

Mecanismo de hinchamiento de óxido de hierro en procesos de metalización

Azócar Luis

<https://orcid.org/0000-0002-7683-4488>
azocarluisalberto@hotmail.com
UNEXPO, Vicerrectorado Puerto Ordaz
Puerto Ordaz-Venezuela

Dam Oscar

<https://orcid.org/0000-0002-0594-6757>
oscar.curmetals@gmail.com
UNEXPO, Vicerrectorado Puerto Ordaz
Puerto Ordaz-Venezuela

Recibido(11/11/2021), Aceptado(05/05/2022)

Resumen.-Se muestran los resultados de esfuerzos causados por la desorción de átomos de nitrógeno disueltos en defectos puntuales de las fases alotrópicas del hierro metálico obtenido mediante procesos de reducción en estado sólido. En las fases ferrita y austenita se calcularon las cantidades de nitrógeno disuelto y vacancias y se propuso la expansión del mecanismo superficial de adsorción del nitrógeno, con la absorción-desorción para determinar la cantidad de sus átomos y moléculas ajustadas al espacio de las vacancias ubicadas en el interior de las fases y obtener las presiones y esfuerzos generados por el gas confinado. Los valores calculados de los esfuerzos por la desorción de tres moléculas del nitrógeno en una vacancia de la red cristalina de la ferrita y austenita fueron 621,2 y 727,6 Kg/mm², y al compararse con los valores conocidos de sus resistencias a la tracción (rotura) de 28 y 105 Kg/mm², resultaron en 22 y 7 veces superiores respectivamente, favoreciendo su hinchamiento y agrietamiento catastrófico.

Palabras clave: Hinchamiento, nitrógeno, reducción, filamentos de hierro metálico

Mechanism of iron oxide swelling in metallization processes

Abstract.- The results of stresses caused by desorption of dissolved nitrogen atoms in point defects of allotropic phases of metallic iron obtained by solid state reduction processes are shown. In the ferrite and austenite phases, the amounts of dissolved nitrogen and vacuums were calculated and the expansion of the surface mechanism of nitrogen adsorption was proposed, with the absorption-desorption to determine the amount of its atoms and molecules adjusted to the space of the vacuums located inside the phases and to obtain the pressures and efforts generated by the confined gas. The calculated values of the efforts for the desorption of three molecules of nitrogen in a vacuum of the ferrite and austenite crystalline network were 621.2 and 727.6 Kg/mm², and when compared with the known values of their tensile strength (breakage) of 28 and 105 Kg/mm², they were 22 and 7 times higher respectively, favoring their swelling and catastrophic cracking.

Keywords: Swelling, nitrogen, reduction, whiskers.

I. Introducción.

El hinchamiento anormal de los óxidos de hierro bajo atmósfera reductora ha sido investigado desde el año 1963 cuando apareció en la industria del acero japonesa. El proceso de reducción es complejo por la cantidad de parámetros involucrados y que pueden tener efecto en el fenómeno de hinchamiento: Gases reductores como el monóxido de carbono (CO); hidrógeno (H₂); mezclas reductor-oxidante (CO-CO₂-COS), reductor-reductor-oxidante-inerte (CO-H₂-CO₂-N₂) [1], en este caso el nitrógeno (N₂) se utilizó como modificador de la presión parcial de los gases acompañantes. Cambios de fases del mineral de hierro: hematita (Fe₂O₃) -> magnetita (Fe₃O₄)-> wustita (FeO)-> hierro metálico (Fe⁰) en atmósfera 100% amoníaco (NH₃) [2], además de las que ocurren en los óxidos que acompañan y/o se añaden para formar los aglomerados a reducir y sus efectos en el hinchamiento: CaO-SiO₂, CaO-SiO₂-Mg-Al₂O₃, dolomita (MgCO₃-CaCO₃), MnO₂.

