

INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO NOS REVESTIMENTOS PROCESSADOS POR PTA

Danielle Bond, dbond@onda.com.br¹
Sueli Fischer Beckert, sueli@sociesc.org.br¹
Ana Sofia C.M.D'Oliveira, sofmat@demec.ufpr.br²

¹Instituto Superior Tupy-SOCIESC, Rua Albano Schmidt 3333, Joinville-SC. CEP 89206-001.

²Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico – Dpto. Eng. Mecânica, Jardim das Américas, Curitiba, PR. CEP 81531-990.

Resumo: Equipamentos que operam em ambientes agressivos, como por exemplo no refino do petróleo, têm o processo de deterioração dos seus materiais acelerado pela coexistência dos fenômenos de corrosão e erosão em elevadas temperaturas. Portanto os materiais destes componentes irão se degradar, com taxas diferenciadas, dependendo da severidade de operação a que estarão sujeitos. Para aumentar a campanha operacional destes equipamentos pode-se aplicar um revestimento o qual irá prolongar sua vida útil. Este revestimento pode ser aplicado através de um processo de soldagem, que obtém espessuras maiores quando comparados aos processos de aspersão térmica, nos quais não há fusão e sim um ancoramento mecânico entre material de base e adição. Entre estes processos a deposição por plasma por arco transferido (PTA) tem sido reconhecida pelo processamento de depósitos homogêneos e densos, com excelente ligação metalúrgica utilizando material de adição na forma de pó. A literatura ainda faz referência ao processo PTA, por produzir depósitos com estruturas mais refinadas quando comparadas aos outros processos de soldagem de revestimentos, os quais utilizam materiais de adição na forma de arames. Sugerindo que a condição atomizada do material de adição pode interferir nas características dos depósitos. Neste trabalho apresenta-se um estudo da influência dos parâmetros de processamento nas características os revestimentos. Resultados mostram a relevância da granulometria do material de adição na dureza dos revestimentos.

Palavras-chave: revestimentos 1, PTA 2, material atomizado 3, solidificação 4, cobalto 5.

1. INTRODUÇÃO

Para aumentar a campanha operacional de equipamentos que estão sujeitos a fenômenos de corrosão e erosão em elevadas temperaturas, pode-se aplicar um revestimento o qual irá protelar seu processo de deterioração. Este revestimento pode ser aplicado através de um processo de soldagem, que obtém espessuras maiores quando comparados aos processos de aspersão térmica, nos quais não há fusão e sim um ancoramento mecânico entre material de base e adição. Segundo Wu et al (1996) e Tarng et al (2002), os processos de soldagem para aplicação de revestimentos mais utilizados são: soldagem oxiacetilênica, TIG (*tungsten inert gas*), MIG/MAG (*metal inert gas/ metal active gas*), arco submerso e plasma por arco transferido (PTA) o qual também pode ser inserido nos processos de aspersão térmica em função do spray térmico decorrente das características do material de adição. O processo plasma por arco transferido (PTA) tem sido reconhecido pela soldagem de depósitos homogêneos e densos, com excelente ligação metalúrgica utilizando material de adição na forma de pó. Quando comparado com outros processos de soldagem, sua diluição é menor (5 a 20%), bem como a distorção do corpo de prova provocada pelo calor (Davis, 1993).

A literatura ainda faz referência ao processo PTA, por produzir depósitos com estruturas mais refinadas quando comparadas aos outros processos de soldagem de revestimentos, os quais utilizam materiais de adição na forma de arames. Sugerindo que a condição atomizada do material de adição pode interferir nas características dos depósitos. Porém efetivamente poucos trabalhos são encontrados a respeito (Silvério e D'Oliveira, 2003; Díaz, 2005). Além disso, as comparações são realizadas geralmente entre técnicas de deposição com características bem diferentes entre si, como fizeram Lugscheider et al (1992); Lima et al (1998); Mohandas et al (1999); Foltran (2000); D'Oliveira et al (2002); Klimpel et al (2006); Buchanan et al (2007).

