

FOSFATIZAÇÃO DE MANGANÊS EM LUVAS PARA TUBOS AÇO BAIXO CARBONO GRAU P110 COMO EFEITO DE PROTEÇÃO CORROSIVA E ABRASIVA*

Ana Cláudia Azevedo Dias¹
Elexander da Costa Junior¹
David Hebert Vieira²
Eric Bartulic²

Resumo

Este trabalho apresenta o pré-tratamento superficial de fosfatização aplicado em luvas para tubos utilizados na indústria petroquímica sob alta pressão, visando lubrificação e proteção contra corrosão e abrasão.

O desenvolvimento se deu através da aplicação de fosfato de manganês em aço baixo carbono, grau P110, baseado nas análises da cinética da reação e curvas de ganho de massa. Estudou-se ainda a influência do substrato na formação e qualidade da camada fosfatizada e a relevância de variação de composição química e microestrutura para o tratamento e garantia da especificação da superfície.

A microestrutura do substrato tem forte influência no ganho de massa e na morfologia da camada fosfatizada, bem como a temperatura de revenimento. Quanto maior essa temperatura, maior a quantidade de carbonetos coalescidos. Isso resulta em maior densidade de sítios ativos, um número maior de núcleos durante a fosfatização e, por consequência, um menor ganho de massa.

O menor teor de carbono também foi observado na influência da cinética da reação, através de maior taxa de nucleação e máxima taxa de ganho de massa em um tempo de imersão inferior.

Palavras-chave: Fosfatização; Luva; Microestrutura; Tubo.

PHOSPHATIZATION OF MANGANESE IN TUBE SLEEVE P110 DEGREE IN LOW CARBON STEEL AS AN EFFECT OF CORROSIVE AND ABRASIVE PROTECTION

Abstract

This work presents the superficial pre-treatment of phosphatizations applied in tube sleeve for the petrochemical industry under high pressure, aiming at lubrication and protection against corrosion and abrasion.

The development took place through the application of manganese phosphate in low carbon steel, degree P110, based on the kinetics of the reaction and the mass gain curves. To study the influence of the substrate on the formation and quality of the phosphatation phase and the predominance of the chemical composition and microstructure for the treatment and guarantee of surface specification.

The microstructure of the substrate has a strong influence on the mass gain and morphology of the phosphatized phase, as well as the tempering temperature. The higher this temperature, the greater the amount of coalesced carbides. This results in a higher density of active sites, during a greater number of nuclei during a phosphatization and, consequently, a lower mass gain.

The lower carbon content was also observed in the kinetics of the reaction, with higher nucleation rate and maximum rate of mass gain in a lower immersion time.

Keywords: Phosphatization; Sleeve; Microstructure; Tube.

- ¹ *Estudante de Engenharia Metalúrgica, Instituto Federal de Minas Gerais, Ouro Branco, Minas Gerais, Brasil.*
- ² *Engenharia Metalúrgica, MSc, Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica, Instituto Federal de Minas Gerais, Ouro Branco, MG, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido observando a fosfatização de luvas (conexões) para tubos de uso preferencial em ambientes de alta pressão e corrosivo no setor de óleo e gás.

O processo de fosfatização é um tratamento de transformação de um metal em um óxido ou um sal metálico por meio da deposição de fosfato no substrato, devido a reações químicas que podem ocorrer pela imposição de corrente elétrica ou devido ao ataque do metal por um agente oxidante presente na solução. A camada formada no processo de fosfatização de peças tem como excelente característica a adsorção de óleos, tintas e ceras, aumentando o valor protetivo deste acabamento. O tipo do fosfato é determinado de acordo com a aplicação, podendo ser à base de ferro, zinco ou manganês [1].

A luva é um pequeno segmento de tubo, com diâmetro maior que os tubos que se deseja unir, com rosqueamento PIN (macho) ou BOX (fêmea), conforme Figura 1.

O acoplamento entre PIN e BOX deve possuir as seguintes propriedades:

- Estanqueidade;
- Resistência mecânica compatível com as solicitações;
- Dimensões compatíveis com operações futuras;
- Resistência à corrosão e à abrasão;
- Facilidade de conexão devido ao fosfato atuar como lubrificante.