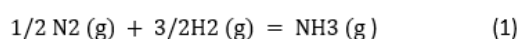
También se ha investigado la velocidad, la temperatura y el tiempo de reducción. Varios han sido los modelos propuestos para explicar el fenómeno, y en su gran mayoría se basan en la generación y crecimiento de hierro metálico en forma de hilos o fibras, llamados whiskers. En una alternativa divergente se propuso al nitrógeno como causa fundamental para explicar el hinchamiento anormal [3], y en [4] se resaltó la propuesta, sin embargo hasta la fecha no se ha realizado investigación alguna para considerarla y quizá porque se considere como un gas inerte. En este artículo se analiza la relación del nitrógeno, visto desde su lado inerte, con el fenómeno de hinchamiento de los aglomerados reducidos, para lo cual se aplicarán conocimientos asociados con la transformación alotrópica del hierro metálico (Fe⁰), sus defectos en la red cristalina, la adsorción-absorción-desorción del nitrógeno y determinar si las presiones y esfuerzos generados superan las propiedades de resistencia del material como para potenciar su hinchamiento.

La vía a seguir se fundamenta en calcular: a) cantidad de nitrógeno que puede disolver el hierro a las temperaturas de reducción en estado sólido y en las fases alotrópicas (Fe_α, Fe_γ), b) cantidad y volumen de espacios vacíos en la red cristalina del hierro, c) argumentar un mecanismo que lleve a la desorción de átomos de nitrógeno disueltos en las fases alotrópicas para así calcular la presión ejercida por el gas nitrógeno confinado en una vacancia y compararla con las propiedades de resistencia a la tracción (rotura) de cada fase alotrópica.

Se indican los conocimientos y ecuaciones necesarias en demostrar la potencialidad del nitrógeno para afectar la estabilidad mecánica del hierro metálico.

A. *Disolución del nitrógeno*

En el estado sólido los metales absorben gases del ambiente que les rodea y durante la reducción de los óxidos de hierro, el hierro metálico formado se mantiene en íntimo contacto con los gases reductores y también con el nitrógeno, porque este haya sido alimentado para disminuir la presión parcial del gas reductor o porque el proceso se lleve a cabo en la atmósfera, la cual contiene 78% en volumen, bien porque se haya utilizado gas de amoníaco (NH₃), o generado en etapa temprana de reducción, al utilizarse aglomerados con material carbonaceo y cuya descomposición, según (1) [5], p. 636, puede generar nitrógeno, favorecido por la presencia del Fe⁰, actuando como catalizador:



De [6], [7], y [8], se resume el siguiente mecanismo para transferencia del gas (nitrógeno) desde la superficie del material (óxido-hierro) hasta su interior:

1. Moléculas de nitrógeno alcanzan la superficie del hierro y si bien no reaccionan, se pueden disociar.
2. La disociación, etapa más lenta, ocurre en sitios intersticiales y con participación de las vacancias que difunden y alcanzan la superficie de reacción.

3. Los átomos de nitrógeno disociados se adsorben y se disuelven en la superficie del hierro.
En este mecanismo no se considera la desorción del nitrógeno y como vía para facilitar los cálculos de la los esfuerzos generados en el interior de las redes cristalinas de las fases alotrópicas, se expandió con la adición de nuevos pasos y así justificar la presencia del nitrógeno como gas en el interior de estas fases:
4. La disolución superficial de los átomos de nitrógeno migran hacia intersticios internos, favorecidos por la ley de Fick.
5. Los átomos pueden congregarse en vacancias interiores y de sorberse, formando gas.
6. El gas confinado en el espacio de la vacancia genera presión, la que se asocia con esfuerzo mecánico que potencialmente puede expandir la red cristalina del hierro.

En la Fig. 1 se visualiza el mecanismo arriba mencionado: átomos de hierro liberados en la superficie, representado por las flechas hacia arriba, aportan la energía para romper los enlaces y disociar la molécula de nitrógeno y generar los átomos que siguen a través de intersticios hasta encontrarse en vacancias interiores y regenerarse en gas, pasos indicados por las flechas hacia abajo.

