

APLICAÇÃO DE PROCESSOS QUÍMICOS PARA FACILITAR A DEFORMAÇÃO DO AÇO A FRIO ⁽¹⁾

ALEXANDRE GEORGE FOLDES ⁽²⁾

RESUMO

O Autor, conhecido especialista em tratamentos superficiais dos metais, recapitula o papel da fosfatização superficial como lubrificante para facilitar as operações de deformação a frio dos aços. Reporta-se a trabalho de sua autoria, anteriormente publicado em "ABM-Boletim".

1. INTRODUÇÃO

Em publicação anterior ³, tive ensejo de mostrar que, nas operações de deformação a frio do aço (como as de estampagem profunda, extrusão ou trefilação), é necessário o uso de técnicas auxiliares para facilitar a deformação, diminuir o atrito e o desgaste de ferramentas durante a operação. Os produtos para esta finalidade são conhecidos com a denominação geral de "lubrificantes" e podem ser classificados em três diferentes grupos:

- 1.º) Lubrificantes orgânicos, os quais não formam nenhuma reação com a superfície metálica, como é o caso de óleos, graxas e sabões;
- 2.º) Deposição de metais mais maleáveis na superfície do ferro e do aço, como é o caso de cobre, chumbo ou estanho; e
- 3.º) Processos químicos, que transformam a superfície de ferro, formando uma camada a qual facilita a deformação; êsse é o caso da fosfatização e oxalatização.

(1) Contribuição Técnica n.º 460; apresentada ao XVII Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais; Rio de Janeiro, julho de 1962.

(2) Membro da ABM; Engenheiro Químico pela Escola Politécnica de Karlsruhe, Alemanha; Diretor da "Sunbeam do Brasil Anti-Corrosivos S/A."; São Paulo, SP.

(3) Foldes, Alexandre George: "A fosfatização: processo de deposição química sobre metais; características e aplicações". ABM-Boletim, volume 15, página 191.

No primeiro grupo são conhecidos um grande número de óleos, com diferentes propriedades na sua viscosidade, ainda melhorada com adicionamento de outros componentes, como por exemplo grafita, bisulfito de molibdênio, carbonato de cálcio e outros. Às vezes são aplicados óleos solúveis ou mistura dos mesmos, sob a denominação de "*Drawing-Compound*", com adicionamento de pigmentos. Não é a finalidade desta breve exposição entrar neste tipo de lubrificantes.

A aplicação de camadas metálicas (entre as quais a antiga cobreação em solução de sulfato de cobre acidulada, como também a formação de camadas de banhos de metal derretido, como chumbo e estanho) deve ser considerada ultrapassada.

2. FOSFATIZAÇÃO COMO LUBRIFICANTE

Por todos êstes motivos, os processos químicos e especialmente os de fosfatização como lubrificante serão o principal tema da exposição.

Tôdas as bases teóricas do processo da fosfatização foram expostas detalhadamente no Congresso da ABM em 1958, em Volta Redonda; não queremos repeti-los, mas tão somente relembrar que a fosfatização é um tratamento superficial para ferro, aço, alumínio ou zinco, com soluções ligeiramente ácidas de fosfatos primários de zinco, manganês ou ferro.

A primeira parte da reação é uma ligeira decapagem do ácido fosfórico livre, a qual, pela alteração do equilíbrio químico, possibilita a deposição dos fosfatos menos solúveis, que são os secundários e, especialmente, os terciários.

A solução fosfatizante penetra nos limites dos cristais base e forma assim uma camada neles tão fortemente entrelaçada que, mesmo em pressões muito altas (como ocorrem no caso de deformação), não se desprendem. Assim, a camada de fosfato permanece durante tôda a operação de deformação como uma película de um sal inorgânico, evitando assim o atrito entre o metal a ser deformado e o metal da ferramenta.

Além desta propriedade, é muito importante a porosidade da camada de fosfato, a qual pode alcançar até 1% do volume total; a superfície tratada passa a ter um poder de absorção de óleos de 7 a 13 vezes maior que a de um metal sem tratamento. Seja mencionado nesta oportunidade que a espessura da camada de fosfato não influi no seu poder de absorção, mas sim a sua estrutura, a qual é responsável pelo poder de absorção.

Por êste motivo, explicarei em seguida os métodos de execução da fosfatização de acôrdo com a sua utilização na deformação a frio.

