

# INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE REVENIMENTO DE AÇOS BAIXO CARBONO NA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA CAMADA DE FOSFATO DE MANGANÊS\*

Raquel de Carvalho Reis<sup>1</sup>  
André Barros Cota<sup>2</sup>

## Resumo

A fosfatização é um pré-tratamento superficial que tem como principais funções: a lubrificação, proteção contra corrosão e proteção contra abrasão. Os metais fosfatizantes mais comumente utilizados são o zinco, manganês e o ferro, sendo o zinco o mais aplicado nas indústrias siderúrgicas, automobilísticas e de linha branca. Atualmente, grande parte das pesquisas relacionadas aos processos de fosfatização é referente ao fosfato de zinco, sendo escasso o estudo sobre fosfato de manganês. O objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de formação da camada de fosfato de manganês em aços baixo carbono, analisando a influência do substrato na formação da camada fosfatizada. As análises foram baseadas na obtenção das curvas de ganho de massa, sendo caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados indicaram que para o substrato constituído essencialmente de martensita revenida, uma maior quantidade de carbonetos resultou em uma menor taxa de ganho de massa, pois estes funcionam como sítios ativos no processo de fosfatização, fazendo com que exista uma maior densidade de núcleos.

**Palavras-chave:** Fosfato; Cinética; Curvas gravimétricas.

## INFLUENCE OF THE TEMPERING TEMPERATURE IN STEELS WITH LOW LEVEL OF CARBON IN THE KINETICS OF MANGANESE PHOSPHATE LAYER FORMATION

### Abstract

Phosphating is a superficial pre-treatment whose functions are: lubrication, protection against corrosion and abrasion. The most generally used phosphatizing materials are: zinc, manganese and iron so that zinc is the most applied element in steel, automobile and white line industries. Nowadays, most research related to phosphate processes is referring to zinc phosphate and there is a lack of studies about manganese phosphate. The aim of this research was studying the kinetics of manganese phosphate layer formation on steels with low level of carbon, analysing the influence of the substrate in the phosphated layer formation. Analysis were based on the obtainment of mass gain curves and it was characterized by electronic microscopy. The results showed that the substrate made essentially of tempered martensite, a greater amount of carbides resulted in a lower rate of gain of mass once they work as active sites in the phosphate processes so that there is a higher density cores.

**Keywords:** Phosphate; Kinetics; Curves mass gain.

<sup>1</sup> Engenheira Metalúrgica, Mestre, Engenheira de Métodos e Processos, Vallourec & Sumitomo Tubos do Brasil, Jeceaba, Minas Gerais, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalúrgico, Doutor, Professor, Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido na Vallourec & Sumitomo Tubos do Brasil com foco no processo de fosfatização de conexões para tubos OCTG (Oil Country Tubular Goods), especificamente no setor de fabricação de luvas, de forma a obter curvas gravimétricas do processo, utilizando o manganês como elemento fosfatizante, verificando a influência do tratamento térmico do substrato (microestrutura) na formação da camada de fosfato de manganês.

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 [1].

- 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, como indicado no diagrama de fluxo da figura 1.



Figura 1. Etapas do processo de fosfatização

A preparação do substrato é fundamental para obtenção de uma camada de fosfato durável, aderente e uniforme. Para que a limpeza seja eficaz, a escolha do desengraxante é de suma importância, bem como a concentração a ser utilizada. O agente de limpeza ideal deve ser capaz de remover todos os contaminantes a partir da superfície e de impedir que as impurezas tornem a depositar no substrato ou que ocorra a formação de outra reação prejudicial ao produto [2]

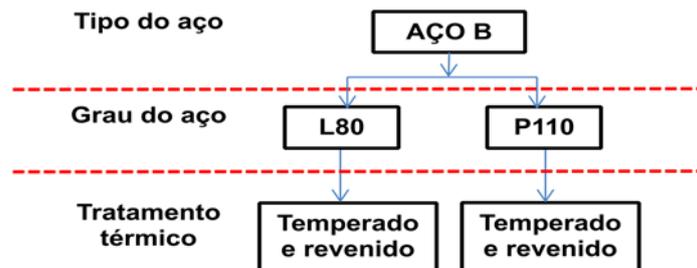
O enxágue pós-limpeza alcalina retira o desengraxante aderido ao substrato e impede o arraste dos produtos químicos utilizados na etapa anterior, que pode contaminar o processo subsequente [3]

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 o de fosfatização, sem interposição de lavagem [4].

