

Otimização da deposição de revestimentos de cobalto com alto teor de carbono

R. L. C. dos Santos¹, R. S. C. Paredes¹, A. S. C. M. d'Oliveira¹

¹Universidade Federal do Paraná, R. Francisco H. dos Santos, 100 Curitiba - Paraná
dino@demec.ufpr.br, ramon@demec.ufpr.br, sofmat@demec.ufpr.br

Resumo – Equipamentos de refino de petróleo suportam condições severas de operação em consequência de fatores como temperatura, desgaste e/ou ambiente agressivo, levando a dispendiosas operações de manutenção. Revestimentos de ligas de Co com elevado teor de carbono permitem um aumento da vida útil destes equipamentos. A produção dos revestimentos passa pela seleção adequada do processo de deposição e otimização dos parâmetros de processamento. O processo de deposição com plasma de arco transferido (PTA) tem características únicas que tornam este processo extremamente atrativo para aplicações na indústria do petróleo. A utilização de material de adição na forma de pó, ilimitando a seleção do material a depositar, aliada a elevada concentração de energia inerente ao processo resulta em revestimentos com baixa diluição, baixa distorção e bom acabamento. Neste trabalho são avaliados os efeitos do tipo de corrente e sua intensidade nas características de revestimentos duros de uma liga de Co com elevado teor de C, depositados por PTA. Resultados mostram que a utilização de corrente pulsada permite melhorar as já atraentes características dos depósitos PTA, resultando em refino de microestrutura e menores níveis de diluição. Comparação com outros processos e o potencial de aplicação na indústria do petróleo completam a discussão dos resultados apresentados.

Palavras-Chave: Ligas de cobalto; Plasma de Arco Transferido; Pulsação de Corrente.

Abstract – Equipments of oil refinery plants, such as risers, valves, pipelines and reactors are submitted to severe operating conditions. In fact, the high temperature and aggressive environments required for oil processing result on material degradation, leading to unavoidable and expensive maintenance operations. Deposition of high Carbon Cobalt alloys coatings have provided these equipments with a higher service life. The production of a coating undertakes the properly deposition process selection and processing parameters optimization. Plasma transferred arc (PTA) process allows high quality coatings deposition, which make this process suitable for oil industry applications. Utilization of powder as feeding material, which makes the coating material selection borderless, along with high-energy concentration inherent to this process leads to low dilution, low distortion and good surface finish coatings. In this work, the effects of current mode and intensity on an High Carbon Cobalt alloy deposited by PTA are evaluated. The results show that the use of pulsed current improves coatings properties, leading to a finer microstructure and lower dilution. A comparison to conventional process and application potential on oil industry adds up the discussion of results.

Keywords: Cobalt Alloys, Plasma Transferred Arc, Current Pulsation.

1. Introdução

Equipamentos de refinarias, tais como *risers*, válvulas, tubulações e reatores estão submetidos às condições severas de operação devido à conjunção de fatores como temperaturas elevadas, desgaste e/ou ambientes agressivos nas diferentes etapas de processamento de petróleo, o que resulta na degradação dos materiais dos equipamentos, levando a dispendiosas operações de manutenção. A recuperação desses equipamentos é realizada em duas frentes principais, uma através do uso de materiais com propriedades mais adequadas ao tipo de solicitação, sendo que as ligas de cobalto com alto carbono apresentam um conjunto de propriedades, como elevada dureza e resistência à corrosão mesmo a elevadas temperaturas, que se aplicam satisfatoriamente a este fim. A outra frente está no domínio dos processos de deposição, notadamente os processos a arco elétrico, sendo os mais utilizados o processo de eletrodos revestidos e o processo MIG/MAG. Nestes processos, apesar das vantagens por eles proporcionadas (Brandi et al. 1992), a qualidade de depósito necessária para melhor resistir às solicitações decorrentes do processamento de petróleo pode ser melhorada. Isto está associado à sua inerente baixa densidade de energia, o que resulta principalmente em uma microestrutura relativamente grosseira, conforme colocado por Foltran (2000). A deposição de ligas de cobalto pelo processo plasma de arco transferido (PTA), utilizando material de adição na forma de pó produz revestimentos de elevada qualidade devido ao baixo aporte de calor, baixa distorção, maior refino de microestrutura, baixa diluição e boa ligação ao substrato, proporcionada pela elevada concentração de energia inerente e conseqüente aumento de propriedades mecânicas (Silvério e d'Oliveira, 2003).