O material de adição neste processo pode ser utilizado na forma de pós elementares e suas misturas; pós comerciais atomizados, os quais são fornecidos em uma faixa de granulometria; pós comerciais atomizados com apenas um tipo de granulometria ou até mesmo uma mistura do pó comercial com o mesmo material de granulometria bem menor. Neste

caso, a adição de finos no processo PTA, tem como fator limitante a escoabilidade do material. Tigrinho e D'Oliveira (2007), para avaliar a possibilidade de modificar superfícies ferrosas pelo enriquecimento através da dissolução de carbonetos de tungstênio (WC-Co) depositados por PTA, utilizaram uma dispersão muito fina de WC-Co. Este processamento, devido a problemas de escoabilidade do material de adição no momento da deposição, resultou em cordões muitos irregulares, com grandes falhas, devido à quantidade insuficiente de material de adição na poça fundida. A solução encontrada foi utilizar material que garantisse o transporte de carbetos, no caso pó de ferro que foi misturado a diferentes quantidades dos carbetos. D'Oliveira e Takeyama (2006), mostraram que a modificação da liga Stellite 6 pela adição de uma fina dispersão de WC-Co (35 μ m) resulta em redução da granulometria da estrutura e aumento da dureza dos revestimentos, associado ao aumento da quantidade de região interdendrítica (região de carbetos duros). Um aumento da diluição também foi reportado e associado ao aquecimento da poça de fusão pelos carbetos. Destaca-se portanto a grande flexibilidade de composição química de material que pode ser depositado, por que permite a deposição de mistura de pós com composições químicas quase que ilimitada.

O presente trabalho se enquadra neste contexto e pretende contribuir no estudo da influência dos parâmetros de deposição nas características dos revestimentos processados por PTA.

2. METODOLOGIA

Para avaliação da influência dos parâmetros de deposição foram processados revestimentos utilizando-se o equipamento de PTA, no Laboratório de Engenharia de Superfícies da UFPR, com alimentação de pó STARWELD 300, Deloro Stellite, para depositar a liga comercial a base de cobalto (Stellite 6), com granulometria entre 45-180 μ m, em chapas 100x100x12,7mm de aço SAE 1020.

Foi desenvolvido um planejamento fatorial 2^k , dois níveis e k fatores, com o objetivo de verificar a influência de cada fator no comportamento do processamento com PTA. Os fatores, e seus níveis, escolhidos foram:

- distância tocha-peça (DTP): 10mm e 20mm;
- granulometria do material de adição: comercial (45 a 180 μ) e comercial com adição de 35wt% finos (45 μ) de mesma composição química da liga atomizada;
- intensidade de corrente: 100A e 130A;
- tipo de corrente: contínua constante e pulsada*.

*frequência de pulso = 77Hz e tp/tb = 0,6

Na medida que cresce o número de fatores em um experimento fatorial, cresce também o número de efeitos que podem ser estimados. Quando o número de fatores é grande, como neste caso 4, uma prática comum é rodar apenas uma replicação de planejamento 2^k e então combinar as interações de ordem maior como uma estimativa do erro, (Montgomery, 2004). Como resposta ao experimento utilizou-se a média de 11 valores de microdureza de cada perfil realizado na seção transversal do revestimento, objetivando minimizar as oscilações de medição devido a não homogeneidade da zona fundida decorrente do processo, como também as influências provenientes do próprio sistema de medição

As variações microestruturais ocorridas durante a solidificação da zona fundida, tais como variação do espaçamento dendrítico, quantidade da região eutética interdendrítica e dureza da fase rica em cobalto, são refletidas em variações nos níveis de microdureza dos revestimentos. Evitando a medição de variações pontuais, selecionou-se carga de 0,5kgf para realização do ensaio de microdureza. Estes valores têm suas limitações quando extrapolados aos valores, por exemplo, de resistência ao desgaste, porém este método tem sido amplamente utilizado na avaliação de revestimentos conforme afirma Gatto et al (2004), e cita os trabalhos desenvolvidos por Aoh et al (2001), Kim et al, 2001, D'Oliveira et al (2002), Bourithis et al (2002), Branagan et al (2006). Realizaram-se perfis de microdureza Vickers (HV0,5), na seção transversal de cada zona fundida, a partir de 0,125mm da extremidade do cordão com intervalo de 0,20mm. As fases presentes na zona fundida foram analisada através de difração de raios-X na superfície externa dos cordões.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise dos parâmetros de deposição através de Experimentos Fatoriais

Para verificar a influência dos parâmetros de processamento com PTA, realizou-se um planejamento fatorial garantindo que todas as combinações possíveis entre os níveis e fatores escolhidos fossem investigados. O planejamento experimental 2^4 foi distribuído conforme Tab.(1), sendo utilizado como resposta ao experimento a média de microdureza da zona fundida, conforme descrito anteriormente. A opção pelo uso da média da microdureza teve como objetivo minimizar a aleatoriedade decorrente da variação do próprio sistema de medição e do comportamento do processo de fabricação. Junto a Tab. (1), estão estimados os intervalos de confiança bilaterais para cada média obtida, considerando um nível de confiança de 95%.

