

# Fierul

Fierul (din latina, ferrum; in franceza fer, in engleza iron, in germana Eisen, in maghiara vas ) este un element chimic cu simbolul Fe si numarul atomic 26. In tabelul periodic al elementelor, fierul se gaseste in grupa a 8-a si in perioada a 4-a.



Fierul este un metal de culoare gri-argintie, cu un punct de topire ridicat (1538oC), si o larga raspandire in natura, sub forma de combinatii chimice.

Este ultimul element care poate fi produs prin fuziune nucleara in nucleeele stelelor (dar doar in cele cu masa mai mare de 5 mase solare), si deci cel mai greu element a carui formare nu necesita un eveniment cataclismic de tipul unei supernove.

Primul tip de fier cunoscut si utilizat de oameni provenea din meteoriti. In Egipt si Mesopotamia s-au descoperit varfuri de sulita si obiecte decorative cu aceasta origine, datand din jurul anului 4000 i.Hr. [3] 2000 de ani mai tarziu a aparut si fierul prelucrat din minereu (la inceput cel numit fier de mlastina - in engleza bog iron, sau limonit), folosit insa doar pentru obiecte de cult si considerat mai valoros decat aurul. Intre 1600 i.Hr. si 1200 i.Hr. a inceput obtinerea fierului in topitorii primitive, in Imperiul Hitit (Anatolia si Caucaz). Disparitia acestui imperiu a permis raspandirea cunostintelor despre prelucrarea fierului in toata regiunea, facilitand trecerea de la Epoca Bronzului la Epoca Fierului.

In jurul anului 550 i Hr. in China a fost inventat furnalul si s-a obtinut prima fonta turnata.

Otelul, aliaj al fierului cu relativ putin carbon, a fost produs, se pare, pentru prima data in India, in secolul al III-lea. Un exemplu al maiestriei indiene in domeniul metalurgiei este si faimoasa coloana de fier din Delhi, care este constituita in proportie de 98% din fier forjat si a fost ridicata la sfarsitul secolului al IV-lea sau inceputul secolului al V-lea[4].

In Europa, primele sarje de fonta turnata au fost obtinute in Suedia, in secolul al XV-lea (Lapphyttan si Vinarhyttan). Ghiulele de tun din fonta au permis apoi raspandirea acestui

material și a metodelor de obținere în toată lumea. Combustibilul de bază pentru aceste procese era carbunele de lemn (mangalul).

Dispariția accentuată a pădurilor din Marea Britanie a dus în secolul al XVIII-lea la înlocuirea mangalului cu cocsul, de către Abraham Darby. Acest lucru, împreună cu inventarea mașinii cu abur, a dus la Revoluția industrială.

La sfârșitul anilor 1850, Henry Bessemer a inventat un nou procedeu de fabricare a oțelului cu conținut foarte scăzut de carbon, la care se suflă aer prin fonta brută topită. Acest progres a dus la diminuarea treptată a producției de fier forjat.

Ca abundență, fierul este al zecelea element în univers și al 4-lea pe Pământ (al doilea metal, după aluminiu). Ca masă însă, fierul ocupă primul loc pe Pământ. În prezent se consideră că 80% din nucleul interior al Pământului este format din fier. Sub formă de diverse combinații, el formează 5% din scoarța terestră, însă în stare pură se găsește doar accidental (în meteoriti). Se presupune de asemenea că planeta Marte își datorează culoarea roșiatică unui sol bogat în oxid de fier.

