

BLUIZZAZIONE DEL FERRO

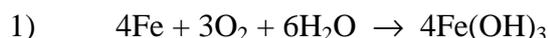
Elio Gianotti : Trattamenti Termici Ferioli e Gianotti SpA Torino 10-10-2000

- Equilibri termochimici

Composti del Fe con l'ossigeno a temperatura ambiente

Il ferro ha comportamento bi e trivalente.

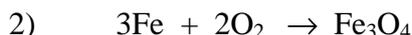
A temperatura ambiente in presenza di atmosfera e quindi di umidità, l'O₂ si combina col ferro dando origine ad un idrossido di colore marroncino comunemente chiamato *ruggine*.



Il ferro, essendo la reazione ossidante, è trivalente e la reazione è irreversibile in quanto il prodotto ottenuto è solido.

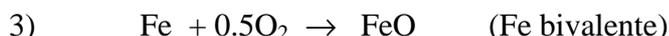
La ruggine ha un volume decisamente superiore a quello del ferro dal quale si è originata per cui è soggetta a sollecitazioni tangenziali tali da provocarne il distacco, rimettendo in moto la reazione di ossidazione sulla superficie di ferro messa a nudo, in un processo inarrestabile.

In assenza di umidità la reazione di ossidazione del Fe a temperatura ambiente porta alla formazione di Fe₃O₄ (magnetite) di colore nero.



La reazione è molto più lenta della 1) ed il Fe ha comportamento bi e trivalente:

dei tre atomi di ferro della molecola di Fe₃O₄, due sono bivalenti ed uno trivalente come è esemplificato nelle reazioni 3)



La magnetite, al contrario della ruggine, ha un volume sufficientemente vicino a quello del ferro per conservare una buona aderenza alla superficie sulla quale si forma ed ha una microstruttura compatta che funge da protezione contro sostanze aggressive. Presenta quindi alcuni vantaggi di anticorrosione che uniti a proprietà dielettriche apprezzabili vengono sfruttati in alcuni processi industriali comunemente chiamati di *bluizzazione* o *ossidazione termica*.

Fra le applicazioni più correnti si può citare la bluizzazione dei lamierini magnetici per aumentare la resa elettrica dei motori e dei trasformatori e l'ossidazione termica dei collettori di scarico in ghisa dei motori a scoppio, per aumentarne la resistenza alla corrosione.

Composti del Fe con l'O₂ ad alta temperatura

Come verrà chiarito nel seguito del lavoro, fino a 560°C l'O₂ a contatto col Fe può esistere solo come Fe₃O₄ (magnetite), oltre tale temperatura l'unico ossido che può formarsi a contatto col Fe è l'FeO (wustite). Il Fe₂O₃ (ematite) di colore grigio scuro, non può esistere a contatto né col Fe né col FeO a nessuna temperatura per cui sarà sempre a contatto con l'Fe₃O₄ magnetite, di colore nero (vedi fig.1).

Il $\text{Fe}(\text{OH})_3$, formatosi a temperatura ambiente, resta stabile fino a circa 700°C dopodiché si trasforma in ossido di ferro FeO (wustite) in strati poco compatti.

La magnetite Fe_3O_4 , che si forma a temperature $<560^\circ\text{C}$ quando il ferro viene in contatto con l'ossigeno asciutto, impartisce alla superficie del ferro delle colorazioni variabili con la temperatura e la durata dell'ossidazione. Tali colorazioni sono legate allo spessore dello strato di Fe_3O_4 formatosi.

Giallo per temperature intorno a $180 - 200^\circ\text{C}$.

Viola indaco da 220 a 300°C .

Viola scuro da 300 a 400°C .

Nel caso del ferro lo spessore dell'ossidazione a temperatura costante è espresso dalla funzione parabolica $W^2 = K \cdot t$ dove

W è l' O_2 assorbito

t è il tempo

K è la costante di proporzionalità

L'aderenza e la compattezza dello strato di ossido al metallo, che esprimono anche la capacità della pellicola di proteggere da sostanze aggressive, fra cui l'ossigeno, il metallo sottostante, è espressa dal rapporto:

$$\frac{\text{Volume dell'ossido (V}_o\text{)}}{\text{Volume del metallo (V}_m\text{)}}$$

che deve essere compreso fra 1 e 2. Gli ossidi di Cr e di Ni che rispettano questa regola sono infatti protettivi.

Per spiegare meglio il fenomeno dell'azione protettiva degli ossidi è opportuno ricordare che l'ossido può accrescersi in due modi:

- Il metallo può diffondere attraverso lo strato di ossido sotto forma di cationi, es. Fe^{++} , Fe^{+++} ed elettroni (diffusione catodica);
- L'ossigeno può diffondersi come ione O^- con un flusso di elettroni nella direzione opposta (diffusione anionica).

La diffusione cationica è la più comune e l'ossido si genera all'interfaccia ossido-gas secondo la reazione illustrata in fig.2.

