

AValiação Indireta da Contaminação de uma Liga a Base de Cobalto por Al

Ana Sofia C. M. D'Oliveira

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Cx Postal 19011, 81 531 990, Curitiba/PR, sofmat@ufpr.br

Felipe B. Caldeira

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Cx Postal 19011, 81 531 990, Curitiba/PR

Resumo: *A degradação dos mancais dos rolos submersos do banho de galvanização é uma problemática que atinge todas as empresas que utilizam este processo. Em média a vida útil destes mancais não ultrapassa 30 dias. Esta situação é agravada quando em lugar do banho de zinco (zincados comuns) se utiliza banho de Al-Zn-Si (Galvalume®). Dados mundiais indicam que a vida útil dos mancais nestes banhos em média se resume a 10 dias. São vários os fatores a que se tem atribuído este fraco desempenho. Entre eles podem-se mencionar a temperatura de trabalho, os mecanismos de desgaste e a contaminação dos mancais por elementos do banho, em particular o Al. Neste trabalho propõem-se uma avaliação do efeito da presença de Al em uma liga à base de cobalto, comercialmente conhecida como Stellite 6. Atendendo a que esta é uma das ligas utilizadas na fabricação dos mancais dos rolos submersos do banho de galvanização, pretende-se assim isolar este fator contribuindo assim para uma avaliação indireta do efeito deste fenômeno no processo de degradação dos mancais. Foi então feita a adição intencional de diferentes quantidades de alumínio em pó a liga de cobalto na forma atomizada. Após mistura e homogeneização dos pós, estes foram depositados sobre aços carbono AISI 1020 e aço inoxidável AISI 304. A técnica de deposição utilizada foi o Plasma por Arco Transferido (PTA) devido às vantagens que apresenta como baixa diluição e elevada reprodutibilidade. Os diferentes depósitos foram caracterizados e comparados com depósitos de Stellite 6 sem adição de alumínio. Técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura, microdureza e difração de Raios-X foram utilizados para avaliação dos efeitos da presença de Al na liga a base de Co. Resultados mostraram que a presença de Al contribui para alterar as características da liga de Co e aumentando o teor de Al se compromete a integridade dos componentes decorrente da perda de tenacidade, como reflete a elevada dureza medida e as inúmeras trincas observadas.*

Palavras chaves: *Revestimentos, Stellite 6, Galvanização, Plasma por Arco Transferido, intermetálicos de Al*

1. INTRODUÇÃO

Mancais são componentes de equipamentos industriais de grande exigência técnica e responsabilidade, que estão sujeitos a tensões e esforços intensos. Em particular, no processo de galvanização são mais exigidos devido às severas condições de operação a que estão expostos, como temperatura de operação (400°-600°C), desgaste metal/metal e abrasivo e contaminação do material dos mancais por elementos do banho, em particular pelo alumínio. Galvanização é o processo que garante que componentes mecânicos e chapas metálicas fabricadas com aços comuns apresentem elevada resistência à corrosão. Tipicamente, consiste na aplicação de um filme de zinco sobre a superfície dos aços, mais recentemente a procura por melhores desempenhos levou a aplicação de filmes de Al-Zn-Si, permitindo obter produtos de maior qualidade e confiabilidade. No entanto esta

alteração expõe os componentes mais sensíveis dos equipamentos a condições de operação mais severas, como é o caso dos mancais dos rolos submersos.

Esta é uma problemática que atinge todas as empresas que utilizam este processo, no país e no exterior. A curta vida útil dos mancais ao se utilizar banhos de zinco, média de 30 dias, é ainda mais reduzida quando da utilização do banho de Al-Zn-Si, se resumindo a 10 dias. A cada troca dos mancais, a linha de produção tem de ser parada, gerando-se sucata industrial decorrente das chapas defeituosas, mancais deteriorados e perda de produtividade. Esta rápida degradação tem sido atribuída a diversos fenômenos podendo-se citar entre eles a contaminação das ligas de cobalto de são feitas os mancais pelo alumínio do banho.

2. OBJETIVOS

Identificar o efeito da contaminação de uma liga a base de cobalto pelo Al, permitindo uma avaliação indireta da influência deste fator na degradação de mancais fabricados com a liga comercialmente conhecida por stellite 6.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O revestimento de chapas de aço por imersão à quente, no processo denominado de galvanização contínua, cresceu significativamente na última década, impulsionado pelas necessidades crescentes da indústria automotiva, de construção civil e linha branca. Existem rigorosos requisitos de qualidade para estes produtos, particularmente de qualidade superficial. Abrasões, rugosidade desuniforme e partículas aderidas ao revestimento resultam, normalmente, na rejeição de produtos.

