UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LUÍS HENRIQUE PIZETTA ZORDÃO

Avaliação de meios de resfriamentos a base de soluções iônicas

SÃO CARLOS,
2018

LUÍS HENRIQUE PIZETTA ZORDÃO

Avaliação de Meios de Resfriamentos a Base de Soluções Iônicas

Dissertação de Mestrado apresentado à
Escola de Engenharia de São Carlos –
Universidade de São Paulo como requisito
para obtenção do título de Mestre em Ciência
Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Prof^a.Dr^a. Luralice de Campos
F. Canale.

São Carlos,

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

Z83a Zordão, Luís Henrique Pizetta
 Avaliação de Meios de Resfriamentos a Base de
 Soluções Iônicas / Luís Henrique Pizetta Zordão;
 orientadora Lauralice de Campos Franceschini Canale.
 São Carlos, 2018.

 Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
 em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
 Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
 Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
 Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

 1. meio de resfriamento. 2. tratamento térmico. 3.
 solução iônica. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: **LUÍS HENRIQUE PIZETTA ZORDÃO**

Título da dissertação: "Avaliação de meios de resfriamentos a base de soluções iônicas"

Data da defesa: 16/01/2019

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profª. Titular **Lauralice de Campos Franceschini Canale**
(Orientadora)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Drª. **Rosa Lucia Simencio Otero**
(Pós-doutoranda/CNPq)

APROVADO

Profª. Drª. **Paula Fernanda da Silva Farina**
(Universidade Estadual de Campinas/Unicamp)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Luís Fernando Costa Alberto**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por sempre permanecer ao meu lado, e me mostrar que tudo tem sua hora e colocar pessoas especiais ao meu redor.

Agradeço a meus pais pelos anos de dedicação e sacrifícios que fizeram, para poder proporcionar uma educação de excelência e qualidade para os filhos, e por ofertarem apoio e suporte incondicional, para que eu possa realizar meus sonhos. Agradeço a minha irmã Olivia que sempre me provocou a desafiar-me e acreditar em mim.

Agradeço a minha orientadora Prof^a. Dr^a. Lauralice de Campos Franceschine Canale pelo suporte no desenvolvimento deste projeto, pelas oportunidades oferecidas durante todo este período e pela confiança creditada a mim. Aproveito para agradecer a Prof. Dr. George E. Totten e ao Prof. Dr Imre Felde pelo apoio e contribuição para a realização deste trabalho, todos, sempre dispostos em ajudar e transmitir conhecimento.

Agradeço aos amigos, Tarsis Rodrigues, Caio J. Perecin, Gabriel H. Asato, Rafael Paiotti, Luigi Mazzucco, Vinicius A. Oliveira, Roberto R. Mendonça pelo apoio, amizade e troca de experiências.

Agradeço e parablenizo a Escola de Engenharia de São Carlos – EESC pelos seus 65 anos completos em 2018 sendo referência em ensino e tecnologia. Agradeço os funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais, que possibilitam o desenvolvimento pessoal e profissional de todos que passam por esta universidade.

A CAPES pelo apoio financeiro: “O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001”

A todos que contribuíram para o desenvolvimento deste projeto, meu sincero agradecimento.

“O futuro pertence àqueles que acreditam na
beleza de seus sonhos”

Eleanor Rossevelt

RESUMO

ZORDÃO, LUÍS H. PIZETTA. **Avaliação de Meios de Resfriamentos a Base de Soluções Iônicas**. 2018, 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

As propriedades mecânicas de componentes metálicos são influenciadas pela microestrutura que muitas vezes é determinada pelo ciclo de tratamento térmico submetido. No tratamento térmico de têmpera de aço: água, óleos, soluções poliméricas e soluções salinas podem ser utilizados como meio de resfriamento que apresentam diferentes características nos mecanismos de resfriamentos. Por exemplo, quando a água é usada como um meio de resfriamento uma estável camada de vapor é formada ao redor do metal em alta temperatura, resultando em uma transferência de calor não uniforme durante o processo de resfriamento, que geralmente é responsável por distorções e falhas no material. A adição de sal pode reduzir ou inibir a formação da camada de vapor melhorando a uniformidade de transferência de calor durante o resfriamento. Este trabalho objetiva-se em investigar o desempenho em resfriamento de diferentes soluções iônicas (NaCl , NaOH , NaNO_2 , Na_2SO_4 , NaHCO_3) variando-se a concentração, temperatura (25, 35 e 45°C) e agitação do meio (0, 500 e 800 rpm) e a sua utilização na têmpera de um aço de baixa temperabilidade. A caracterização destes meios e a influência de fatores externos foi realizada por meio de curvas de resfriamento, taxa de resfriamento, coeficiente de transferência de calor e fluxo de calor. A resposta a têmpera foi realizada em um aço SAE 1045 nas condições menos severas de resfriamento e caracterizada pelas medidas de dureza e avaliação metalográfica. A utilização de soluções iônicas, em geral, mostrou-se ser efetiva na inibição da camada de vapor, no aumento da extração de calor elevando-se as taxas de resfriamento e mantendo-se um alto fluxo de calor durante a maior parte da queda de temperatura, o que resulta em uma homogeneidade de resfriamento capaz de evitar distorções. Essas soluções mostraram-se ser capazes de temperar o aço SAE 1045.

Palavras chave: meio de resfriamento; solução salina; tratamento térmico; têmpera;

ABSTRACT

ZORDÃO, LUÍS H. PIZETTA. **Investigation of Quenchants Based on Ionic Solutions**. 2018, 94 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

The mechanical properties of steel components are influenced by the microstructure that is determined by the heat treatment cycle. In the quenching of the steel: water, oil, aqueous polymer solutions and aqueous salt solutions (brine) can be used as quenchants that exhibit different characteristic on cooling mechanisms. For example: when water is used as the cooling media, a stable vapor film is formed around the hot component resulting in non-uniformity of surface heat transfer during the cooling process which is often responsible for distortion and cracking. Salt addition can reduce or inhibit vapor film formation enhancing the uniformity of heat transfer during the cooling. This work will investigate the cooling performance of different ionic solutions (NaCl, NaOH, NaNO₂, Na₂SO₄, NaHCO₃) varying concentration, temperature (25, 35 and 45°C) and agitation of the quenchants (0, 500 and 800 rpm) and their use on quenching a low hardenable steel. The description of these medium and the influence of external factors were made using cooling curves, cooling rates, heat transfer coefficients and heat flux. Samples of SAE 1045 steel were quenched and evaluated by hardness measures and metallography. The use of ionic solutions, in general, has proved to be effective in to inhibit the vapor blanket, to increase heat extraction and keeping a high heat flux during the most part of the drop of the temperature that results in a homogeneous cooling able to avoid distortions. These solutions were able to quench SAE 1045 steel.

Keywords: quenchant; salt solution; heat treatment; quenching;

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama Fe-Fe ₃ C parcial	18
Figura 2 - Diagramas esquemático a) CCT b) TTT	19
Figura 3 - Determinação da Taxa Crítica.	21
Figura 4 - Influência da %C sobre a) M_i e M_f e b) Dureza, de um aço carbono	22
Figura 5 – CCT para o aço AISI 1045, aço de baixa temperabilidade.	23
Figura 6 – CCT para o aço AISI 4340, aço de alta temperabilidade.	23
Figura 7 - Designação de tratamentos térmicos para aços.	24
Figura 8 - Ciclo térmico	25
Figura 9 – Curva temperatura versus tempo demonstrando os distintos comportamentos de meios de resfriamento.	27
Figura 10 - Fotos de uma sonda em resfriamento em a) água b) solução 5% NaCl, c) solução 10% NaCl, d) óleo mineral.	27
Figura 11 - Curva e taxa de resfriamento identificando os mecanismos de resfriamento.	28
Figura 12 - Transições entre os mecanismos de resfriamento em imersão; a) esquema da frente de molhamento identificando a variação do coeficiente de transferência de calor; b) processo acontecendo em um componente real.	29
Figura 13 – Expansão linear pelas transformações de fase em resfriamento	30
Figura 14 - Influência da temperatura e agitação do meio no tempo de resfriamento da superfície de uma esfera de níquel em água.	31
Figura 15 - Rompimento da camada de vapor a) óleo mineral b) filme polimérico	33
Figura 16 - Curva de resfriamento, 1- Água a 100 °C, 2 - Solução 10% NaCl 101 °C	33
Figura 17 - Ilustração esquemática da dinâmica de contato com a condição superficial do material.	35
Figura 18 - Ilustração do revestimento de resistência térmica (sal) formado em um metal quente.	35
Figura 19 – Ilustração esquemática do mecanismo de rompimento do primeiro estágio por micro explosões.	36
Figura 20 – Modelo da dupla camada elétrica a) antigo b) novo.	37
Figura 21 - Concentração x Condutividade elétrica para diferentes meios de resfriamento.	38
Figura 22 - Imagens nos instantes iniciais de resfriamento de uma esfera de aço inox 304 em água deionizada e do mar.	39
Figura 23 - Dupla camada elétrica e Potencial Zeta.	40
Figura 24 - Distribuição de cargas devido ao potencial zeta.	41
Figura 25 – Supressão da camada de vapor.	43
Figura 26 - Parâmetros extraídos da curva de resfriamento.	46
Figura 27 - Estágios de resfriamento em relação ao fluxo de calor.	48
Figura 28 - Sonda de Inconel 600® utilizada no ensaio para aquisição de curva de resfriamento.	51
Figura 29 - Posições e regiões de indentação no ensaio de dureza HRC – diâmetro da amostra: 25,4 mm	54
Figura 30 - Amostras a) polida b) lixadas	54
Figura 31 - Curva de resfriamento da água sem agitação.	55

Figura 32 - Curva de resfriamento da água com agitação de 800 rpm.	56
Figura 33 - Taxas de resfriamento máximas da água em °C/s.	57
Figura 34 - Curva e taxa de resfriamento do Na ₂ SO ₄ a 25°C e 0 rpm.	58
Figura 35 - Curva e taxa de resfriamento do Na ₂ SO ₄ a 45°C e 0 rpm.	58
Figura 36 - Curva e taxa de resfriamento do NaCl a 25°C e 0 rpm.	59
Figura 37 - Curva e taxa de resfriamento do NaCl a 45°C e 0 rpm.	59
Figura 38 - Curva e taxa de resfriamento do NaOH a 25°C e 0 rpm.	60
Figura 39 - Curva e taxa de resfriamento do NaOH a 45°C e 0 rpm.	60
Figura 40 - Curva e taxa de resfriamento do NaNO ₂ a 25°C e 0 rpm.	61
Figura 41 - Curva e taxa de resfriamento do NaNO ₂ a 45°C e 0 rpm.	61
Figura 42 - Taxas máximas em °C/s do a) Na ₂ SO ₄ , b) NaCl, c) NaOH, d) NaNO ₂ .	62
Figura 43 - Taxas máximas em °C/s do NaHCO ₃ .	63
Figura 44 - Curva e taxa de resfriamento do NaHCO ₃ a 25°C e 0 rpm.	64
Figura 45 - Curva e taxa de resfriamento do NaHCO ₃ a 45°C e 0 rpm.	64
Figura 46 - Quebra e propagação da frente de molhamento em água destilada.	66
Figura 47 - Quebra e propagação da frente de molhamento em solução 5% NaHCO ₃ .	67
Figura 48 - Resfriamento da sonda em solução 12% NaCl a 45°C.	68
Figura 49 - Índice de aceleração L _d .	69
Figura 50 - Fluxo de calor em função da temperatura para as diferentes soluções salinas.	70
Figura 51 - Variação do fluxo de calor máximo em função da concentração das soluções.	71
Figura 52 - Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para as diferentes soluções salinas.	72
Figura 53 - Variação do h _{max} em função da concentração das soluções a 25°C.	73
Figura 54 - Variação do h _{max} em função da concentração das soluções a 45°C.	73
Figura 55 - % Martensita em função do teor de carbono e valor de dureza.	74
Figura 56 - Perfis de dureza do aço SAE 1045 temperado em diferentes meios.	75
Figura 57 - Região superficial do aço SAE 1045 representando uma microestrutura 100% martensítica [57HRC], atacado com nital 2%.	77
Figura 58 - Microestrutura do aço SAE 1045 representativa de faixas de dureza entre 51 e 53HRC, atacado com nital 2%.	77
Figura 59 - Microestrutura do aço SAE 1045 representativa de faixas de dureza de aproximadamente 46 HRC, atacado com nital 2%.	78
Figura 60 - Microestrutura representativa de faixas de dureza de aproximadamente 37 a 40HRC, atacado com nital 2%.	79
Figura 61 - Microestrutura representativa de faixas de dureza abaixo de 30 HRC, atacado com nital 2%.	79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais fases e microconstituintes dos aços	20
Tabela 2 - Comparação de severidade de têmpera pelo fator Grossmann (H).	45
Tabela 3 - Parâmetros em avaliação nas curvas e taxa de resfriamento	46
Tabela 4 - Sais utilizados e respectiva solubilidade em água	50
Tabela 5 - Composição química nominal aço SAE 1045.	53
Tabela 6 - Condição do meio de resfriamento na têmpera.	53
Tabela 7 - Parâmetros referente a ruptura da camada de vapor da água destilada.	57
Tabela 8 - Condição do meio para registro de imagens.	65