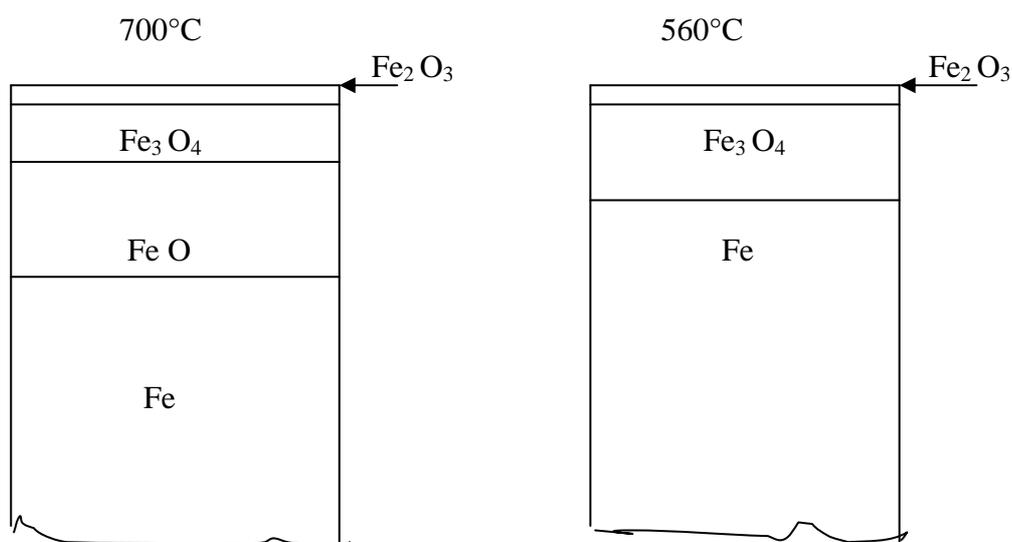


Fig.1 Rappresentazione schematica, in sezione, degli ossidi di ferro che si formano alla temperatura di 700°C ed a quella inferiore a 560°C

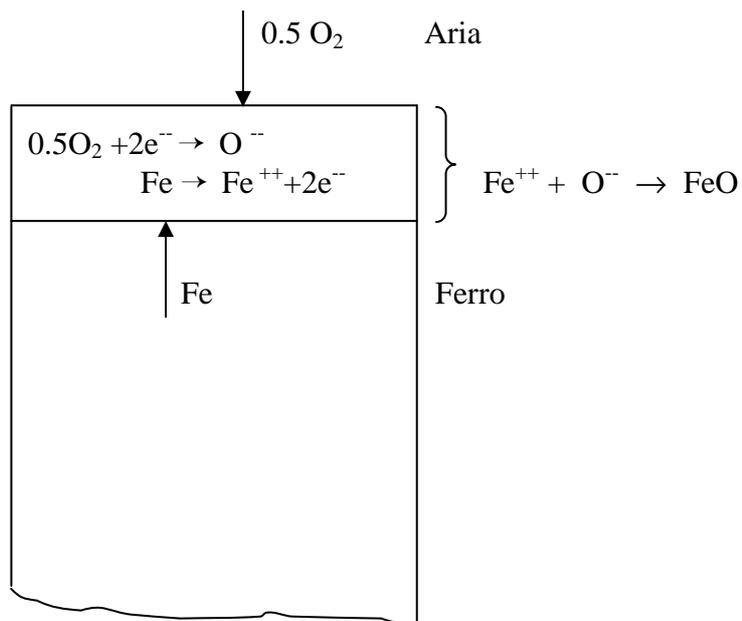


Fig.2 Andamento schematico dell'accrescimento dello strato d'ossido

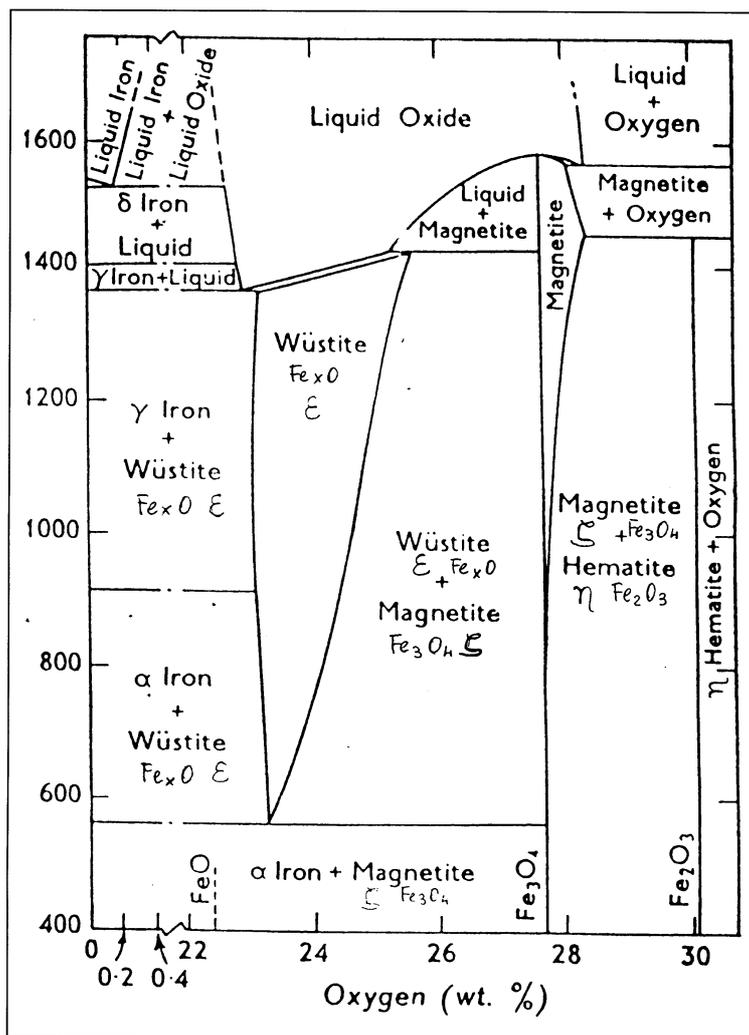


Fig.3 Diagramma di equilibrio Fe-O

Interazione ferro-ossigeno

Dal diagramma di stato Fe-O (fig.3) si vede che si possono avere tre ossidi:

Fe_xO (wustite), Fe_3O_4 (magnetite), Fe_2O_3 (ematite) per rapporti O/Fe crescenti.

