

FOSFATIZAÇÃO E FORMAÇÃO DA FERRITA DELTA EM PARAFUSOS TRATADO TERMICAMENTE ¹

Robson Bussoloti²

Resumo

Este trabalho trata da formação de Ferrita delta (fase rica em fósforo) em parafusos de aço baixa liga tratados termicamente em atmosfera neutra. A presença da ferrita delta nesses tipos de parafusos acarreta alguns problemas como a fragilização do material, ocasionando o surgimento micro trincas que pode levar à fratura prematura.

Palavras-chave: Fosfatização; Parafuso; Tratamento térmico; Ferrita delta

PHOSPHATE AND FORMATION OF DELTA FERRITE IN HEAT TREATED BOLTS

Abstract

This paper cover the formation of delta ferrite in bolts of low carbon steels heat treated in neutral atmosphere. Presence of delta ferrite in this kind of bolts cause some problems like brittleness and micro crack whose can suddenly fail.

Key words: Phosphate; Bolts; Heat treataty; Delta Ferrite.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

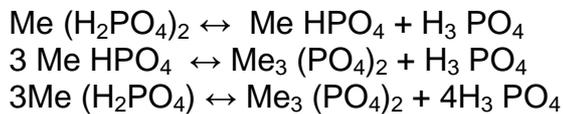
² *Mestrando Eng. Metalurgia e Materiais –USP (Empresa Metaltork Ind. e Com. de Auto Peças LTDA.)*

1 FOSFATIZAÇÃO

O processo de fosfatização segundo Donofrio,⁽¹⁾ consiste na formação de uma camada cristalina de conversão sobre um substrato metálico, por meio de reações eletroquímicas entre íons dissolvidos em soluções aquosas de ácido minerais como fosfórico e nítrico.

O processo de fosfatização baseia-se em reações eletroquímicas sobre a superfície do metal pelo contato deste com a solução, gerando íons de Fe^{+2} que reagem com íons PO_4^{-3} , formando uma camada insolúvel de fosfato. Metais como níquel, zinco e manganês, podem ser dissolvidos na solução de fosfatização.

As reações de formação da película de fosfato estão relacionadas com a quantidade de ácido livre, ácidos totais, concentração de agentes oxidante, temperatura e tempo de deposição. Todos os processos de fosfatização convencionais são baseados, em soluções de ácido fosfórico de fosfatos primários de ferro, zinco e manganês, as quais podem ser utilizadas separadamente ou em conjunto. As varias reações⁽²⁾ podem ser representadas por:



A abreviação Me representa o metal e pode ser tanto ferro como zinco ou manganês.

A mais simples camada de fosfato, que se forma a partir de soluções contendo apenas fosfato ferroso e ácido fosfórico, consiste de um revestimento de cristais de fosfato de ferro terciários $Fe_3(PO_4)_2$ e fosfato ferroso secundário $FeHPO_4$, com uma pequena proporção de fosfato férrico terciário $FePO_4$. Para soluções de fosfato com manganês, consistem de fosfatos duplos de manganês e para soluções de fosfato de zinco consistem, de fosfatos terciários de zinco. Com a formação complexa de cristais como:



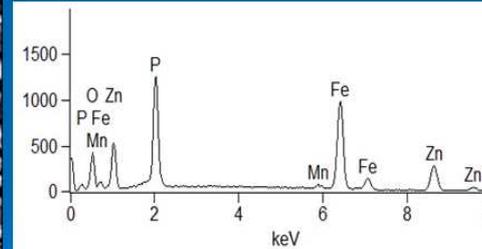
Estes cristais (Figura 1) são utilizados na preparação da superfície para receber outros revestimentos e lubrificantes como estearato de sódio (Sabão).

Determinação da Ferrita Delta em aços ligados ao Cromo

➤ MEV



Cristais de fosfato na superfície da peça.
Aumento 700x



	Atom %			
	P-K	Mn-K	Fe-K	Zn-K
Sup Fosfatizada	23.29	1.84	52.02	22.85

Figura 1. Cristais de Fosfato na superfície da peça.

2 FINALIDADES PRINCIPAIS DAS CAMADAS DE FOSFATO

2.1 Conformação a Frio e Oleamento

Camadas de fosfato cristalino são excelentes para ancoragem compostos para a conformação, lubrificantes, óleos protetivos, ceras, entre outros.