O princípio do processo PTA pode ser considerado uma evolução do processo TIG, onde a elevada concentração de energia do processo é obtida através da utilização de um orifício constritor, que restringe o diâmetro da coluna de um arco elétrico estabelecido entre um eletrodo de tungstênio e a peça, em uma atmosfera de gás inerte, geralmente argônio. O plasma formado é de elevada densidade de energia e proporciona um jato de plasma aproximadamente cilíndrico, significativamente mais forte do que os jatos de plasma obtidos em processos convencionais, conforme descrito por Brandi et al. (1992). O pó utilizado como material de aporte é transportado de um reservatório para a coluna de plasma através de um fluxo de gás, este podendo ser um gás inerte, ativo ou ainda mistura destes. Um terceiro fluxo de gás, o qual também pode ser inerte, ativo ou mistura, é empregado para proteção da poça de fusão contra contaminação atmosférica. Tipicamente é utilizado argônio para os três sistemas de gases (Davis 1993).

As fontes de energia para os processos de deposição sofrem permanente evolução, oferecendo mais opções para seleção de parâmetros, tais como a possibilidade de controle das rampas de corrente e controle dos fluxos de gases, etc. Estas opções são interessantes para a minimização de defeitos no início e final do depósito, conforme observado por Diaz (1999) e Oliveira (2001). Outra opção importante é a corrente pulsada, a qual se apresenta como uma alternativa interessante à corrente contínua tanto do ponto de vista de estabilidade do processo, quanto do ponto de vista metalúrgico. A principal vantagem de processamento é a possibilidade de se trabalhar com picos elevados de corrente sem aumentar o aporte médio de calor (energia) imposta ao substrato. Do ponto de vista metalúrgico, a corrente pulsada promove o refino da estrutura de solidificação, o que foi atribuído, quando da deposição por TIG com vareta, à quebra das dendritas durante a solidificação, decorrente da maior agitação da poça de fusão, conforme avaliado por Martins e Trevisan (1999). A literatura apresenta dados referentes a depósitos obtidos por processos convencionais, que utilizam material de adição na forma de vareta, eletrodo ou arame. Quando se considera a opção pelo processo PTA, a seleção é dificultada por se tratar de uma aplicação ainda recente no mercado e não existir uma base de dados específica a este processo, devido a ampla gama de condições de processamento e materiais de aporte disponíveis. O refinamento da estrutura decorrente da utilização do material de adição na forma de pó e conseqüente influência nas características dos depósitos (Silvério e d'Oliveira 2003) demonstrou um aumento de qualidade dos revestimentos produzidos mesmo com ligas de elevada dureza. A otimização das características destes revestimentos pela utilização de diferentes parâmetros de processamento é o objetivo deste estudo. Pretende-se avaliar a influência do modo e da intensidade de corrente nas características dos depósitos de uma liga de Co de alto C depositada por PTA, utilizando material de adição na forma de pó.

2. Procedimento Experimental

Revestimentos de um liga a base de cobalto, comercialmente conhecida por Stellite 1, foram depositados por Plasma de Arco Transferido (PTA) sobre substratos de aço inoxidável AISI 304 de dimensões 75 x 100 x 8 mm, sem pré-aquecimento. A tabela 1 apresenta a composição química do substrato, segundo a norma e do material de aporte, fornecido pelo fabricante, em porcentagem de peso.