O desenvolvimento rápido da tecnologia tem auxiliado na busca de melhor qualidade do revestimento e aumento da produtividade das linhas contínuas de galvanização. Neste contexto a introdução do banho de *Galvalume*[®], liga de Al/Zn, com 55% Al, 1.5%Si e Zn [1,2] traz melhoras significativas na qualidade das chapas revestidas. Entretanto, as reduzidas campanhas de alguns dos componentes submersos no banho (de Zn ou de outras ligas mantidas no estado líquido) como: rolos, luvas, buchas, braços, entre outros, ainda são um desafio à indústria [3-8]. A curta vida útil dos mancais ao se utilizar banhos de zinco, média de 30 dias, é ainda mais reduzida quando da utilização do banho de Al-Zn-Si, raramente ultrapassando os 10 dias de operação. Como consequência é necessário parar as linhas contínuas periodicamente a fim de substituir os componentes do pote (onde ficam as ligas fundidas e demais componentes, como rolos e mancais), resultando em prejuízos significativos com paradas não planejadas, sendo este considerado o mais sério problema na indústria de galvanização.

Tendo em vista tal comportamento, esforço extensivo tem sido empregado no sentido de entender as questões fundamentais que envolvem o processo de revestimento de tiras de aço, especialmente na questão do gerenciamento do banho. O que resultou na identificação de diversas variáveis que contribuem para o mau desempenho de componentes do pote durante o processamento de chapas de aço revestidas pela liga Al-Zn, conforme resumido abaixo:

- 1- A agressividade que a liga oferece a todos os materiais submersos. O alumínio no teor nominal de 55% na liga Al-Zn, promove a "corrosão" dos materiais imersos ou em outras palavras, os consome ou dissolve (solubiliza),
- 2- A temperatura de 600°C promove efeito sobre a microestrutura das ligas utilizadas, promovendo envelhecimento e decréscimo (perda) de propriedades como a dureza,
- 3- A presença de partículas de dross (partículas intermetálicas) de alta dureza leva ao desgaste abrasivo às buchas. Esta fase se forma inerentemente à presença de finos de ferro e variações de temperatura do banho de galvanização, pela variação de solubilidade,
- 4- Baixa tenacidade de buchas fundidas em superligas (excessivas quebras de ma nuseio).

Estudos recentes [9-11] mostraram que a técnica de Plasma por Arco Transferido (PTA) pode oferecer a possibilidade de desenvolver ligas in-situ, permitindo o processamento individualizado de componentes para atender a solicitações específicas. Assim neste trabalho adaptou-se esta técnica com o intuito de avaliar o efeito da contaminação pelo Al, isolando-se esta variável pela adição intencional de Al a liga de cobalto utilizada em mancais fundidos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliação indireta do efeito da contaminação de Al em ligas de Co, diferentes porcentagens em peso de alumínio foram adicionadas (0.5, 1.0 e 5.0%) e misturada a liga à base de Co, conhecida comercialmente como Stellite 6, na forma atomizada. A produção das ligas fundidas de Co com e sem adição de Al foi obtida pela técnica de soldagem a plasma com arco transferido para produção de ligas in-situ. A liga de Stellite 6 e as misturas produzidas foram então fundidas sobre aço ao carbono AISI 1020 e aço inoxidável austenítico AISI 304, simulando pequenas variações na composição química das ligas de cobalto, em consequência da diluição das ligas com os substratos. Os parâmetros de deposição utilizados estão apresentados na tabela 1, a taxa de alimentação em volume manteve-se constante.

Tabela 1. Parâmetros de processamento utilizados.

Distância Tocha/Peça (mm)	Velocidade (cm/min)	Vazão de Gás (l/min)			Corrente (A)	Arco Piloto (A)
		Gás de Plasma	Gás de Proteção	Gás de Transporte		
10	10	2	15	2	150	30

Os depósitos produzidos foram avaliados pelo seu aspecto geral por observação a olho nu, no entanto o foco principal centrou-se nas características das ligas fundidas.

As ligas fundidas foram analisadas e correlacionadas com a liga de Stellite 6 sem adição de Al, e entre elas para avaliação do efeito do grau de contaminação. A avaliação foi feita do ponto de vista metalúrgico, pela avaliação da microestrutura, recorrendo à microscopia ótica e eletrônica de varredura com EDS, para tanto se usaram procedimentos padrão de metalografia para preparação dos corpos de prova, e difração de raios X para identificação de eventuais alterações nas fases presentes, realizaram-se também medidas de microdureza, para estimativa de desempenho da liga com e sem contaminação.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Aspecto Geral

Como já foi comentando o presente trabalho se centra principalmente nas ligas depositadas preterindo aspectos associados às características dos depósitos enquanto processo de soldagem de revestimento. No entanto é interessante verificar que os revestimentos obtidos com a liga de Co e com diferentes misturas as ligas apresentaram comportamento distintos à deposição. De um modo geral os depósitos produzidos, utilizando os dois substratos selecionados, não apresentaram defeitos de soldagem como porosidades, mordeduras, ou falta de fusão. No entanto para as maiores quantidades de alumínio adicionadas a liga de Co, observou-se o aparecimento de trincas no resfriamento de depósitos realizados sobre o aço inoxidável AISI 304.