No tratamento específico destas luvas, abordamos o fosfato à base de manganês.



Figura 1. Exemplos de Luvas: (a) PIN e (b) BOX.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de estudo foram fosfatizados para obtenção das curvas de ganho de massa e viabilidade do processo com aumento significativo de qualidade e/ou propriedades específicas. Os materiais e métodos utilizados no estudo da cinética de formação da camada de fosfato de manganês são:

- Fabricação dos corpos de prova (cupons);
- Pesagem dos cupons;
- Soluções químicas;

- Correção conforme os padrões de fosfatização;
- Processo de fosfatização;
- Pesagem dos cupons;
- Análise e estudo dos resultados.

2.1 Corpos de Prova (Cupons)

Os corpos de prova foram fabricados a partir dos segmentos de tubos usinados (Figura 2), referentes ao grau P110 (Tabela 1) de aço carbono manganês com 0,15 a 0,45% de carbono, utilizado na fabricação das luvas.



Figura 2. Amostra para retirada dos cupons.

Tabela 1. Propriedades mecânicas específicas do material estudado

Aço	Tratamento Térmico	Grau	Microestrutura	Limite de Escoamento σ_{LE} (MPa)	Limite de Resistência σ_{LR} (MPa)
Carbono - manganês	Têmpera e Revenimento	P110	Martensita Revenida	759 - 965	Mín. 862

Os cupons foram fabricados conforme as dimensões mostradas na Figura 3, sendo obtidos em triplicata (3 corpos de prova por teste), para que fossem verificadas a repetitividade e confiabilidade dos resultados.

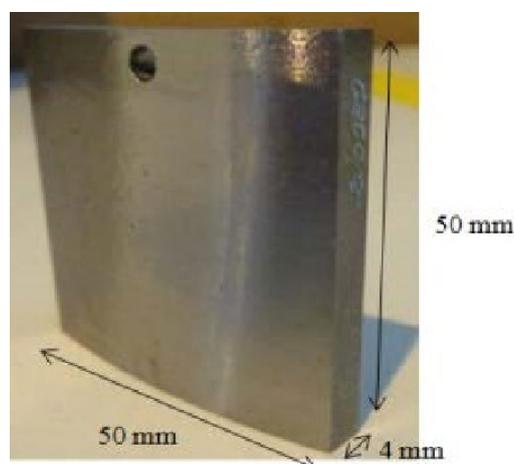


Figura 3. Dimensões dos cupons a serem fosfatizados.

2.2 Refinamento do Grão (Pré-Fosfatização)

O estágio de refinamento de grão, também chamado de condicionamento ou ativação, faz parte dos processos de obtenção de camadas à base de fosfato de zinco e de manganês e precede, imediatamente, a fase de fosfatização, sem interposição de lavagem [2].

O fosfato de manganês se deposita mecanicamente sobre o substrato e as partículas depositadas agem como núcleos para a formação da camada de fosfato. Quanto mais sítios ativos estiverem presentes na superfície do substrato, maior será a velocidade de nucleação de cristais de fosfato, fato que determinará a obtenção de cristais finos e uniformes. Sítios ativos são locais em que os átomos metálicos estão num estado mais elevado de energia, tais como os átomos dos contornos de grão, átomos de regiões que sofreram distorções causadas pela presença de inclusões metálicas ou não metálicas e átomos de regiões com tensões residuais de tração.

A eficiência desta ativação depende da estrutura cristalina das partículas de fosfato de manganês mantidas em suspensão através de agitação eficiente. Quando se utilizam partículas de hureaulita cristalina os resultados são melhores. Tem-se ainda a influência do tamanho das partículas: quanto menores as partículas, maior é a capacidade de ativação. A diferença no crescimento dos grãos está evidenciada na comparação das Figuras 4 (a) e (b).