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos	16
2. REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 Sistema Fe-C/Fe-Fe ₃ C	18
2.2 Tratamentos Térmicos	24
2.3 Meios de Resfriamentos	26
2.4 Mecanismos de Resfriamentos em Meios Voláteis	27
2.5 Fatores que Afetam os Mecanismos de Resfriamento	30
2.5.1 Temperatura e Agitação do Meio de Resfriamento	30
2.5.2 Adição de Solutos ao Meio de Resfriamento	32
2.6 Avaliação dos Meios de Resfriamento	44
2.6.1 Método de Grossman (Fator Grossmann H)	44
2.6.2 Curva de Resfriamento	45
2.6.3 Fluxo de Calor (q)	47
2.6.4 Coeficiente de Transferência de Calor (h)	49
2.6.5 Ensaio de Dureza	49
3. Materiais e Métodos	50
3.1 Sais	50
3.2 Curva de Resfriamento	50
3.3 Fluxo de Calor	52
3.4 Coeficiente de Transferência de Calor (h)	52
3.5 Tratamento Térmico de Têmpera	52
3.6 Análise de Dureza	54
3.7 Metalografia	54
4. Resultados e Discussão	55
4.1 Curvas e Mecanismos de Resfriamento	55
4.2 Fluxo de Calor (q)	70
4.3 Coeficiente de Transferência de Calor (h)	71
4.4 Ensaio de Dureza	74
4.5 Micrografias	76
5. Conclusões	80
6. Referências	82
Apêndice A	88
Apêndice B – Trabalhos Futuros	95

1. INTRODUÇÃO

Componentes metálicos quando solicitados mecanicamente estão sujeitos à esforços necessitando de diversos níveis de resistência mecânica. Assim, procedimentos que visem o endurecimento ou ainda alívio de tensões internas são aplicados nesta classe de materiais, visando sua modificação química e/ou microestrutural, a fim de garantir a integridade do componente e sua funcionalidade desejada, uma vez que as propriedades destes dependem de sua estrutura.

Tratamentos térmicos podem ser identificados como etapas de um processo que envolvem aquecimento e resfriamento controlados, visando afetar as características de aços e ligas metálicas, com o objetivo de transformar a microestrutura do material e assim obter as propriedades de projeto desejadas (Silva; Mei, 2006).

O tratamento térmico denominado de têmpera é um dos mais importantes processos para auxiliar a melhorar o desempenho e aplicabilidade dos aços. Durante a têmpera, o metal é rapidamente resfriado em um meio a partir da temperatura de austenitização, tipicamente na faixa de 845 a 870 °C para os aços carbono. Um resfriamento brusco como o que ocorre na têmpera pode favorecer a formação de fases metaestáveis e/ou microconstituintes, como a martensita e a bainita (Krauss, 1980; Fernandes; Prabhu, 2007). A velocidade de resfriamento ideal é específica para cada aço e depende, também, da capacidade de extração de calor do meio de resfriamento utilizado.

A fim de controlar a taxa de resfriamento pode-se utilizar diversos meios de resfriamento com diferentes capacidades de extração de calor, que podem ser avaliadas por meio de sua severidade. Os meios de resfriamento mais utilizados são: ar, óleo, água, porém a fim de controlar distorções e tensões internas no material soluções poliméricas e aquecimento do banho podem ser empregados. Porém aços de baixa temperabilidade podem apresentar desempenho insatisfatório nessas condições e, por isso, requerem taxa de resfriamento muito maiores, que podem ser alcançadas com redução da temperatura do meio ou com adição de substâncias, como sais ou nanopartículas, que geralmente elevam a severidade do meio de resfriamento (Lozano, 2016). Tratamentos sub-zero também são utilizados quando se

deseja altas taxas de resfriamento e/ou diminuição de austenita retida na microestrutura.

A água é o mais antigo meio de resfriamento usado para endurecer armas e ferramentas. Na temperatura ambiente possui alta capacidade de resfriamento, entretanto seu baixo ponto de ebulição a torna um meio não adequado para têmpera de muitos tipos de aços ou para aqueles com geometrias muito complexas. Altas taxas de resfriamentos estão associadas com um alto gradiente térmico ao longo da seção transversal e, portanto, também são responsáveis por trincas e distorções (Totten; Bates; Clinton, 1993). O resfriamento utilizando água pura promove um resfriamento não uniforme devido à formação de uma camada de vapor que isola o componente metálico do fluido e que não se rompe uniforme e instantaneamente. A fim de promover um resfriamento mais uniforme, reduzindo ou eliminando a camada de vapor, a adição de aditivos como sais ou agitação podem ser empregados (Lozano, 2016).

Os tipos de sais mais empregados em soluções para têmpera são a base de cloretos, nitritos, sulfatos e hidróxidos combinados geralmente com cátions metálicos que em solução aquosa, tendem a se dissociarem em íons positivos e negativos (Lozano, 2016). Após a dissociação dos íons em meio aquoso a parte negativa tende a ser atraída por cargas positivas da superfície do metal aquecido o que é responsável por auxiliar na quebra da camada de vapor (Kobasko, 2010; Arai, 2009; Petrash, 1973).

O estudo em meios de resfriamento mais severos tem sido alvo de pesquisadores tanto para aplicações em aços de baixa temperabilidade, como apresentado por KORAD et. al. (2011), quanto para os de alta temperabilidade, como demonstrado por Martínez-Cázares et. al. (2014). Neste contexto este trabalho é proposto pretendendo contribuir no fornecimento de informações para aplicação de meios severos de resfriamentos em tratamento térmico, por meio do estudo do comportamento de diversas soluções iônicas a base de sódio (Na).

1.1 Objetivos

- Estudar o comportamento em resfriamento de soluções iônicas em comparação com a água pura;

- Estudar a influência de fatores externos como agitação e temperatura nos meios analisados;
- Extrair valores de propriedades (taxas de resfriamento, fluxo de calor e coeficiente de transferência de calor) para caracterizar as soluções analisadas;
- Avaliar a capacidade de endurecer uma amostra de aço SAE 1045 utilizando-se dessas soluções.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Sistema Fe-C/Fe-Fe₃C

Os tratamentos térmicos dos aços carbono podem se basear nos diagramas de equilíbrio de fases do sistema Fe-C (Figura 1). Este tipo de diagrama define as condições de temperatura e composição onde as diferentes fases são estáveis e encontram-se em equilíbrio. O ferro puro apresenta duas formas alotrópicas denominadas de ferrita (α ou δ) com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado - CCC, estável abaixo de 912 °C e entre 1394 e 1538 °C e a fase denominada de austenita (γ) com estrutura cristalina cúbica de face centrada - CFC, estável entre 912 e 1394°C. Todas elas apresentam um limite de solubilidade de carbono (C) na sua estrutura em uma dada temperatura, apontados como os pontos A, C e E na Figura 1. Nos aços o composto estequiométrico Fe₃C é chamado de cementita. As linhas denominadas A₁, A₃ e A_{cm} corresponde a temperatura da transformação eutetóide ($\gamma \leftrightarrow \alpha + Fe_3C$), a zona intercrítica ($\alpha + \gamma$) entre A₁ e A₃ e o limite entre os campos ($\gamma + Fe_3C$) e (γ) respectivamente (Bhadeshia; Honeycombe, 2009).

Fonte: Adaptado de Bhadeshia; Honeycombe, 2009

A austenita é uma fase capaz de se transformar em microconstituintes e outras fases fora do equilíbrio (metaestáveis), entre estes os mais comuns são: perlita grossa, perlita fina, bainita superior, bainita inferior e martensita. Assim é possível perceber a complexidade da cinética de transformação de fases considerando que a austenita pode decompor-se através de uma reação isotérmica ou sob um resfriamento contínuo (Zhao; Notis, 1995). Como estas transformações podem ser notoriamente dependentes do tempo é mais prudente que sejam avaliadas por meio de um diagrama TTT (Temperatura – Tempo – Transformação), quando tratamentos isotérmicos são aplicados, ou de um diagrama CCT (Continuous Cooling Transformation), ideal para tratamentos térmicos em resfriamento contínuo. Estes diagramas apresentam em comum as linhas de início e final de transformação de fase para cada produto de transformação, conforme Figura 2. Dependendo do aço a transformação da austenita pode ser parcial ou incompleta, ou seja, o produto final da transformação poderá conter em sua estrutura parcelas de diversos microconstituintes e até o que é chamado de austenita retida, quando as temperaturas M_s (início de transformação martensítica) ou M_f (final de transformação martensítica) estão abaixo da temperatura ambiente e a transformação martensítica não ocorre totalmente (Krauss, 1980).

Figura 2 - Diagramas esquemático a) CCT b) TTT

Fonte: Zhao; Notis, 1995

Os diagramas CCT são vastamente aplicados em processos industriais e sofrem variações dependendo da composição química, do tamanho de grão e da homogeneização da austenita ($T_{\text{austenitização}}$), diante disto servem de apoio no estudo de meios de resfriamentos, uma vez que pode-se controlar a taxa de variação da temperatura e conseqüentemente a microestrutura formada dependendo do meio de resfriamento utilizado para o tratamento térmico adotado. As principais microestruturas e suas características estão descritas na Tabela 1:

Tabela 1 - Principais fases e microconstituintes dos aços

Fase ou Microconstituente	Estrutura Cristalina	Característica
Ferrita α	CCC	Fase de baixa dureza em baixa temperatura e estável no equilíbrio
Ferrita δ	CCC	Fase isomórfica com ferro alfa, estável em alta temperatura
Austenita γ	CFC	Fase de baixa dureza em baixa temperatura e estável no equilíbrio
Cementita	Ortorrômbica	Fase com dureza elevada e frágil
Martensita	TCC - Tetragonal de corpo centrado	Fase metaestável com elevada dureza. Sua formação se dá de maneira adifusional por cisalhamento.
Perlita	Formado em altas temperaturas pela alternância lamelar entre as fases ferrita α e cementita.	Microconstituente estável, baixa dureza, dúctil.
Bainita	-	Microconstituente metaestável. Formada geralmente em temperaturas intermediárias (450 - 250 °C) apresentando morfologia em forma de pena quando formada em altas temperaturas e morfologia acicular se aproximando da morfologia da martensita com a diminuição da temperatura.