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. Assim, os cristais crescerão a partir desses núcleos, e o crescimento cessará quando o substrato for coberto, fato que ocorrerá quando os cristais se tocarem. Como consequência, a massa de fosfato por unidade de área será elevada [5].

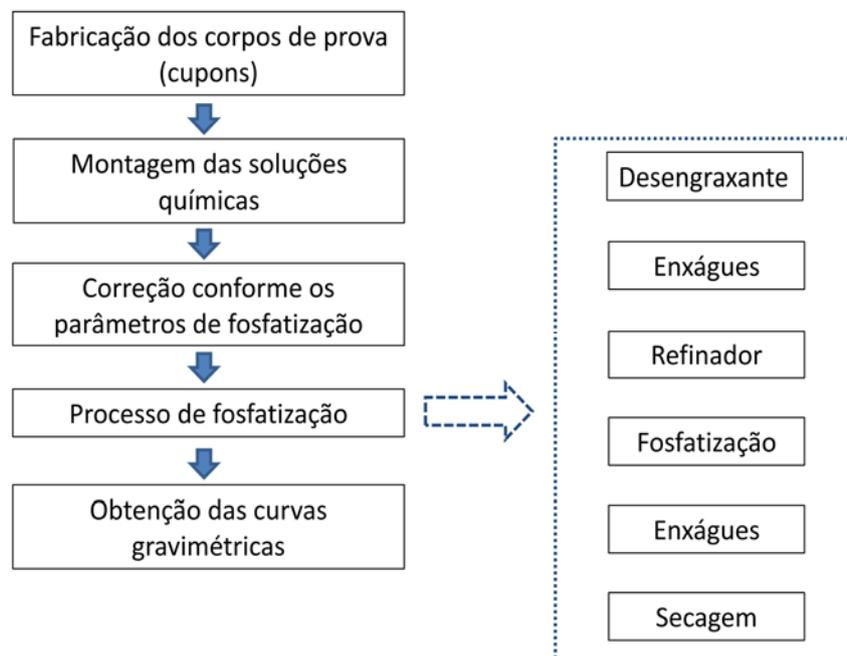
## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para facilitar a compreensão das condições analisadas durante a execução da metodologia proposta, elaborou-se o diagrama abaixo (figura 2), que resume as condições dos materiais estudados.



**Figura 2.**Diagrama esquemático dos materiais utilizados e condições de fornecimento

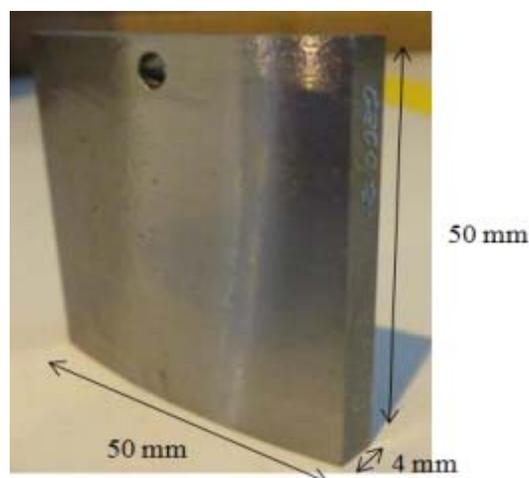
Os materiais de estudo foram fosfatizados para obtenção das curvas de ganho de massa, conforme metodologia esquematizada na figura 3.