Em geral a fosfatização para deformação se diferencia pouco do processo usado como tratamento anti-corrosivo. Os processos de limpeza preliminar são iguais, ou seja: desengraxeamento e, onde necessário, a decapagem.

Entretanto, uma passivação depois da fosfatização com ácido crômico (como no caso de tratamento anti-corrosivo), pode ser eliminada.

Como já foi mencionado, é importantíssima a estrutura cristalina da camada de fosfato e a sua aderência no material base. Por isso evita-se, no banho, a presença de cobre, o qual influi altamente na aderência; essa influência é muitas vezes proveniente do uso de ganchos ou peças de cobre ou bronze. Também a presença de borra, proveniente do banho de decapagem ou do próprio banho de fosfato, pode diminuir a aderência da camada de fosfato; por isso deve ser evitada.

O pêso da camada de fosfato depositada deve variar entre 40 e 200 mg por dm^2 , mas para cada tipo de operação existem limites. Estes dados também dependem da composição do próprio aço. Assim por exemplo, para estiragem de tubos com baixo teor de carbono, pode-se alcançar o limite máximo.

Em arames finos com teor de carbono mais alto, a camada de fosfato não deve exceder a 70 mg/dm^2 . Assim é compreensível que, na formação de camadas de fosfato para tubos, as variações de condições de trabalho (como concentração, temperatura e tempo) podem ser variadas em limites relativamente grandes. No caso de trefilação de arame, os limites de trabalho são bem mais estreitos.

A figura 1 mostra a influência do tempo sobre o pêso da camada de fosfato depositado.

A determinação do pêso da camada de fosfato é feita pela remoção da mesma em solução quente de soda cáustica a 15% durante 10 minutos e conseqüente repesagem.

Até agora não existem meios que permitam determinar, com antecedência, tanto o pêso da camada de fosfato como sua estrutura cristalina para utilização em certa operação de deformação. Os dados são geralmente colhidos em experiências preliminares. Somente dados gerais são conhecidos; indicam que, quando a deformação é mais severa, a camada de fosfato deve ser de maior espessura. Assim, na estiragem de tubos são em geral indicadas camadas superiores a 100 mg/dm^2 . Esta espessura, como mostra a figura 1, pode ser alcançada num banho de fosfato num tempo médio de 3 minutos aproximadamente.

O pré-tratamento para a fosfatização influi altamente na estrutura da mesma. Por exemplo, o desengraxeamento num processo alcalino favorece a formação de camadas mais grossas,