Fonte: Krauss(1989), Brooks(1996)

Por meio dos diagramas CCT é possível estimar a taxa de resfriamento mínima ou máxima para que uma determinada microestrutura seja alcançada. A taxa crítica ($TX_{\text{crítica}}$) de resfriamento da estrutura martensítica corresponde a razão entre a

diferença de temperatura, desde a temperatura de austenitização (T_a) até a temperatura do nariz/nó (T_n) mais à esquerda do diagrama, e o tempo decorrido até a nucleação da transformação (t_n), como demonstram a equação 1 e Figura 3. A taxa crítica corresponde a taxa mínima necessária para que o material se transforme completamente na estrutura martensítica (Reed-Hill, 1982).

$$TX_{crítica} = \frac{T_a - T_n}{t_n} \quad (1)$$

Figura 3 - Determinação da Taxa Crítica.

Fonte: Adaptado de Reed-Hill, 1982

Observando-se a Figura 3 nota-se que as curvas de resfriamento contínuo enumeradas de 1 a 5 aparecem em ordem decrescente de velocidade de resfriamento, portanto as curvas 1 e 2 por não cruzarem as linhas de início de transformação difusional apresentarão uma microestrutura completamente martensítica. A curva 3 por não cruzar a linha correspondente ao final da transformação difusional apresentará uma microestrutura mista. As curvas 4 e 5 apresentam as menores taxas de resfriamento e cruzam as linhas de início e final de transformação, produzindo uma microestrutura completamente perlítica, a diferença entre elas se dará pela espessura de lamelas, sendo mais finas para as formadas pela curva 4.

O tratamento térmico de têmpera consiste em resfriar o aço, após austenitização, a uma velocidade igual ou superior a $TX_{crítica}$ para evitar as transformações perlíticas e bainíticas (difusionais), objetivando-se a formação da estrutura metaestável martensítica. O valor dessa taxa é dependente do tipo de aço com sua curva CCT característica, dependendo da sua temperabilidade.

A temperabilidade (capacidade de um aço ser transformado parcial ou completamente a partir da austenita em martensita até uma certa profundidade quando resfriado em determinadas condições) depende da porcentagem de carbono dissolvido intersticialmente na austenita e nas quantidades de elementos substitucionais dissolvidos na austenita durante a solubilização. Portanto, a temperabilidade dos aços é dependente da composição do aço, da temperatura de austenitização e do tamanho de grão (Totten; Bates; Clinton, 1993). A influência de alguns desses fatores pode ser verificada pelos diagramas CCT que sofrem deslocamentos horizontais e verticais das linhas de transformações, e de ensaios de dureza. A Figura 4-a mostra a influência da porcentagem de carbono na redução das temperaturas M_s e M_f . A Figura 4-b mostra o aumento da dureza, após a têmpera, com o aumento da porcentagem de carbono no aço. As Figuras 5 e 6 mostram as diferenças entre as curvas CCT para um aço de baixa temperabilidade (Figura 5) e um de alta temperabilidade (Figura 6), nota-se que na temperatura de 500 °C o intervalo de tempo para a transformação bainítica entre eles é bem diferente sendo de 3 s para o de baixa temperabilidade e de 40 s para o de alta.

Figura 4 - Influência da %C sobre a) M_s e M_f e b) Dureza, de um aço carbono

Fonte: a) Toriano; Greninger, apud Reed-Hill, 1982 b) Burns; Moore; Archer, apud Reed-Hill, 1982.

A combinação de resistência mecânica e tenacidade desenvolvida por alguns tipos de estruturas em aços é uma característica que permite seu emprego como material estrutural. Sendo assim, é importante conhecer qual meio de resfriamento fornecerá o melhor comportamento para a têmpera de um material.

Figura 5 – CCT para o aço AISI 1045, aço de baixa temperabilidade.

Fonte: Canale et. al., 2014

Figura 6 – CCT para o aço AISI 4340, aço de alta temperabilidade.

Fonte: Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams, 1977

2.2 Tratamentos Térmicos

Um dos principais objetivos da indústria metalúrgica e de transformação mecânica é o de permitir que componentes metálicos, especialmente os aços, adquiram integridade estrutural para uma determinada aplicação, adequando-se a microestrutura à resposta de uma solicitação mecânica. Isto pode ser possível realizando-se um tratamento térmico, que pode ser definido como operações envolvendo aquecimento a altas temperaturas e resfriamento controlados capazes de modificar microestruturalmente o componente. (Totten; Bates; Clinton, 1993).

O termo tratamento térmico engloba vários processos como por exemplo os apresentados na Figura 7, com objetivos distintos de modificação microestrutural e resposta a uma propriedade como:

- Remoção de tensões internas;
- Aumentar ou diminuir a dureza;
- Aumentar a resistência mecânica;
- Melhorar a ductilidade;
- Melhorar a usinabilidade;
- Melhorar a resistência ao desgaste e/ou à corrosão;

Figura 7 - Designação de tratamentos térmicos para aços.

Fonte: Adaptado de Otero, 2014.

Segundo Totten, Bates e Clinton (1993) algumas etapas do ciclo térmico estão sempre presentes em qualquer processo de tratamento térmico como mostra a Figura 8:

Figura 8 - Ciclo térmico

Fonte: esab.com.br, acesso 2018

- Ciclo de aquecimento

A taxa de aquecimento é um fator importante, principalmente em aços encruados com um estado de tensão interna ou residual elevada. Neste caso, um aquecimento rápido pode provocar empenamento e até fissuras no material. Para a têmpera de aços, o aquecimento geralmente é realizado a uma temperatura acima da temperatura crítica (A_3/A_{cm}), garantindo-se assim completa austenitização do aço, uma vez que a fase austenítica é o ponto de partida para as posteriores transformações que ocorrerão em função da velocidade de resfriamento (Krauss, 1980).

- Isoterma

Quanto mais longa a permanência à temperatura de austenitização, mais completa a dissolução do carboneto de ferro e de outras fases presentes, proporcionando uma distribuição mais homogênea de elementos de liga no ferro (γ), entretanto com risco de aumentar o tamanho de grão resultante. Tempos excessivos pode promover oxidação e decarbonetação (perda de carbono da região superficial) do aço, quando não se tem um controle da atmosfera (Krauss, 1980).

- Ciclo de resfriamento

É um fator determinante, pois, a partir do resfriamento adotado haverá formação de uma determinada microestrutura que proporcionará as propriedades finais do material. A obtenção dos constituintes não é só função da velocidade de resfriamento, dependendo também da composição do aço, das dimensões da peça etc. (Krauss, 1980).

O resfriamento mais brando é, evidentemente, o realizado no interior do forno e se torna mais severo à medida que se passa para o ar ou para um líquido. Neste último caso, parâmetros do banho como agitação e temperatura podem gerar resfriamentos mais lentos ou mais severos (Krauss, 1980). A escolha de um meio de resfriamento deve levar em conta não somente a estrutura desejada, mas também as dimensões e geometria do componente, garantindo-se a alteração estrutural projetada à profundidade esperada, minimizando os efeitos de empenamento ou ruptura da peça.

2.3 Meios de Resfriamentos

As taxas de resfriamento podem ser alteradas na prática de têmpera pelo tipo de meio de resfriamento, pelas condições da têmpera e arranjo das peças no tanque de resfriamento (Tensi, et al., 1996).

Os meios de resfriamentos são divididos em dois grupos: não voláteis e voláteis dependendo se a ebulição ocorre ou não durante a imersão do metal quente. O primeiro grupo é composto por sais ou metais fundidos, gases e meios agitados que não envolvem ebulição, tendo as mais lentas taxas de resfriamentos. Meios evaporáveis ou voláteis são compostos à base de água e óleos que envolvem evaporação do líquido. O processo de evaporação acelera a taxa de transferência de calor durante a têmpera, que resulta em uma alta taxa de resfriamento comparada aos meios não evaporáveis (Ramesh; Prabhu, 2015). O comportamento durante o resfriamento entre diferentes meios pode ser visualizado na Figura 9.

Figura 9 – Curva temperatura versus tempo demonstrando os distintos comportamentos de meios de resfriamento.

Fonte: Narazaki et al, 2002

Um dos primeiros a estudar o comportamento de fluidos voláteis durante a têmpera foi o professor Zavarine (1935), usando uma câmera com alta velocidade de captura de imagens durante o resfriamento de uma sonda cilíndrica imersa em diferentes meios, ilustrou que o comportamento em resfriamento é função do tipo do meio líquido utilizado, como mostra a Figura 10.

Figura 10 - Fotos de uma sonda em resfriamento em a) água b) solução 5% NaCl, c) solução 10% NaCl, d) óleo mineral.

Fonte: Zavarine, 1935

2.4 Mecanismos de Resfriamentos em Meios Voláteis

Os diferentes mecanismos de resfriamento que ocorrem durante o processo de resfriamento em um meio volátil podem ser identificados através da curva de resfriamento e taxa de resfriamento, Figura 11, destacando-se os diferentes valores de coeficiente de transferência de calor (h) (Totten; Bates; Clinton, 1993).

Figura 11 - Curva e taxa de resfriamento identificando os mecanismos de resfriamento.

Fonte: Adaptado de Kobasko, 2018

▪ Estágio A – Camada de Vapor

No estágio correspondente a camada de vapor (Estágio A) a temperatura da superfície é suficiente para vaporizar o líquido do meio de resfriamento e é formado então um filme de vapor estável ao redor da peça. Esse filme tem um efeito isolante e assim a taxa de resfriamento é relativamente baixa (Tensi, et al., 1996).

A temperatura na transição da camada de vapor para o estágio de nucleação de bolhas é chamada de Temperatura de Leidenfrost. Assim que a temperatura decai abaixo da temperatura de Leidenfrost o filme de vapor colapsa e o estágio de nucleação de bolhas se inicia (Tensi, et al., 1996).

▪ Estágio B – Nucleação de Bolhas

Com o rompimento da camada de vapor, o líquido do meio de resfriamento entra em contato com a superfície quente e é imediatamente evaporado, formando bolhas que deixam a superfície quente do material. Isto causa uma forte convecção, produzindo alta transferência e extração de calor da superfície do metal para o líquido (Tensi, et al., 1996).

Quando a temperatura da superfície cai abaixo da temperatura de ebulição do líquido a superfície é permanentemente molhada pelo meio de resfriamento e o estágio convectivo inicia-se (Tensi, et al., 1996).

▪ Estágio C – Resfriamento por Convecção

Com a superfície totalmente e ininterruptamente em contato com o líquido, o resfriamento segue por processo convectivo até o equilíbrio térmico entre metal e líquido de arrefecimento, enquanto estiverem em contato (Totten; Bates; Clinton, 1993).

A taxa de transferência de calor em todos os estágios é afetada por diferentes variáveis de processo como agitação, viscosidade e temperatura do meio de resfriamento (Totten; Bates; Clinton, 1993).