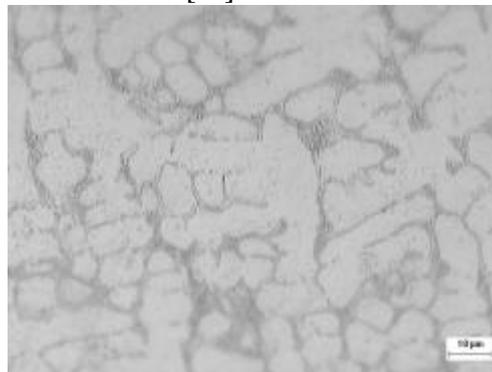
5.2. Microestrutura

Para caracterização da microestrutura foram consideradas pequenas variações na composição química, aqui provocadas pela deposição sobre substratos distintos. Assim a avaliação será feita primeiro entre depósitos produzidos sobre o mesmo substrato e posteriormente entre ligas fundidas sobre aços distintos. As figuras 1 e 2 apresentam as microestruturas dos depósitos produzidos sobre aço carbono AISI 1020 e aço inoxidável AISI304. Observam-se estruturas típicas de fusão com uma solução sólida rica (?) em Co na região dendrítica e um eutético ? (Co)/carbonetos, na região interdendrítica.

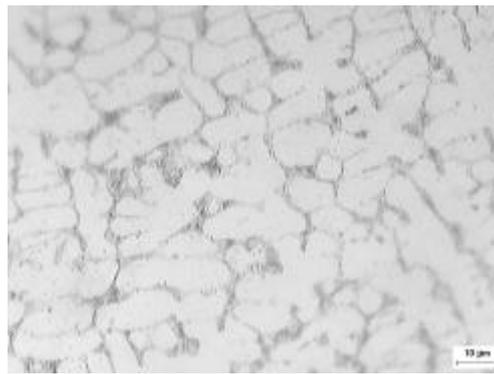
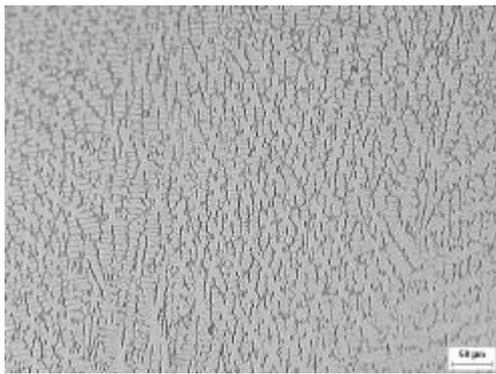
Resultados mostraram que, ao se fundirem misturas da liga de Co com diferentes quantidades de Al sobre aço ao carbono, não se identificam alterações da microestrutura em relação à da liga de Co sem adição de Al. Dando uma primeira sinalização de que a presença de Al não comprometerá significativamente a liga de stellite 6. No entanto a fusão destas mesmas misturas sobre aço inoxidável AISI 304 provoca mudanças significativas, que podem ser atribuídas a uma variação na composição química decorrente da diluição da liga depositada com o substrato de aço inoxidável, relativamente ao aço ao carbono. Observa-se que para pequenas contaminações (0.5% e 1%Al) a estrutura fundida identificada para a liga de Co sem Al se mantém. No entanto a presença de Al em maiores quantidades (5%Al), resulta em uma mudança na morfologia da estrutura, sugerindo que uma nova fase se tenha formado.

Para uma melhor percepção destas alterações recorreu-se a análise microestrutural através de microscopia eletrônica de varredura. Na figura 3 podem-se observar estruturas das ligas de Co fundidas contendo 1 e 5% de Al, para quais foram identificadas alterações microestruturais. Um comparativo entre as estruturas da liga contaminada por Al, depositada sobre aço carbono e aço inoxidável, mostra que para 1% de Al, deposições sobre aço inoxidável, revelam a presença de uma nova fase revelada por regiões mais escuras junto do eutético; os maiores níveis de contaminação de Al confirmam as observações feitas por microscopia ótica referentes a mudanças morfológicas na estrutura e presença de uma nova fase. As alterações observadas são confirmadas pelos resultados de difração de raios X, figura 4 e 5, onde se identifica a presença de um novo pico nas ligas de cobalto com 5% de Al, fundidas sobre aço inoxidável. Estes resultados sugerem-se assim que dependendo do fabricante da liga de cobalto, o que resulta em pequenas variações na composição química da liga, a contaminação por Al poderá alterar significativamente o comportamento da liga de stellite 6.