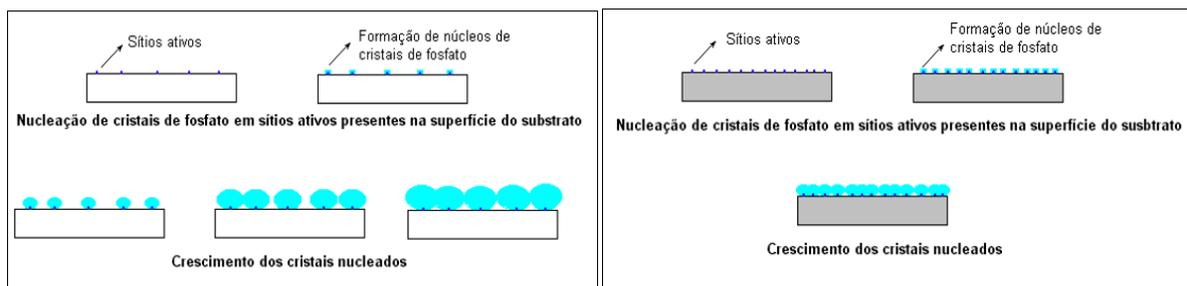


Figura 4. Representação da formação de cristais (a) grandes devido a presença de poucos sítios ativos na superfície; (b) de cristais pequenos devido a presença de muitos sítios ativos na superfície [3].

2.3 O Processo de Fosfatização

O processo de fosfatização consiste em formar uma barreira inorgânica e insolúvel no meio aquoso, contínua entre o substrato e o meio que estará exposto. Nas condições de serviço esta barreira deve atender as seguintes exigências [4]:

- Ser aderente ao substrato;
- Apresentar espessura da camada adequada ao uso do material;
- Resistir ao ambiente corrosivo;
- Agir como lubrificante com a finalidade de garantir o rosqueamento da conexão com o tubo.

Em geral, a sequência de fosfatização é composta por seis operações, indicadas no diagrama de fluxo da Figura 5:

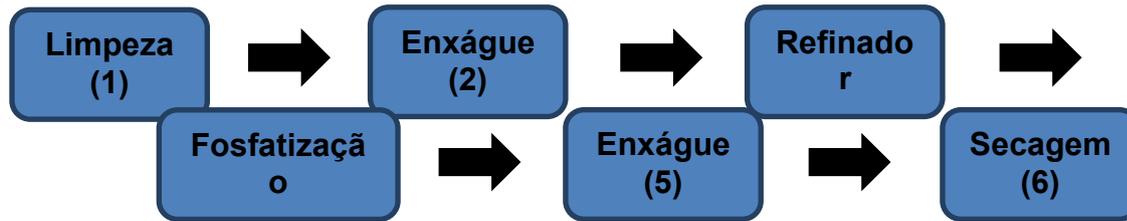


Figura 5. Etapas do processo de fosfatização.

A limpeza eficaz passa pela escolha do desengraxante, bem como a concentração utilizada. O agente deve ser capaz de remover todos os contaminantes a partir da superfície e de impedir que as impurezas retornem a depositar no substrato ou que ocorra a formação de outra reação prejudicial ao produto. A preparação do substrato é fundamental para obtenção de uma camada de fosfato durável, aderente e uniforme.

Nas análises estudadas foi utilizado o desengraxante alcalino *Bonderite ISW-29*, conforme Tabela 2.

Os desengraxantes alcalinos podem ser utilizados por imersão ou aspersão, e tradicionalmente são utilizados a temperaturas entre 45 e 60 °C.

Tabela 2. Parâmetros para montagem dos banhos (prática comum de operação)

Produto	Banho	Composição Química	Concentração
<i>Bonderite ISW-29</i>	Desengraxante	Solução Aquosa de Hidróxido de Sódio e Hidróxido de Potássio	5,60%

O enxágue pós-limpeza alcalina retira o desengraxante aderido ao substrato e impede o arraste dos produtos químicos utilizados na etapa anterior, que pode contaminar o processo subsequente. O enxágue é normalmente feito por imersão em um tanque em que é mantido um fluxo de água contínuo por meio da adição de água limpa e descarte da água em processo.

Os parâmetros químicos do processo de lavagem foram fixados e estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros químicos de controle na lavagem

Banho	Parâmetro de Controle	Faixa de Trabalho	Temperatura	Tempo
<i>Enxágue pós-Desengraxante</i>	pH	$6 \leq \text{pH} \leq 10$	Ambiente	≥ 1

O uso do fosfato de manganês apresenta as desvantagens da camada ser obtida somente por imersão e a temperaturas elevadas (85 a 95 °C). É utilizado, quase que exclusivamente, quando os requisitos são resistência à abrasão e ao desgaste, e resistência à corrosão após aplicação de óleo ou graxa.