**Figura 3.**Metodologia do processo de obtenção das curvas gravimétricas

## 2.1 Fabricação dos Corpos de Prova

Os cupons foram fabricados conforme as dimensões mostradas na figura 4, sendo obtidos em triplicata (3 corpos de prova por teste), para que fosse verificada a repetitividade dos resultados.



**Figura 4.**Dimensões dos cupons a serem fosfatizados

Após a montagem dos tanques com suas respectivas soluções, os corpos de prova foram submetidos ao processo de fosfatização. Os parâmetros químicos do processo de fosfatização foram fixados e analisados através de titulação potenciométrica, análise de pH e condutividade.

## 2.2 Obtenção das Curvas Gravimétricas

Na obtenção das curvas gravimétricas, os cupons foram imersos nos tanques, mantendo constantes todos os parâmetros de processo, exceto o tempo de imersão no tanque de fosfato, que teve seus tempos variados (tabela 1). Para determinação das curvas de ganho de massa de fosfato, foram realizadas as pesagens dos cupons, na balança analítica com capacidade de 300g, com incerteza expandida de  $\pm 0,0004g$ . De posse dos valores de massa da camada pela área total dos cupons, plotou-se as curvas gravimétricas.

**Tabela 1.** Tempo de imersão nos tanques para obtenção da curva gravimétrica

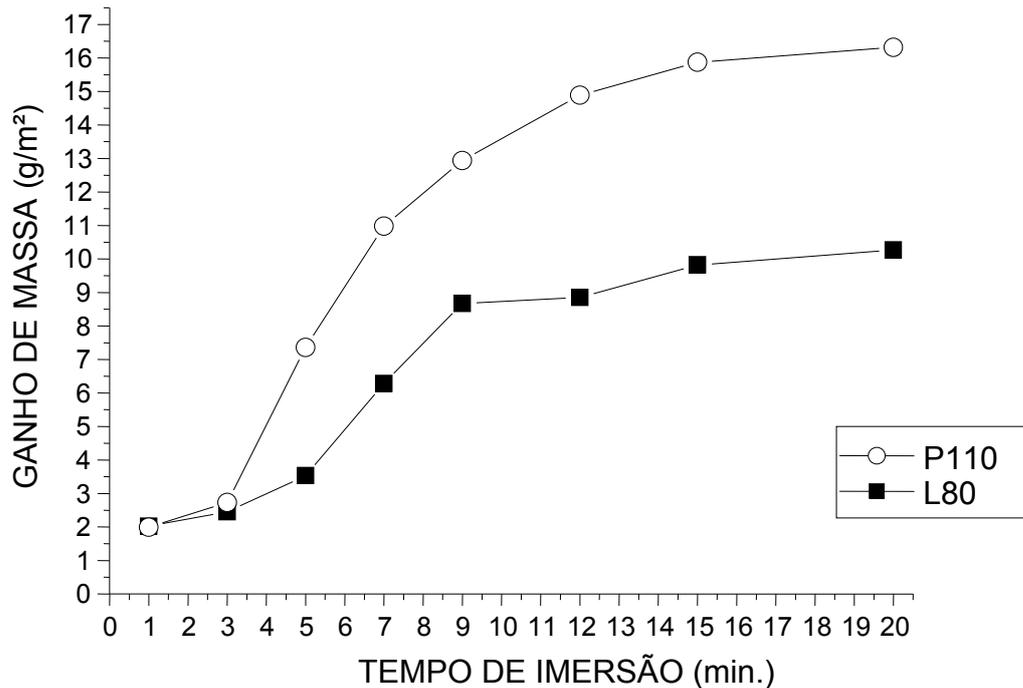
Etapa	Desengraxante (min)	Enxágues (s)	Refinador (min)	Fosfato (min)	Enxágues (s)	Secagem (s)
Tempo de imersão para formação da curva gravimétrica	20	2	5	1	2	2
	20	2	5	3	2	2
	20	2	5	5	2	2
	20	2	5	7	2	2
	20	2	5	9	2	2
	20	2	5	12	2	2
	20	2	5	15	2	2
	20	2	5	20	2	2