Com a adição de determinados lubrificantes, ocorre uma diminuição de atrito nas deformações a frio, facilitando os processos de trefilação, estampagem ou forjamento a frio sendo o processo de fosfatização e aplicação do lubrificante é de significativa importância na preparação da matéria prima e conformação do parafuso. O resultado desta melhoria não é somente uma melhoria na qualidade da superfície da peça deformada, como também um considerável aumento de vida útil das ferramentas e um aumento na velocidade das operações.

3 ESTÁGIOS DE UM PROCESSO DE FOSFATIZAÇÃO

Materiais estranhos presentes na superfície do substrato podem agir como barreira e inibir a formação dos cristais de fosfato ou podem servir como locais preferenciais para nucleação e crescimento dos cristais de fosfato. Em ambos os casos, as camadas obtidas serão não-uniformes e apresentarão desempenho inadequado. Assim, submetem-se as peças a um pré-tratamento de limpeza antes da fosfatização a seqüência de processo dependerá do tipo de contaminação e aplicação final da peça, para a conformação a frio de parafusos em específico, consiste basicamente dos seguintes estágios:

- limpeza (mecânica/desengraxante/decapagem): consiste em retirar da superfície a ser fosfatizada quaisquer resíduos que possam interferir na qualidade da camada fosfatizada;
- refinamento de grão: consiste em um tratamento para promover refinamento de grão;
- fosfatização: consiste no estágio de formação da camada fosfatizada;
- passivação: consiste na imersão da peça fosfatizada em solução aquosa de um composto inorgânico, com objetivo de aumentar a resistência à corrosão;
- e
- preparação para conformação: consiste na aplicação de um produto para auxiliar nas operações de conformação, tais como sabão, bórax;

Entre os diferentes estágios, é feita limpeza com água com o objetivo de retirar da superfície do metal resíduos da solução anterior e evitar a contaminação da solução subsequente.

3.1 Pré-Tratamento

3.1.1 Desengraxante alcalino

O desengraxante alcalino são misturas de materiais inorgânicos com tenso-ativos de base inorgânica composta de soda cáustica, barrilhas silicatos e/ou fosfatos.

3.1.2 Decapagem

Após o processo de desengraxante podem-se tornar necessário um processo de decapagem, para remoção dos resíduos inorgânicos, óxidos de ferro. Para decapagem normalmente são usados ácidos minerais como ácido clorídrico ou ácido sulfúrico.

3.2 Preparação para Conformação Mecânica

A conformação mecânica para fabricação de parafusos engloba muitos processos, dentre os quais pode-se citar: trefilação de fios, extrusão, recalque, forjamento a frio, conformação a frio de cabeças, etc. Todas estas operações envolvem deformação sem pré-aquecimento do metal e numa condição em que a temperatura durante a deformação não ultrapasse a temperatura de 500°C. Assim, todas estas operações requerem uma boa lubrificação da superfície a ser deformada, o que só se consegue através da aplicação do fosfato seguido da adição de sabão. Sabões reativos de estearatos alcalinos transformam a camada de fosfato de zinco num estearato de zinco de alto poder de lubrificação que aderem a superfície. A camada fosfatizada terá a estrutura formada de camadas de estearato de sódio e zinco seguido dos cristais de fosfato ancorado no substrato de aço.

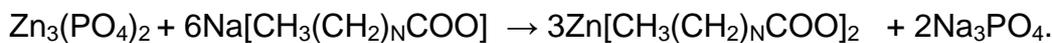
Vantagens na aplicação do fosfato e lubrificante:

- favorecem a retenção de lubrificantes;
- reduzem o coeficiente de atrito;
- não sofrem destacamento mesmo sob deformação severa e não são desgastadas;
- evitam o contato metal/metal;
- permitem aumentar as velocidades das operações de deformação;
- aumentam a vida útil das matrizes ou das ferramentas;

- não são afetadas significativamente durante a conformação; e
- determinam a obtenção de superfícies com alto grau de acabamento superficial;

No início da deformação, os cristais são fragmentados formando pós finíssimos que são imediatamente incorporados na camada fosfatizada produzindo uma superfície “vítrea” no metal. É muito importante nas operações de conformação a frio que o material esteja adequadamente lubrificado, caso contrário, existindo o contato direto entre o material e a ferramenta com condições desfavoráveis de atrito e alta pressão podem gerar danos como riscos, em situações mais críticas a fissuração, causando graves problemas para a integridade do componente e perda da vida útil do ferramental. Os compostos mais utilizados para esta finalidade são bórax, cal, metassilicato de sódio, sabão (estearato de sódio) e alguns tipos de lubrificantes. Para trefilação do fio máquina utilizada na fabricação de parafusos, o estearato de sódio é largamente utilizado.