Fierul prezintă patru izotopi naturali. În ordinea abundenței relative, aceștia sunt:  $^{56}\text{Fe}$  (91,7 %),  $^{54}\text{Fe}$  (5,8 %),  $^{57}\text{Fe}$  (2,2 %) și  $^{58}\text{Fe}$  (0,3 %). De asemenea, se cunosc alți 10 izotopi sintetici ai fierului. S-a demonstrat (prin corelația existentă între abundența izotopului  $^{60}\text{Ni}$ , un produs de dezintegrare al  $^{60}\text{Fe}$ , și abundențele izotopilor stabili ai fierului în unii meteoriti) că  $^{60}\text{Fe}$  a existat în stare naturală în perioada de formare a sistemului solar. În funcție de domeniile de temperatură la care sunt stabile și de structura cristalină, este acceptată astăzi existența a 3 stări alotropice ale fierului solid:

Fierul  $\alpha$  are o structură cristalină cubică cu volum centrat și este stabil de la temperatura ambiantă până la temperatura de 1185 K (912°C). Între temperatura ambiantă și temperatura de 1043 K (770°C) (punctul Curie), fierul  $\alpha$  este feromagnetic, iar peste 1043 K devine paramagnetic. Din această cauză, inițial formele structurale de fier existente între 1043 K și 1185 K i s-a dat denumirea de fier  $\beta$ . Ulterior s-a renunțat la această denumire întrucât între fierul  $\alpha$  și fierul  $\beta$  nu există alte diferențe.

Fierul  $\gamma$  are o structură cristalină cubică cu fețe centrate și este stabil între 1185 K (912°C) și 1667 K (1394°C).

Fierul  $\delta$  are o structură cristalină cubică cu volum centrat și este stabil între 1667 K (1394°C) și temperatura de topire, 1811 K (1538°C).

Nota: La nivel mondial nu s-a ajuns încă la un acord complet în privința poziției exacte a diferitelor puncte caracteristice ale fierului (și nici a punctelor caracteristice din diagrama de echilibru fier-carbon). Valorile indicate aici pentru temperaturi sunt cele întâlnite în monografiile de specialitate uzuale din România.

Fierul formează cu oxigenul combinații bivalente și trivalente. Fenomenul de oxidare a fierului se mai numește ruginire.

Oxidul feros,  $\text{FeO}$  (II), se obține prin arderea directă a fierului. El este stabil doar la temperaturi de peste 833 K (560°C) și este de culoare neagră.

Oxidul feric,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (III), numit si hematit, este un mineral de culoare maronie, obtinut prin oxidarea fierului in conditiile existentei unui surplus de oxigen. El reprezinta principala sursa de obtinere a fierului.

Oxidul feric-feros,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (II,III), numit si magnetit, este materialul natural cu cele mai bune proprietati magnetice.

Desi acesti oxizi formeaza stratari protectoare la suprafata pieselor, porozitatea acestor stratari este atat de mare incat obiectele din fier expuse efectelor atmosferei ruginesc continuu pana la distrugerea lor completa.

Oxidul feric este opac la radiatii ultraviolete si infrarosii, proprietate ce isi gaseste aplicatii la fabricarea geamurilor termoabsorbante.

In combinatie cu carbonul, fierul poate forma solutii solide sau carbura de fier  $\text{Fe}_3\text{C}$  (numita si cementita). In functie de temperatura si de continutul de carbon, solutiile solide sunt ferita, austenita si ferita  $\delta$ .

Pentacarbonilul de fier,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  se obtine prin reactia, sub presiune, a fierului cu monoxidul de carbon. Prin descompunerea sa se obtine fierul carbonil cu o puritate de 97,5 %. De asemenea, el se foloseste pentru obtinerea a numerosi compusi ai fierului cu utilizare in sinteza organica.

Tiocianatul de fier,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  are o culoare rosie caracteristica si serveste la punerea in evidenta a ionilor  $\text{Fe}^{3+}$ .

Datorita reactivitatii sale mari, in natura fierul se gaseste in stare pura doar in cazuri foarte rare, de obicei in meteoritii ferosi.