Mentre Fe_3O_4 e Fe_2O_3 hanno una variabilità di composizione molto ristretta, FeO ha un campo di esistenza molto ampio e la composizione stechiometrica FeO non è in equilibrio. Quando è in equilibrio con il Fe, la composizione della wustite al di sopra degli 800°C è circa $\text{Fe}_{0.25}\text{O}$ ed è quasi costante. Sotto i 560°C la wustite non è stabile. Per vedere la stabilità dei diversi ossidi, seguiamo gli equilibri che si stabiliscono se, partendo dal ferro puro, questo viene in contatto con ossigeno a pressione gradualmente crescenti. Sopra i 560°C succede quello che si vede in figura 4.

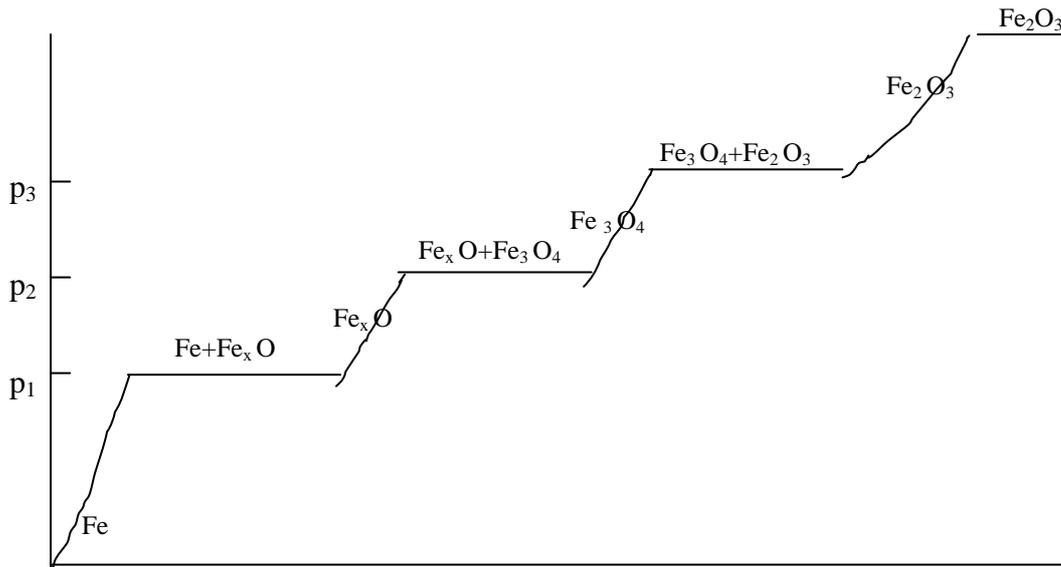
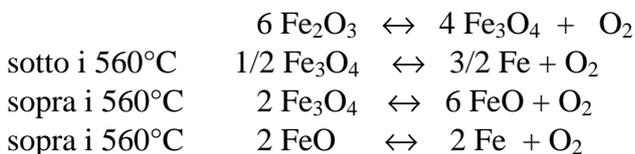


Fig.4 Pressione di equilibrio dell'ossigeno col ferro a 1000°C in funzione della quantità di ossigeno combinata.

Aumentando $p(\text{O}_2)$ a partire da 0, si ha dapprima dissoluzione di ossigeno nel Fe solido fino a saturazione. Compare a questo punto l'ossido più basso, la wustite, e la $p(\text{O}_2)$ in equilibrio non aumenta (regola delle fasi) fino a quando non si è ossidato a Fe_xO tutto il ferro. A questo punto aumentando ancora $p(\text{O}_2)$ si ha una variazione di composizione di Fe_xO (arricchimento in ossigeno) fino a che compare Fe_3O_4 alla pressione p_2 e così via. A temperatura inferiore a 560°C manca il primo gradino, poiché si forma subito Fe_3O_4 da Fe.

Riportando alle diverse temperature le pressioni di ossigeno relative ai diversi gradini, cioè le pressioni di equilibrio relative alle reazioni seguenti:



cioè le pressioni di dissociazione degli ossidi più alti negli ossidi più bassi, o l'equivalente $\Delta G_o = RT \ln[p(\text{O}_2)]$ (fig.5) si ha subito l'idea della stabilità degli ossidi alle diverse temperature in funzione delle condizioni ambientali [temperatura e $p(\text{O}_2)$].

Tale comportamento è anche evidenziato nel diagramma di Ellingham-Richardson (fig.6).

L'esame di tali diagrammi spiega perché l' Fe_2O_3 non può esistere a contatto del Fe né del Fe_xO a nessuna temperatura. A contatto di Fe può esistere Fe_3O_4 per $T < 560^\circ\text{C}$ e Fe_xO per $T > 560^\circ\text{C}$.

Questa scala di stabilità continua a valere quando gli agenti ossidanti sono l' H_2O e la CO_2 .

Consideriamo appunto il comportamento relativo agli equilibri H_2/H_2O e CO/CO_2 : questo comportamento è il primo passo per comprendere l'azione ossidante o riducente esercitata sul ferro dalle miscele industriali che di solito contengono CO , CO_2 , H_2 , H_2O .