Durante o resfriamento os três mecanismos de resfriamento podem estar ocorrendo simultaneamente, gerando diferentes coeficientes de transferência de calor, em diferentes regiões do componente em resfriamento. O rompimento não uniforme da camada de vapor é responsável pela presença simultânea e consecutiva dos mecanismos, separados pela movimentação de uma frente de molhamento que permite o contato do líquido com a superfície quente e se propaga sobre a superfície do componente, como mostra a Figura 12.

Figura 12 - Transições entre os mecanismos de resfriamento em imersão; a) esquema da frente de molhamento identificando a variação do coeficiente de transferência de calor; b) processo acontecendo em um componente real.

Fonte: Künnel, 1986 apud Liscic, et al., 2010

A não-uniformidade de temperatura é um dos maiores contribuintes para distorções e trincas. A não-uniformidade de resfriamento pode surgir de campos de fluxo não

uniformes ao redor da superfície da peça, durante o resfriamento, ou do molhamento desigual da superfície. Ambos levam a uma transferência de calor irregular durante o resfriamento. O resfriamento não uniforme cria grandes gradientes térmicos entre o núcleo e a superfície da peça (Kern, 1985; Owaku, 1992; Von Bergen, 1992; Tensi, Stich, Totten, 1995; Tensi et.al., 1997). Além disso há tensões desenvolvidas pela transformação martensítica que tornam o processo mais susceptível a falha. Em taxas de resfriamento rápidas, a formação de ferrita é suprimida e a martensita, que é uma estrutura TCC ainda menos densa que a austenita, é formada (Figura 13), ocorrendo uma expansão da rede cristalina que aumenta as tensões internas do material. A soma das tensões térmicas e de transformação de fase tornam a seleção de um meio de resfriamento uma tarefa difícil.

Figura 13 – Expansão linear pelas transformações de fase em resfriamento

Fonte: Owaku, 1992.

2.5 Fatores que Afetam os Mecanismos de Resfriamento

2.5.1 Temperatura e Agitação do Meio de Resfriamento

Temperatura e agitação são variáveis que podem ser alteradas e influenciam o processo de têmpera favorecendo ou inibindo os diferentes estágios do resfriamento.

Estudos demonstram que o aumento de temperatura do meio de resfriamento, em geral, aumenta os tempos de resfriamento (Figura 14), reduz a taxa máxima de resfriamento e diminui a temperatura correspondente a taxa máxima de resfriamento (Totten; Bates; Clinton, 1993, Sher et.al., 2012).

A agitação do meio de resfriamento reduz a estabilidade do filme de vapor e acelera o processo de molhamento da superfície. A temperatura de Leidenfrost aumenta com o aumento da velocidade de agitação do meio, isto implicará em aumento do coeficiente de transferência de calor e do pico máximo do fluxo de calor (Tensi et al., 1996; Fernandes et. al., 2007). Um aumento de poucos graus na temperatura de Leidenfrost é suficiente para reduzir consideravelmente o tempo de resfriamento do material (Jeschar, Specht, Köhler, 2010).

Figura 14 - Influência da temperatura e agitação do meio no tempo de resfriamento da superfície de uma esfera de níquel em água.

Fonte: Jeschar, Specht, Köhler, 2010

A severidade do resfriamento é influenciada pela taxa de agitação, volume do tanque de resfriamento, viscosidade do fluido, tipo e posicionamento dos agitadores e outras variáveis. A agitação afeta claramente a dureza e a profundidade do endurecimento durante a têmpera, devido à ruptura mecânica do filme de vapor no resfriamento (Canale; Totten, 2005).

A água é um dos meios voláteis mais baratos, não é tóxica nem inflamável, facilmente encontrada e pode ser aplicada de várias maneiras: spray, imersão, como

uma etapa de um processo, quente ou fria e em soluções com polímeros ou sais. Devido à tendência da estabilização da camada de vapor que ocorre com o aumento da temperatura e ao terceiro estágio que apresenta altos valores de taxa com tendência a ocorrer trincas nos componentes, a água vem sendo preterida (Heat Treater's Guide..., 1995; Komatsu, 2009).

2.5.2 Adição de Solute ao Meio de Resfriamento

2.5.2.1 Polímeros

Preocupações ambientais e de periculosidade de alguns meios de resfriamento, como por exemplo os óleos minerais, cresceram tornando necessário o desenvolvimento e emprego de novos meios para realização de tratamentos térmico (Komatsu, 2009). Desta forma as soluções poliméricas apareceram como uma alternativa, especialmente em substituição aos óleos minerais (Franceschini Canale, Totten, Carlos Canale, 2006).

Solúveis em água, as formulações utilizando polímeros como aditivos adotam concentrações que variam de 3 a 30%, e apresentam propriedades no resfriamento que se assemelham tanto ao comportamento da água como também aos óleos minerais. Os polímeros comercialmente mais utilizados são: poliacetato de vinila (PVA), polivinilpirrolidona (PVP), Poliacrilato de sódio (ACR) e o Polialquilenoglicol (PAG) (Komatsu, 2009).

Um comportamento característico de alguns desses solutos poliméricos, como por exemplo o PAG, trata-se da solubilidade invertida, o aumento da temperatura diminui a solubilidade, e assim, quando ocorre a imersão do metal quente na solução há a formação de um filme contínuo de polímero ao redor da peça, que é separado da superfície do metal por um vapor superaquecido. À medida que o resfriamento acontece, o filme de polímero subitamente colapsa (vapor de água rompe o filme de polímero), resultando em taxas de resfriamento bastante rápidas. É relevante destacar que isso ocorre simultaneamente por toda a superfície do metal, resultando em um processo de resfriamento uniforme (Figura 15) (Franceschini Canale, Totten, Carlos Canale, 2006).

Figura 15 - Rompimento da camada de vapor a) óleo mineral b) filme polimérico

Fonte: Franceschini Canale, Totten, Carlos Canale, 2006

2.5.2.2 Sais

Ao adicionar solutos em água para utilização como meio de têmpera, é possível alterar o modo de resfriamento da superfície da peça em refrigeração de modo a perturbar ou modificar o tipo de vaporização, como pode ser visto na Figura 16 (Moreaux; Beck; Archambault, 2010).

Para a maioria dos casos, com a utilização de sais formando soluções salinas para resfriamento, ocorre a desestabilização da camada de vapor, com consequente aumento da temperatura de Leidenfrost e da taxa de resfriamento, diminuindo ainda o tempo de resfriamento total (Arai; Furuya, 2009).

- “Larvate Boiling”

Figura 16 - Curva de resfriamento, 1- Água a 100 °C, 2 - Solução 10% NaCl 101 °C

Fonte: Moreaux; Beck; Archambault, 2010

Quando um corpo de prova é resfriado em solução aquosa de 10% NaCl a 100 °C, ao colapsar a camada de vapor, um novo tipo de vaporização ocorre antes que a nucleação de bolhas se inicie. Este processo pode ser visto na Figura 16 pela localização dos pontos A e B. Na curva de resfriamento, após o filme de vapor um filme de sal recobre a superfície metálica, o que cria uma resistência térmica na superfície da peça responsável pelo processo conhecido como “larvate boiling”. Durante a etapa em que ocorre o filme de vapor, há evaporação da água e a interface líquido-vapor é enriquecida com sal até a sua saturação. Neste ponto ocorre precipitação de sal na superfície do corpo de prova atuando como um revestimento, que diminui a efusividade superficial (quantidade de energia térmica que um material é capaz de absorver) e aumenta a resistência térmica (Moreaux; Beck; Archambault, 2010).

Quando o processo de “larvate boiling” se inicia ocorre uma flutuação de contato entre o líquido e a superfície metálica de apenas frações de segundo. O interesse prático pelo “larvate boiling” resulta da possibilidade de molhar uma superfície externa cuja temperatura exceda a temperatura crítica acima da qual a ebulição do filme começa. A densidade de fluxo de calor permitida pode, portanto, ser aumentada por um fator de até dez (Moreaux; Chevrier; Beck, 1975).

- Resistência Térmica

Na prática o processo de resfriamento pode ser acelerado pelo revestimento superficial de um corpo de prova, aumentando a resistência térmica, e assim as superfícies podem ter uma temperatura mínima de ebulição maior que as superfícies expostas, desestabilizando a formação do filme de vapor. Yeom et.al. (2018) mostraram a influência da condição superficial de uma sonda durante o resfriamento. Para uma sonda sem recobrimento, Figura 17-a, a temperatura da superfície (T_{local}) é superior a temperatura de Leidenfrost e portanto não há contato do líquido com a superfície. Quando uma camada de óxido é desenvolvida na superfície, atuando como uma barreira térmica, a T_{local} da camada de óxido é inferior a temperatura de Leidenfrost e, portanto, é possível o contato do líquido com a superfície, aumentando a transferência de calor. Yeom et.al. conjuntamente mostraram que a rugosidade superficial também influencia na dinâmica de contato sólido-líquido.

Figura 17 - Ilustração esquemática da dinâmica de contato com a condição superficial do material.

Fonte: Adaptado de Yeom et.al., 2018

A resistência térmica entre o sólido e o meio de resfriamento como ilustrado na Figura 18 é uma condição necessária para o aparecimento do “larvate boiling” (Moreaux; Chevrier; Beck, 1975).

Figura 18 - Ilustração do revestimento de resistência térmica (sal) formado em um metal quente.

Fonte: Adaptado de Moreaux; Chevrier; Beck, 1975

O fluxo de calor através da resistência térmica imposta pelo depósito de sal na superfície do metal em resfriamento é descrito pela equação 2:

$$q = \frac{-\lambda (T_s - T_D)}{d} \quad (2)$$

Onde: λ = condutividade térmica, d = espessura da camada de sal, T_s = temperatura da superfície metálica e T_D = temperatura na superfície do revestimento.

A molhabilidade definida como a tendência de um fluido se espalhar sobre uma superfície e, geralmente avaliada pelo ângulo de contato (Θ) formado na interface sólido-líquido (Totten; Bates; Clinton, 1993), também pode ser alterada quando um recobrimento é empregado na superfície metálica, afetando a condutividade térmica e a energia superficial, induzindo a transferência de calor no estágio de ebulição (Jothi Prakash; Prasanth, 2018). Ramesh e Prabhu (2014) mostraram que o relaxamento do ângulo de contato foi gradual para uma solução de salmoura e mais rápido para uma solução polimérica, além disso quanto menor a tensão interfacial sólido-líquido, maior o espalhamento de fluido no substrato, resultando na formação mais fácil do filme de vapor na superfície da sonda. Assim, o resfriamento em solução de polímero mostrou comparativamente à salmoura, duração mais longa do estágio da camada de vapor, retardando o molhamento e diminuindo a temperatura em que ele ocorreu.

- Micro Explosões

A habilidade de uma solução salina aquosa em romper a camada de vapor, durante o resfriamento, formada na superfície metálica pode ainda estar relacionada à deposição de pequenos cristais adsorvidos na superfície quente do metal, nos instantes iniciais do processo, que devido à alta temperatura da superfície causa micro explosões, como mostra a Figura 19, que rompem a camada de vapor favorecendo a nucleação de bolhas ainda em temperaturas elevadas (Luty, 2010).

Figura 19 – Ilustração esquemática do mecanismo de rompimento do primeiro estágio por micro explosões.