Cele mai des utilizate minereuri de fier sunt hematitul, magnetitul, ilmenitul ( $\text{FeTiO}_3$ ), sideritul ( $\text{FeCO}_3$ ), limonitul (amestec de goethit -  $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$  - si lepidocrocit -  $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}(\text{OH})$ ) si pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

Cele mai mari zacaminte de minereu de fier sunt asociate cu asa-numitele formatiuni feroase in benzi (in engleza: Banded Iron Formations).

Minereurile de fier se exploateaza atat in exploatari de suprafata, cat si in mine. Cele mai importante exploatari de suprafata se gasesc in America de Sud (in special in Bolivia si Brazilia), in vestul Australiei, in China, in Ucraina si Canada. In ultimii ani, aceste tari au inlocuit treptat tarile cu traditie in extragerea minereului de fier din mine, cum ar fi Franta, Suedia sau Germania. Cel mai important zacamant de fier se afla la El Mutùn in Bolivia, unde se estimeaza ca exista cca. 40 miliarde tone de minereu cu un continut de fier de peste 50 %.[9]

Dupa extragere, minereul se marunteste si se macina, dupa care granulele de minereu se sorteaza dupa marime si se sinterizeaza. Aceasta inseamna ca, sub influenta unei calduri foarte mari si cu adaosuri de materiale calcaroase, granulele mici se unesc in bulgari mai mari, porosi. Acest lucru este esential pentru ca, ulterior, granulele fine ar impiedica trecerea normala a curentului de aer prin furnal.

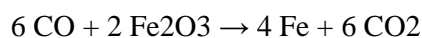
In anul 2000, la nivel mondial au fost produse aproximativ 1 miliard de tone de minereu de fier, valorand cca. 25 miliarde euro. Din aceasta cantitate de minereu s-au obtinut aproximativ 572 milioane tone de fonta bruta.

Minerurile de fier sunt exploatate in prezent in 48 de tari, primii cinci producatori: China, Brazilia, Australia, Rusia si India asigurand 70% din productia mondiala totala.

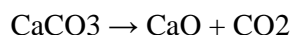
La scara industrială, fierul este produs pornind de la minereu printr-o reacție de reducere directă cu carbon, la temperaturi de cca. 2000°C, în furnale (cuptoare înalte). Aceasta permite înlăturarea sub influența temperaturilor înalte a componentilor neferosi sau pământosi din minereu. În partea superioară a furnalului se introduce minereu de fier, carbon sub formă de coals și un flux de genul carbonatului de calciu sau a dolomitului, în timp ce prin partea de jos este insuflat un curent de aer cald. Cocsul reacționează cu oxigenul din curentul de aer, formând monoxid de carbon:



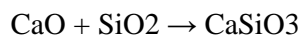
Furnal la Sestao, Spania Monoxidul de carbon reduce minereul de fier (în cazul de jos, hematit), transformându-l în fier topit și devenind bioxid de carbon:



Fluxul ajută la topirea impurităților din minereu, în special a bioxidului de siliciu și a silicailor. Sub influența căldurii din furnal, carbonatul de calciu se descompune în oxid de calciu și bioxid de carbon.:



Oxidul de calciu se combină cu bioxidul de siliciu formând o zgură ce se topește la temperatura din furnal (ceea ce nu s-ar fi întâmplat cu bioxidul de siliciu în stare pură).



Zgura topită pluteste deasupra fierului topit, mai dens, și aceste componente pot fi evacuate separat prin deschizături speciale în furnal.[12]

Materialul util rezultat este de fapt fonta brută, cu un conținut de cca. 4-5% carbon. Aceasta poate fi redusă în continuare pentru obținerea oțelului sau a fierului tehnic pur, în alte cuptoare sau convertizoare.

Fierul chimic pur se poate prepara prin calcinarea precipitatului de hidroxid feric  $Fe(OH)_3$  sau a altor săruri de fier. iar la scara industrială prin calcinarea sărurilor de fier cu ușoară tendință de descompunere.