Tabela 1: Composição Química do Substrato e Material de Aporte como recebido

	C	Cr	Ni	W	Mn	Mo	Fe	Co
AISI 304	0,08 máx	18-20	8-10	-	2	-	Bal	-
Stellite 1	2,4	30,5	-	12,5	-	1	-	Bal

O equipamento PTA utilizado foi um StarWeld 300M. As condições de processamento utilizadas com corrente pulsada e contínua estão resumidas na tabela 2. Para corrente pulsada estão indicados os parâmetros que foram alterados.

Tabela 2: Parâmetros de Processamento para Corrente Contínua e Pulsada

Corrente Contínua			Corrente Pulsada		
Gás de Plasma	2,05 l/min	2,20 l/min	Corrente Pico (Ip)	170 A	220 A
Gás de Proteção	15 l/min	15 l/min	Tempo Pico (tp)	5 ms	5 ms
Gás de Alimentação	3,0 l/min	3,0 l/min	Corrente Base (Ib)	75 A	75 A
Taxa de Alimentação de pó	22 g/min	22 g/min	Tempo Base (tb)	8 ms	8 ms
Velocidade de Deposição	100 mm/min	100 mm/min			
Corrente de Deposição	170 A	220 A			
Distância Tocha Peça	10 mm	10 mm			

Estes parâmetros foram escolhidos de maneira a obter-se diferenças significativas na diluição das amostras, conforme observado por Silvério e d'Oliveira (2003), assim como diferenças na densidade de energia devido à utilização de intensidades distintas de corrente.

As amostras foram identificadas de acordo com o modo de corrente e intensidade, tendo-se, portanto, as amostras 170 Acc, 220 Acc, 170 Ap e 220 Ap, onde Acc está relacionado com corrente contínua e Ap com corrente pulsada. A avaliação dos revestimentos foi feita em uma primeira etapa através de inspeção visual e líquido penetrante para verificar a existência de trincas ou porosidades. A rugosidade dos depósitos foi medida em três regiões distintas ao longo dos cordões com rugosímetro portátil. A diluição, como a relação entre áreas avaliada conforme procedimento de Yaedu (2002), foi determinada na seção transversal dos revestimentos, recorrendo a metalografia quantitativa. Análises microestruturais foram realizadas através de microscopia ótica e microdureza Vickers sob carga de 500g. O percentual das fases presentes foi obtido com auxílio de software especializado em aquisição e tratamento de imagens. A penetração, largura e reforço foram medidas na seção transversal dos depósitos com a utilização de microscopia escleroscópica, a convexidade dos depósitos foi calculada através da relação Reforço/Largura.

3. Resultados e Discussão

3.1. Características Gerais

A boa qualidade superficial, avaliada por inspeção visual e por líquido penetrante não revelou porosidade ao longo dos cordões nas condições de teste, exceto no final dos depósitos o que demonstra que alguns parâmetros ainda podem ser otimizados. Nos dois modos de corrente não se identificaram trincas, apesar da não utilização de pré-aquecimento durante a deposição, ao contrário do esperado ao se produzirem revestimentos de ligas de elevada dureza. Observa-se ainda que ocorreu passivação do material, em função da coloração azul da superfície.

O acabamento dos revestimentos, medido pela rugosidade, é determinado principalmente pelo modo de corrente e não tanto pela sua intensidade, tabela 3. Este comportamento pode ser interpretado levando em consideração o aporte de energia para cada uma das condições de processamento utilizadas neste trabalho. Superfícies produzidas por corrente pulsada apresentam a formação de escamas de solidificação, conforme observado em outros processos (Foltran 2000), o que contribui para um aumento da rugosidade. Um outro aspecto que contribui para o aumento da rugosidade está associado a utilização de material de adição na forma de pó, já que a presença de partículas parcialmente ou não fundidas contribui para um aumento da rugosidade. A maior quantidade de partículas não fundidas, independe da boa ligação com o substrato, e está relacionada com a intensidade de corrente utilizada ser suficiente ou não para garantir a fusão completa de todo o pó e deve ser alvo de refinamento dos parâmetros de processamento como um todo.