A análise do planejamento experimental através de software comercial (MINITAB), resultou na probabilidade normal dos efeitos, Fig.(1), onde apenas um fator, a distância tocha-peça caracterizou-se como significativa durante o processamento dos revestimentos, ou seja, o posicionamento da alimentação do material de adição. Deve também ser

destacado que as maiores dispersões de medidas coletadas em cada experimento foram detectadas quando a distância tocha-peça era de 20 mm.

Tabela 1. Planejamento fatorial 2⁴ para o experimento.

Intensidade Corrente (I)	Tipo Corrente (constante ou pulsada)	Granulometria (%finos)	Distância Tocha-Peça (mm)	Média Microdureza (HV)	Intervalo de Confiança nível 95%
100	C	0	10	440	(436, 444)
100	P	0	10	427	(421, 433)
100	C	35	10	464	(460, 467)
100	P	35	10	467	(458, 475)
100	C	0	20	472	(465, 480)
100	P	0	20	471	(458, 484)
100	C	35	20	450	(432, 468)
100	P	35	20	477	(464, 490)
130	C	0	10	414	(403, 425)
130	P	0	10	420	(408, 433)
130	C	35	10	467	(459, 475)
130	P	35	10	414	(403, 425)
130	C	0	20	459	(445, 471)
130	P	0	20	477	(467, 487)
130	C	35	20	471	(459, 482)
130	P	35	20	470	(449, 490)

O posicionamento da alimentação do material de adição influencia o comportamento térmico das partículas. A entrada do fluxo de material atomizado é feita através do bico constritor, que além de produzir a constrição do arco, permite a entrada do material de adição de forma convergente na coluna do plasma. Se o material atomizado é alimentado numa distância tocha-peça maior (20mm) as partículas ficam sujeitas a temperaturas e tempos de permanência diferentes quando comparadas com as de menor distância tocha peça (10mm), o que pode vir a influenciar nas condições de solidificação da poça de fusão e conseqüentemente nas propriedades mecânicas dos revestimentos.

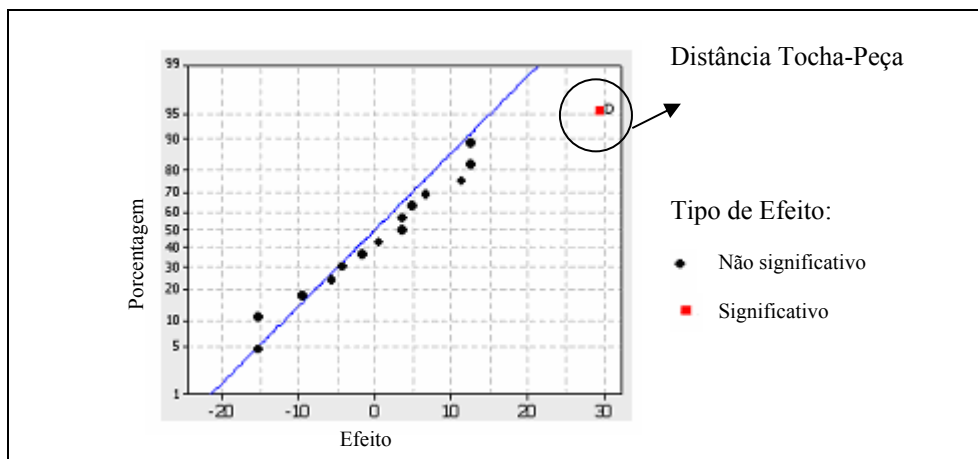


Figura 1. Probabilidade normal dos efeitos, destacando o fator distância tocha-peça.

Maior detalhamento destas condições de processamento através de análise metalográfica, revelou que o aumento da distância tocha-peça (de 10 para 20mm), resultou em cordões com falta de fusão. Oliveira (2001) comenta que Paula Jr (1997), num dos poucos estudos realizados para avaliar a influência da DTP no plasma, técnica *keyhole*, a largura do cordão de solda é aumentada devido a mudança de forma do arco de cilíndrica para ligeiramente cônica. Portanto há redução da potência efetiva do arco, reduzindo a penetração do cordão. Deus et al (1998), afirmam que o aumento da DTP pode modificar as condições ideais de processamento. Para poder ter um bom rendimento de deposição, a DTP

não deve ser excessiva pois a eficácia da proteção gasosa é reduzida significativamente. Neste trabalho o aumento de 10 para 20mm reduziu tanto a penetração que, em algumas regiões, houve falta de fusão.