Quando se imerge um material com fosfato de zinco em uma solução de estearato de sódio ocorre uma reação de acordo com Freeman:⁽²⁾



4 TÊMPERA E REVENIMENTO

Após conformação mecânica os parafusos com classes de resistência⁽³⁾ (ISO 8.8,10.9,12.9) necessitam de passar por tratamento térmico de têmpera e revenimento para adquirir a resistência mecânica.

Caso este tratamento seja realizado em atmosfera oxidante, tanto o lubrificante como a camada de fosfato será removida na forma de óxidos (carepa). No entanto para atender estas classes de resistência o tratamento é realizado em atmosfera neutra ou redutora e a presença do fosfato residual acarretará na formação da fase δ (ferrita delta / Fe_3P , fosfeto de ferro). Nestas condições é recomendada a remoção do fosfato com um tratamento de desfosfatização (desengraxante alcalino com alta concentração) antes do tratamento térmico de austenitização em atmosferas redutoras.

5 PROCESSO DE DESFOSFATIZAÇÃO ANTES DO FORNO DE AUSTENITIZAÇÃO

A desfosfatização é o processo que consiste em remover da superfície metálica materiais estranhos indesejáveis, tais como fosfato, óleos, graxa. A presença destas substâncias prejudica os sensores de medida do potencial de carbono do forno, aumenta significativamente a formação de fuligem e prejudica a formação de uma atmosfera neutra e especificamente no caso do fosfato ocorrerá a redução do PO_4 , formando a camada branca e frágil na superfície do parafuso de fosfeto de ferro Fe_3P , denominado de ferrita delta (Figura 4).

A desfosfatização deve necessariamente preceder o tratamento de austenitização. Basicamente os desfosfatizantes utilizados são desengraxantes alcalino à base de hidróxido de sódio em concentrações de 9% a 15% em volume.

Antes de iniciar o processo de limpeza das peças é importante a verificação das condições dos equipamentos e do banho desfosfatizante através de controle diários de temperatura, concentração e contaminantes.

5.1 Controle da Eficiência da Desfosfatização

Após a desfosfatização e antes do tratamento de austenitização, para garantir a limpeza das peças, pode se utilizar um método simples de uma a duas gotas da solução de Molibdato de Amônia ⁽¹⁾ para a verificação da presença de fosfato residual, quando for constatada a coloração azul logo após a aplicação da solução, indica uma deficiência no processo de desfosfatização, conforme indicado na figura 02. É importante nesta análise a comparação de peças isenta de fosfato e peças fosfatizadas como referência.

(1) Solução de MOLIBDATO DE AMÔNIO: 40g de molibdato de amônia transferir para um balão volumétrico de 1000ml, adicionar 500ml de água destilada, 250 ácido nítrico PA e terminar com acerto de volume com água destilada até 1000ml.