Tabela 3: Rugosidade dos Depósitos

Amostra	Ra (µm)	Desv. Pad. (µm)	Amostra	Ra (µm)	Desv. Pad. (µm)
170 Ap	6.07	0.64	170 Acc	4.58	0.50
220 Ap	5.44	1.37	220 Acc	3.79	0.57

Completando as características gerais dos revestimentos produzidos, na tabela 4 estão apresentados dados referentes as dimensões e convexidade de cordões individuais. A convexidade é um parâmetro quantitativo que indica o ângulo de ataque da poça de fusão. Este ângulo tem suma importância para a prevenção de defeitos de soldagem quando da deposição de vários cordões, uma vez que uma convexidade excessiva pode causar porosidade e falta de fusão.

Tabela 4: Características Dimensionais (mm) e Convexidade

Amostra	Largura	Penetração	Reforço	Convexidade	Amostra	Largura	Penetração	Reforço	Convexidade
170 Ap	8,48	1,08	2,56	0,30	170 Acc	13,82	1,54	2,23	0,16
220 Ap	12,21	1,19	2,42	0,20	220 Acc	15,62	1,91	2,17	0,14

As dimensões dos cordões estão relacionadas através da sua convexidade, principalmente quando se fala de reforço, sendo este inversamente proporcional a intensidade de corrente utilizada. Uma vez mais se verifica que a utilização de corrente pulsada leva a depósitos com características diferenciadas, permitindo reforços maiores. A disponibilização destes dados é indispensável na seleção dos parâmetros de processamento, uma vez que permite programar a operação de deposição em função da espessura da camada a ser revestida.

3.2. Requisitos de Qualidade

Em revestimentos que envolvem a ligação metalúrgica entre o material de adição e substrato, a diluição é um dos fatores determinantes na avaliação de um revestimento, fornecendo informações quanto as características esperadas na superfície. Além dos parâmetros de processamento que determinam os níveis de diluição o material do substrato contribui significativamente para os valores finais (Silvério e d'Oliveira, 2003, Foltran e d' Oliveira, 2000). Os elevados valores de diluição, tabela 5, determinados neste trabalho, estão relacionados com o tipo de substrato utilizado. De fato para os mesmos parâmetros de processamento valores significativamente menores ($\approx 50\%$) foram medidos em substratos de aço carbono. Esta diferença pode ser atribuída ao baixo coeficiente de transferência de calor dos aços inoxidáveis austeníticos quando comparado ao aço carbono. É importante notar a influência do tipo de corrente nos valores medidos, pois observa-se que a utilização de corrente pulsada provoca uma redução nos níveis de diluição, superior a 50%, esperando-se um impacto sobre as características do revestimento (Yaedu, 2002). De fato, figura 1, perfis de dureza medidos na seção transversal dos revestimentos revelam uma redução da dureza ao se utilizar corrente contínua. Este comportamento pode ser atribuído a presença de elementos como o Fe presentes em grandes quantidades no revestimentos quando se tem diluição elevada (Xiaojun, 2002). As diferenças identificadas nas durezas devem ainda ser correlacionadas com a microestrutura exibida pelos revestimentos processados com os diferentes parâmetros, figura 2.

Tabela 5: Níveis de diluição

Amostra	Diluição (%)	Amostra	Diluição (%)
170 Ap	31.4	170 Acc	47,2
220 Ap	37.1	220 Acc	47.9