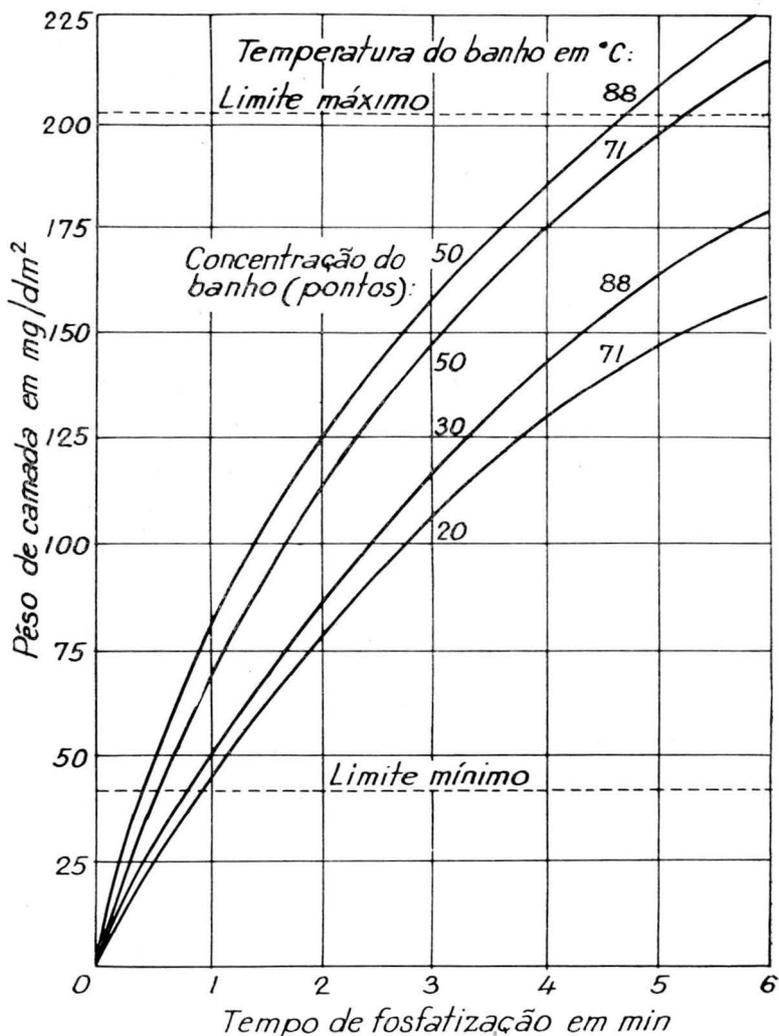


Fig. 1 — Influência do tempo de fosfatização sobre o peso da camada de fosfato depositada, para várias concentrações do banho e para várias temperaturas do mesmo.

enquanto que a limpeza com solventes orgânicos (como o tricloroetileno) tem como conseqüência uma camada mais fina. Tratamentos mecânicos, como lixamento ou jato de areia, oferecem camadas de cristais finos, enquanto a decapagem com ácidos facilita a formação de camadas mais espessas e de cristais maiores (fig. 2).

Por êste motivo, se o objetivo é o de receber camadas finas, entre a decapagem e a fosfatização convêm o uso de agentes que facilitem a formação de cristais pequenos, ou seja, uma lavagem preliminar com uma solução de nitrito de sódio, no caso o mais indicado.

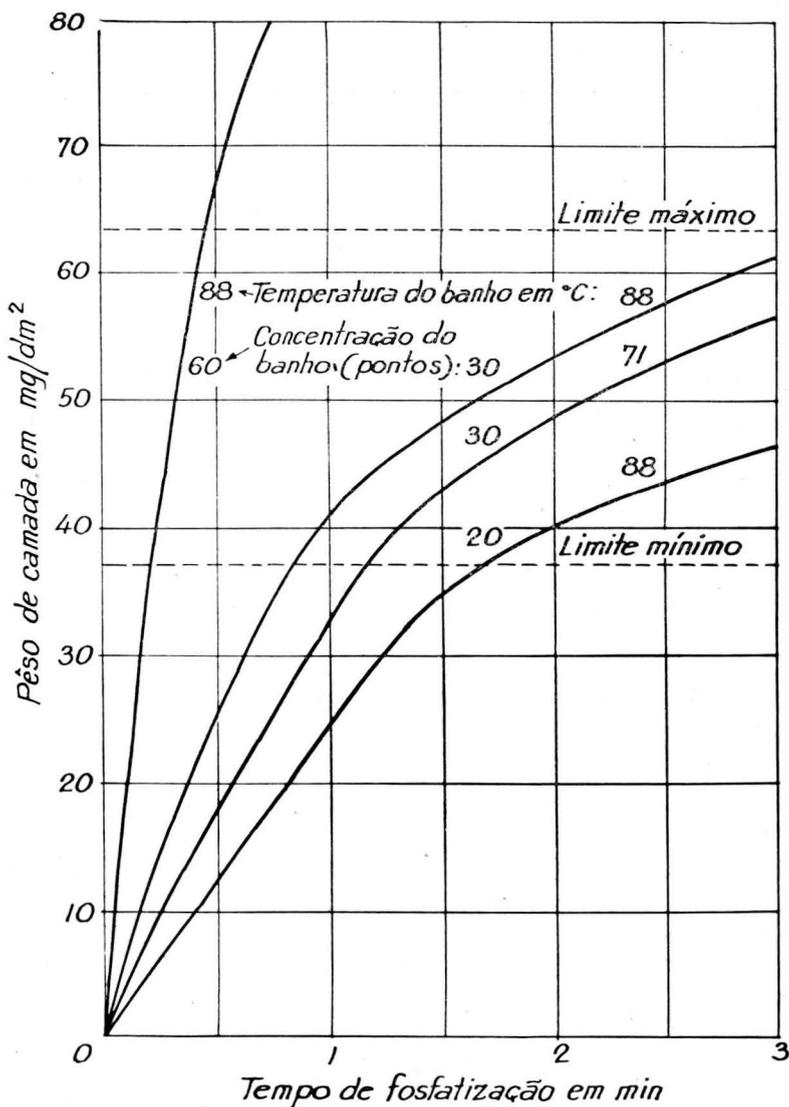


Fig. 2 — Limites do pêso da camada de fosfato, em mg/dm², para trefilação de arames.