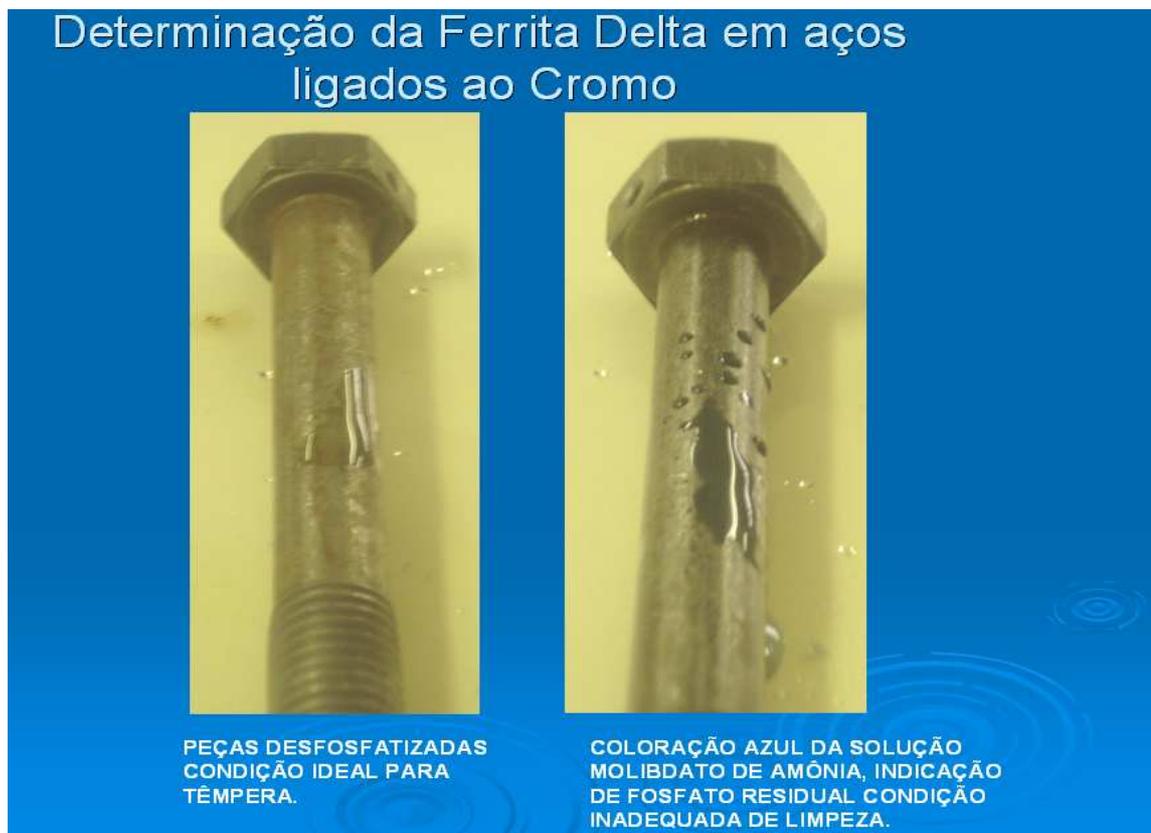


Figura 2. Comparação de peças após a desfosfatização.

5.2 FORMAÇÃO DA FERRITA DELTA E EFEITO DO FÓSFORO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PARAFUSOS

Na austenitização (850°C a 920°C) dos parafusos com residual de (PO_4) , ocorre a redução do fosfato para um composto intermetálico de fosfeto de ferro Fe_3P ,⁽⁴⁾ conforme diagrama Fe-P (Figura 3), e a difusão do fósforo para a austenita formando a fase δ . O elemento fósforo permiti a partição de carbono da austenita, empobrecendo as regiões superficiais em carbono e favorecendo a estabilização da ferrita.^(5,6)