Fonte: Herring, 2015

Comparando-se os resultados da temperatura de Leidenfrost para a água e soluções de NaCl e KCl, os resultados apresentados por Huang e Carey (2007), sugerem que alguns cristais e sais depositados nos instantes iniciais permanecem na superfície e atuam como núcleos para iniciar a nucleação de bolhas durante o contato

subsequente (Chandra; McCahan, 2003 Part2; Huang; Carey, 2007). Dessa forma é necessária uma temperatura de superfície mais alta para formar um filme de vapor mais espesso do que a altura da deposição de sal (Huang; Carey, 2007).

- Efeito Termiônico

Outro fenômeno que também se apresenta como uma possível causa para a ruptura da camada de vapor, quando se utiliza soluções salinas aquosas como meio de resfriamento, está relacionado a emissão termiônica. Inicialmente a energia cinética dos elétrons livres em um metal é insuficiente para que eles escapem do metal, porém, ao atingir altas temperaturas a energia cinética é suficiente para quebrar a barreira do metal e assim os elétrons livres podem escapar da superfície do material. A têmpera em soluções aquosas que contenham eletrólitos leva a formação de uma camada dupla de cargas elétricas que diferem em sinal na interface metal-líquido devido ao fenômeno termiônico. Neste caso o líquido é atraído pelo metal e a formação do filme de vapor ao redor do material quente é impossível ou muito difícil de ocorrer (Petrash, 1973), como mostra a Figura 20-a. Atualmente essa proposição tem sido revista e, de acordo com leis estatísticas da física, os elétrons livres estão se movendo de áreas aquecidas para áreas mais frias criando, portanto, uma superfície carregada negativamente, Figura 20-b. Esta questão é muito importante para a química, porque, conhecendo a natureza da camada elétrica, pode-se preparar, como meio de resfriamento, uma solução otimizada (Kobasko, 2018).

Figura 20 – Modelo da dupla camada elétrica a) antigo b) novo.

Fonte: Adaptado de Kobasko, 2018

- Concentração de Solutos

A relação entre a concentração do soluto e o número de portadores de carga não é linear e há uma concentração ótima que corresponde ao fluxo de calor crítico máximo. Entretanto, se a concentração do soluto exceder este ponto, uma camada elétrica dupla na superfície metal-líquido pode ser formada e o número de portadores de carga diminui. Isso está relacionado também com a condutividade elétrica, de modo que, para as maiores condutividades elétricas correspondem as maiores taxas de resfriamento e as concentrações ótimas, como mostra a Figura 21 (Petrash, 1973; Kobasko et.al. 2010; Lozano, 2014).

Figura 21 - Concentração x Condutividade elétrica para diferentes meios de resfriamento.

Fonte: Adaptado de Petrash, 1973

Estudando misturas de sais Abdalrahman; Sabariman e Specht (2014) verificaram que a mistura de sais distintos em solução, tem um efeito mais forte do que o sal, individualizado, para valores comparáveis de condutividade elétrica. Tal efeito se refletiu no fluxo de calor, que variou drasticamente de 1,6 MW/m² para água deionizada para um valor máximo de aproximadamente 5,0 MW/m² quando uma determinada mistura de sais em solução foi empregada. O coeficiente de transferência de calor no estágio de ebulição também aumentou com o aumento da condutividade elétrica da solução.

Para comparar a diferença entre água e uma solução salina Hsu et.al. (2015) estudaram o processo de resfriamento de esferas de aço inox 304 e zircaloy™-702 em

água deionizada e água do mar, capturando imagens do processo por meio de uma câmera. O estudo revelou que o primeiro estágio não é instantaneamente formado quando a superfície do metal quente é molhada pelo meio líquido. O filme de vapor somente aparece depois da nucleação de bolhas seguida pela sua coalescência como mostra a Figura 22. A Figura 22.1-a e 22.1-b revela os primeiros segundos da esfera no meio que, devido à alta temperatura do metal, cria uma nucleação de bolhas. As setas na figura 22.1-c e 22.1-d indicam o contato transiente que ocorre durante a coalescência das bolhas. A Figura 22.1-e e 22.1-f mostram o fim do contato do líquido com o metal e a formação do filme de vapor agora estável na água deionizada. O contato direto entre a água do mar e a superfície metálica gerou uma rápida nucleação de bolhas como pode ser visto na Figura 22.2-a e 22.2-b. O contato transiente na água do mar aumenta a nucleação de bolhas em muitos locais sobre a superfície quente como apontam as setas, o alto volume de bolhas criaram aglomerados que estouraram como mostram os círculos nas imagens 22.2c-e. Em comparação com a água deionizada após decorrido o mesmo tempo, nenhum filme de vapor é formado quando água do mar é utilizada, Figura 22.2-f (Hsu et.al., 2015).

Figura 22 - Imagens nos instantes iniciais de resfriamento de uma esfera de aço inox 304 em água deionizada e do mar.

Fonte: Hsu et.al., 2015

Alguns estudos têm sido publicados para explicar e ajudar a entender o efeito dos sais na inibição da coalescência das bolhas. A coalescência das bolhas é necessária para a formação de um estável filme de vapor. Entretanto quando sais são adicionados na água há uma mudança físico-química que diminui a coalescência de bolhas (Hsu et.al., 2015). Craig et.al. (1993) mostrou que uma possível razão para este fenômeno está relacionada com o tipo de eletrólito. Outros estudos aplicam forças coloidais, solubilidade de gases, reologia de superfície etc. para explicar o efeito inibidor na coalescência de bolhas (Hsu et.al., 2015). Mesmo assim o efeito inibidor de sais ainda não é bem compreendido (Firouzi; Howes; Nguyen, 2015). Além desses o potencial zeta de dupla camada elétrica é uma outra teoria para explicar o efeito inibidor de coalescência de bolhas em um eletrólito como a salmoura. A dupla camada elétrica pode ser vista como duas regiões (Figura 23): a primeira e mais próxima à superfície é caracterizada como plano interior Helmholtz (inner Helmholtz plane – IHP) onde os íons são adsorvidos. Esta região é relativamente imóvel e identificada como Stern Layer. A segunda é o plano externo de Helmholtz (outer Helmholtz plane - OHP) e representa a camada de difusão de íons entre o interior e Stern Layer que dependerá da distribuição de acordo com a influência de forças elétricas (Pletcher, 2009; An Overview...,2012).

Fonte: Adaptado de Pletcher, 2009; An Overview...,2012

A espessura da dupla camada elétrica e a carga superficial podem estar relacionada à magnitude do potencial da superfície. Para distâncias até a camada de Stern o potencial tem um comportamento linear e após este ponto tende a zero exponencialmente na camada de difusão (Zeta Potential...).

Do ponto de vista prático a não coalescência de bolhas em soluções salinas tornam as bolhas liberadas menores e mais numerosa facilitando o fluxo de calor devido à maior molhabilidade da superfície e ao aumento da agitação, sobre a superfície do material, causada pela forte movimentação dessas bolhas (Moreaux; Beck; Archambault, 2010).

Por meio de uma superfície carregada negativamente, Hsu et.al. (2015) propôs que na superfície metálica, uma distribuição de carga é criada pelo efeito potencial zeta, resultando em uma concentração de íons carregados positivamente próximos à interface sólido-líquido como pode ser visto na Figura 24. Devido à alta diferença de temperatura da superfície metálica e da solução durante a imersão inicial, o potencial zeta foi suficientemente forte para aumentar as forças eletrostáticas entre o metal e a camada de líquido próximo a superfície (Hsu et.al., 2015). Em resumo a existência de cargas elétricas de mesmo sinal entre as bolhas cria uma força eletrostática repulsiva, impedindo assim a sua coalescência suprimindo a estabilização do filme.

Figura 24 - Distribuição de cargas devido ao potencial zeta.

Fonte: Hsu et.al., 2015

Chandra e McCahan (2003, Part1) estudaram o comportamento de gotículas de água e soluções salina (NaCl ; Na_2SO_4 ; MgSO_4) quando foram depositados na superfície de chapa de aço inoxidável aquecida a 130°C e registraram o processo de

ebulição. A análise mostrou que algumas pequenas bolhas de vapor foram nucleadas dentro das gotículas imediatamente após o contato com a superfície quente. Na gotícula de água pura, a coalescência destas bolhas nucleadas foi rápida e romperam a superfície do líquido. A solução com NaCl reduziu a pressão de vapor aumentando o tempo de evaporação e a grande bolha de vapor formada permaneceu intacta por mais de um segundo. No caso das soluções de Na_2SO_4 e MgSO_4 , o comportamento das gotículas foi muito semelhante e a ebulição das gotículas foi superior à da água e da solução de NaCl. Quando a gotícula de Na_2SO_4 atingiu a superfície quente, formaram-se muitas pequenas bolhas dentro dela que cresceram, aumentando o diâmetro da bolha. A vida útil da gota foi reduzida para apenas a metade do tempo da água pura.

A dissolução do sal em uma gotícula parece influenciar sua ebulição de duas maneiras: impede a coalescência da bolha, produzindo espuma e aumentando a transferência de calor do substrato; e diminui a pressão de vapor da água, reduzindo a taxa de evaporação das gotículas (Chandra; McCahan, 2003 Part1).

Em um outro estudo, Arai e Furuya (2011) usaram um eletrodo inserido em um fluido e a corrente propagada pela sonda, em resfriamento, através do eletrodo poderia ser detectada. Estudando o comportamento da água (80 °C), um estável filme de vapor formou-se ao redor da esfera logo nos primeiros instantes, perdurando por 178,30 s ($T_{\text{Leidenfrost}} = 194$ °C) quando um significativo sinal de contato sólido-líquido foi detectado. O resultado indicou que a sonda se manteve totalmente separada do líquido. Para uma solução 30 % massa CaCl_2 (80 °C) um estável filme de vapor também se formou ao redor da esfera nos instantes iniciais, mas mostrou-se ser mais fino e com pequenas flutuações. Esta camada de vapor também colapsou mais rapidamente que a da água ($T_{\text{Leidenfrost}} = 368$ °C). O contato sólido-líquido com a largura do sinal de contato de vários milissegundos foi detectado intermitentemente durante a ebulição do filme, indicando que áreas locais eram molhadas pelo líquido temporariamente. Os resultados indicaram que os aditivos na água controlam a vaporização da interface vapor-líquido e diminuem a espessura do filme de vapor. Quando a espessura do filme de vapor é reduzida a frequência de contato sólido-líquido é aumentada e a duração do filme de vapor reduz. Além disso o colapso ocorre em temperaturas maiores (Arai; Furuya, 2011).

Usando uma solução inorgânica de 30% H_2SO_4 , Arai e Furuya (2011) compararam o seu comportamento com a solução de 30% CaCl_2 para avaliar os efeitos da deposição de sal. No caso do H_2SO_4 (80 °C) o filme de vapor se manteve nos instantes iniciais, porém colapsou mais rápido que o formado na água ($T_{\text{Leidenfrost}} = 338\text{ °C}$). Com esse resultado eles concluíram que a deposição de sal não é necessária para o colapso do filme de vapor. A Figura 25 mostra um modelo de comportamento do filme de vapor para água pura e uma solução salina. A espessura do filme de vapor é determinada pelo balanço de vaporização, condensação e transferência de massa. Quando um sal é adicionado a água, a existência de íons hidratados diminui a densidade relativa de moléculas de água na solução salina. Portanto, a densidade de área de moléculas de H_2O diminui e a vaporização na interface vapor-líquido é suprimida e o filme de vapor torna-se rarefeito, aumentando a frequência de contato direto entre a superfície de transferência de calor e a solução, resultando em um colapso do filme de vapor em altas temperaturas. A temperatura de resfriamento aumenta com o aumento da concentração de sal e está correlacionada com a concentração molar total de íons, o que indica que a densidade de íons independe do tipo de sal (Arai; Furuya, 2011).