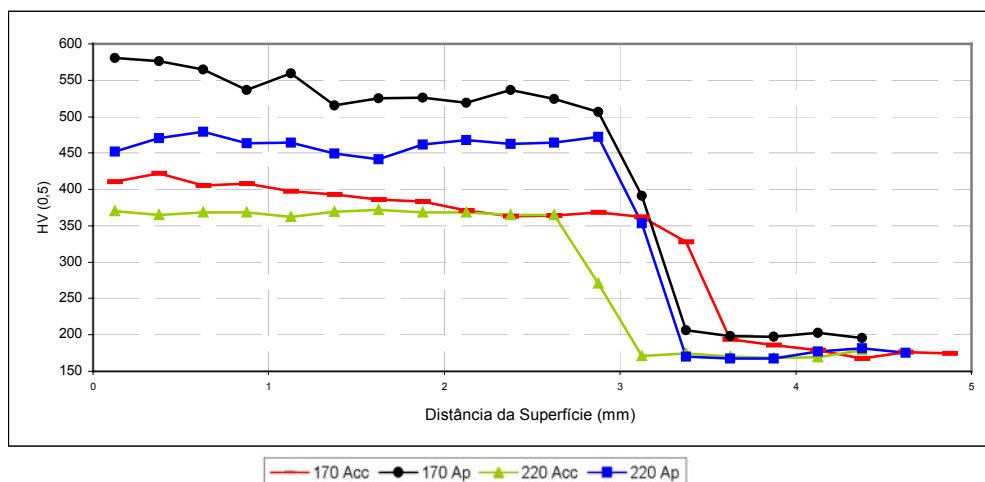


Figura 1: Perfil de Dureza vs. Distância da Superfície

As microestruturas observadas são típicas de solidificação, verificando-se que o modo e a intensidade de corrente influenciam na granulometria e distribuição de fases. A utilização de corrente pulsada resulta em estruturas mais homogêneas nos revestimentos com granulometria mais uniforme desde a linha de fusão ao interior do cordão, figura 2. Chama atenção o refino das estruturas produzidas, quando comparadas a outras obtidas com processos convencionais (Foltran, 2000). A influência da utilização de pó para se obter uma estrutura refinada já foi demonstrada e explicada (Silvério e d' Oliveira, 2003), verificando-se agora que a utilização de corrente pulsada permite um maior refino da estrutura, figura 2. Este refino da estrutura é consequência de uma ação mecânica, decorrente da maior agitação da poça de fusão. No entanto a utilização de material de adição na forma de pó muda a cinética de solidificação, e em consequência a formação da estrutura de solidificação quando se utiliza corrente pulsada. O aumento da taxa de nucleação e consequente refino da microestrutura é agora decorrente do maior potencial de grãos de pó ou pequenos aglomerados de grãos de pó atuarem como núcleos durante o processo de solidificação, levando a um refino

da microestrutura. Algumas evidências indiretas contribuem para esta explicação, entre elas a maior quantidade de partículas parcialmente fundidas, e a uniformidade da granulometria da estrutura de solidificação entre a linha de fusão e o interior do cordão, nos depósitos processados com corrente pulsada. Este resultado é de grande importância uma vez que a qualidade de um revestimento é determinante para o desempenho de um equipamento. A degradação acelerada de alguns componentes de refino em consequências das severas condições de operação pode ser contornada pela otimização das propriedades dos revestimentos. Isto pode ser obtido através de um refino da estrutura, o que contribuiu para o aumento da dureza e da tenacidade do material, resultando em melhores desempenhos ao desgaste/erosão. Aliado às facilidades de processamento sem preaquecimento, pode-se afirmar que a técnica de deposição por PTA oferece diversas vantagens para revestimento de componentes de equipamentos de refino.