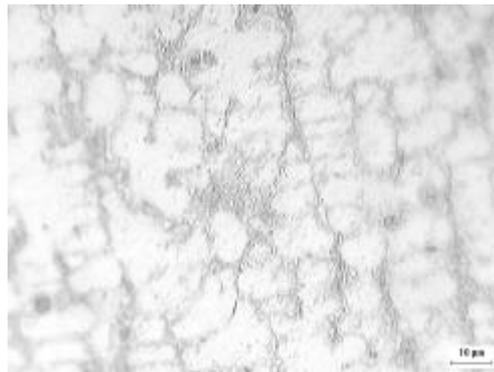
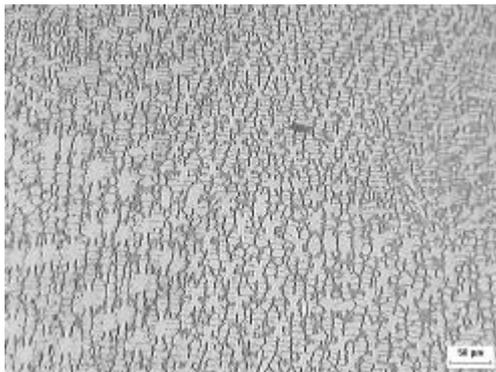
É interessante mencionar os resultados da avaliação da semiquantitativa da composição química na região dendrítica e interdendrítica das diferentes ligas depositadas. Observou-se que em função do substrato utilizado, a liga fixa o Al em regiões distintas. Assim ligas fundidas sobre aço carbono tem sua região interdendrítica mais enriquecida por Al, já as ligas fundidas sobre aço inoxidável fixaram o Al preferencialmente na região dendrítica. Estas diferenças podem ser correlacionadas com a maior ou menor afinidade dos elementos em solução sólida com o Al [12].



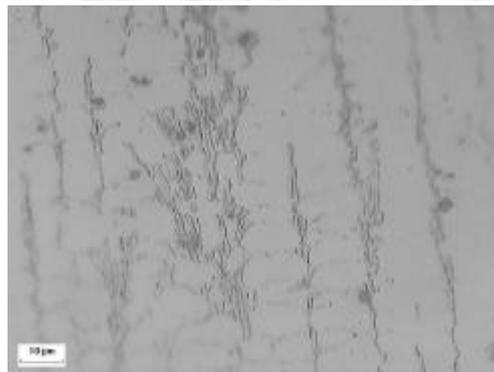
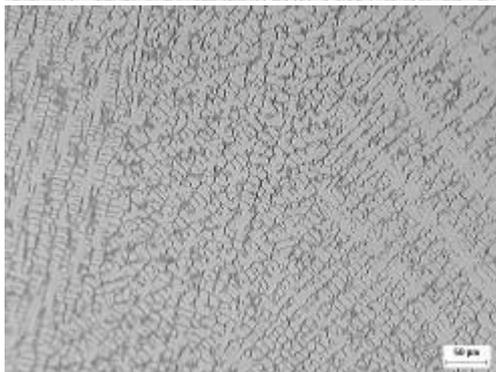
liga Co



liga Co+0.5%Al

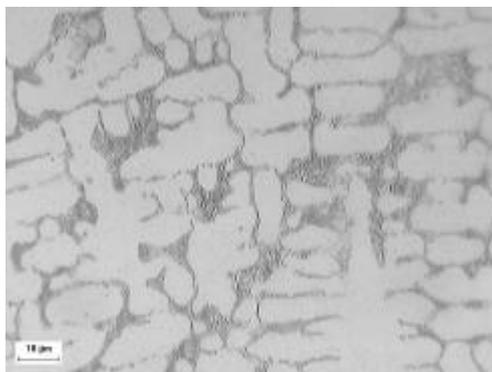
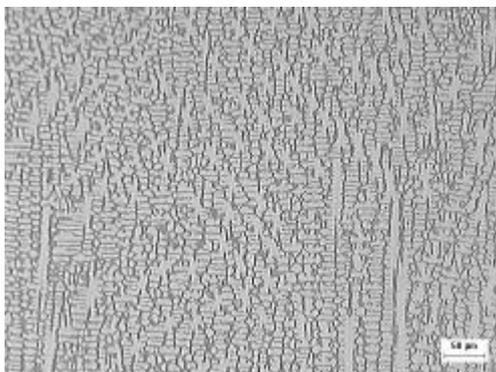