Figura 25 – Supressão da camada de vapor.

Fonte: Arai; Furuya, 2011

A prevenção da camada de vapor se mostra útil do ponto de vista prático em dois aspectos. Primeiramente o resfriamento ocorre de maneira mais rápida e

constante permitindo uma alta taxa de resfriamento em alta temperatura. Além disso pode-se evitar distorções devido ao rompimento uniforme da camada de vapor sobre a superfície do componente, dificultando desta forma a existência simultânea dos mecanismos de resfriamento, como pode ser visto na Figura 12.

2.6 Avaliação dos Meios de Resfriamento

Conforme já descrito, nos aços, a profundidade abaixo da superfície do componente que pode ser temperada dependerá da composição do material e da severidade do meio de resfriamento utilizado neste processo. A utilização de meios severos pode permitir a utilização de aços mais baratos, de menor temperabilidade atingindo os mesmos níveis de propriedades desejados (KORAD et al., 2011).

O resfriamento na têmpera é, geralmente, alcançado por meio da imersão do componente no meio de resfriamento ou pela pulverização do fluido sobre sua superfície. As consequentes mudanças nas propriedades mecânicas desses materiais são determinadas pelos perfis de Temperatura/Tempo alcançados durante o resfriamento.

Desta forma pode-se dizer que os métodos para determinação da habilidade de um meio de têmpera em extrair calor podem ser divididos em duas categorias: a primeira por meio de propriedades mecânicas e, a segunda, por meio de propriedades térmicas. O primeiro caso, geralmente envolve, o uso de medidas de dureza aplicadas às partes temperadas. O estudo de técnicas térmicas envolve avaliações do tempo requerido para resfriamento entre determinadas temperaturas, especificação das taxas de resfriamento em determinados pontos e até outros meios para avaliação da habilidade de extração de calor (Totten, G.E., et al.1993).

2.6.1 Método de Grossman (Fator Grossmann H)

Para caracterizar um meio de resfriamento e sua condição, Grossmann introduziu o fator de intensidade de têmpera (severidade) "H." O fator de Grossmann "H" baseia-se no número Biot (Bi) equação 3, que se inter-relaciona com coeficiente de transferência de calor interfacial (α), a condutividade térmica (λ) e o raio (R) da barra temperada, equação 4 conforme descrito em Canale, Totten (2010):

$$Bi = \frac{\alpha}{\lambda} \cdot R = H \cdot D \quad (3)$$

$$H = \frac{\alpha}{2\lambda} \quad (4)$$

Os valores de H não representam características de resfriamento específicas, como composição, viscosidade do fluido ou temperatura do banho de resfriamento. Portanto, embora os valores H sejam comumente usados, procedimentos mais atuais ou considerações devem ser empregados quando possível. Diferentes métodos de análises e considerações do fator de Grossmann podem ser consultados em Canale e Totten, 2010.

Valores do fator de Grossmann (H) estão apresentados na Tabela 2, para diferentes meios em condições distintas de agitação.

Tabela 2 - Comparação de severidade de têmpera pelo fator Grossmann (H).

Meio de Resfriamento	Fator de Grossmann (H) [pol ⁻¹]
Óleo	
Sem agitação	0,25 – 0,30
Agitação violenta	0,80 – 1,10
Agitação ultrassônica	1,65
Salmoura	
Sem agitação	2,0
Agitação violenta	5,0
Agitação ultrassônica	7,5
Sal Fundido (400°F)	
Sem agitação	0,30
Agitação violenta	1,20
Agitação ultrassônica	1,80

Fonte: Canale; Totten, 2005

2.6.2 Curva de Resfriamento

As curvas de resfriamento são facilmente obtidas experimentalmente utilizando-se de uma sonda padronizada aquecida até a temperatura 850 ± 2 °C e então resfriada no meio em análise, a queda da temperatura é então registrada pelo sistema de aquisição. Variações do material da sonda podem ser encontradas na literatura, porém recomenda-se a utilização de um material que não sofra transformação de fase durante o processo evitando-se assim desvios por

expansões/contrações da rede cristalina e variações de propriedades térmicas do material. A avaliação do meio de resfriamento pode ser realizada por meio da determinação de diversos parâmetros da curva para quantificar a severidade dos diferentes meios de resfriamento (Totten, G.E., et al.1993), os principais parâmetros, extraídos e avaliados, e um modelo de curva de resfriamento estão apresentados na Tabela 3 e na Figura 26.

Tabela 3 - Parâmetros em avaliação nas curvas e taxa de resfriamento

Parâmetros	Avaliação
Temperatura de Leidenfrost	Temperatura de transição entre os estágios A e B
Temperatura e Taxa a 700 e 600 °C	Parâmetro de avaliação importante na comparação com diagramas CCT, para avaliar o campo perlítico.
Temperatura e Taxa Máximas	Capacidade máxima de desempenho do fluido
Temperatura e Taxa a 300 e 200 °C	Parâmetro de avaliação importante na comparação com diagramas CCT, para avaliar o campo martensítico.
Tempo	Parâmetro de avaliação importante na comparação entre diferentes meios de resfriamento e com diagramas CCT.

Fonte: Autor

Fonte: Autor

Um parâmetro menos usual utilizado para a quantificação da curva de resfriamento é o índice de aceleração (L_d) correspondente a razão entre os tempos de resfriamento em água destilada e do fluido analisado, equação 5 (Totten, G.E., et al.1993).

$$L_d = \frac{t_e}{t_m} \quad (5)$$

t_e – tempo decorrido para a temperatura cair abaixo de um determinado valor em água destilada;

t_m – tempo decorrido para a temperatura cair abaixo do mesmo valor no meio em estudo.

$L_d > 1$ meio mais severo que a água destilada, menor tempo de resfriamento em relação a água destilada.

$L_d < 1$ meio menos severo que a água destilada, maior tempo de resfriamento em relação a água destilada.

2.6.3 Fluxo de Calor (q)

Tensi e Lišcic (2010) propuseram um método prático de medida, aquisição e avaliação da intensidade de arrefecimento que é expresso por alterações contínuas nas funções termodinâmicas durante todo o processo de resfriamento. Esta abordagem se contrasta com o método Grossmann que expressa a severidade do meio através de um único valor, e que não pode representar quantitativamente a intensidade do meio durante todo o processo. O método proposto prevê o registro de funções termodinâmicas de cada teste para permitir ao usuário analisar o processo de resfriamento particular de interesse, condições de resfriamento, e avaliar a intensidade do meio. A variável em análise é o fluxo de calor na superfície da sonda de ensaio, pois melhor representa a dinâmica de extração de calor durante todo o processo de resfriamento (Tensi; Liscic, 2010).

O método conhecido na literatura como o método do gradiente de temperatura, baseia-se na regra física conhecida de que o fluxo de calor na superfície de um corpo é diretamente proporcional ao gradiente de temperatura na superfície, multiplicado pela condutividade térmica do material do corpo que está sendo resfriado (equação 6) (Tensi; Liscic, 2010).

$$q = \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6)$$

q - é a densidade do fluxo de calor (W/m^2), isto é, a quantidade de calor transferida através de uma unidade de superfície por unidade de tempo;

λ - é a condutividade térmica do material do corpo (W/mK);

$\partial T/\partial x$ - é o gradiente de temperatura do centro em direção a superfície, perpendicular a ele (K/m).

Os principais objetivos do método são (Tensi; Liscic,2010):

Permitir uma comparação real da intensidade de resfriamento entre diferentes meios, condições e técnicas de resfriamento.

Fornecer, tanto quanto possível, informações sobre as tensões térmicas e possíveis superposições de tensões de transformação estrutural que ocorrerão em um processo de resfriamento.

Os estágios de resfriamento em relação ao fluxo de calor podem ser vistos na Figura 27.

Fonte: Dhir, 1998

2.6.4 Coeficiente de Transferência de Calor (h)

Outra variável que pode ser utilizada na caracterização, do ponto de vista térmico, e avaliação de meios de resfriamentos é o coeficiente de transferência de calor (h). Assim como o fluxo de calor, sua determinação pode se dar de maneira contínua, permitindo a avaliação durante todo o processo de resfriamento. A literatura apresenta diversas formas de obtenção desse parâmetro. Há métodos que utilizam cálculos avançados utilizando métodos de diferenças finitas e outros mais práticos que permitem sua obtenção através de dados das próprias curvas de resfriamento como o proposto por Kobasko, descrito em Otero (2012).

A transferência de calor da superfície resfriada para o meio de resfriamento é limitada pela condução de calor na amostra. O transporte de calor do centro para a superfície do corpo é limitado por seus parâmetros térmicos, incluindo condutividade térmica, capacidade calorífica e densidade. No caso de muitos materiais, este fator não pode ser omitido durante a investigação das características do líquido refrigerante (Buczek; Telejko, 2013).

2.6.5 Ensaio de Dureza

O ensaio de dureza embora avalie uma propriedade do material é capaz de refletir o desempenho de meio de resfriamento na formação das microestruturas e, portanto, pode ser utilizado para tal finalidade.

Apenas aços nos quais o teor de carbono excede 0,3% em massa apresentam temperabilidade suficiente para melhorar as propriedades mecânicas pela formação de estruturas martensíticas. Os de mais baixo teor de carbono normalmente podem apresentar aumentos de dureza pelo refino da estrutura ferrítica e perlítica, empregando-se taxas de resfriamento mais altas. A temperabilidade depende da composição química do aço, mas a máxima dureza dependerá apenas da %C contido no material (KORAD, T. et al., 2011).

Neste contexto pretende-se desenvolver o presente trabalho estudando o desempenho de soluções aquosas aditivadas, avaliando-se este desempenho por meio de medidas de propriedades térmicas (curva de resfriamento, q e h) e mecânicas (dureza).

3. Materiais e Métodos

3.1 Sais

Para a realização deste trabalho serão utilizados 5 tipos de sais diferentes todos da fabricante Labsynth como descrito na Tabela 4. O composto NaOH não é caracterizado como um sal, porém no desenvolvimento deste trabalho essa denominação foi adotada para todos os aditivos, uma vez que o termo é amplamente aceito em âmbito industrial. Os valores de solubilidade apresentados foram retirados de sua respectiva FISPQ (Ficha De Informações De Segurança De Produtos Químicos), fornecida pelo fabricante.

Tabela 4 - Sais utilizados e respectiva solubilidade em água

DESCRIÇÃO	FÓRMULA QUÍMICA	SOLUBILIDADE EM ÁGUA	PREÇO [R\$/Kg]
SULFATO DE SÓDIO ANIDRO P.A.	Na ₂ SO ₄	200 g/L	R\$ 13,51
NITRITO DE SÓDIO P.A.	NaNO ₂	820 g/L	R\$ 34,36
CLORETO DE SÓDIO P.A.	NaCl	333 g/L	R\$ 18,14
BICARBONATO DE SÓDIO P.A.	NaHCO ₃	95,5 g/L	R\$ 14,30
HIDRÓXIDO DE SÓDIO	NaOH	1111 g/L	R\$ 47,78

Fonte: Autor

A título de comparação de resultados utilizou-se, como meio padrão e como solvente para todos os sais empregados, água destilada. Por ser considerado um sal abundante e de baixo custo, o ponto de partida dos ensaios foi o NaCl. E então levando-se em conta o custo escolheu-se outros sais a base de sódio e que poderiam ser utilizados em tratamento térmico.