Regiões com falta de fusão, entre o substrato e revestimento, faz com que o revestimento seja menos afetado pelo material de base e sua dureza seja preservada. Esta condição se sobrepõe ao efeito de aquecimento das partículas e é determinante para explicar os valores superiores das médias das medidas de microdureza na seção transversal dos depósitos, tanto para a condição com corrente contínua constante como contínua pulsada, pois não houve mistura do revestimento com o metal de base. Por isso este fator se destacou como o de maior significância no experimento fatorial (os níveis de dureza foram muito superiores ao demais). O aumento da DTP alterou as condições ideais de processamento não sendo adequado fazer uma análise do comportamento térmico das partículas nestas condições, através do método de resposta escolhido no planejamento experimental (microdureza).

Analisando a partir deste momento apenas os cordões íntegros (DTP 10mm), observa-se que de acordo a probabilidade normal dos efeitos nenhum dos fatores (intensidade e tipo de corrente e granulometria do material de adição) são significativos. Todos os fatores passam a ser importantes devido à diminuição de um fator (eliminação da DTP 20mm). Portanto para melhor visualização dos resultados estes foram dispostos na forma de Box-plot, Fig.(2) que agrupa todos os valores de microdureza obtidos em cada condição de processamento, facilitando a observação par a par das variações ocorridas decorrentes das alterações dos fatores e/ou níveis dos experimentos.

3.2 Aporte de Calor (intensidade e tipo de corrente)

O aporte de calor tem influencia na solidificação da poça de fusão, uma vez que interfere diretamente no gradiente térmico (G) no líquido junto à interface sólido/líquido. Com o aumento do aporte de calor há diminuição do gradiente térmico, com conseqüente redução da velocidade de resfriamento diminuindo o refinamento da microestrutura. O aumento do aporte de calor pode ser realizado através do aumento da intensidade de corrente.

O aumento da intensidade de corrente, provocou diminuição na média dos valores de dureza, conforme o esperado, Fig.(2) (destacado pelas setas). Vários fatores colaboram para diminuição nos níveis de dureza. Além de diminuir a velocidade de resfriamento, o aumento da intensidade de corrente provoca um aumento da diluição, diminuindo a dureza do revestimento, pois aumenta a quantidade de elementos do substrato incorporada à poça de fusão. Porém a diluição não chegou a afetar o tipo das fases presentes na microestrutura conforme revelou a comparação entre os difratogramas do material de adição e revestimento processado com corrente contínua constante de 130A.

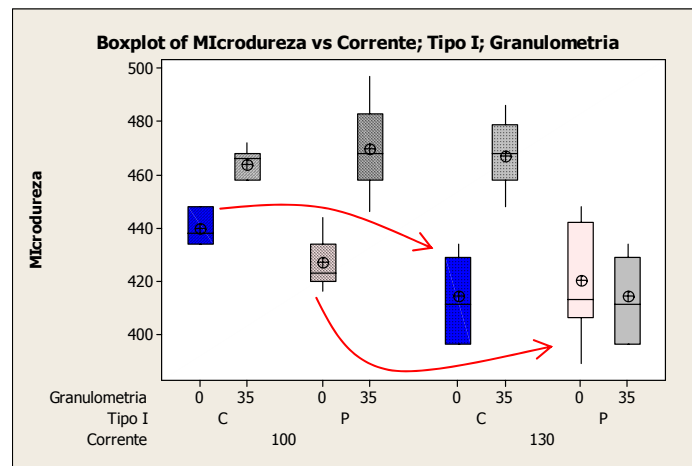


Figura 2. Microdureza a partir da variação dos parâmetros de processamento, em destaque o aumento da intensidade de corrente (100 para 130A), contínua constante e pulsada.

3.3 Granulometria do Material de Adição

Assim como o aumento da distância tocha-peça, pode alterar a solidificação dos revestimentos uma vez que influencia na distribuição de temperaturas que as partículas fundidas do material de adição chegam à poça de fusão, é esperado que o mesmo ocorra com a variação da granulometria do material de adição.