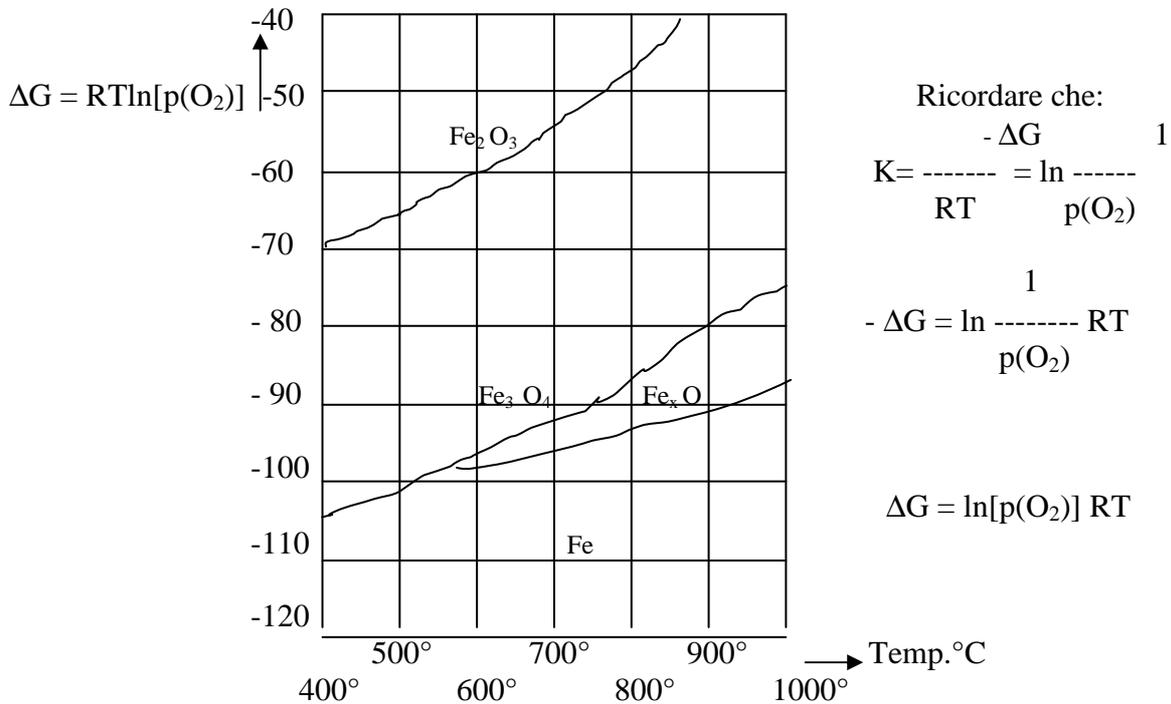


Fig.5 Equilibri tra il ferro e i suoi ossidi in funzione della temperatura e del potenziale di ossigeno

Miscela $H_2 - H_2O$

Il processo è descritto dalla reazione



Poiché le attività del ferro e dell'ossido di ferro, essendo dei solidi, sono costanti, all'equilibrio

$$K_p = \frac{p(H_2)}{p(H_2O)}$$

esiste ad ogni temperatura un rapporto preciso tra le pressioni parziali. Tale rapporto si può anche esprimere come punto di rugiada dell'idrogeno, indicato con DP (vedi tabella 1).

Per valori del rapporto superiori (DP inferiori), si ha riduzione, per valori inferiori (DP superiori) ossidazione. Riportando i valori del rapporto relative alle diverse relazioni del ferro, si ha il diagramma di fig.7.

In particolare si noti che, a parità di rapporto H_2/H_2O , cioè di punto di rugiada, l'atmosfera divenuta sempre meno ossidante al crescere della temperatura (tutte le curve tendono verso l'alto): le miscele H_2/H_2O sono più ossidanti man mano che scende la temperatura. Nei forni bisogna mantenere un DP più basso del valore relativo ai punti alla più bassa temperatura del forno stesso, pur tenendo però presente che al di sotto di certe temperature le cinetiche di reazione sono estremamente lente e quindi le ossidazioni in pratica non procedono.