Estes sais foram solubilizados em água destilada em quantidades calculadas para atingir as concentrações de 2, 7, 12 e 15 %massa. Devido à solubilidade limitada do NaHCO₃ seu estudo foi realizado nas concentrações de 2, 5 e 7 %massa. Para a medida de massa correspondente aos sais e a água, foi utilizada uma balança analítica da marca Bioprecisa, modelo BS3000A.

3.2 Curva de Resfriamento

As curvas de resfriamento foram obtidas, em duplicatas, sendo apresentados os resultados referentes à média desses dados, sob agitações de 0, 500 e 800 rpm usando um agitador laboratorial da marca Quimis® modelo Q250M2 e nas

temperaturas de 25, 35 e 45 °C. Para o aquecimento foi utilizada uma chapa aquecedora da marca Quimis® modelo Q313I21.

O ensaio baseou-se nas normas ASTM D6200 (ASTM, 2012) e ASTM D6482-06 (ASTM, 2016). Este ensaio utilizou uma sonda de Inconel 600® padronizada, com dimensões de 12,5 mm de diâmetro e 60 mm de comprimento com um termopar tipo K (NiCr/NiAl) posicionado no centro geométrico da sonda, como mostra a Figura 28.

Figura 28 - Sonda de Inconel 600® utilizada no ensaio para aquisição de curva de resfriamento.

Fonte: Otero, 2012

O volume de solução utilizado para o ensaio foi de 2 L e cada concentração de solução foi colocada em um becker e aquecida até as temperaturas de ensaio. A sonda foi aquecida em um forno elétrico até a temperatura de 850 ± 2 °C e posteriormente, mergulhada rapidamente no fluido de estudo. A queda da temperatura com o tempo foi registrada a uma frequência de 8 Hz, pelo sistema de aquisição de dados da fabricante National Instruments modelos SCXI-1000DC e NI SCXI-1600 e do software Labjack.

Para a obtenção da curva referente à taxa de resfriamento efetuou-se a primeira derivada sobre os dados da curva de resfriamento (Temperatura x Tempo) como mostra a equação 7.

$$TX = \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{T_2 - T_1}{0,125} \quad (7)$$

T_2 = Temperatura mais alta [°C];

T_1 = Temperatura mais baixa [°C];

$\Delta t = 8 \text{ Hz} = 0,125 \text{ s}$;

Os demais parâmetros analisados foram apresentados na Figura 26.

Para os ensaios utilizando agitação um recipiente diferenciado foi utilizado, de modo que o fluido pudesse circular e auxiliar na quebra da camada de vapor. A norma de referência neste caso foi a ASTM D6482 – 06 (2016).

A fim de identificar os mecanismos de resfriamento, vídeos do resfriamento da sonda foram feitos utilizando-se um Iphone 7 - Apple® no modo câmera lenta.

3.3 Fluxo de Calor

Para a extração de dados de fluxo de calor utilizou-se a média entre as curvas de resfriamento obtidas como entrada de dados no software desenvolvido por Cremonini (2014).

3.4 Coeficiente de Transferência de Calor (h)

Para o cálculo do coeficiente de transferência de calor (h) utilizou-se a média entre as curvas de resfriamento obtidas como entrada de dados nos dois softwares utilizados. O primeiro software baseia-se no método de diferenças finitas avançadas desenvolvido e disponibilizado por Cremonini (2014). O segundo, foi realizado utilizando o software SQintegra cujos cálculos para a determinação desse parâmetro estão descritos em Feld; Réti (2010). O software SQintegra foi disponibilizado pelo professor Imre Feld durante um intercâmbio acadêmico realizado pelo autor na Universidade de Óbuda, em Budapeste.

3.5 Tratamento Térmico de Têmpera

Corpos de prova cilíndricos de aço SAE 1045, cujos limites de composição estão apresentados na Tabela 5, com diâmetro de 25 mm e comprimento de 100 mm foram utilizados no tratamento térmico de têmpera.

Tabela 5 - Composição química nominal aço SAE 1045.

	C	Si	Mn	P	S
1045	0,45–0,50	0,10–0,40	0,50–0,70	0,050	0,050

Fonte: Classification and Designation of Carbon and Low-Alloy Steels, 1990.

Os meios utilizados para realização do tratamento térmico de têmpera, Tabela 6, foram escolhidos com a finalidade de diminuir o gradiente térmico avaliando-se, portanto, a capacidade de têmpera nas condições menos severas de temperatura, permitindo-se analisar a influência da concentração do sal na severidade de resfriamento.

Tabela 6 - Condição do meio de resfriamento na têmpera.

Soluto	Concentração	Temperatura	Agitação
Na ₂ SO ₄	2%	45°C	0 rpm
	15%		
NaNO ₂	2%	45°C	0 rpm
	15%		
NaCl	2%	45°C	0 rpm
	15%		
NaHCO ₃	2%	45°C	0 rpm
	5%		
NaOH	2%	45°C	0 rpm
	12%		
H ₂ O	-	45°C	0 rpm

Fonte: Autor

Os corpos de prova foram colocados em um caixa metálica e cobertos com carvão vegetal a fim de evitar a decarbonetação. Esse conjunto foi colocado em forno elétrico e aquecido até a temperatura de 850 °C e após estabilização da temperatura manteve-se em isoterma por 180 minutos, para promover a completa austenitização da microestrutura. Os corpos de prova foram então resfriados ao ar promovendo-se assim o tratamento térmico de normalização, com a finalidade de refinar a microestrutura e eliminar a estrutura bruta de fusão e conformação anteriores. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, os corpos foram reaquecidos na mesma condição, mas mantidos agora por 120 minutos, e então temperados nas condições da Tabela 6. O volume do meio utilizado foi de 4000 ml de solução satisfazendo, desta maneira, a relação empírica de 1000 ml para cada 100 g de material.

3.6 Análise de Dureza

Para a realização do ensaio de dureza e obtenção de micrografia, cortou-se o corpo de prova, após a têmpera, na região mediana. As amostras foram então lixadas a fim de se eliminar sulcos e riscos provenientes da etapa de corte, deixando-as com uma superfície plana e lisa. A sequência de lixas de carbetto de silício utilizadas foi: 320-400-500-600-800-1000 e 1200 mesh. A dureza RockwellC (HRC) foi medida da superfície até centro da amostra nas posições e regiões apresentadas na Figura 29. Em cada corpo de prova, foram realizadas seis medidas de dureza em cada posição pré-determinada. Utilizou-se um durômetro Rockwell, da marca Leco, modelo RT-240, com penetrador de diamante, pré-carga de 10Kgf e carga de 150Kgf.

Figura 29 - Posições e regiões de indentação no ensaio de dureza HRC – diâmetro da amostra: 25,4 mm

Fonte: Autor

3.7 Metalografia

Após a etapa de lixamento, as amostras passaram por polimento utilizando uma suspensão de alumina com tamanho de partícula de 3 µm, promovendo-se uma superfície espelhada Figura 30.

Figura 30 - Amostras a) polida b) lixadas

Fonte: Autor

As amostras foram então atacadas utilizando-se o como reagente químico Nital na concentração de 2% por 10 segundos, sendo enxaguadas em fluxo corrente de água. As imagens foram feitas por meio do microscópio optico da fabricante Zeiss, modelo Scope.A1/AX10 e capturadas pelo software AxioVision da mesma fabricante. Os aumentos utilizados foram de 100 e 200 vezes nas mesmas regiões de análise de dureza (Superfície, 3/4 Raio, Centro).

4. Resultados e Discussão

4.1 Curvas e Mecanismos de Resfriamento

A fim de se analisar o comportamento da água sem efeitos de aditivos foram realizados ensaios de curva de resfriamento variando-se a temperatura e agitação de água destilada, como pode ser visto nas Figuras 31 e 32.

Fonte: Autor

Figura 32 - Curva de resfriamento da água com agitação de 800 rpm.

Fonte: Autor

Na Figura 31 pode-se perceber que o aumento da temperatura, favorece a camada de vapor de modo que o segundo estágio tem seu início retardado, como pode ser visto pela curva de resfriamento. Pode-se perceber também que a taxa máxima e a temperatura em que ela ocorre são reduzidas pelo aumento da temperatura do meio de resfriamento Figura 31 e 33. Na Figura 32 nota-se que a utilização de agitação atuou inibindo o filme de vapor para temperatura de 35 °C, já a 45 °C a agitação do meio foi responsável por uma redução no tempo de duração da camada de vapor, porém não foi suficiente para impedir sua formação. Este comportamento era esperado e está de acordo com a literatura Petrash (1973), Totten; Bates; Clinton, (1993), Tensi et.al. (1996), e Sher et.al. (2012). Pode-se perceber ainda que após o pico máximo da taxa de resfriamento os fluidos tendem a um mesmo comportamento de resfriamento, independente da temperatura e da agitação. Para os casos em que houve a formação da camada de vapor é possível determinar a temperatura de Leidenfrost e o tempo de duração da camada de vapor Tabela 7.

Os valores de taxa máxima (CRmax) e demais parâmetros de análise podem ser vistos na Figura 33 e na tabela do Apêndice A.

Tabela 7 - Parâmetros referente a ruptura da camada de vapor da água destilada.

Condição do meio	$T_{\text{Leidenfrost}}$	Tempo
H ₂ O 35 °C – 0 rpm	772 °C	t= 2,8 s
H ₂ O 45 °C – 0 rpm	753 °C	t= 6,0 s
H ₂ O 45 °C – 800 rpm	756 °C	t= 4,75 s

Figura 33 - Taxas de resfriamento máximas da água em °C/s.

Sabendo-se que a agitação atuou para o rompimento da camada de vapor com o aumento da temperatura e desejando-se avaliar a influência exclusiva da adição de sais em água destilada, são apresentadas as curvas de resfriamento a 25 e 45 °C sem agitação do Na₂SO₄, NaCl, NaOH e NaNO₂, Figuras 34 a 41.

Figura 34 - Curva e taxa de resfriamento do Na_2SO_4 a 25°C e 0 rpm.

Fonte: Autor

Figura 35 - Curva e taxa de resfriamento do Na_2SO_4 a 45°C e 0 rpm.

Fonte: Autor

Figura 36 - Curva e taxa de resfriamento do NaCl a 25°C e 0 rpm.

Fonte: Autor

Figura 37 - Curva e taxa de resfriamento do NaCl a 45°C e 0 rpm.

Fonte: Autor

Figura 38 - Curva e taxa de resfriamento do NaOH a 25°C e 0 rpm.

Fonte: Autor

Figura 39 - Curva e taxa de resfriamento do NaOH a 45°C e 0 rpm.

Fonte: Autor

Figura 40 - Curva e taxa de resfriamento do NaNO_2 a 25°C e 0 rpm.

Fonte: Autor

Figura 41 - Curva e taxa de resfriamento do NaNO_2 a 45°C e 0 rpm.