DIAGRAMA Fe-P

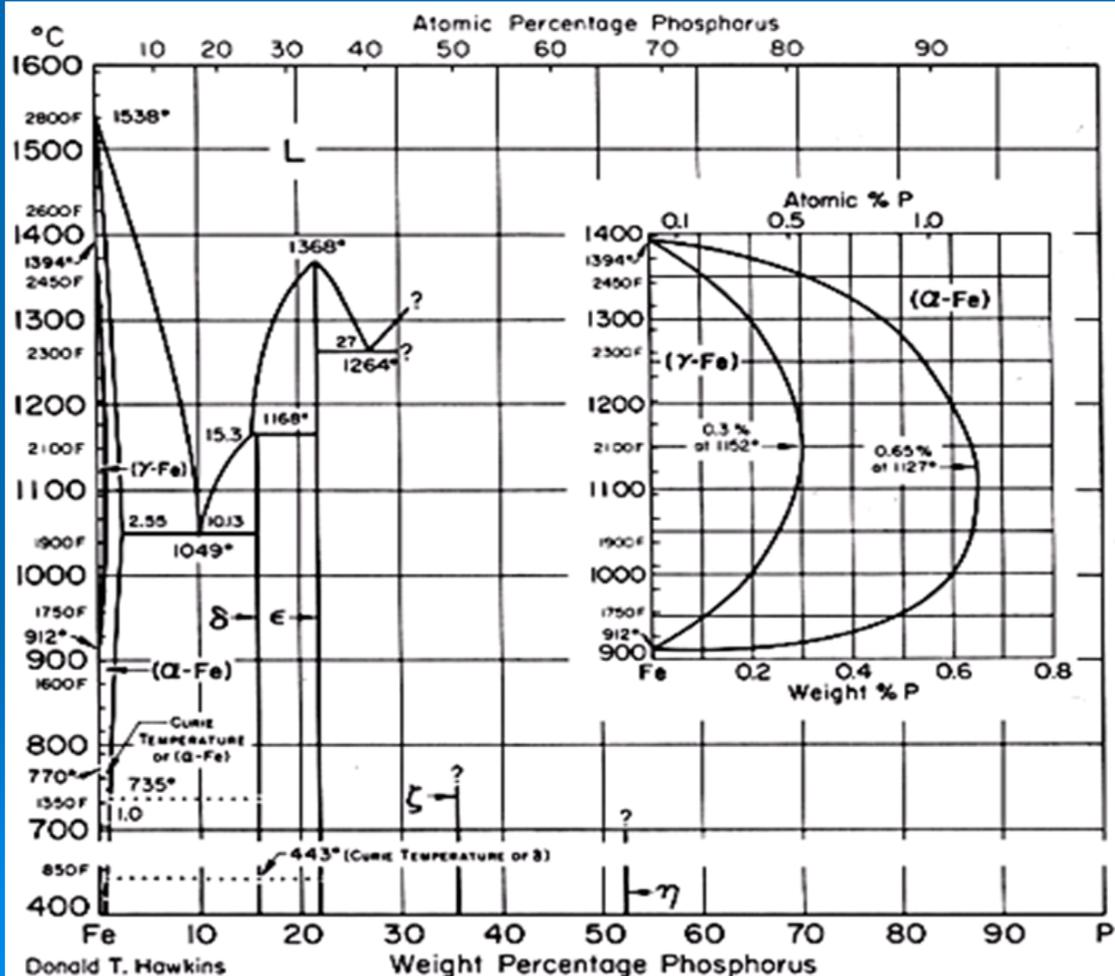


Figura 3. Diagrama Ferro- Fósforo Metals Handbook Metallography Structures and Phase Diagrams 8ªed ASM p304⁽⁰⁴⁾.

O elemento fósforo em solução sólida promove a formação de uma fase dura aprox. 450 HV, com alongamento desprezível e extremamente frágil. Quando difundido, para contorno de grão, promove a fragilização devido à precipitação nesta região, provocando uma decoesão intragranular.

Este elemento baixa a resistência ao impacto e prejudica a tenacidade e a ductilidade dos parafusos que a partir de certos limites causa a fragilidade à temperatura ambiente.

Esta fragilidade é agravada para parafusos com alta resistência mecânica com tensões de escoamento acima de 900 MPa.

Determinação da Ferrita Delta em aços ligados ao Cromo

➤ Microscopia 1000x



Ferrita delta provocada
Pela redução da
camada de fosfato na
superfície da peça,
submetido a
austenitização em
atmosfera neutra.

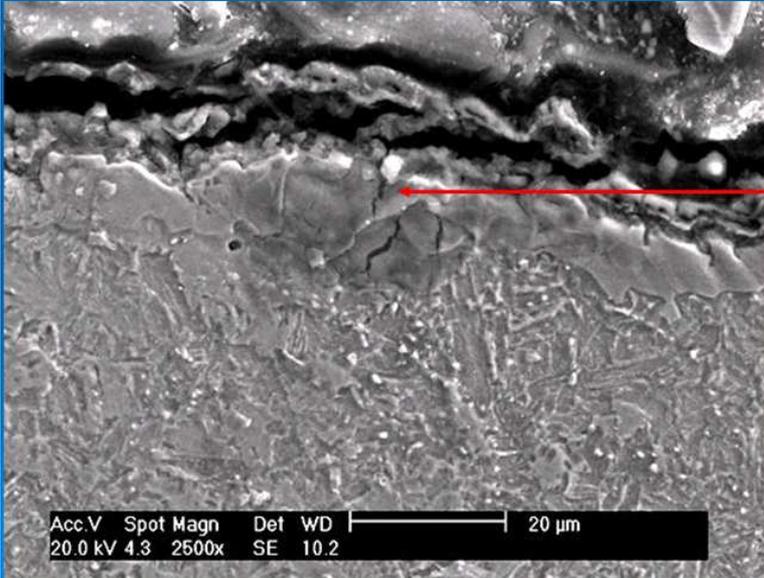
Figura 4. Camada Branca de Ferrita Delta

A Fase(δ) delta (Fe_3P) fosfeto de ferro, por ter uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado é uma fase de dureza elevada e com poucos sistemas de escorregamento tornando-a extremamente frágil com nucleação de micro trincas como pode ser observado Figuras 4, 5 e 6.