Neste estudo, viabiliza-se, dado o esforço exigido do produto final na aplicação do setor de óleo e gás (alta pressão, corrosão e desgaste), depositar sobre a superfície uma camada de fosfato metálico, flexível e firmemente aderida ao substrato. Essa

camada faz com que a superfície seja preparada para receber revestimentos orgânicos, proporcionando melhores aderência e resistência à corrosão, ou lubrificantes nas operações de deformação a frio ou em partes móveis, caso das luvas (conexões) estudadas.

Entre as principais vantagens da camada de fosfato estão:

- Baixa porosidade;
- Alto poder isolante, impedindo a propagação de correntes galvânicas (causa de corrosão);
- Grande aderência à superfície metálica;
- Boa afinidade com óleos e tintas;
- Excelente resistência à corrosão;
- Preserva as propriedades mecânicas e magnéticas.

2.4 Química do Processo

A proteção no metal ocorre recobrando-o de fosfatos monoácidos e neutros de manganês. Por serem pouco solúveis em água, esses fosfatos depositam-se sobre a superfície metálica em contato com as soluções, sob a forma de finas camadas de cristais.

Com o estudo da técnica de fosfatização detectou-se substâncias que deslocam o equilíbrio químico no sentido favorável. Essas substâncias são denominadas agentes aceleradores, podendo ser oxidantes ou redutores. No caso do fosfato de manganês, é utilizado o acelerador oxidante constituído de ácido nítrico (HNO_3), que atua sobre o hidrogênio formado na superfície metálica impedindo que o hidrogênio forme uma película gasosa isolante, transformando-o em água. Conjuntamente, oxida o excesso de íons Fe^{2+} a Fe^{3+} que passa à solução, evitando a concentração de Fe^{2+} que tende a interromper o processo de fosfatização. Nem todo Fe^{2+} é oxidado à Fe^{3+} , sendo então depositado no tanque sob a forma de lama [5].

A figura 6 exemplifica o processo químico de fosfatização.



Figura 6. Desenho esquemático do processo químico de fosfatização.

2.5 Tempo e Temperatura

No processo de fosfatização deve-se imergir o metal no banho por 30 minutos, tempo necessário para a formação completa da camada de fosfato. Tempos

menores determinam a obtenção de camadas incompletas e tempos maiores determinarão um aumento do tamanho de grão ou a dissolução e formação da camada.

A temperatura tem uma influência marcante nos processos de fosfatização. Sobre esta influência pode-se dizer:

- Temperaturas elevadas favorecem a precipitação de fosfatos terciários e, portanto, proporcionam a formação de camadas de cristais grandes;
- Temperaturas baixas diminuem a formação de fosfatos insolúveis, sendo assim, o tempo de formação da camada de fosfato será maior; favorecem ainda a obtenção de camadas finas e de cristais finos. Em temperaturas excessivamente baixas (fora da faixa recomendada pelo fornecedor do banho), a camada fosfatizada poderá ser muito fina ou até mesmo inexistente [6];
- O aumento da temperatura determina um aumento na quantidade de lama, devido ao aumento da acidez livre, e também acarreta um maior ataque ao substrato, resultando em maior quantidade de íons de ferro no banho
- As temperaturas de operação de banhos aplicados por aspersão são, em geral, menores do que as dos banhos aplicados por imersão. Isso porque na aplicação por aspersão tem-se maior perda de calor, o que dificulta a manutenção do banho a temperaturas elevadas [7].

2.6 Camada Fosfatizada

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no microscópio da marca industrial FEI EUROPE B.V. e utilizada para a caracterização morfológica da camada. Através desta análise, foi possível verificar a camada fosfatizada quanto à uniformidade e homogeneidade dos grãos.

O enxágue pós-fosfato remove os sais residuais, subprodutos de reação e acidez provenientes do estágio de fosfatização, para evitar contaminação do estágio posterior. Trabalha-se em regime de transbordamento contínuo para manter a água com o mínimo de contaminação possível.