Fierul este în prezent cel mai utilizat metal, cuprinzând 95% din producția mondială de metale, ca și masă. Datorită combinării unei rezistențe înalte cu un preț redus, el se folosește în prezent mai ales în cadrul aliajelor, pentru realizarea de diverse piese și structuri.

Alături de cobalt și nichel, fierul este unul dintre cele trei materiale feromagnetice care fac posibilă aplicarea practică a electromagnetismului la generatoare electrice, transformatoare și motoare electrice.

Aliajele fier-carbon sunt materialele cu cea mai larga raspandire in industrie. Ele se impart in oteluri, cu un continut de carbon de pana la 2,11 % si fonte, cu un continut de carbon mai mare de 2,11 %.

Fierul forjat este un produs maleabil care contine mai putin de 0,2% carbon. Datorita modului de obtinere, piesele din fier forjat contin mici urme, filamente de zgura. Fierul forjat rugineste mai greu, insa a fost inlocuit in prezent in majoritatea aplicatiilor de oteluri cu continut scazut de carbon, care sunt mai ieftine si mai usor de obtinut.

Otelul nealiat contine intre 0,06% si 2,11% carbon, cu mici cantitati de mangan, sulf, fosfor si siliciu.

Otelurile aliate contin diferite cantitati de carbon, dar si alte metale, cum ar fi cromul, vanadiul, molibdenul, nichelul, wolframul etc. Ele au de regula domenii de utilizare bine precizate, deoarece continutul de elemente de aliere le creste considerabil pretul. O varietate recenta de oteluri aliate sunt asa-numitele oteluri microaliate ce contin cantitati mici de elemente de aliere, insa cu rezistente si tenacitati ridicate, la costuri minime. Otelurile inoxidabile sunt oteluri aliate care contin cel putin 12% crom.

Fonta bruta contine cca. 4-5% carbon si diverse cantitati de sulf, siliciu si fosfor. Singura ei importanta tehnica este ca pas intermediar de la minereul de fier la otel si fonta de turnata.

Fonta turnata contine 2,11% – 6,67% carbon, 1% – 6% siliciu si mici cantitati de mangan. Proprietatile sale mecanice variaza considerabil in functie de forma sub care apare carbonul in aliaj. Fontele albe contin carbonul sub forma de cementita, ceea ce le face dure, dar fragile. Suprafata de rupere a unei fonte albe prezinta numeroase fatete fine de carburi, de culoare foarte deschisa, argintie, care si dau numele materialului. In fonta cenusie, carbonul se gaseste sub forma libera, de grafit, si are de asemenea proprietati mecanice reduse (desi mai bune decat ale fontelor albe). Variantele mai noi de fonta cenusie, fonta maleabila si fonta modificata contin grafitul sub forma de cristale foarte neregulate (grafit in cuiburi), respectiv sub forma sferoidala (grafit nodular), imbunatatind mult rezistenta si tenacitatea materialului.

Feroaliajele sunt aliaje ale fierului cu alte elemente chimice, acestea fiind prezente in procentaje ridicate. Exemple sunt ferossiliciul sau feromanganul; care se utilizeaza la elaborarea otelurilor aliate sau a altor aliaje.

Alte aliaje importante sunt cele cu nichel, dintre care se remarca invarul (36% Ni, rest fier), care caracterizeaza printr-un coeficient de dilatare termica foarte redus si se utilizeaza in aplicatii unde este nevoie de modificari dimensionale minime in raport cu temperatura.

Oxizii de fier sunt folositi la fabricarea de medii magnetice pentru stocarea informatiilor. Deseori ei sunt amestecati cu alti compusi, dar isi pastreaza proprietatile magnetice in solutie.

In medicina se folosesc preparate pe baza de fier ca antianemice.

Fierul este un element esential pentru aproape toate organismele vii. El este inclus, de regula in forma stabila, in metaloproteine, deoarece in forma libera sau expusa duce la producerea de radicali liberi care in general sunt toxici pentru celule. Fierul se poate combina cu orice tip de biomolecula si, ca atare, va adera la membrane, acizi nucleici, proteine etc.