Quando parafusos com a fase (δ) Fe_3P , estiverem sujeitos à aplicação de tensão mais elevadas, podem estas tensões, mesmo sem ultrapassar os valores admissíveis para o parafuso, por exemplo, tensões de escoamento, mas para esta fase (δ) Fe_3P ser excessiva, provocando a nucleação e propagação de micro trincas, quando associados a esforços cíclicos, estas micro trincas se propagam paulatinamente através de toda a secção, reduzindo-a sucessivamente até torná-la insuficiente, ocorrendo então a ruptura brusca da peça, falha por fadiga.⁽⁶⁾

Determinação da Ferrita Delta em aços ligados ao Cromo

➤ MEV



Trincas provocadas devido a difusão do fósforo para o interior da peça formando o fosfeto de ferro (ferrita delta), camada dura e extremamente frágil

Figura 5. Caracterização da camada de ferrita delta por MEV.

Determinação da Ferrita Delta em aços ligados ao Cromo

➤ MEV

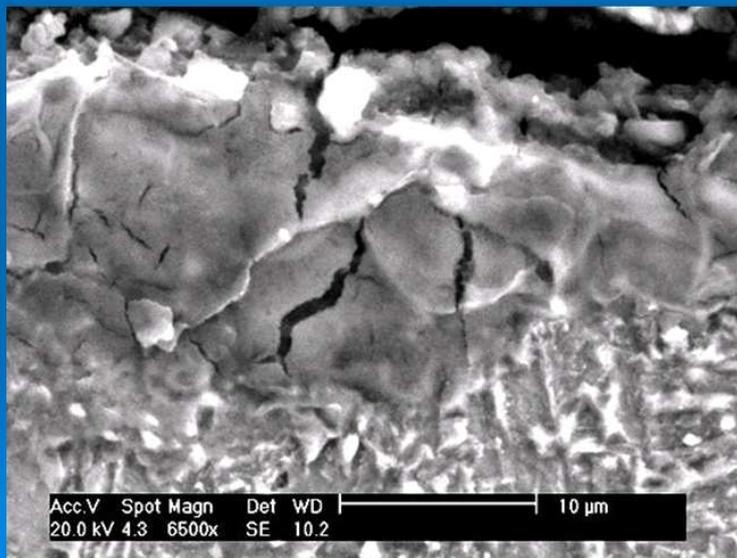


Foto anterior com maior aumento

Figura 6. Detalhes da camada com micro fissuras.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um processo inadequado de desfosfatização de parafusos beneficiados em atmosferas neutra ou redutora causa a fragilidade. Principalmente quando este parafuso estiver em condições críticas⁽⁶⁾ como:

- Associados esforços de fadiga;
- Temperatura de trabalho abaixo de zero grau Celsius, devido ao elemento fósforo alterar a temperatura de transição dúctil-frágil, quando o parafuso for colocado em trabalho em temperatura muito baixa e sofrer esforços de impacto, poderá romper de maneira frágil;
- Em meios corrosivos, devido ao produto das reações de corrosão liberar hidrogênio atômico nascente, que preferencialmente se difunde para a ponta da trinca intensificando as tensões em condições extremas, corroborando com o mecanismo de fragilização.

Agradecimentos

Especiais agradecimentos à diretoria da empresa Metaltork por ter propiciado a realização deste trabalho;

Ao Departamento de Metalurgia e Materiais da Universidade de São Paulo pelo subsídio técnico;

E a todos que participaram diretamente neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 Oliveira, Marcos Fernandes. Estudo da influência de organo silanos na resistência a corrosão de aços ao carbono por meio de técnicas eletroquímicas. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 2006.
- 2 Panossian, Zebhour. Fosfatização dos metais ferrosos. SP,2007 – ABM, p50-80.
- 3 ISO 898-1:2009 Mechanical properties of fasteners made of carbon steel and alloy steel.
- 4 Metals Handbook. Metallography, Structures and Phase Diagrams. 8ªed. Edition. ASM, p304.
- 5 Costa Silva, André Luiz e Mei- Paulo Roberto. Aços e Ligas Especiais. 2ªed. Editora Edgar Blücher.Villares Metals, p120, 220-221.
- 6 Spitzig, W. A.. The Effects of Phosphorus on the Mechanical Properties of Low-Carbon Iron. Metallurgical Transactions, vol3 (May 1972), p 1183-1188