O estágio seguinte, denominado oleamento, tem por finalidade aumentar a resistência contra corrosão das peças tratadas. Ajuda na neutralização ácida entre os cristais e proporciona um aumento nas propriedades de quebra d'água, mantendo as peças secas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais utilizados para os testes apresentaram condições de tempera, propriedades químicas, mecânicas e microestruturais diferentes, de forma a verificar a influência do substrato na cinética de formação da camada de fosfato.

A camada de fosfato de manganês é cristalina, podendo os grãos variarem de 3 a 50 μm , tendo a forma de plaquetas de face hexagonal, com orientação em diversos ângulos. O crescimento dos cristais ocorre tanto na direção longitudinal quanto na direção transversal. A Figura 7 exemplifica as características da camada de fosfato de manganês no grau de aço P110.

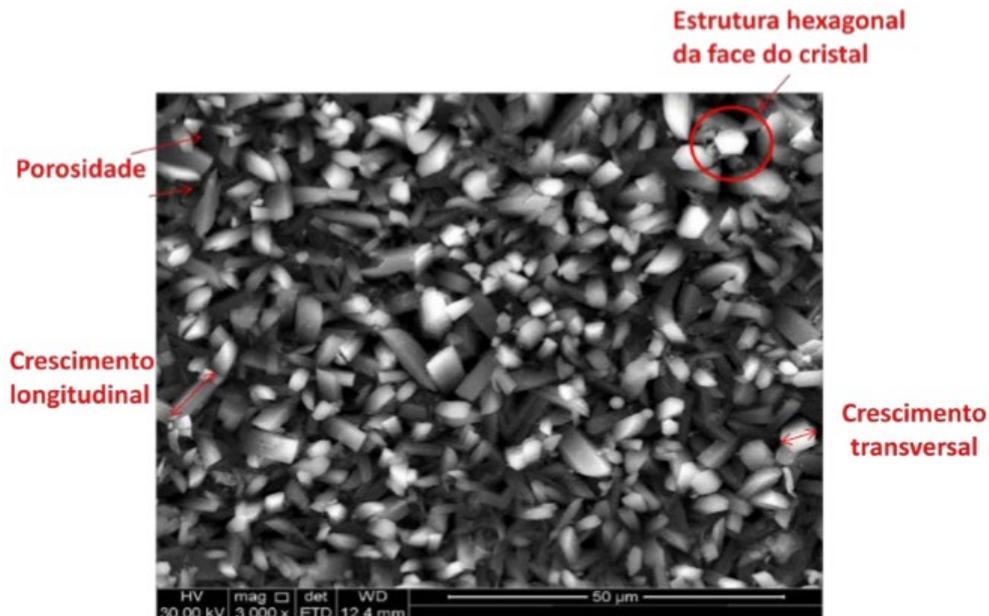


Figura 7. Caracterização da camada de fosfato de manganês no aço P110 (aumento de 3000x).

Mesmo que a camada fosfatizada esteja completamente formada, ela conterá certo grau de porosidade, que é inerente ao processo de fosfatização. Os elementos presentes na camada fosfatizada em estudo são basicamente fósforo e manganês. Os pontos de porosidade são verificados pelos picos de ferro, identificados por setas, sobrepondo aos elementos fósforo e manganês.

Verifica-se também, através de análise transversal da camada fosfatizada - Figura 8, a interação da camada de fosfato com o substrato referente ao material P110. É possível notar as regiões atacadas pela acidez livre de forma a favorecer a ancoragem dos cristais de fosfato.

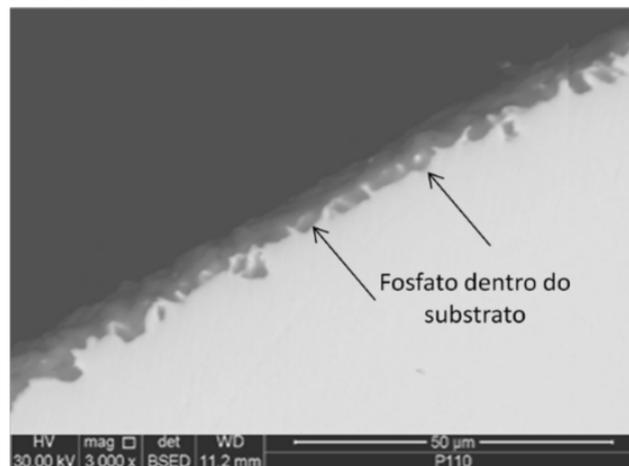


Figura 8. Análise (MEV) da região transversal da camada fosfatizada (aumento de 3000x).