A cinética de formação da camada de fosfato de manganês foi estudada por meio da obtenção das curvas de ganho de massa e analisou-se o efeito da característica do substrato na formação da camada de fosfato de manganês. Os fatores: natureza do íon metálico, temperatura e pH da solução, que atuam na velocidade da reação de fosfatização foram mantidos constantes e verificou-se a influência do tratamento térmico do substrato no crescimento da camada de fosfato de Mn.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Apresentação Geral dos Resultados

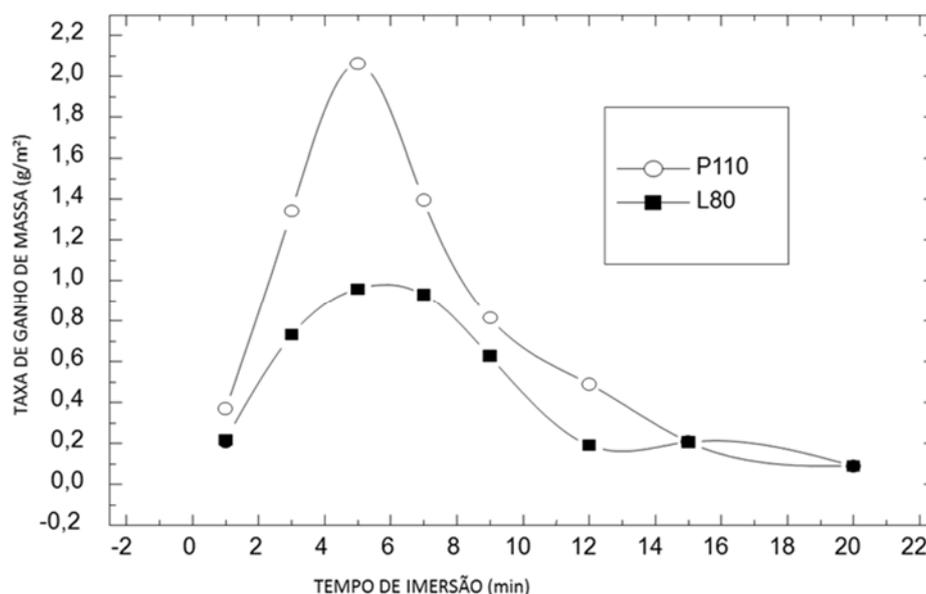
Conforme metodologia de obtenção das curvas gravimétricas, foram fosfatizados 3 corpos de prova para cada tempo de imersão, sendo identificados como P1, P2 e P3, obtendo os valores de ganho de massa referentes aos graus de aço P110 e L80 apresentados na tabela 1. A partir da média desses resultados, foi plotada a curva de ganho de massa por área para cada grau de aço, visto na figura 5, como uma função do tempo de imersão do banho fosfatizante.



**Figura 5.** Curvas gravimétricas obtidas após o processo de fosfatização, referentes aos graus de aço testados.

Verificou-se que o ganho de massa por unidade de área dos materiais estudados, nas mesmas condições de processo fosfatização, apresentou cinéticas diferentes, justificando a influência do substrato na deposição e crescimento dos cristais de fosfato. O grau de aço P110 apresentou ganho de massa muito superior ao grau L80, que possui a mesma composição química, mesma microestrutura e temperatura de revenimento diferente.

Cada material foi analisado conforme a taxa de ganho de massa da camada pelo tempo de imersão. A figura 6 apresenta a curva referente à taxa de ganho de massa da camada fosfatizada de cada material testado.