Neste trabalho adotaram-se duas abordagens para análise do efeito da granulometria: a adição de 35wt% de finos (45 μ) na liga comercial a base de cobalto Stellite 6 (45 a 180 μ) e o peneiramento da liga comercial em duas granulometrias distintas.

Os resultados mostram que o aumento da quantidade de finos (35%wt) resulta num aumento da dureza nos revestimentos com exceção dos revestimentos processados com corrente contínua pulsada (Im=130A), Fig.(2), quando comparadas as condições:

- 100, C, 0 com 100, C, 35;
- 100, P, 0 com 100, P, 35;
- 130, C, 0 com 130, C, 35;
- 130, P, 0 com 130, P, 35.

Este comportamento sugere que nos revestimentos processados com corrente pulsada de 130A, devido à elevada intensidade de pico utilizada nesta condição de processamento, grande quantidade das partículas finas adicionadas podem ter evaporado e como tal não afetaram o modo de solidificação e conseqüentemente a dureza. Estes experimentos também podem ter sido afetados pelas oscilações na composição química dos finos adicionados já que foram obtidos de um fornecedor distinto. Com o objetivo de diminuir o ruído em relação às diferenças de composição química do material adicionado utilizou-se pó do mesmo fabricante com granulometrias diferentes (125 e 75 μ m), as quais garantem a escoabilidade do material no equipamento de PTA. Este processamento confirma a relevância da dimensão das partículas na microestrutura e conseqüentemente na dureza do revestimento. Os resultados mostram que apesar do efeito predominante do aumento da intensidade de corrente na redução da dureza, foram medidas variações em função da granulometria do material depositado. Para as duas intensidades de corrente o revestimento de granulometria maior (125 μ m) provoca um incremento na dureza.

4. CONCLUSÕES

- O aumento excessivo da distância tocha-peça pode alterar as condições ideais de processamento, produzindo revestimentos com falta de fusão.
- O aumento da intensidade de corrente provoca um decréscimo na dureza dos revestimentos, para as condições estudadas.
- A granulometria do material de adição tem influência na dureza dos revestimentos, sugerindo que esta interfere no modo de solidificação dos mesmos.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho conta com o apoio da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, com recursos financeiros disponibilizados através do PRH-24. Os autores agradecem também o apoio do grupo de pesquisa de engenharia de superfícies-UFPR, LORXI – UFPR e IST-SOCIESC.

6. REFERÊNCIAS

- Aoh, J.N.; Chen, J.C., 2001, “On the wear characteristics of cobalt-based hardfacing layer after thermal fatigue and oxidation”, *Wear*, Vol 250, No. 1-12, p.611-620.
- Bourithis, E.; Tazedakis, A.; Papadimitriou, G., 2002, “A study on the surface treatment of “Calmax” tool steel by a plasma transferred arc (PTA) process”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 128, No. 1-3, p.169-177.
- Branagan, D.J.; Marshall, M.C.; Meacham, B.E, 2006, “High toughness high hardness iron based PTAW weld materials”, *Materials Science and Engineering*, Vol. A428, No. 1-2, p.116-123.
- Buchanan, V.E; Mc Cartney, D.G.; Shipway, P.H., 2007, “A comparison of the abrasive wear behaviour of iron-chromium based hardfaced coatings deposited by SMAW and electric arc spraying”, *Wear*, Article in Press.
- D’Oliveira, A. S. C. M., Vilar, R., Feder, C.G., 2002, “High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings”, *Applied Surface Science*, Vol. 2001, No.1-4, p.154-160.
- D’Oliveira, A.S.C.M.; Takeyama, R.R., 2006, “Modificação de ligas de cobalto pela adição de carbonetos de tungstênio”, 61º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, p. 3480-3489.
- Davis, J.R., 1993, “Hardfacing, weld cladding, and dissimilar metal joining: Welding, Brazing and Soldering, *Metals Handbook*”, Vol.6, 10ª ed., Ed. ASM International, Metals Park, Ohio, USA.
- Deuis, R.L., Yellup, J. M., Subramanian, C., 1998, “Metal-matrix composite coatings by PTA surfacing”, *Composites Science and Technology*, Vol. 58, No. 2, p.299-309.
- Díaz, V.M.V, 2005, “Inovação do equipamento e avaliação do processo plasma de arco transferido alimentado com pó (PTAP) para soldagem fora de posição. 2005”, Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis.
- Foltran, B, 2000, “Comparação dos revestimentos de superligas à base de cobalto (Co-Cr-W-C) depositados por eletrodo revestido, plasma por arco transferido e laser. 2000”, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos-PIPE, UFPR, Curitiba.
- Gatto, A.; Bassoli, E.; Fornari, M., 2004, “ Plasma transferred arc deposition of powdered high performances alloys: process parameters optimization as a function of alloy and geometrical configuration”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 187, p.265-271.
- Kim, H.-J.; Yoon, B.H.; Lee, C.H., 2001, “Wear performance of the Fe-based alloy coatings produced by plasma transferred arc weld-surfacing process”, *Wear*, Vol. 249, No. 10-11, p.846-852.