Multe animale inglobeaza fierul in hemuri, o componenta esentiala a citocromilor, proteine implicate in reactii redox (incluzand respiratia celulara), si a proteinelor purtatoare de oxigen hemoglobina si mioglobina. Fierul anorganic implicat in reactii redox se gaseste de asemenea in complexe fier-sulf din multe enzime, cum ar fi nitrogenaza si hidrogenaza. Atunci cand organismul se confrunta cu o infectie bacteriana, fierul este "sechestrat" in interiorul celulelor (de obicei in molecula de depozitare feritina) astfel incat sa nu poata fi folosit de catre bacterii. Fierul absorbit din duoden este legat in transferina si transportat prin sange catre diverse celule, unde este inglobat in proteine prin mecanisme inca neidentificate [13]. Vezi si Metabolismul fierului in organismul uman.

Cele mai bune surse de fier in alimente sunt carnea de porc, pestele, carnea de pui, lintea, fasolea, patrunjelul, painea din faina integrala etc. In schimb, spanacul ca sursa principala de fier este un mit datorat unei greseli de transcriere a cantitatii de fier.

Fierul in cantitati excesive este toxic pentru oameni, deoarece reactioneaza cu peroxizii din corp, producand radicali liberi. Toxicitatea apare atunci cand cantitatea de fier o depaseste pe cea de transferina necesara pentru legarea fierului liber. O cantitate prea mare de fier ingerata poate leza direct celulele din tractul gastro-intestinal si poate intra in sange, distrugand celulele care altfel ar restrictiona intrarea sa. Odata ajuns in sange, fierul in exces poate afecta celulele din inima, ficat (unde poate duce la sideroza) etc., putand duce la deteriorarea organelor respective pe termen lung sau chiar la moarte. De aceea, preparatele pe baza de fier sunt indicate doar in cazul unei deficiente de fier.[15].

Toxicitatea fierului se manifesta la valori de peste 20 mg de fier pentru fiecare kilogram de masa corporala, 60 mg/kg reprezentand o doza letala [16].

Tratarea medicala a problemelor cauzate de toxicitatea fierului este complexa. Un aspect in acest sens este folosirea deferoxamnei, care leaga si elimina excesul de fier din organism.

In Evul Mediu, fierul era asociat cu planeta Marte), cu masculinitatea si cu soliditatea, rezistenta. De altfel, in alchimie, simbolul fierului era identic cu cel folosit si in prezent pentru a indica genul masculin si cu cel pentru Marte in astrologie: ♂.

Termenul "de fier" a ajuns sa fie folosit pentru a indica ceva de neclintit, de netrecut (de exemplu Cortina de fier), o incercare, provocare deosebita (de exemplu triatlonul "Ironman", om de fier desfasurat in Hawaii) sau, in cazul unor persoane, o vointa deosebita (persoane care conduceau "cu o mana de fier", sau "doamna de fier", supranumele fostului prim-ministru al Marii Britanii, Margaret Thatcher). "Fier" este si denumirea celei de-a patra povestiri din volumul "Sistemul periodic" publicat in 1975 de Primo Levi.



Coloana de fier din Delhi



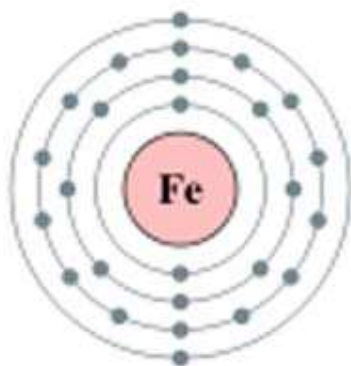
Meteoritul feros Sihote Alin



Bucata de fier cu puritate 99,7%

**26: Iron**

**2,8,14,2**



Structura atomica a fierului