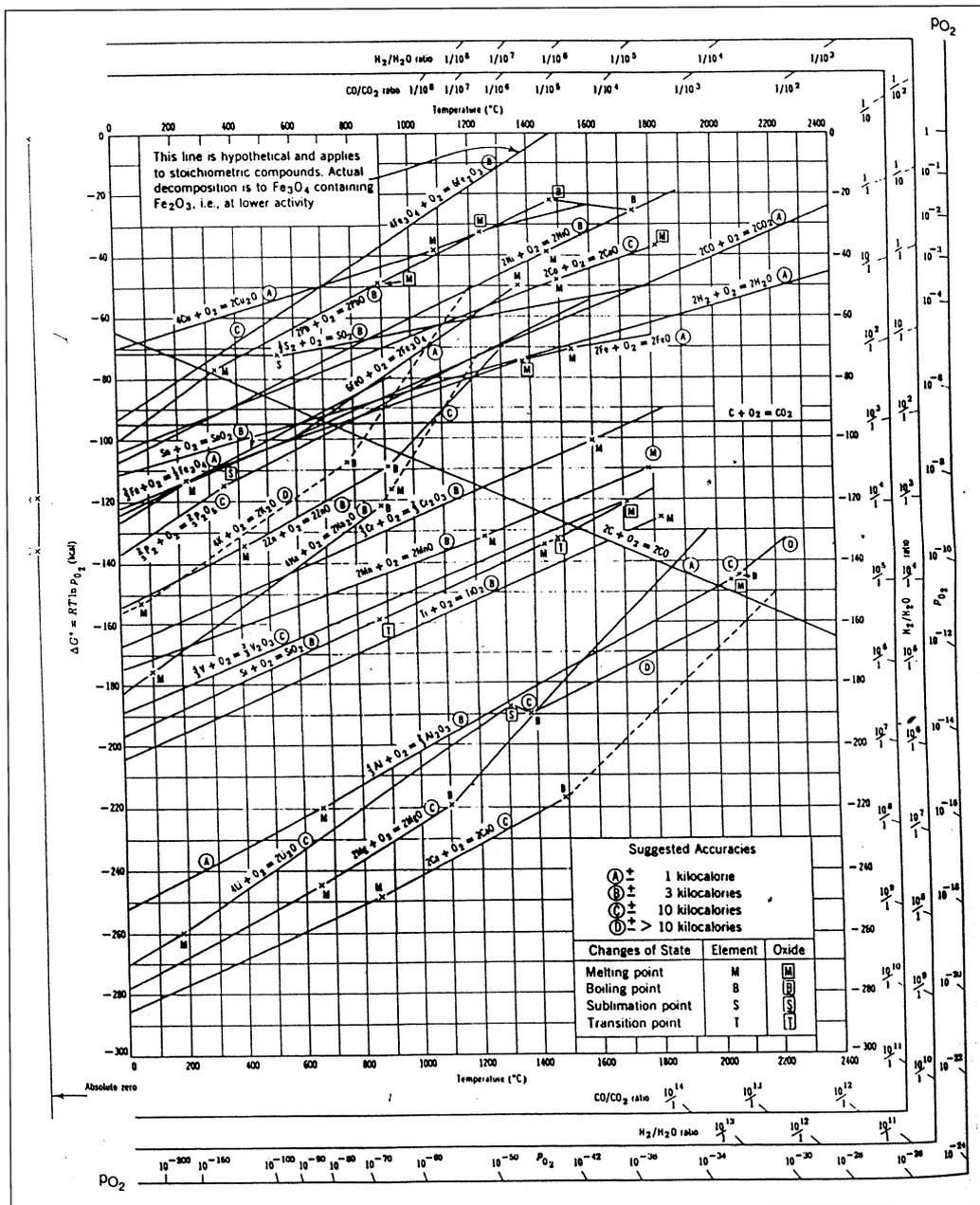


Fig.6 Diagramma Ellingham-Richardson

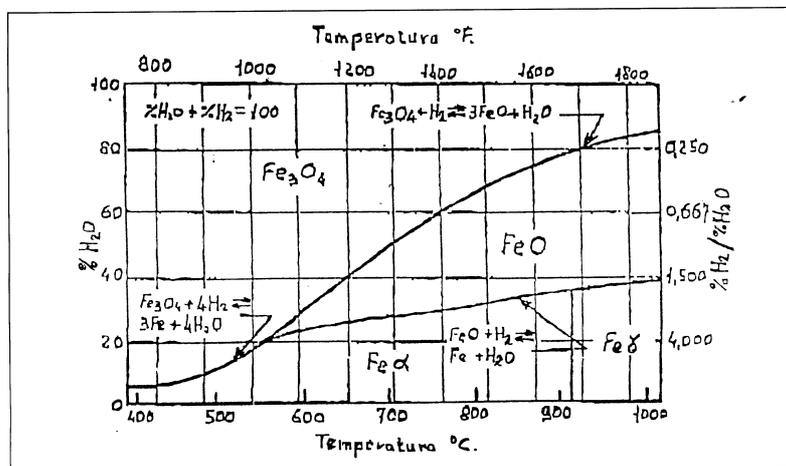


Fig.7 Diagramma di equilibrio Fe-O-H.

dew point °C	$p(H_2O)$ bar	$\frac{p(H_2O)}{p(H_1)}$	dew point °C	$p(H_2O)$ bar	$\frac{p(H_2O)}{p(H_1)}$
-100	1.37	E-8	18	20.63	E-3
-90	9.42	E-8	19	21.96	E-3
-80	5.33	E-7	20	23.37	E-3
-70	2.55	E-6	21	24.85	E-3
-60	1.06	E-5	22	26.43	E-3
-55	2.04	E-5	23	28.08	E-3
-50	3.83	E-5	24	29.83	E-3
-48	4.89	E-5	25	31.67	E-3
-46	6.23	E-5	26	33.60	E-3
-44	7.89	E-5	27	35.64	E-3
-42	1.01	E-4	28	37.79	E-3
-40	1.25	E-4	29	40.05	E-3
-38	1.57	E-4	30	42.43	E-3
-36	1.95	E-4	31	44.93	E-3
-34	2.43	E-4	32	47.56	E-3
-32	3.00	E-4	33	50.32	E-3
-30	3.70	E-4	34	53.21	E-3
-28	4.55	E-4	35	56.24	E-3
-26	5.58	E-4	36	59.40	E-3
-24	6.809	E-4	37	62.75	E-3
-22	8.290	E-4	38	66.25	E-3
-20	1.007	E-3	39	69.93	E-3
-19	1.105	E-3	40	73.76	E-3
-18	1.214	E-3	41	77.77	E-3
-17	1.332	E-3	42	81.99	E-3
-16	1.461	E-3	43	86.40	E-3
-15	1.609	E-3	44	91.01	E-3
-14	1.767	E-3	45	95.83	E-3
-13	1.934	E-3	46	100.9	E-3
-12	2.112	E-3	47	106.1	E-3
-11	2.309	E-3	48	111.6	E-3
-10	2.526	E-3	49	117.4	E-3
-9	2.763	E-3	51	129.6	E-3
-8	3.010	E-3	50	123.3	E-3
-7	3.286	E-3	52	136.1	E-3
-6	3.582	E-3	54	150.0	E-3
-5	3.908	E-3	56	165.1	E-3
-4	4.253	E-3	58	181.5	E-3
-3	4.628	E-3	60	199.2	E-3
-2	5.033	E-3	62	218.3	E-3
-1	5.477	E-3	64	238.9	E-3
0	6.108	E-3	66	261.3	E-3
1	6.565	E-3	68	285.5	E-3
2	7.055	E-3	70	311.3	E-3
3	7.575	E-3	72	339.3	E-3
4	8.129	E-3	74	369.5	E-3
5	8.719	E-3	76	401.7	E-3
6	9.347	E-3	78	436.4	E-3
7	10.01	E-3	80	473.6	E-3
8	10.72	E-3	82	513.2	E-3
9	11.47	E-3	84	555.5	E-3
10	12.27	E-3	86	600.8	E-3
11	13.12	E-3	88	649.5	E-3
12	14.01	E-3	90	700.9	E-3
13	14.97	E-3	92	756.0	E-3
14	15.97	E-3	94	814.7	E-3
15	17.04	E-3	96	876.8	E-3
16	18.17	E-3	98	942.9	E-3
17	19.36	E-3	100	1013.3	E-3
					∞