liga Co+1%Al

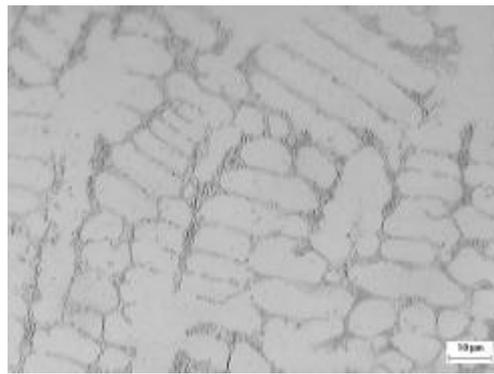
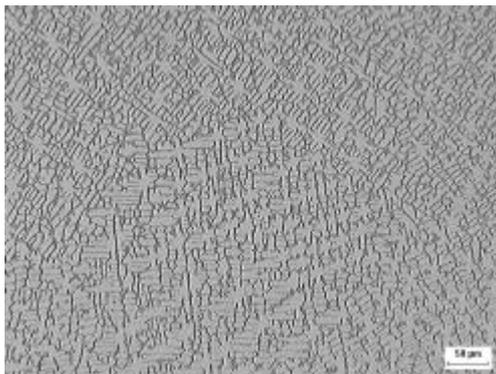


liga Co+5%Al

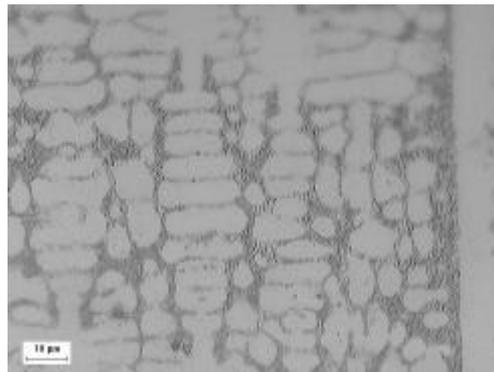
Figura 1 – Microestrutura dos revestimentos depositados sobre aço carbono AISI 1020, conforme observado no microscópio ótico.



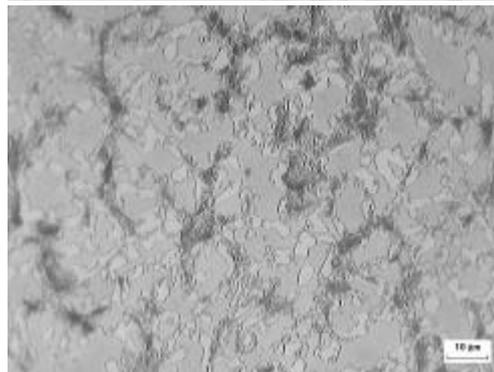
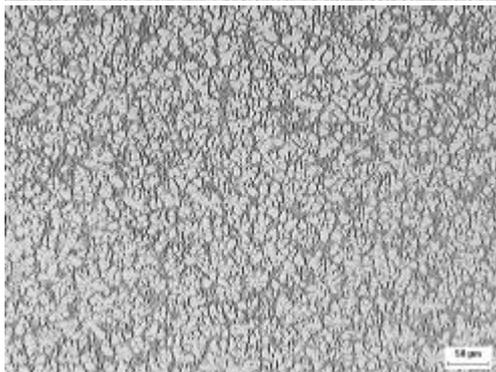
Liga de Co



Liga Co+0.5%Al



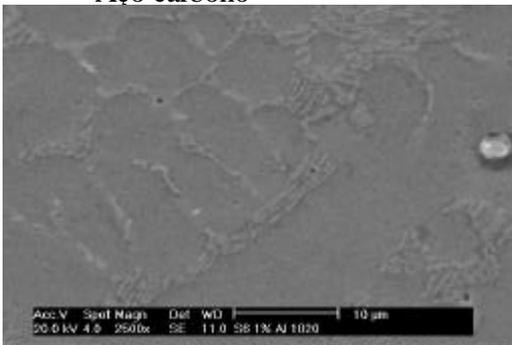
liga Co+1%Al



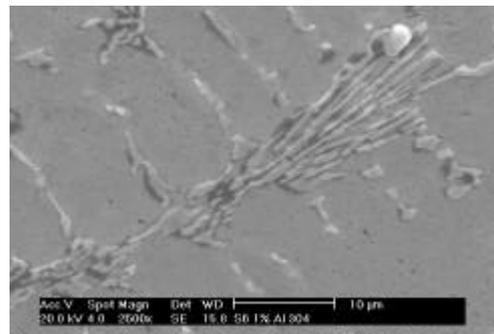
liga Co+5%Al

Figura 2 - Microestrutura dos revestimentos depositados sobre aço inoxidável AISI 304, conforme observado no microscópio ótico (vista gerais - 10μm e detalhamento - 50μm).