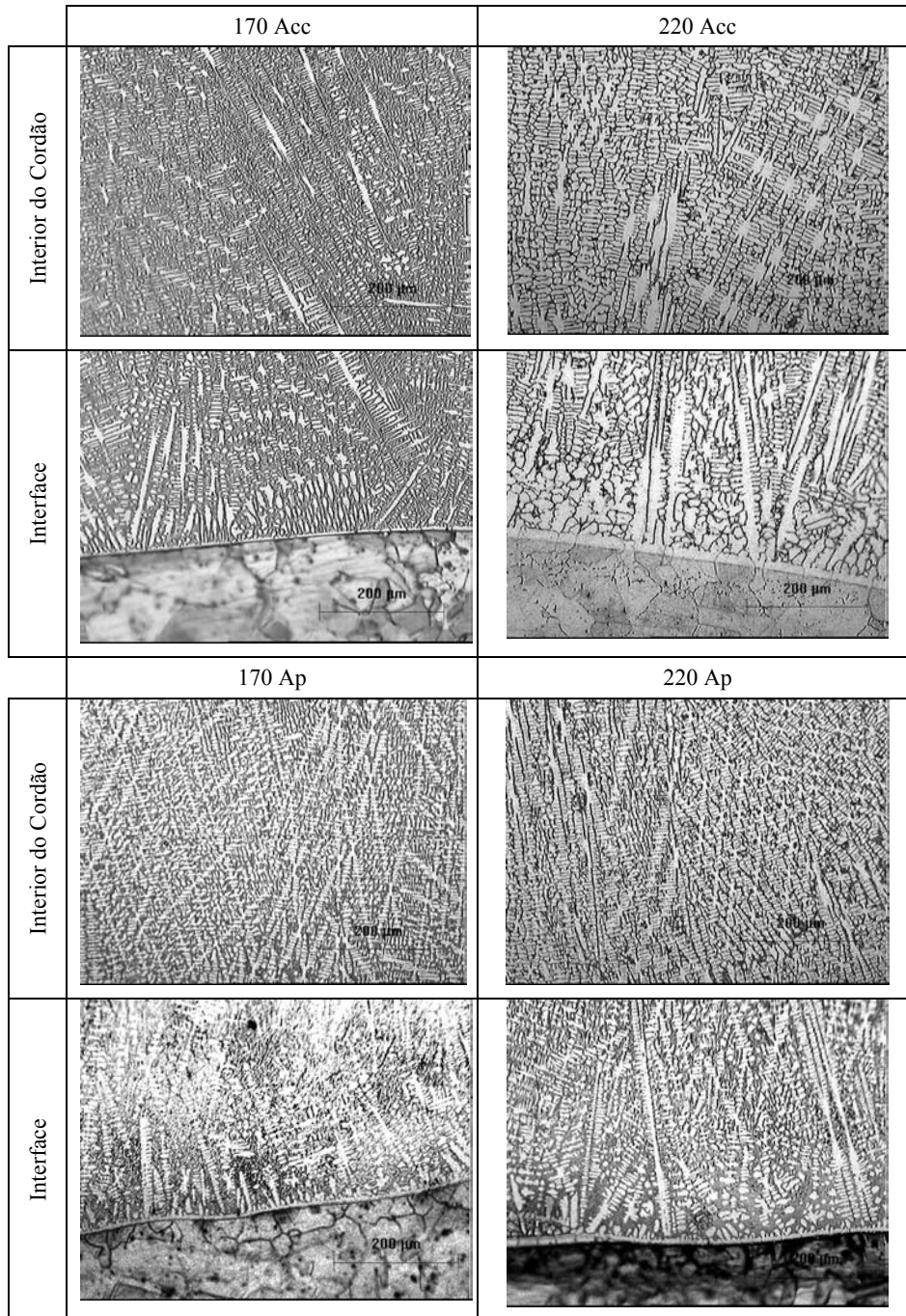


Figura 2: Microestruturas dos depósitos para as condições avaliadas

A quantificação do grau de refino da estrutura entre as diferentes amostras é mostrada na figura 3, através da porcentagem de fases interdendríticas e espaçamento dos braços dendríticos secundários.

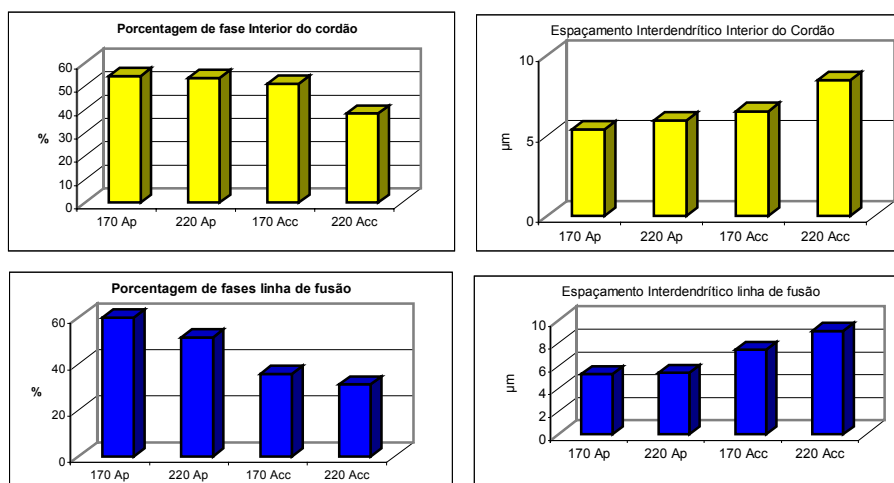


Figura 3: Porcentagem de Fase Interdendrítica e Espaçamento Interdendrítico Secundário