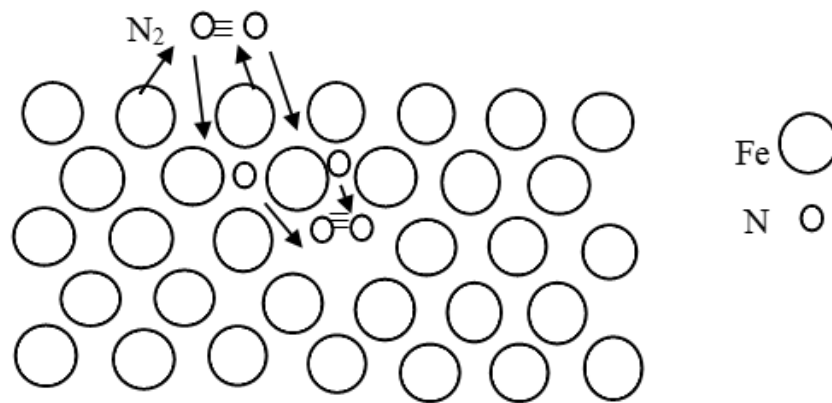


Fig. 1. Mecanismo para la disociación- adsorción desorción del N2 en hierro (Fe). Fuente Autor.
La cantidad de nitrógeno disuelto en hierro, se obtiene mediante (2), según la ley de Sievert [9]:

$$\% [N] = K \sqrt{p_{N_2}} \quad (2)$$

[N] = Nitrógeno atómico en disolución.

K = Constante de equilibrio.

p_{N_2} = Presión parcial del gas nitrógeno.

La cantidad de nitrógeno disuelto también depende de la fase alotrópica del hierro que desde bajas temperaturas hasta 911°C se mantiene como ferrita (Fe α), y a temperaturas mayores cambia para austenita (Fe γ) y K, en cada fase, se calcula mediante (3) y (4) determinadas experimentalmente [10], donde T = Temperatura absoluta.

$$\log K_{Fe\alpha} = - \left(\frac{1570}{T} \right) - 1,02 \quad (3)$$

$$\log K_{Fe\gamma} = \left(\frac{450}{T} \right) - 1,95 \quad (4)$$

B. Defectos en la red cristalina.

Los defectos internos pueden ser puntuales (vacancias e intersticios) y lineales (dislocaciones de borde y helicoidales), y constituyen espacios vacíos que pueden alojar átomos de nitrógeno y debido a que los primeros presentan espacios menos restrictivos, serán considerados a continuación. Las vacancias aparecen cuando un átomo de hierro de la red es transportado a otro sitio dejando un espacio vacío, este proceso es activado térmicamente y la cantidad de ellas se obtiene mediante (5) [11],

$$\ln (n/N) = - (E/kT) \quad (5)$$

Ln = Logaritmo neperiano.

n = Cantidad de vacancias (\square).

N = Total de puntos reticulares de la red cristalina.

E = Energía para transporte de la vacancia (eV).

k = Constante de Boltzmann ($8,62 \cdot 10^{-5}$ eV/K).

Los intersticios son espacios entre los átomos del hierro y donde pueden alojarse átomos pequeños como los del nitrógeno. Ambas fases alotrópicas del hierro poseen intersticios octaédricos y la tendencia a ser ocupado se asocia con la relación entre los tamaños del radio atómico del soluto nitrógeno ($r_{[N]}$) y solvente hierro (r_{Fe}) en el rango de la austenita y mostrado en (6), según [12],

$$0,414 < r_{[N]} / r_{Fe} < 0,732 \quad (6)$$

III. METODOLOGÍA

El método para la cuantificación es tipo teórico basado en el desarrollo de un mecanismo donde se asocian aspectos fisicoquímicos de adsorción- absorción-desorción del gas nitrógeno, estructura cristalina del material, datos experimentales reportados en la literatura y la ecuación de gases ideales para facilitar los cálculos matemáticos.

IV. RESULTADOS

Para determinar la cantidad de nitrógeno en disolución en la ferrita, se utilizó la temperatura de 900°C y en la austenita 1100°C, ambas en el rango de la obtención mayoritaria de hierro metálico en el proceso de reducción en estado sólido y en el cambio alotrópico de fases en el hierro; mediante (3)-(4), se obtienen los valores de las constantes de equilibrio para la disolución del nitrógeno en el hierro y estos valores se introducen en (2), asumiendo $p_{N_2} = 0.78$, aunque en realidad es menor por estar mezclado con los gases reductores. La cantidad de nitrógeno disuelto tanto en la fase ferrita como en austenita se presenta en Tabla I.