Tab.1 Punto di rugiada dell'idrogeno puro per pressione standard di 1.013 bar

Miscela CO/CO₂

Il processo è descritto dalla reazione:



la costante di equilibrio:

$$K_p = \frac{p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}$$

alle diverse temperature è riportata nella fig.8.

Si noti che, contrariamente all'equilibrio precedente, per quanto riguarda l'ossidazione del Fe a FeO sopra i 560°C (che è la più interessante per le applicazioni industriali), la curva scende verso il basso; cioè a parità di CO₂ la miscela diventa più ossidante all'aumentare della temperatura.

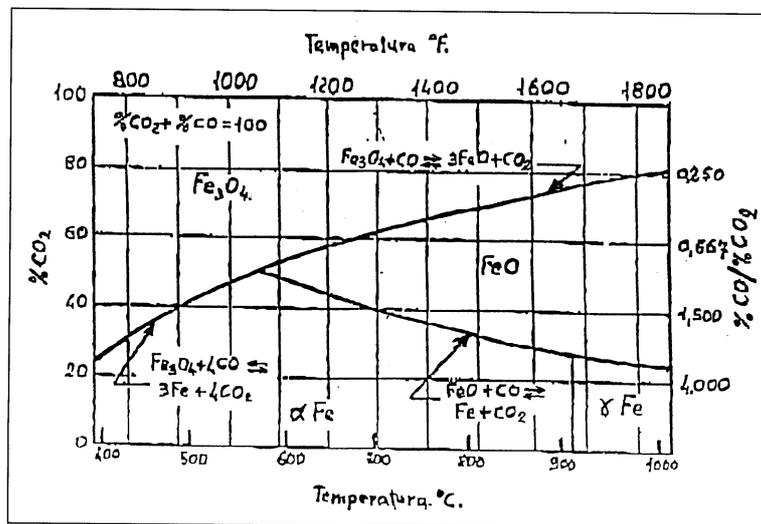


Fig.8 Diagramma di equilibrio Fe-O-C.

La bluizzazione od ossidazione termica del ferro con H₂O

Occorre disporre di un forno a perfetta tenuta di atmosfera. E' necessaria quindi la chiusura della storta che contiene i pezzi con un coperchio od una porta con tenuta tramite guarnizione di gomma tipo OR raffreddata ad acqua.

I pezzi di ferro o acciaio vengono portati fino a 370°C in atmosfera neutra, per es. azoto criogenico che ha un punto di rugiada molto basso. E' necessario avere dei quantitativi minimi di ossigeno e di acqua per evitare la formazione di ruggine che, come si è visto, non presenta nessuna aderenza al ferro e quindi non esercita alcuna protezione.

A questo proposito può essere interessante calcolare le condizioni di equilibrio termodinamico, a temperatura ambiente, della reazione di formazione della ruggine da aria umida e della formazione di magnetite (Fe₃O₄)



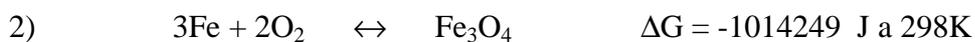
$$\lg_e K = \frac{1450700}{8.314 \cdot 298} = 585.5 \quad \text{da cui} \quad K = e^{585.5} \rightarrow +\infty$$

$$K = \frac{1}{p(\text{O}_2)^3 \cdot p(\text{H}_2\text{O})^6} \quad \text{e siccome all'aria } p(\text{O}_2)^3 = 0.21^3 \text{ significa che la reazione è in}$$

equilibrio con quantità di $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0$

E' quindi praticamente impossibile evitare la ruggine lasciando ferro nell'atmosfera.

Nel caso di presenza di aria umida a contatto col ferro potrebbe anche avvenire la reazione di formazione della magnetite Fe_3O_4 , infatti



Tenendo conto però delle energie libere delle tre reazioni si può dedurre che la sola reazione che potrà avvenire è la 1) con formazione di ruggine.

