_{(l)}$ ) requiere de altos consumos de energía para su desarrollo. La solubilidad del H en el  $Fe_{(l)}$  se ajusta a la ley de distribución gas/líquido:  $H = k_T \cdot p_H$  [1, 3, 7, 8]. Donde  $k_T$  es la constante de solubilidad (en [%]: gramos de hidrógeno por 100g de Fe). La dependencia de H de la temperatura se determina por la constante de solubilidad  $k_T$ :

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

Donde  $\Delta H_{dis}$  es la variación de entalpía de la disolución y  $k_o$  una constante de proporcionalidad. La derivada parcial del logaritmo de  $k_T$  en función de la temperatura cuando  $p_H$  ( $p_{H_2}$ ) es constante (para una presión constante) se obtiene:

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

Debido a que el Fe no forma hidruros  $\Delta H_{sol} > 0$  resulta que

$$\left[ \frac{\delta \ln k_T}{\delta T} \right]_p > 0$$

por tanto la solubilidad de H se incrementa con el aumento de la temperatura y disminuye con especial intensidad durante el proceso de solidificación del  $Fe_{(l)}$ . Este enunciado

predice que al enfriarse el  $Fe_{(l)}$  debe ocurrir, en lo fundamental, la desgasificación aun sin solidificarse.

Según diferentes autores [7-9], los contenidos de H en el  $Fe_{(l)}$  en dependencia de la temperatura (K) se calculan empleando la constante de solubilidad  $k_T^H$  [ $cm^3/(100 \text{ g Fe})$ ]. A partir de la fórmula propuesta por Morosov [8], los autores del presente trabajo proponen la fórmula modificada siguiente:

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

En condiciones atmosféricas normales, la capacidad de disolverse el hidrógeno atómico ( $cm^3$ ) en 100g de hierro líquido a temperaturas superiores a la de la fusión (1812K) a la presión 1 atm de  $H_2$  se puede expresar empleando la ecuación (23). Los valores de su solubilidad ( $k_T^H$ ) obtenidos a partir de esta ecuación, se exponen en la Tabla 4. Para el rango de temperatura comprendido entre 1812 y 2700 K, los valores calculados de la saturación de la solubilidad del H en  $Fe_{(l)}$  indican que son relativamente superiores entre 7 y 13 % con respecto al valor reportado por Frumin [9] (ver Tabla 4).

Según Frumin [9] el máximo de solubilidad para el hidrógeno se encuentra alrededor de  $42,5 \text{ cm}^3/(100 \text{ g Fe})$  en condiciones de una presión de 1 atmósfera de  $H_2$  y en un rango de temperatura entre 2670 y 2770 K, por encima de esas temperatura el contenido de hidrógeno se reduce grandemente debido a la evaporación intensiva del hierro ( $Fe_{(l)} \rightarrow Fe_{(g)}$ ); acorde a la fórmula expuesta por Alov [10]:

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

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

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

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

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

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

Tabla 4: Solubilidad del H en el Fe, a diferentes temperaturas y 1 atm de  $H_2$

Temperatura, K	1812	2000	2200	2400	2500	2600	2700	[%]
$cm^3/(100 \text{ g Fe})$	23.237	28.622	34.357	40.005	42.776	45.480*	48.184*	10,19% <sup>(1)</sup>

Nota: <sup>(1)</sup> Comparado el valor promedio con el valor reportado por Frumin (42,5  $cm^3/100 \text{ g de Fe}$ )

Tabla 5: Cálculo del contenido de hidrógeno en  $Fe_0$  a diferentes temperaturas(T) y a 1 atm de vapor

T, (K)	1812	2000	2200	2400	2600	2700
H (cm <sup>3</sup> ) en 100 g de $Fe_0$	26.305	32.401	38.893	45.287	51.511	57,523

ción (25) se calcularon los contenidos de hidrógeno expresados cm<sup>3</sup> por 100g de  $Fe_0$  a 1 atm de vapor de agua, considerando las presiones parciales de H y H<sub>2</sub> reportadas en las Tablas 1 y 3 y que la presión total (P<sub>T</sub>) dentro del pistón ideal presurizado para un régimen de I arco Us, 240V; Is, 23,0A; v<sub>s</sub>, 3,2 mm/s (Energía) ( ver tabla 5)

Al comparar los resultados de los cálculos reportados en la Tabla 5 con los reportados de la Tabla 4 se puede arribar a que la solubilidad del hidrógeno en 1 atm de vapor de agua es mayor que en las mismas condiciones de temperatura a 1 atm de dihidrógeno (H<sub>2</sub>) y que puede afectar más intensamente las propiedades fisicomecánicas del metal depositado.

## CONCLUSIONES

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

La metodología de cálculo presentada en su conjunto constituye una herramienta para cuantificar el hidrógeno retenido en el hierro líquido y por ende sirve para correlacionar las propiedades fisicomecánicas de los depósitos con sus posibles defectos obtenidos bajo esas condiciones.

El campo de aplicación de la metodología presentada es factible de emplear para valorar los fenómenos que ocurren en la soldadura manual subacuática mojada a 10 metros de profundidad.

## BIBLIOGRAFIA

1. Patskevich, I.R.; Ryabov, V.R. and Deyev, G.F.: Surface Phenomena in Welding of Metals, Naukova dumka, Kyiv, 1991, 240. pp.
2. Shriver, D.F.; Atkins, P.W. y Langford, C.H.: Química Inorgánica. Editorial Felix Valera, Habana. Vol. 1, parte 1, 2004, pp. 36-42.
3. Liu, S.; Olson, D.L. and Ibarra, S.: Electrode formulation to reduce weld metal hydrogen and porosity, proceeding: 13th Offshore Mechanics and Arctic Engineering Conference, Copenhagen, Denmark. OMAE, 1994, pp. 291-298.
4. Trevisan, R.E.; Schwemmer, D.D. and Olson, D. L.: The fundamentals of the weld metal pore formation, welding: Theory and practice, Chapter 3, 1990, p.79.
5. Glushko, V.P.: Constantes termodinámicas de las sustancias individuales. Editorial Nauka, Vols. I (1978-1982) (en ruso).
6. da Cruz Payão, F. J.; Cabral de Mederos, R.; Silva Tavares de Melo, R. e Pinheiro da Rocha Paranhos, R.: Reacciones Metalúrgicas na Soldagem Subacuática Molhada. Rev. Soldagem & Inspeção, Ano 8, No.3, Septiembre, 2003, pp.94-101.

7. Grong, Ø.: Metallurgical Modelling of Welding. Editorial Institute of Material, London, 1994, 580pp.
8. Morosov, A.N., Karnaujov, M.M. Hidrógeno y nitrógeno en aceros. Editorial, Construcción de Maquinaria, Moscú, 1972 (en ruso).
9. Frumin, E. Einfluss von Sauerstoff-Sorptionsschichten auf the Kinetik der Wasserstoffaufnahme von metallen. Vortragband "Gase in Metallen", 1987, 123pp.
10. Alov, A.A., Fundamentos de la teoría de los procesos de soldadura. Moscú. Editorial Construcción de Maquinarias, 1964, p.139-140, (en ruso).