**Figura 6.** Taxa de ganho de massa da camada de fosfato por tempo de imersão, referentes aos graus de aço testados.

A cinética de fosfatização dos materiais foi analisada em estágios, tendo como base de análise a metodologia utilizada por NARAYANAN (2005), onde ele descreve as fases de ganho de massa em estágios, conforme explicitado no gráfico referente à figura 7. Os estágios foram definidos conforme explicitado abaixo:

$\alpha$ : estágio de nucleação da camada de fosfato;

$\beta$ : estágio de aumento da taxa de ganho de massa da camada de fosfato;

$\gamma$ : estágio de diminuição da taxa de ganho de massa da camada de fosfato;

$\delta$ : estágio de ganho de massa linear da camada de fosfato;

VM: taxa máxima de ganho de massa da camada de fosfato.

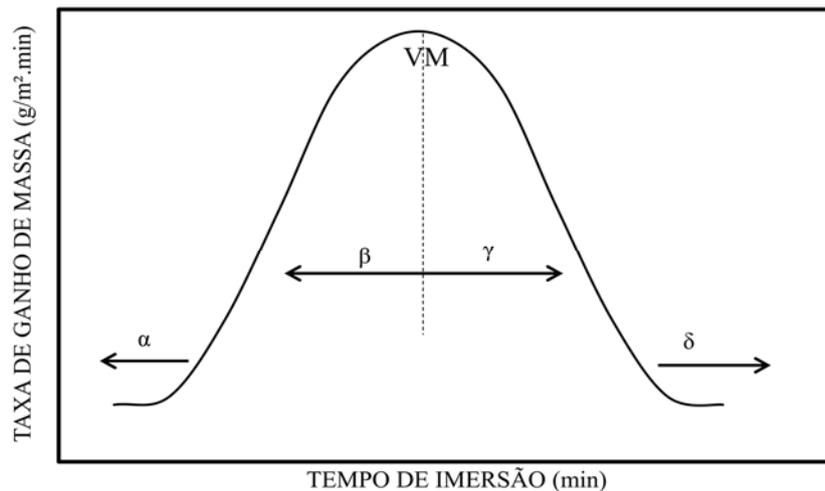
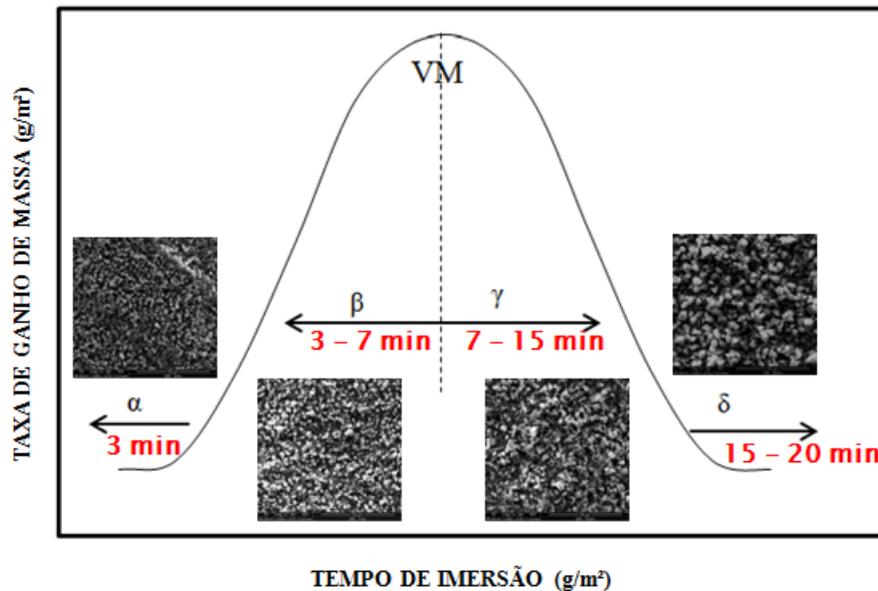