Nel caso di atmosfera di azoto viene a mancare invece la presenza di O_2 e la reazione di formazione di ruggine diventa:



Abbiamo visto che la reazione 3) di formazione di magnetite ha un $\Delta G = -100420 \text{ J a } 298\text{K}$, mentre il ΔG della reazione 4) è meno negativo, per cui in pratica in atmosfera di N_2 criogenico si avrà formazione non più di ruggine ma di magnetite.

Infine si deve tener conto che nell'azoto criogenico la quantità d'acqua presente è molto bassa. Supponendo un punto di rugiada di -60°C la pressione parziale dell'acqua è dell'ordine di 10^{-5} bar per cui la formazione di magnetite è in realtà inconsistente.

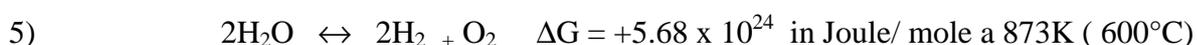
Dall'esame dei valori di energia libera delle varie reazioni si è quindi potuto stabilire che l'atmosfera di azoto criogenico è adatta per ottenere buoni risultati nel processo di bluizzazione.

Raggiunta la temperatura di 370°C occorre mantenerla un tempo sufficiente per uniformare tutta la carica.

Si deve quindi far passare una corrente di vapore d'acqua per circa 12'.

La quantità di vapore è proporzionale sia al volume del forno che alla superficie dei pezzi da ossidare. Per particolari con pezzatura media (es. ingranaggi di 0.1 – 5 Kg. cad, collettori di scarico da Kg. 1 – 5 cad, utensili da 0.1 a 1 Kg cad) si può far passare vapore d'acqua con una portata di circa 5000 l/h per ogni m^3 di forno. Se la quantità d'acqua è sufficiente si formerà un primo strato di Fe_3O_4 compatto ed aderente.

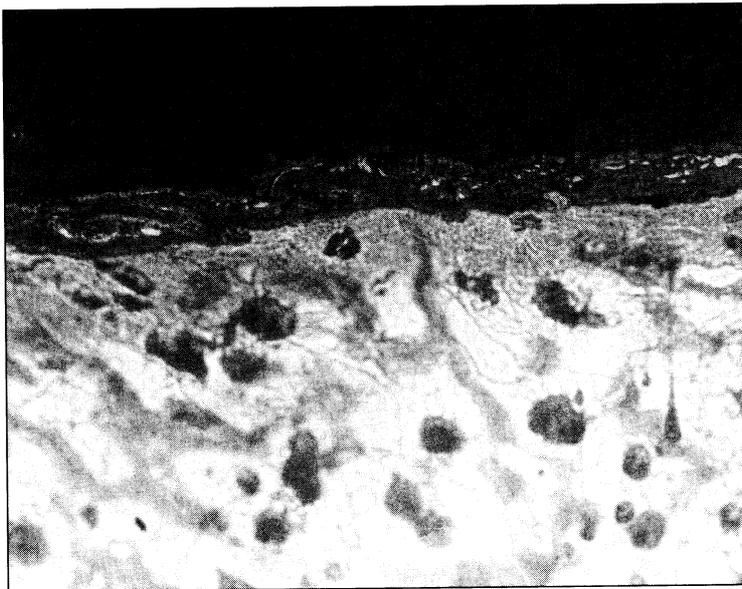
C'è da notare che la reazione di bluizzazione anche se è presente vapore d'acqua, avviene in assenza di ossigeno perché fino alla temperatura massima di 600°C a cui si opera per il processo della bluizzazione, la dissociazione dell'acqua è praticamente inesistente come si può notare dal valore dell'energia libera della reazione di dissociazione:



$$\lg_e K = \frac{-5.68 \times 10^{24}}{8.314 \times 873} = -7.83 \times 10^{20} \text{ da cui } K = \frac{1}{e^{7.83 \times 10^{20}}} \rightarrow 0$$

Dopo la prima iniezione di vapore d'acqua che dura 12' si porta la temperatura del forno a 600°C. Dopo una permanenza di circa un'ora per permettere l'omogeneizzazione della temperatura dei pezzi che costituiscono la carica, si inietta di nuovo per 12' la stessa corrente di vapore. Si lascia stabilizzare per un'ora la carica e poi si comincia la fase di raffreddamento che dura circa 3 ore. Quando la temperatura arriva a circa 260°C si può aprire il crogiolo e fare raffreddare all'aria. Gli equilibri termochimici di ossidazione del ferro con il vapore d'acqua sono rappresentati nel diagramma di fig.7.

Lo strato di ossido magnetite così ottenuto ha spessore che varia da 10 a 20 µm è compatto ed aderente al substrato, quindi ha buone caratteristiche protettive contro la corrosione. La elevata durezza e le caratteristiche anti grippanti che genera, possono essere sfruttate con successo nella bluizzazione degli utensili da taglio. Infine le caratteristiche dielettriche dello strato di magnetite vengono utilizzate nella bluizzazione dei lamierini magnetici dei motori e dei trasformatori per diminuire le perdite dovute alla formazione di correnti indotte nei nuclei magnetici.



× 500. Collettore di ghisa grigia sferoidale ossidato termicamente con acqua

Bluizzazione del ferro usando CO₂

Anche se in pratica non viene mai utilizzata è comunque possibile ossidare il ferro a magnetite in corrente di CO₂.

Il diagramma che rappresenta gli equilibri alle varie temperature della reazione



è rappresentato in fig.8.