3. AÇÃO DA CAMADA DE FOSFATIZAÇÃO

Para elucidar o fato de diminuição de atrito pela presença de uma camada de fosfato de zinco, foi publicado um trabalho na revista "Iron Steel" 1952, de autoria de Spring e Schuster, os quais tomam como base a medição do atrito em determinadas pressões com uso nos dois casos de uma emulsão de cebo sulfonado como lubrificante.

Assim por exemplo mostram que, em aço sem tratamento, numa pressão de 730 kg/cm^2 , o atrito é de 0,108 microns e, no mesmo material fosfatizado 0,013 microns, ou seja aproximadamente a oitava parte. O mesmo trabalho também indica que, entre todos os fosfatos, o de zinco diminui o atrito em maior porcentagem. A influência da composição do aço na formação de camadas foi mostrada em diferentes trabalhos em 1955, os quais são unânimes em confirmar o fato de que a diminuição da força necessária para a deformação num aço com 1,1% de carbono é menor que no aço com 0,1% de carbono. Esse fato se esclarece pelo diferente comportamento de camadas de fosfato nas diferentes pressões, necessárias para a deformação.

As ligas de ferro com teores até 3% de níquel ou cromo e até 4% de silício, podem ser normalmente fosfatizadas. O próprio aço para molas, de alto teor de silício, pode ser fosfatizado sem maiores dificuldades.

Em outras ligas é conveniente o uso do processo de oxalatação, do qual vamos falar mais tarde.

A propriedade lubrificante da camada pode ser melhorada pelo uso de emulsões, entre as quais preferencialmente as de graxas saponificadas. Entretanto, não deve ser esquecido que um pH superior a 8,5 pode prejudicar a camada de fosfato de zinco. Sabões de zinco também se mostram eficientes, pelo fato de uma ligação mais intensa entre as mesmas e a camada de fosfato de zinco. Em muitos casos usa-se também banhos de cal ou borax, nos quais o primeiro leva grande vantagem pelo fator econômico.

Para ter alguns exemplos práticos, podemos citar que em tubos de aço, soldados, já foi alcançada uma diminuição de diâmetro de até 69%, enquanto, tubos de precisão, sem costura, de aço cro-molibdênio permitem, sem recozimento, uma diminuição de diâmetro de até 80%, diminuição esta que sem fosfatização necessitaria de dois, três ou quatro recozimentos intermediários. Não havendo recozimentos, nota-se logo a economia de tempo, da mão de obra e da perda do aço.

Como no caso descrito, o mesmo fenômeno acontece na prensagem profunda de chapas; a chapa fosfatizada permite deformações que não seriam possíveis numa chapa não tratada. A mesma coisa sucede na trefilação de arame; a diminuição do atrito possibilita maiores velocidades, maior número de passagens e uma grande economia no desgaste de feiras.

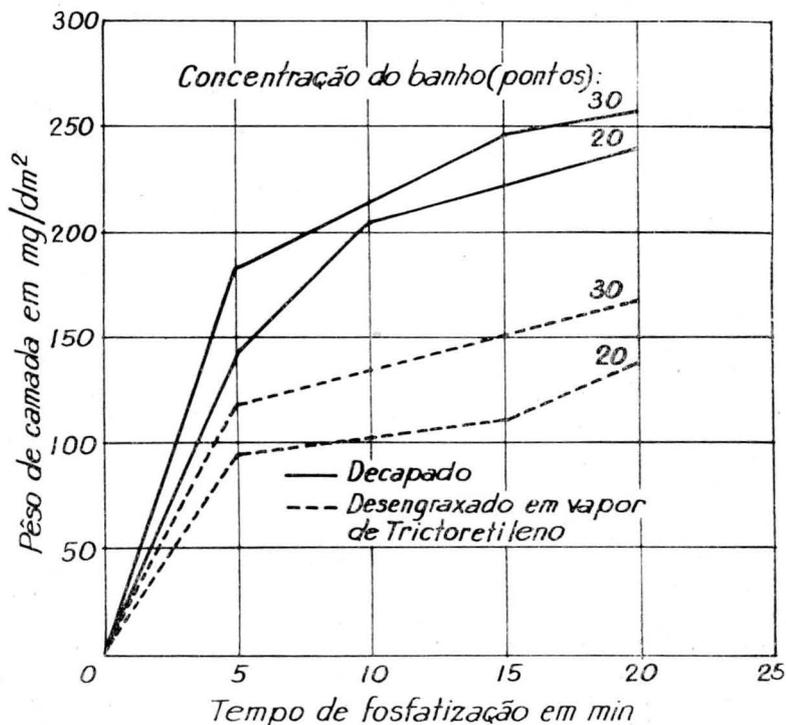


Fig. 3 — Influência do tratamento preliminar da peça na formação da camada de fosfato.