Figura 7. Etapas de análise da velocidade de crescimento da camada fosfato

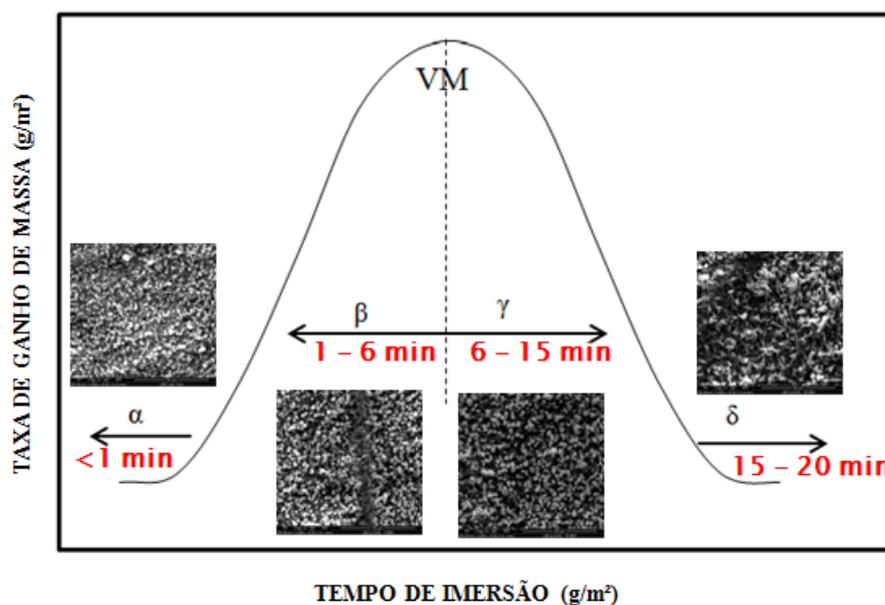
### 3.2 Análise da Camada de Fosfato de Manganês dos Materiais Estudados

Para o grau de aço P110 foram verificados os estágios da taxa de ganho de massa, caracterizados por MEV, ilustrados na figura 8. O estágio  $\alpha$ , nucleação da camada fosfatizada, não foi detectado na curva de ganho de massa, pois esta ocorreu antes de 1 minuto de imersão. Em 1 minuto verificou-se o estágio  $\beta$ , início de crescimento da camada de fosfato. O crescimento da camada fosfatizada do grau de aço P110, a uma taxa de ganho de massa crescente, ocorreu entre 1 e 5 minutos, sendo em 5 minutos o ponto onde a taxa foi máxima, possuindo também uma diferenciação de crescimento da camada nas regiões que possuem linhas de usinagem. No estágio  $\gamma$  ocorreu a diminuição da taxa de ganho de massa da camada de fosfato, no intervalo de 5 a 15 minutos de imersão. A partir de 15 minutos o ganho de massa da camada de fosfato tendeu a ser linear, configurando o estágio  $\delta$ , e também foi verificada a formação de uma camada com cristais de fosfato de manganês mais homogêneos e maiores.



**Figura 8.** Apresentação dos estágios de taxa de ganho de massa referente ao aço P110

Os estágios de taxa de ganho de massa para o grau de aço L80 são mostrados na figura 9. Verificou-se que a nucleação da camada fosfatizada, estágio  $\alpha$ , não está detectada na curva de ganho de massa, pois essa etapa ocorreu antes de 1 minuto de tempo de imersão. A fase  $\beta$  é iniciada em 1 minuto, tempo que corresponde ao crescimento da camada. Este crescimento atingiu a taxa de ganho de massa máxima em 6 minutos, podendo verificar também que sobre as linhas de usinagem o crescimento dos cristais foi diferente das demais regiões. O estágio  $\gamma$ , que corresponde à diminuição da taxa de ganho de massa, ocorreu aproximadamente até os 15 minutos de imersão e, em seguida, o ganho de massa linear, fase  $\delta$ . Foi verificado nas análises microscópicas que a camada de fosfato referente a 15 minutos de imersão apresentou-se homogênea, diferente da camada fosfato formada aos 20 minutos de imersão, onde os cristais se apresentaram heterogêneos.