- Klimpel, A. et al, 2006, "The study of the technology of laser and plasma surfacing of engine valves face made of X40CrSiMo10-2 steel using cobalt-based powders", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 175, No. 1-3, p.251-256.
- Lima, C.R.C.; Camargo, F.; Marques, P.V., 1998, "Estudo comparativo das propriedades de revestimentos a base de cobalto (Stellite) aplicados por soldagem e por aspersão térmica", XXIV Encontro Nacional de Tecnologia da Soldagem, Fortaleza.
- Lugscheider, E. ; Oberlander, B. C., 1992, "A Comparison of the Properties of Coatings Produced by Laser Cladding and Conventional Methods", Materials Science and Technology, Vol.8, No.8, p.657-665.
- Marconi, M. Marconi, B., 2002, "Tecnologie del Plasma – PTA", On line: CD-ROM Vol. 11.
- Mohandas, G. et al., 1999, "A comparative evaluation of gas tungsten and shielded metal arc welds of a ferritic stainless steel", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 94 n2-3, p 133-140.
- Montgomery, D.C., 2004, "Introduction to statistical quality control", 4ªed. Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Oliveira, M.A., 2001, "Estudo da soldagem plasma com alimentação automática de arame para aplicação em revestimentos metálicos", Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis.
- Paula Jr., O.S., 1997, "Desenvolvimento e aplicação da soldagem plasma pela técnica keyhole". Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis.
- Silvério, R.B., D'Oliveira, A.S.C.M., 2003, "Revestimento de liga a base de cobalto por PTA com alimentação de pó e arame", 2º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação - 2º COBEF, Uberlândia.
- Tarnq, Y.S.; Juang, S.C.; Chang, C.H., 1996, "The use of grey-based Taguchi methods to determine submerged arc welding process parameters in hardfacing", Journal of Materials Processing Technology, Vol.128, No.1-3, p.1-6.
- Tigrinho, J.J.; D'Oliveira, A.S.C.M., 2007, "Plasma transferred arc surface modification of low carbon steel", Journal of Materials Science, Vol. 42, p.7554-7557.
- Wu, W., Wu, L., 1996, "The wear behaviour between hardfacing materials", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27A.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

PROCESSING PARAMETERS INFLUENCE ON PTA PROCESS COATINGS

Danielle Bond, dbond@onda.com.br¹

Sueli Fischer Beckert, sueli@sociesc.org.br¹

Ana Sofia C.M.D'Oliveira, sofmat@demec.ufpr.br²

¹ Instituto Superior Tupy-SOCIESC, Rua Albano Schmidt 3333, Joinville-SC. CEP 89206-001.

² Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico – Dpto. Eng. Mecânica, Jardim das Américas, Curitiba, PR. CEP 81531-990.

Abstract: Equipments exposed to aggressive environment such as those for petroleum processing exhibit an accelerated deterioration as materials degrade due the coexistence of corrosion and erosion wear phenomena in high temperatures. Therefore the materials of these components will degrade, with differentiated taxes, depending on the operation severity the one that will be subject. To increase the operational campaign of these equipments a surface protection can be done which will improve theirs life time. This covering can be applied through a welding process, that to get larger thickness when compared to the thermal spray processes, us which there isn't fusion but a mechanical bonding between base material and filler metal. Among the available surface welding processes, the plasma transferred arc (PTA), has been recognized for the homogeneous and dense deposits, with excellent metallurgical bond using filler metal in the powder form. The literature still makes reference to the process PTA, for producing deposits with more refined structures when compared to the other welding processes of coverings, which use addition materials in the form of wires. Suggesting that the atomized condition of the feeding material can affect the deposits features. The aim of this work is contributing to the study of the processing parameters influence on coverings characteristics. The results showed the significance of filler metal size on the coatings hardness.

Keywords: coating 1, PTA 2, atomized material 3, solidification 4, cobalt 5.