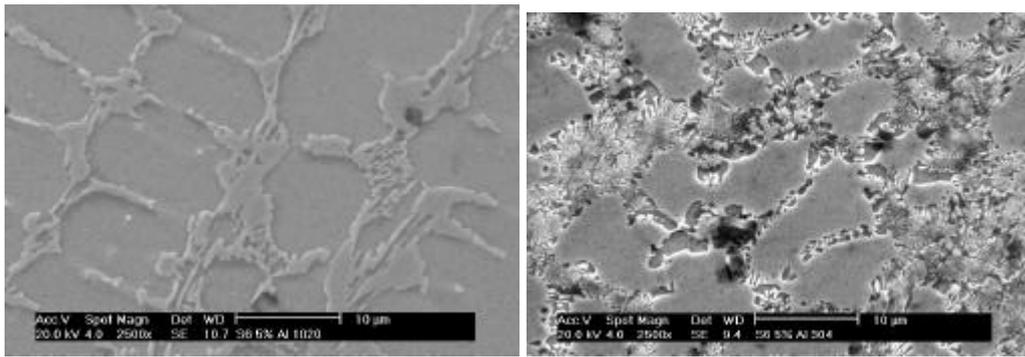
Aço carbono



Aço inoxidável



liga Co+1%Al



liga Co+5%Al

Figura 3 – Observação das microestruturas em microscópio eletrônico de varredura

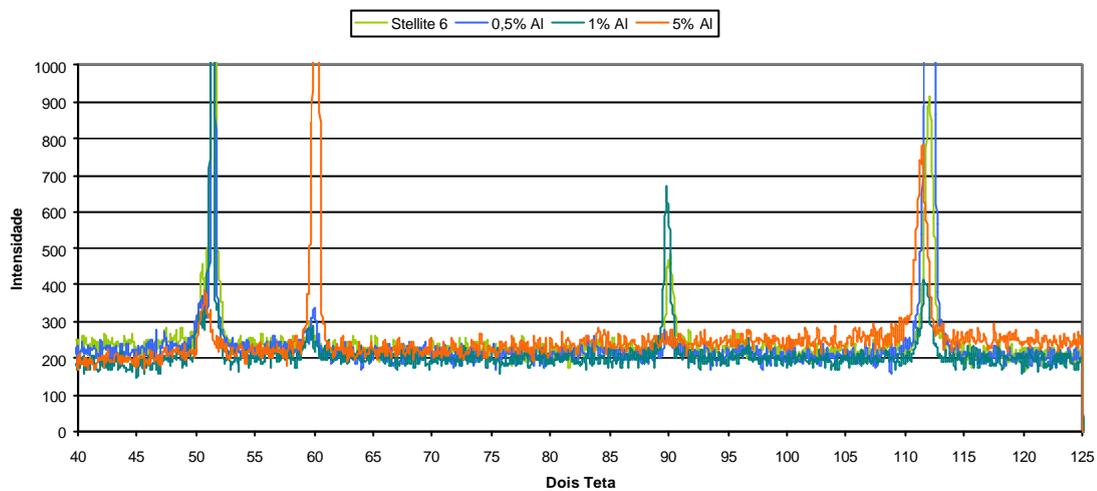


Figura 4 – Difração de Raios –X da liga e misturas depositadas sobre aço carbono

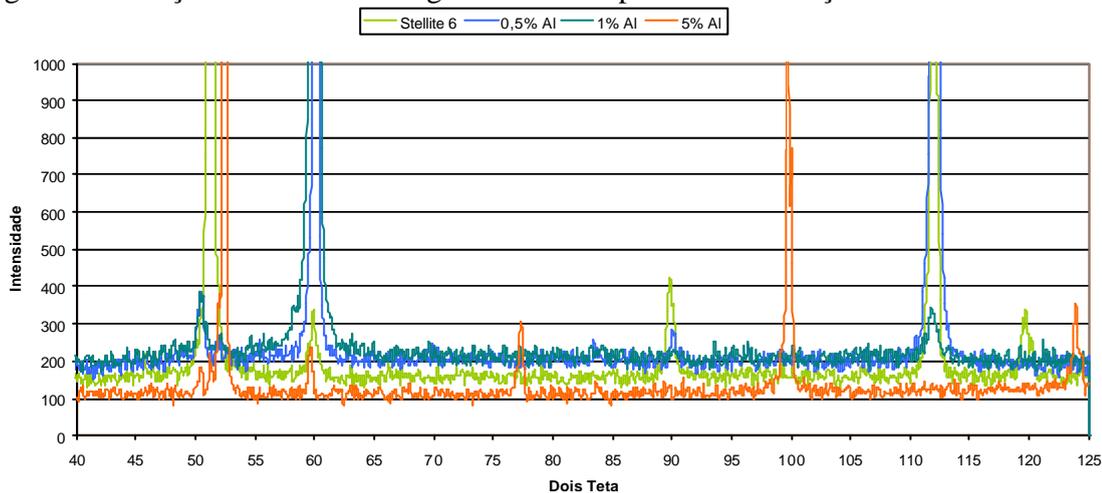


Figura 5 – Difração de Raios-X da ligas e misturas depositadas sobre aço inoxidável

5.3. Microdureza

As alterações microestruturais são acompanhadas por mudanças na dureza dos depósitos feitos, sugerindo que o desempenho da liga é alterado pela contaminação por Al, conforme mostram os perfis de microdureza medidos, figura 6.