Tabla 1. Valores de la constante de equilibrio y nitrógeno disuelto en fases alotrópicas del hierro.

Fase alotrópica	Temperatura (K)	Constante equilibrio	Nitrógeno disuelto (%)
Ferrita ($Fe\alpha$)	1173	0,0044	0,004
Austenita ($Fe\gamma$)	1373	0,024	0,021

Estos valores, aunque bajos, aseguran la existencia de nitrógeno en cada fase del hierro y pueden difundirse hacia los defectos puntuales de su red cristalina. La cantidad de vacancias potenciales donde pudieran terminar los átomos de nitrógeno, se puede calcular mediante (5), haciendo la corrección con la inclusión de la densidad (ρ) de cada fase, que puede obtenerse según (7) [11].

$$\rho = \frac{N^{\circ} P.A}{V_c NA} \quad (7)$$

N° = cantidad átomos por celdilla unitaria.

P.A = peso atómico (55,85 g/mol).

V_c = volumen de la celdilla unitaria (nm³).

NA = número de Avogadro (6,02*10²³ átomos/mol).

La celdilla unitaria de la ferrita posee 2 átomos de hierro en un volumen de 0,024 nm³, mientras que en la austenita hay 4 átomos de hierro ocupando un volumen de 0,043 nm³, los resultados del cálculo de la cantidad de vacancias se presenta en la Tabla 2:

Tabla 2. Cantidad de vacancias en fases alotrópicas del hierro.

Fase alotrópica	Temperatura (K)	Densidad (g/cm ³)	Cantidad vacancias (□/cm ³)
Ferrita (Fe α)	1173	7,93	8,17 10 ⁴
Austenita (Fe γ)	1373	8,58	3,55 10 ⁷

En la austenita, a mayor temperatura, la cantidad de vacancias es mayor y consistente con los procesos activados térmicamente. El espacio vacío dejado por el traslado de un átomo de hierro y la cantidad de átomos de nitrógeno que potencialmente puede almacenar se asocia con sus volúmenes: 8,0 10⁻³ nm³ para la vacancia y 1,5 10⁻³ nm³ para el nitrógeno, considerando el radio atómico del hierro (r_{Fe}) = 0,124 nm y el del nitrógeno (r_N) = 0,071 nm [13], Apéndice 2. La relación de volumen de vacancias a átomos de nitrógeno es: 5,3, por lo cual se puede alojar en forma ajustada hasta 6 átomos de nitrógeno y así mantener el equilibrio termo mecánico de la red cristalina. Estos átomos pudieran reaccionar entre si y formar tres moléculas de gas que confinadas en el volumen de la vacancia ejercerían una presión que se puede calcular mediante la ley de los gases ideales (8) [14], p.68, por cuanto existen las condiciones de alta temperatura y baja concentración del gas en el interior de cada fase alotrópica.

$$P V = n R T \quad (8)$$

P= Presión (Atm.)

V = Volumen de vacancia □ (Lit).

n= cantidad de moles asociados a tres moléculas de gas nitrógeno (mol).

R = Constante de los gases (0.082 Atm. Lit. /mol K).

T = Temperatura absoluta (K).

Los valores de presión y su equivalencia en esfuerzos se presentan en la Tabla 3:

Tabla 3. Presión ejercida por el nitrógeno en una vacancia, según la fase alotrópica.

Fase alotrópica	Temperatura (K)	Presión (Atm.)	Esfuerzo (Kgf/mm ²)
Ferrita (Fe α)	1173	6,03 10 ⁴	621,2
Austenita (Fe γ)	1373	7,04 10 ⁴	727,6

El átomo de nitrógeno también puede difundir a los intersticios y según (6), $(r[N]/rFe) = 0,573$, tendrá preferencia por el intersticio octagonal, cuyo espacio vacío se calcula a través: $r_{oct} = (\sqrt{2}-1) \cdot rFe$ [12], igual a 0,051 nm, generando el volumen de $5,55 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^3$, que relacionado con el volumen del átomo de nitrógeno: $= 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$, se obtiene: $5,55 \cdot 10^{-4} / 1,50 \cdot 10^{-3} = 0,37$ átomos, o sea solo es posible alojar en forma ajustada un átomo de nitrógeno, lo que imposibilita la formación de la molécula biatómica del nitrógeno. En función a los resultados obtenidos, es posible hacer los siguientes análisis:

Los valores calculados de las presiones causadas por la desorción de tres moléculas del nitrógeno en una vacancia de la red cristalina del hierro son muy elevados, Tabla III, y afectan la estabilidad mecánica del hierro metálico en el óxido natural o aglomerado y el comportamiento del nitrógeno como gas ideal. En cuanto al hierro, son conocidos los valores de resistencia a la tracción (rotura) a temperatura de 20°C, y establecidos en 105 Kgf/mm² para la austenita y 28 Kgf/mm² en la ferrita [15], pp. 187, 189 respectivamente, siendo los valores calculados de esfuerzos a la tensión 22 veces superiores a los esfuerzos de rotura en la ferrita y 7 en la austenita.

En cuanto al comportamiento del nitrógeno ante grandes presiones, del análisis del diagrama de compresibilidad del nitrógeno [14], p. 491, se determina que a la presión de 360 atmósferas el factor de compresibilidad es mayor a uno correspondiente al gas ideal, lo que pudiera contribuir al incremento de presión, al interactuar entre si las moléculas del gas.

El hierro, como todos los metales al ser sometidos a esfuerzos de estiramiento presenta respuestas elásticas y plásticas, y en especial a altas temperaturas, al enfriarse se recupera el alargamiento elástico pero no la deformación plástica obtenida. Cuando el esfuerzo de estiramiento supera el de rotura, produce grietas y alivio de los esfuerzos hasta llegar a la rotura. Los valores de resistencia a temperatura ambiente, se reducen según ésta aumenta, por lo que sería aún más probable que ocurra el colapso del material. Resultados experimentales en tratamiento de minerales de hierro con atmósfera de amoníaco [2], presentaron evidencia, Fig. 2, de ruptura mecánica del producto, lo cual puede ser asociado con la presencia del nitrógeno, al descomponerse el amoníaco, según lo indicado en (1).

Por otra parte, en los cálculos de la presión solo se consideró una vacancia, entonces es posible estimar que dependiendo de la cantidad y agrupación de vacancias se dispondrá de más espacios para la absorción-desorción de nitrógeno, lo cual conllevaría a la generación de mayores esfuerzos y así incremento catastrófico de volumen.



Fig. 2. Aspecto de grieta en muestra de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$, A 900°C -100% NH_3 , 29,1 % Reducción y 25,95% incremento de volumen [2].

Son pocas las investigaciones realizadas referentes al efecto de átomos de gases alojados en defectos puntuales de estructuras cristalinas de metales, en [16] se calculó, mediante teoría de elasticidad, el cambio de volumen generado por átomos de helio (He) en vacancias del cobre a temperatura muy baja y se determinó una relación con tendencia lineal entre la presión y la relación de átomos por vacancias, y en su Fig. 4, se observa el valor de $\sim 1,5 \cdot 10^6$ Atm., de presión para 6 átomos de He en una vacancia, ante tan elevada presión, el investigador Baskes hace el comentario: "La muy alta presión obtenida en esta pequeña burbuja no es sorprendente", y acota: "A temperatura ambiente, un gas ideal podría tener una presión unas 50 veces menor a las presiones aquí calculadas". Convirtiendo este comentario en datos, representa unas 30 mil atmósferas a temperatura ambiente, valor que estaría en el orden de magnitud del valor de 60 mil atmósferas calculadas por el autor a temperatura de 900°C , que convertidas mediante (8), a temperatura ambiente (27°C) equivalen a 15375 atmósferas.