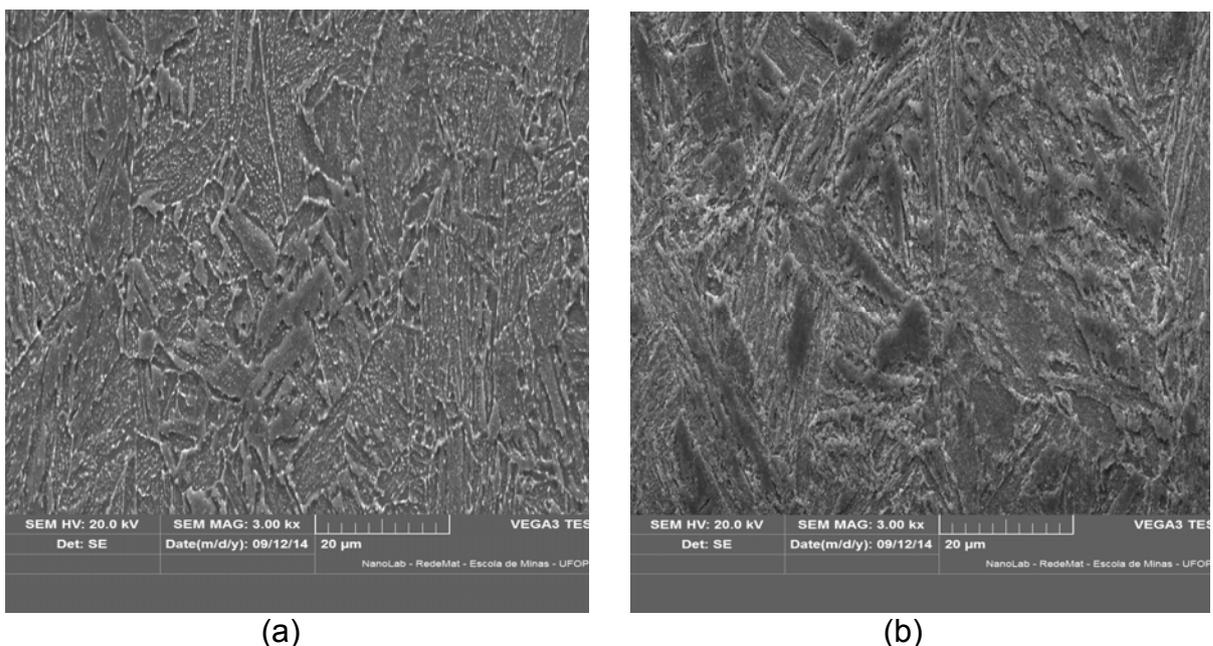
**Figura 9.** Apresentação dos estágios de taxa de ganho de massa referente ao aço L80

### 3.3 Influência do Tratamento Térmico de Revenimento do Substrato

Os graus de aço P110 e L80-B tem a mesma composição química e mesma condição do tratamento por têmpera, resultando na microestrutura predominantemente martensítica. O que diferencia esses dois graus de aço é a temperatura de revenimento.

Para temperaturas de revenimento acima de 600°C ocorre o processo de coalescimento dos carbonetos. Sendo o grau de aço L80 revenido com temperatura superior em 100°C ao grau de aço P110, observou-se maior presença de carbonetos coalescidos. A figura 10(a) apresenta a micrografia obtida via MEV do grau de aço L80, e na figura 10(b) referente à micrografia do grau P110 verifica-se que para a mesma ampliação menor quantidade de carbonetos.

Estes carbonetos na amostra L80 funcionam como sítios ativos no processo de fosfatização, fazendo com que exista uma maior densidade de núcleos, o que acarreta uma menor taxa de crescimento dos cristais a partir desses núcleos. O crescimento cessará quando o substrato for coberto, fato que ocorrerá quando os cristais se tocarem. Sendo assim, os cristais de fosfato do substrato L80 não crescerão como os cristais do grau P110, possuindo ganho de massa menor. A figura 11 ilustra o processo descrito.