De um modo geral observa-se que as ligas fundidas sobre aço carbono não apresentam diferenças significativas decorrentes da presença de Al, a exceção sendo uma pequena queda na dureza da liga com maior teor de Al. Sugerindo que na eventualidade de se encontrarem estes níveis de contaminação, a fabricação de mancais com esta liga de cobalto poderá requerer um controle mais rigoroso durante sua vida útil. Nas ligas fundidas sobre aço inoxidável as durezas também se apresentam semelhantes, embora com uma maior dispersão que no caso anterior. Novamente a exceção se observa para as maiores contaminações de Al, onde se mediu um aumento significativo da dureza, provavelmente devido à formação de fases intermetálicas do tipo Co/Al, estas fases são reconhecidas pela sua maior dureza e baixa ductilidade [13,14] o que está de acordo com o surgimento de trincas durante o resfriamento, observadas nestes revestimentos. Este evento é particularmente importante ao revelar a possibilidade de formação de fases intermetálicas que fragilizam a liga de cobalto, comprometendo assim a utilização da liga de stellite 6 para a produção de mancais dos rolos submersos do banho de galvanização.

Antes de concluir é importante mencionar que enquanto em operação, os diversos fatores responsáveis pela degradação dos mancais dos rolos submersos do banho de galvanização atuam simultaneamente e que o efeito sinérgico desta ação pode intensificar o comportamento observado quando da avaliação isolada de cada fato.

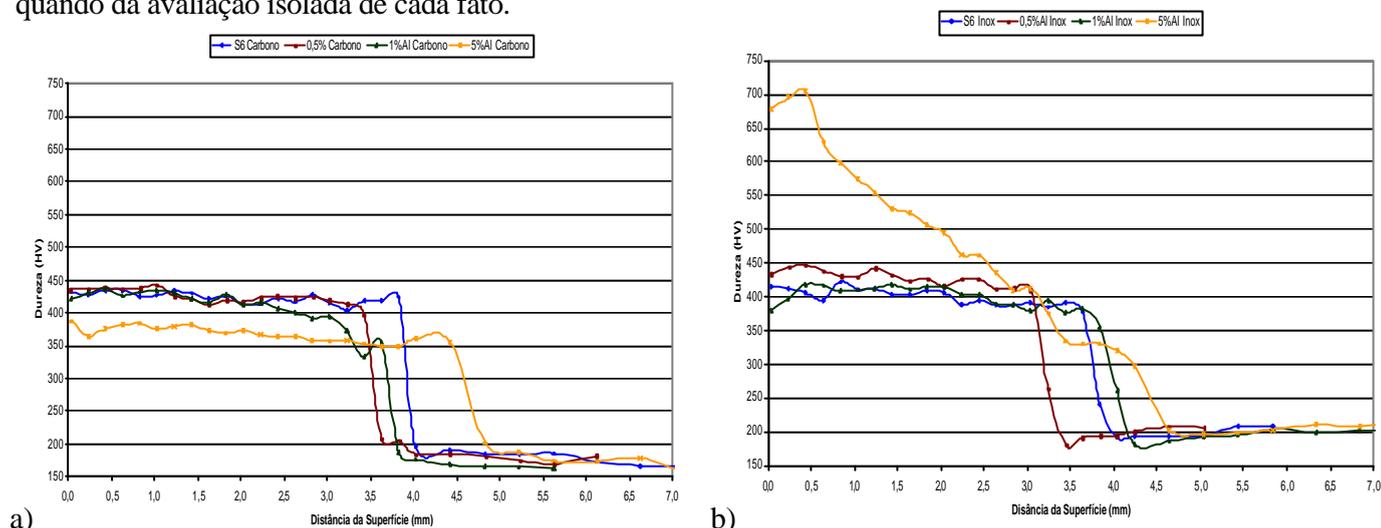


Figura 6 – Perfis de microdureza medidos na seção transversal dos depósitos das ligas de Co com e sem adição de Al, a) sobre aço carbono, b) sobre aço inoxidável.