Diferenças no comportamento de solidificação são confirmadas na distribuição de fases, com as amostras processadas com corrente pulsada mantendo quantidade de fase interdendrítica da linha de fusão ao interior do cordão e as amostras processadas com corrente contínua exibindo variações da ordem dos 20%. O espaçamento interdendrítico é menor para as amostras processadas com corrente pulsada, sendo este aspecto mais evidenciado próximo à linha de fusão, quando comparados com as amostras processadas com corrente contínua, estando de acordo com o perfil de microdureza das amostras.

4. Conclusões

O processo PTA permite a deposição de ligas de Co com elevado teor de C resultando em revestimentos duros sem porosidades e sem trincas mesmo sem a utilização pré-aquecimento.

A diluição dos revestimentos produzidos é determinada principalmente pelo modo da corrente e não pela sua intensidade. Foram obtidos valores de diluição pelos menos 40% inferiores com a utilização de corrente pulsada.

A utilização de corrente pulsada permite produzir depósitos mais homogêneos, de granulometria uniforme e com maior refino da estrutura, o que se reflete em durezas mais elevadas e uniformes através do revestimento.

O maior refino da estrutura observada nos depósitos processados com corrente pulsada pode ser atribuído a uma maior taxa de nucleação no processo de solidificação, decorrente da possibilidade de grãos de pó individualmente ou pequenos aglomerados de grãos de pó atuarem como nucleantes.

5. Referências

- BRANDI, S. D., Wainer, E., SOLDAGEM – Processos e Metalurgia Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1992.
- DAVIS, J.R. – Davis and Associates. Hardfacing, Weld Cladding and Dissimilar Metal Joining. In: ASM Handbook – Welding, Brazing and Soldering, Vol. 6. 10th ed. OH: ASM Metals Park, 1993. p. 699-828.
- DIAZ, Victor Manuel Vergara – Influência de Parâmetros e Variáveis da Soldagem Plasma sobre as Características da solda com Ênfase na Análise da Abertura e no Fechamento do KEYHOLE – Dissertação, Florianópolis, 1999.
- FOLTRAN, B. B. “Comparação dos revestimentos de superligas à base de cobalto (Co-Cr-W-C) depositados por eletrodo revestido, plasma por arco transferido e laser” Dissertação de Mestrado – UFPR – 2000.
- MARTINS, F., Trevisan, R. – Suscetibilidade à Trinca de Solidificação da Liga de Alumínio 5052 Soldada pelo Processo GTAW Pulsado com Auxílio de Técnicas Estatísticas – ABS, Belo Horizonte, 1999.
- OLIVEIRA, Moisés Alves de – Estudo do Processo de Soldagem Plasma com Alimentação Automática de Arame, Visando sua em Revestimentos Metálicos – Dissertação, UFSC, Florianópolis, 2001.
- SILVÉRIO, R. B., d’Oliveira, A. S. C. M. “Revestimento de Liga a Base de cobalto por PTA com Alimentação de Pó e Arame” 2º COBEF – Uberlândia – MG – 2003.
- YAEDU, A.E., Silva, P.S.C.P., d’Oliveira, A.S.C.M. “Influence of dilution on microstructure and mechanical properties of a cobalt-based alloy deposited by Plasma Transferred Arc welding.” Materials Week - München – 2002.
- XIAOJUN, Z. “Effect of surface modification processes on cavitation erosion resistance”, Tese de doutorado, UFPR, Curitiba, 2002.