**Figura 10.** Microestrutura das amostras obtidas por microscopia eletrônica de varredura, aumento 3000X, para: (a) grau L80-B; (b) grau P110.

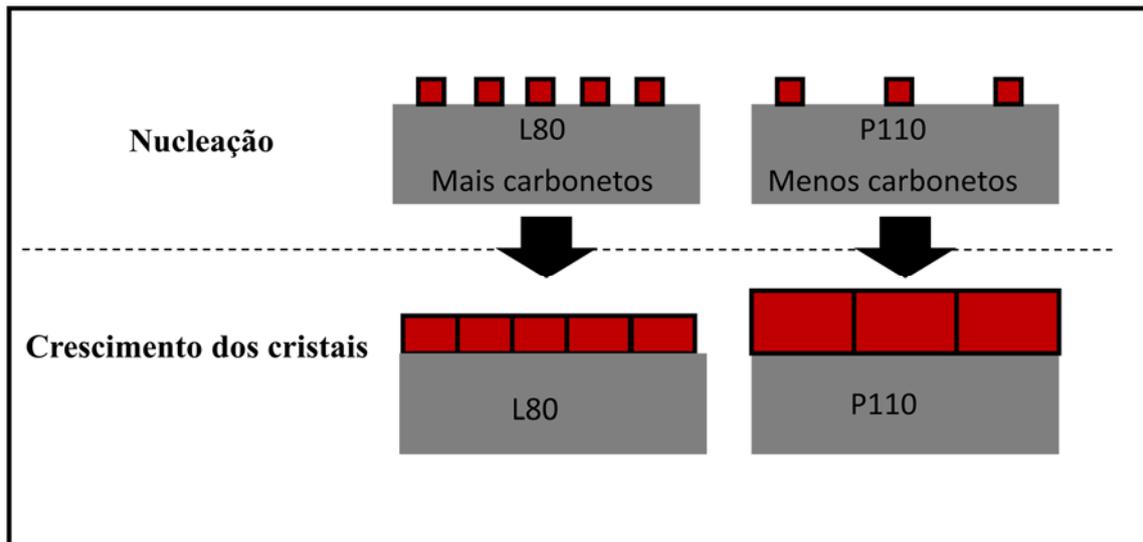


Figura 11. Crescimento dos cristais de fosfato em função dos sítios ativos do substrato.

#### 4 CONCLUSÃO

O desenvolvimento deste trabalho, que estudou a cinética de fosfatização em graus de aço P110 e L80 utilizando o manganês como elemento fosfatizante, trouxe contribuições ao conhecimento, as quais são descritas a seguir:

- A descrição dos estágios de fosfatização correlacionando-os à taxa de ganho de massa da camada como uma função do tempo: ( $\alpha$ ) nucleação da camada de fosfato, ( $\beta$ ) aumento da taxa de ganho de massa da camada de fosfato, ( $\gamma$ ) diminuição da taxa de ganho de massa da camada de fosfato e ( $\delta$ ) ganho de massa linear da camada de fosfato.
- A temperatura de revenimento influencia o ganho de massa da camada de fosfato. Quanto maior a temperatura de revenimento maior a quantidade de carbonetos coalescidos, o que resulta em uma maior densidade de sítios ativos e em um número maior de núcleos no processo de fosfatização e, por consequência, em um menor ganho de massa.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Furtado, S.; Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas. Belo Horizonte: 1981.
- 2 Kripps, P.; Metals Handbook, American Society of Materials, Ohio, Vol. 13, 9<sup>th</sup> Edition. 1987
- 3 Bibikoff, W. Fosfatização a base de fosfato de zinco e ferro.: Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfície. São Paulo: 1985.
- 4 Freeman, B. Phosphating and metal pre-treatment. 1. ed. New York, p229, 1988.
- 5 Biestek, T.; Weber, J. Electrolytic and chemical conversion coatings. 1<sup>st</sup> ed. Wydawnictwa: Porteceilles. 432p. 1976.