6. CONCLUSÕES

Para as condições testadas neste trabalho, os resultados obtidos mostram que

- A metodologia utilizada fornece informações pertinentes quanto aos efeitos da contaminação da liga de Co por Al
- Pequenas variações na composição química da liga de Co podem originar respostas distintas na presença de ambientes ricos em Al
- Pequenas contaminações de Al não afetam significativamente as características metalúrgicas da liga de Co

7. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a UFPR em particular ao laboratório de Revestimentos duros pela deposição e de Tecnologia de pós e Plasma, pela misturas dos pós, ambos integrantes do

LaMaTS/DEMEC, pela disponibilidade dos equipamentos. Agradecimentos são devidos ao LACTEC, pela disponibilidade do MEV e ao Departamento de Física na pessoa do professor Ireneu pelo apoio na realização da difração de Raios X e a Companhia Siderúrgica Nacional, unidade Araucária/PR pela colaboração.

8. REFERÊNCIAS

1. BIEC International, Research and Technology Manual, Aluminum-Zinc Coated Sheet Steel, 1994.
2. BIEC International, Operating Technology Manual, Aluminum-Zinc Coated Sheet Steel, 1994.
3. K. Zhang and L. Battiston, Friction and wear characterization of some cobalt- and iron-based superalloys in zinc alloy baths, *WEAR* 252 (2002) 332 – 344,
4. Frank E. Goodwin, International Lead Zinc Research Organization Inc, InterZAC Conference, Seoul, Korea, 2002.
5. Jin-Hwa, Song and Hyung-jun Kim, Sliding wear performance of Cobalt-Based Alloys in molten Al-Added zinc bath, *WEAR*, 210 (1997) 291-298.
6. Kim H. J., Yoon, B. H., Lee C. H. (2003) Sliding wear performance in molten Zn-Al bath of cobalt-based overlayers produced by plasma-transferred arc weld-surfacing. *Wear*, 254) 408-414.
7. Song J. H., Kim H. J. (1997) Sliding wear performance of cobalt-based alloys in molten-Al-added zinc bath. *Wear* 210 291-298.
8. Zhang, W. Wear of cobalt-based alloys sliding in molten zinc. (2003) *Wear* 255 545-555.
9. D'Oliveira, A.S.C.M., Silvério, R.B., Paredes, R.S.C (2003), "PTA iron aluminides development", Proceedings of the 17 International conference on Mechanical Engineering CD-Rom, São Paulo, Brasil
10. D'Oliveira, A.S.C.M. (2003) Design de superfícies – a contribuição da deposição por plasma com arco Transferido, Congresso Nacional de Soldagem CD-Rom, São Paulo, Brasil.
11. Almeida, V. A.B, D'Oliveira, A.S.C.M. (2004) Ni/Al intermetallics Plasma Transferred Arc processing, International conference of the Heat treatment and Surface Engineering federation, Shanghai, China.
12. Crook, P (1992). Cobalt and Cobalt Alloys. ASM International. ASM Handbook. v. 2, p. 446-491.
13. Kimura, Y.; Takahashi, M.; Hosoda, H.; Miura, S.; Mishima, Y. (2000) Compressive mechanical properties of multi-phase alloys based on B2 CoAl and E₂₁ Co₃AlC. *Intermetallics*, 8, 749-757.
14. Kimura, Y.; Mishima, Y., Liu, C.T. (2001) Microstructure control and tensile properties of three-phase alloys based on the E₂₁ Co₃AlC and B2 CoAl. *Intermetallics* 9, 1069-1078.

INFLUENCE OF Al CONTAMINATION ON THE DEGRADATION OF COMPONENTS DURING GALVANIZING PROCESS

Felipe B. Caldeira, Ana Sofia C. M. D'Oliveira

Degradation of skin roll bearing of during galvanizing processing is a problem that all industries that used this process are faced with. Average service life of these bearing is less than 30 days. This service life is reduces as molten zinc bath is replaced by an Al-Zn-Si molten bath. International data reports that service life of skin roll bearings used in Al-Zn-Si bath does not exceed 10days. In order to solve this problem it is important to study the phenomena that are responsible for such degradation. This work evaluates the influence of Al contamination on the performance of Co based alloy bearings. An indirect evaluation was made by the addition of different amounts of Al to an atomized Co alloy. The original Co alloy and mixtures were melted by Plasma Transferred Arc welding on Carbon steel AISI1020 and Stainless Steel AISI 304. The melted alloys were characterized from a metallurgical point of view, for the microstructures produced by optical and scanning electronic microscopy and X-ray diffraction. Microhardness profiles were also done to evaluate the influence of the presence of Al on the performance of the molten alloys. Results showed that the presence of Al altered Co based alloy features particularly when melted on stainless steel bearing integrity was also compromised as evidenced by the increased on hardness and the presence of cracks.