O processo de fosfatização visa uma camada aderida ao substrato para ganhos de propriedades físicas e mecânicas, mas nem sempre o processo é realizado de forma adequada e pode causar defeitos na peça ou não ser eficaz para a proposta desejada.

A Tabela 4 indica alguns defeitos, suas causas e possíveis correções a fim de evitar perdas e custos adicionais com a peça após o processo de fosfatização.

Tabela 4. Defeitos mais comuns, suas causas e possíveis correções

DEFEITO	CAUSA PROVÁVEL	SOLUÇÃO POSSÍVEL
Quebra de Água	Temperatura baixa do desengraxante	Ajustar as condições para o especificado.
	Baixa concentração do desengraxante	Ajustar as condições para o especificado.
	Baixa pressão dos sprays	Ajustar as condições para o especificado.
	Bicos entupidos / mal orientados	Desentupir e orientar os bicos.
	Excesso de óleo no banho	Melhorar o sistema de separação de óleo.
Camada Aberta	Alta acidez livre	Ajustar a acidez livre.
	Baixa concentração do refinador	Ajustar a concentração (verificar a bomba dosadora).
	Baixa pressão	Ajustar a pressão (verificar bomba de recalque).
	Bicos entupidos	Desentupir os bicos.
	Baixa acidez total	Ajustar a acidez total (verificar a bomba dosadora).
Passivação	Paradas na linha de produção	Evitar paradas.
	Alta acidez livre	Ajustar a acidez livre.
	Alta concentração do refinador	Drenar o banho.
	Baixo pH do refinador	Verificar a bomba dosadora do refinador ou os sprays do fosfato.
	Deficiência do spray	Inspeccionar, desobstruir ou reorientar os bicos.
Amarelamento	Desengraxe ineficiente	Ajustar as condições para o especificado.
	Baixa concentração do refinador	Ajustar a concentração (verificar a bomba dosadora).
	Contaminação do refinador	Renovar o banho.
	Baixa temperatura do banho de fosfato	Aumentar a temperatura (verificar os termômetros).
	Acidez total baixa	Aumentar a acidez total (verificar a bomba dosadora).
	Lavagem após fosfato muito ácida	Aumentar o transbordamento.
Baixo teor de zinco	Ajustar o teor de zinco para a faixa especificada.	

4 CONCLUSÃO

O estudo da cinética de fosfatização no aço grau P110, utilizando o manganês como elemento fosfatizante, demonstrou muitas variáveis de inspeção para garantia de uma boa qualidade de revestimento. Os ganhos de massa estão diretamente relacionados à microestrutura, morfologia da camada fosfatizada, presença ou não de tratamento térmico e temperatura/ tempo do processo. A capacidade do tratamento superficial se mostrou bastante eficaz a ambientes bem agressivos e serve de base para estudos futuros como fonte de pesquisa e melhoria de processo visando ganhos de qualidade e custo.

REFERÊNCIAS

- 1 LORIN, G.; Phosphating of metals. Great-Britain: Finishing Public - Editions. 222p. .
- 2 FREEMAN, B.; Phosphating and metal pre-treatment. 1. ed. New York, p229, 1988.
- 3 BIESTEK, T.; WEBER, J.; Electrolytic and chemical conversion coatings. 1st ed. Wydawnictwa: Portecelles. 432p. 1976
- 4 FURTADO, S.; Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas. Belo Horizonte: 1981.

- 5 GEBHARDT, M.; Proceedings of the Conference on .Surface .66" p. 323, 1966.
- 6 METALS, Handbook. Metal Park; ASM, 9 ed. 17v. v. 5: surface cleaning, finishing and coating, 1987.
- 7 PANOSSIAN, Z.; Fosfatização de Metais Ferrosos - Parte 2 - Tipos de Camadas Fosfatizadas", Corrosão & Proteção, v. 3, n.11, pp. 24-26, 2006.