*

Antes de entrar na última parte desta breve exposição, ou seja a das diferentes teorias existentes sobre o papel da camada de fosfato, gostaria em poucas palavras voltar ao processo de oxalatização, o qual surgiu da necessidade de não se poder fosfatizar aço-ligas de mais altos teores de cromo ou cromoníquel de tipo de aço inoxidável. As primeiras experiências aconselharam o uso de sulfetos para formar camadas superficiais, mas os resultados não foram satisfatórios. Por isso, nu-

merasas patentes aparecem, especialmente na Inglaterra. Baseadas tôdas no princípio do uso do ácido oxálico nas mais diferentes concentrações e com os mais diferentes aditivos, transformam a superfície em sais de oxalato, os quais exercem sôbre o aço inoxidável função análoga à da camada de fosfato sôbre o ferro.

Para dar alguns exemplos, quero enumerar algumas das patentes atualmente em uso: Uma parte delas refere-se às composições químicas dos banhos de oxalatação com adicionamento de oxidantes, como: clorato de sódio (Pat. Ingl. 823.373, de 11-11-1959); sais de titânio ou molibdênio (Pat. Ingl. 789.131, de 15-1-1958); outras mais antigas, usam como aditivo sais do ácido fluorbórico, piro ou polifosfatos e outros. A patente 723.858, de 9-2-1955, refere-se ao processo completo de deformação do aço inoxidável pelo processo de oxalatação. Descreve êle a laminação de uma barra de 6 mm de diâmetro, de liga cromo-níquel 18-8. A barra foi posta primeiro num banho de remoção de casca, de soda cáustica derretida a 500°C durante 10 minutos; lavada, decapada em ácido e oxalata. Depois de lavada e sêca foi reduzida para um diâmetro de 3 mm, por meio de quatro operações com sabão agindo como lubrificante. A superfície resultou uniforme e brilhante.

*

Para finalizar quero esclarecer que sôbre o papel da fosfatização existem diferentes teorias, as quais não são coincidentes no esclarecimento da função dêste processo. Autores mais antigos limitam a função da camada fosfatizante simplesmente como camada isolante entre dois metais. Autores mais recentes são de opinião que os cristais de fosfato, na operação de deformação sob altas pressões, são reduzidos a um pó fino, o qual, junto com o lubrificante, forma uma pasta de boa aderência na superfície.

Os mais modernos autores afirmam que a ação auxiliar de emulsões é proveniente de uso de produtos que, na sua estrutura molecular, têm grupos ativos que juntamente com a camada de fosfato de zinco formam um sabão de zinco. Pesquisas óticas confirmaram que a ação lubrificante da camada de fosfato de zinco não é proveniente exclusivamente da deformação dos cristais.

Também foi demonstrado que a estrutura de um material a ser deformado é de grande importância. Micro-fotografias demonstram que os cristais de fosfato de zinco, na operação de deformação, são destruídos mas não perdem a aderência ao metal base. Pesquisas radiográficas confirmam que a forma do

cristal, mesmo em pressões altas, não se modifica; simplesmente diminui consideravelmente de tamanho, mantendo entretanto a sua estrutura cristalográfica primitiva. Também a orientação dos cristais permanece, o que é provado pelo fato de que, depois das operações de deformação a superfície se mostra cada vez mais lisa e brilhante.

Trabalhos mais recentes e a própria experiência do autor permitem concluir que o principal papel da camada de fosfato não pode ser esclarecida por uma só razão, mas sim pelo conjunto das teorias resumidamente descritas; propriedades múltiplas colaboram para o papel importante da camada de fosfato nas grandes deformações.

As propriedades descritas mostram a importância das camadas de fosfato em deformação a frio, seja em prensagem profunda, estiragem ou trefilação.

O fato da diminuição do coeficiente de atrito também mostrou a possibilidade da aplicação destas camadas em peças móveis expostas ao atrito.

Para finalizar, não quero deixar de mencionar que o enorme progresso feito nos últimos dez anos sobre as resinas sintéticas, está delineando também no campo descrito violentas mudanças; sobre elas seria ainda cêdo relatar.