In questo caso le pressioni parziali di CO₂ necessarie per ossidare il Fe sono, alle temperature di 370-600°C, decisamente maggiori di quelle dell'acqua: è sufficiente confrontare il diagramma 8 con il 7.

Il calcolo dell'equilibrio termodinamico della reazione a 600°C dà infatti i seguenti valori (tabelle di Barin-Knacke)



Il ΔG è negativo quindi l'equilibrio si sposta da sinistra a destra e l'ossidazione è possibile.

$$\lg_e K = \frac{58}{1.987 \cdot \lg_e 10 \cdot 873} = 0.0146; \quad K = e^{0.0146} = 1.014$$

$$\frac{p^4(\text{CO})}{p^4(\text{CO}_2)} = 1.014; \quad \frac{p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)} = \sqrt[4]{1.014} = 1.003$$

La reazione è quindi in equilibrio a 600°C se la $p(\text{CO}_2)$ è circa uguale a quella $p(\text{CO})$; con pressioni parziali leggermente maggiori la reazione è tutta spostata verso la magnetite.

La reazione di ossidazione del ferro usando CO_2 può essere vista da un'angolazione diversa prendendo in considerazione le energie libere di formazione della magnetite (Fe_3O_4) e della CO_2 . Il calcolo dell'energia libera di reazione della formazione di magnetite per ossidazione del Fe, fatto con le tabelle di Beiss, dà i seguenti valori:



mentre il calcolo dell'energia libera di reazione di formazione della CO_2 per ossidazione del CO dà il seguente risultato:



Dai valori riscontrati di energia libera si deduce che la magnetite si forma a scapito della CO_2 : l'ossigeno libero che si trova in equilibrio nella reazione 7) reagisce col Fe per formare Fe_3O_4 e la CO_2 continua a decomporsi per ricreare l' O_2 per soddisfare le condizioni dell'equilibrio 7).

Il fenomeno è deducibile anche dall'osservazione del diagramma di Ellingham-Richardson (fig.9) nel quale si può notare che la curva di equilibrio $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2$ è leggermente più in alto della curva $3/2 \text{Fe} + \text{O}_2 \leftrightarrow 1/2 \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Il ciclo industriale di bluizzazione con la CO_2 è praticamente identico a quello con l' H_2O , salvo naturalmente sostituire il flusso di vapore d'acqua con uno uguale di CO_2 .

Occorrerà tener conto che per portate elevate tenderà ad abbassarsi la temperatura della CO_2 liquida del serbatoio di alimentazione e quindi la sua tensione di vapore, conseguentemente la portata del gas al forno. Sarà quindi necessario provvedere a riscaldare le bombole ed i riduttori di pressione per evitare cali incontrollati di portata.

Bluizzazione del ferro usando O_2 dell'aria

Prendendo in considerazione le reazioni di ossidazione del ferro 1) 2) 3) 4) esaminate nel caso della bluizzazione con vapore d'acqua è possibile dedurre che raggiunta la temperatura di 370°C in atmosfera di azoto criogenico, se si inietta aria nel crogiolo ermetico non può che avvenire la reazione 2) che a 370°C presenta un saldo fortemente negativo di energia libera:

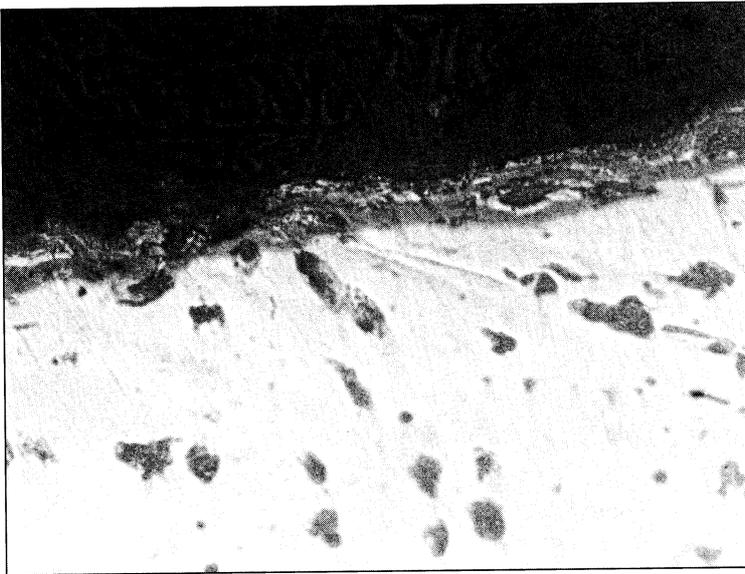


la stessa reazione esaminata a 600°C presenta sempre un saldo energetico fortemente negativo.



E' quindi possibile bluizzare il ferro usando l'aria come ossidante. Le piccole quantità di umidità presente non creano naturalmente problemi.

Il flusso di aria, tenendo conto dei valori stechiometrici delle reazioni e della concentrazione dell'O₂ nell'aria, dovrà essere di circa 12500 l/h in luogo dei 5000 l/h previsti per il vapore d'acqua.



× 500. Collettore di ghisa grigia sferoidale ossidato termicamente con aria.

Bibliografia

W. Nicodemi : Metallurgia – Massoni Italia Editori. 1985

Porchia e Mosca : Metallurgia Italiana 1974. Atti notizie n°5

I.Barin and O.Knacke : Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Springer-Verlag, Berlin, New York, 1973

P. Beiss : Thermodynamics of protective atmosphere control. Institute for Materials Science. Technical University of Aachen, Germany.