CONCLUSIONES

1. Se propuso la expansión del mecanismo de adsorción del nitrógeno para incluir su desorción en el interior de defectos puntuales de la red cristalina del hierro y calcular los esfuerzos producidos.
2. Los valores de los esfuerzos causados por la desorción de tres moléculas de nitrógeno en una vacancia, al compararse con los valores conocidos de éste a 20°C , de 28 y 105 Kgf/mm^2 de resistencia a la tracción (rotura) para la ferrita y austenita respectivamente, resultan en 22 veces superior en la ferrita y 7 en la austenita y favorecen su hinchamiento y agrietamiento catastrófico.
3. Los valores de los esfuerzos obtenidos dependerán de la cantidad de vacancias involucradas en un determinado clúster, según el tránsito del paso de reducción a hierro metálico naciente.
4. En el espacio intersticial octaédrico solo puede alojarse un átomo de nitrógeno, sin posibilidades de formar gas que se expanda y fracture las fases alotrópicas.

REFERENCIAS

- [1]H. Wang and H. Y. Sohn. "Effects of Reducing Gas on Swelling and Iron Whisker Formation during the Reduction of Iron Oxide Compact". 2012 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, steel research int. 83, 2012, No. 9999, pp. 1-7.
- [2]G. O. Dam. "The effect of nitrogen of swelling iron ore". Thesis Doctoral Imperial College, London. 1983.
- [3]G. O. Dam, "Influence of nitrogen on the swelling during reduction of Venezuelan dense hematite ore". Thesis Magister. Imperial College. London. 1977.
- [4]A. A. EL-Geassy, M. I. Nasr and M. M. Hessie, "Effect of reducing gas on of volume change during reduction of oxides compact". ISIJ International, Vol. 36, nro 6. 1996, pp. 640-649.

- [5] B. H. Mahan. University Chemistry. 3^oed. Addison-Wesley Publishing Company. Philippines. 1975.
- [6] C. M. Marcos. Notas: Premios Nobel 2007: Química y Física. Universidad de Sevilla, pp. 333-342.
- [7] H. J. Grabke. "Conclusions on the Mechanism of Ammonia-Synthesis from the Kinetics of Nitrogenation and Denitrogenation of Iron". Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 100, S. 185—200 (1976) © by Akademische Verlagsgesellschaft, Wiesbaden 1976, pp. 185-200.
- [8] H. J. Grabke and G. Hertz. "Kinetics and mechanisms of gas metal interactions". Ann. Rev. Mater. Sci, 1977, pp. 155-178.
- [9] S. Filippov. The theory of metallurgical processes. Moscow: MIR Publishers, 1975.
- [10] W. Lankford, N. Samways; R. Craven. The making shaping and treating of steel. 10^o ed., Pittsburgh: Herbick & Held, 1985.
- [11] W. D. Calister, Jr. Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales. 2^o ed., México. Limusa Wiley, 2009.
- [12] D. R. Askeland. Ciencia e ingeniería de los materiales. 3^o ed., México. International Thomson Editores. 1998.
- [13] J. F. Shackelford. Ciencia de los materiales para ingenieros. 3^o ed., México. Prentice Hall Hispanoamericana. S. A. 1995.
- [14] V. Wylen. Fundamentos de termodinámica. 2^oed, México. Limusa Wiley. 2012.
- [15] S. H. Avner. Introducción a la metalurgia física. Madrid, España. Talleres Gráficos de Ediciones Castilla, S. A. 1966.
- [16] M. I. Baskes and J. H. Holbrook. "Volume changes in copper due to point defects". Physical Review B, Vol. 17, nro. 2. 1978, pp.422-426.

LOS AUTORES:



Luis Alberto Azócar, metalúrgico de profesión en elaboración de acero vía segunda generación: hornos eléctricos de ultra alta potencia y pre reducidos. Doctorando de la Universidad Nacional Experimental Politecnica de Guayana (UNEXPO).



Oscar G Dam G, Metallurgical Engineer graduated from the Central University of Venezuela 1972 Master Science in Metallurgy and Diploma (DIC) Graduated from the Imperial College of Science and Technology 1977, England Doctor in Metallurgy graduated from the University of London in 1983. Department of Metallurgy at the Experimental Polytechnic Institute of Guayana (UNEXPO) since 1978. Postgraduate professor in materials science at the Central University of Venezuela and at the Experimental University of Guayana (UNEXPO) since 1984, external tutor for postgraduate studies at the Venezuelan Research Institute of Science (IVIC).