Fonte: Autor

Para as condições referentes às Figuras 34 a 41 pode-se perceber que estes sais apresentaram, de maneira geral, um comportamento semelhante, de modo que o aumento da concentração aumentou as taxas máximas e a temperatura em que ela ocorre; o aumento da concentração se mostrou efetivo para a eliminação da camada de vapor, mesmo sem uso de agitação como se desejava demonstrar. A concentração ótima apresentou-se, em geral, entre 12 e 15% o que está de acordo com Petrash (1973) que diz que as taxas máximas de resfriamentos são alcançadas em concentrações entre 10 e 16%. Para a concentração de 2% e 45 °C os sais Na_2SO_4 , NaCl e NaOH não foram capazes de eliminar a camada de vapor, porém reduziram significativamente sua duração. A utilização do sal NaNO_2 na concentração de 2% foi capaz de eliminar a camada de vapor a 45 °C, porém reduziu a taxa de resfriamento a valores inferiores a água destilada. Esse comportamento também pode ser visto a temperatura de 25 °C. Portanto, para todas as condições apresentadas até o presente momento a utilização de sais mostrou desempenho superior a água destilada, seja na eliminação da camada de vapor, seja em valores superiores de taxa de resfriamento. Nota-se ainda que o aumento de temperatura reduziu o valor de taxa máxima de resfriamento e que a agitação aumenta a taxa máxima, como mostra a Figura 42. Os valores de taxa máxima ($\text{CR}_{\text{max}}/\text{TX}_{\text{max}}$) atingidos por todas as condições ensaiadas podem ser visualizados no Apêndice A.

Figura 42 - Taxas máximas em °C/s do a) Na_2SO_4 , b) NaCl , c) NaOH , d) NaNO_2 .

Fonte: Autor

Analisando-se a Figura 42-d é possível perceber que o sal NaNO₂ foi o que sofreu a maior influência da composição e agitação sobre os valores de taxa máxima, partindo de 149°C/s a 45°C, 0 rpm na concentração de 2% atingindo 311°C/s a 45°C, 800 rpm na concentração de 15%. É possível perceber que o aumento de temperatura é mais significativo para reduzir as taxas máximas em concentrações mais baixas de sal.

O bicarbonato de sódio, NaHCO₃, apresentou resultado ineficiente do ponto de vista de acelerar o resfriamento como mostram as Figuras 43, 44 e 45.

Figura 43 - Taxas máximas em °C/s do NaHCO₃.

Figura 44 - Curva e taxa de resfriamento do NaHCO_3 a 25°C e 0 rpm.

Fonte: Autor

Figura 45 - Curva e taxa de resfriamento do NaHCO_3 a 45°C e 0 rpm.

Fonte: Autor

Pode-se observar que o NaHCO_3 é capaz de aumentar a estabilidade da camada de vapor o que ficou evidenciado por todas as curvas referentes a este sal.

O NaHCO_3 também apresentou as menores taxas de resfriamento de todas as soluções analisadas como pode ser visto na Figura 43 e no Apêndice A. O comportamento desse sal deve-se ao fato da sua decomposição térmica ocorrer em temperaturas relativamente baixas, aproximadamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Maia; Osório, 2003), como mostra a reação:

Como pode-se perceber ocorre a liberação de CO_2 e H_2O em estado gasoso como produto da reação de sua decomposição térmica. Portanto, o bicarbonato de sódio atua de maneira a contribuir para a formação e estabilidade da camada de vapor pela liberação de produtos gasosos.

A fim de se analisar o comportamento de sais na ruptura da camada de vapor e nos mecanismos de resfriamento, vídeos em câmera lenta foram gravados dos quais foram retiradas imagens durante o resfriamento da sonda. As Figuras 46 a 48 mostram a sequência de ruptura da camada de vapor e a frente de molhamento estabelecida. As condições de ensaio para o registro dessas imagens estão descritas na tabela 8:

Tabela 8- Condição do meio para registro de imagens.

Meio	Concentração	Temperatura	Agitação
H_2O	-	45	0
NaHCO_3	5%	45	0
NaCl	12%	45	0

Na Figura 46-a, referente a água destilada, é possível notar que a camada de vapor sofre uma primeira instabilidade e se rompe na base da sonda (como indica a seta). Neste momento a sonda está ainda em temperatura elevada, caracterizada pela sua coloração incandescente. Nas Figuras 46-b e 46-c observa-se uma nova posição da quebra da camada de vapor e sua propagação. É possível observar que os três estágios de resfriamento estão simultaneamente presentes como descrito na seção 2.3.1 e Figura 12 deste trabalho. Na Figura 46-d observa-se a propagação das duas frentes de molhamento uma em direção a outra.

Figura 46 - Quebra e propagação da frente de molhamento em água destilada.

Fonte: Autor

A Figura 47 mostra a quebra e propagação da frente de molhamento na solução 5% NaHCO_3 . As setas indicam os pontos de instabilidade que surgiram e romperam a camada de vapor. Nota-se que a sonda já se encontrava em uma temperatura mais baixa, em comparação com a água, quando a camada de vapor se rompeu (Figura 47-a). É possível observar que os três estágios de resfriamento estão também simultaneamente presentes (Figuras 47-b, 47-c e 47-d) e que as duas frentes de resfriamento também apresentam sentido de propagação opostos (de baixo para cima e de cima para baixo) e tendem a se encontrarem (Figura 47-d).

Para estes dois casos, o surgimento de uma nova frente de molhamento na região superior deve-se ao fato do suporte da sonda não ser maciço (tubo) e assim seu resfriamento é favorecido, atingindo-se a temperatura de Leidenfrost mais rapidamente. Além disso o fluxo de vapor superaquecido dentro da própria camada de vapor em direção à superfície mantém a estabilidade da camada de vapor nas regiões superiores do suporte da sonda, justificando-se e assim o rompimento na base anterior ao rompimento na região superior.

Figura 47 - Quebra e propagação da frente de molhamento em solução 5% NaHCO_3 .

Fonte: Autor

A Figura 48 mostra imagens durante o resfriamento da sonda em uma solução 12% NaCl . É possível observar que nos instantes iniciais de contato com meio de resfriamento é gerada uma camada de ar ao redor da sonda (Figura 48-a) durante a submersão da sonda, provavelmente essa camada seja formada devido à maior tensão superficial da solução salina em relação a água destilada, porém ainda durante a submersão da sonda ela se rompe uniformemente por toda a superfície (Figura 48-b). É possível observar que o contato do líquido com a superfície quente evapora a água deixando adsorvido os cristais de sais sobre a superfície quente como apontam as setas na Figura 48-c, esse fenômeno está de acordo com a teoria apresentada por Luty (2010) e que aparentemente explodem através de micro explosões como pode ser visto pelo deslocamento das bolhas de ar próximo à região de adsorção, como

mostram as circunferências na Figura 48-d. A Figura 48-e mostra um novo recobrimento de sal e contato com o líquido que pode ser identificado pelo processo de “larvate boiling” ou pela teoria de revestimento superficial apresentadas por Moreaux; Chevrier e Beck, (1975) e Yeom et.al. (2018). A Figura 48-f, 48-g e 48-h mostram a redissolução do sal no meio e a permanência do segundo estágio de resfriamento.

Figura 48 - Resfriamento da sonda em solução 12% NaCl a 45°C

O tempo de resfriamento foi analisado sob o parâmetro L_d (índice de aceleração) descrito na seção 2.4.2 e, para os cálculos segundo a equação 5, adotaram-se as temperaturas de 850 °C e 300 °C e respectivos tempos. Os resultados das médias do L_d nas três temperaturas podem ser vistos na Figura 49.

Figura 49 - Índice de aceleração L_d .

Fonte: Autor

Observa-se que, exceto para o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), todos os outros sais apresentaram desempenho superior à água destilada a 25°C e 0 rpm, pois todos os valores do índice apresentam-se acima de 1. Ressalta-se que, apesar das taxas de resfriamento terem ficado abaixo da água para a solução 2% NaNO_2 , a inibição da camada de vapor nessa concentração, é capaz de reduzir o tempo de resfriamento em relação a água destilada.

4.2 Fluxo de Calor (q)

A fim de apresentar o comportamento do fluxo de calor em função da temperatura, extraídos das curvas de resfriamento das soluções analisadas, utilizou-se o software desenvolvido por Cremonini (2014), os resultados estão nas Figuras 50 e 51.

Figura 50 - Fluxo de calor em função da temperatura para as diferentes soluções salinas.

Fonte: Autor

É possível perceber os altos valores de fluxo de calor alcançados pela superfície da sonda, durante a maior parte do resfriamento, quando as soluções salinas Na_2SO_4 , NaCl e NaOH são empregadas na concentração de 2% a 25°C .

Assim como nas curvas de resfriamento o comportamento inferior aos demais sais das soluções de 2% NaNO_2 e 2% NaHCO_3 a 25°C e 0rpm se refletiu no fluxo de calor, apresentando inclusive o reflexo da camada de vapor da solução de NaHCO_3 .

Analisando-se o comportamento de todas as soluções salinas utilizadas pode-se perceber que não houve uma variação significativa da curva durante a queda de temperatura, portanto a Figura 51 demonstra apenas a variação do valor máximo atingido pelo fluxo de calor em função da concentração das soluções. Os valores do

fluxo máximo de todas as condições analisadas neste estudo estão contidos no Apêndice A.

Figura 51 - Variação do fluxo de calor máximo em função da concentração das soluções.

Fonte: Autor

A Figura 51 mostra que, assim como as taxas máximas e as curvas de resfriamento, em geral o aumento da concentração de sal aumenta os valores de fluxo de calor. A solução de NaHCO_3 apresenta os menores valores e variações de fluxo de calor devido à maior estabilidade da camada de vapor que atua como uma barreira à transferência de calor para o líquido. Percebe-se ainda que a diminuição do gradiente térmico entre a sonda e o líquido também reduz os valores máximo de fluxo de calor principalmente para as concentrações mais baixas.

Apesar das condições e métodos de ensaios e análise de resultados serem diferentes, o comportamento do fluxo de calor em função da temperatura mostra-se condizente com os apresentados em Guo, et.al.(2016).

4.3 Coeficiente de Transferência de Calor (h)

A fim de apresentar o comportamento do coeficiente de transferência de calor em função da temperatura extraídos das curvas de resfriamento das soluções analisadas, utilizaram-se os softwares desenvolvido por Cremonini (2014) e o

SQIntegra calculado de acordo com Feld e Réti (2010). Os resultados estão nas Figuras 52, 53 e 54.

Figura 52 - Coeficiente de transferência de calor em função da temperatura para as diferentes soluções salinas

Fonte: Autor

Nota-se uma grande diferença entre as curvas obtidas pelos diferentes softwares, essa variação provavelmente se deve às possíveis diferenças nos métodos de cálculos para a extração do coeficiente de transferência de calor, uma vez que para o cálculo no software SQIntegra a entrada para os cálculos se dá de maneira pontual, enquanto para o software desenvolvido por Cremonini os cálculos são feitos de maneira contínua sobre todos os pontos da curva de resfriamento. Porém nota-se um comportamento parecido em que o pico de valor máximo do coeficiente de transferência de calor (h_{max}) ocorre em temperaturas mais baixas (400-200 $^{\circ}C$).

Analisando-se o comportamento de todas as soluções salinas utilizadas pode-se perceber que não há uma variação significativa da curva durante a queda de temperatura para ambos os softwares analisados independentemente, portanto a Figuras 53 e 54 demonstram apenas a variação do valor máximo atingido pelo coeficiente de transferência de calor em função da concentração das soluções. Os

valores do $h_{\max}$ de todas as condições analisadas neste estudo estão contidos no Apêndice A, para ambos os softwares utilizados.

Fonte: Autor

Fonte: Autor

Observa-se que a solução de NaOH apresentou os maiores valores do $h_{\max}$ e as soluções de 2%NaHCO₃ e 2%NaNO₂ apresentaram, como esperado, os valores mais baixos do coeficiente de transferência de calor, sendo ainda possível visualizar o reflexo da camada de vapor referente a solução de bicarbonato de sódio em ambos os softwares (Figura 52). Ressalta-se que na época em que as análises foram feitas no SQIntegra em Budapeste, as curvas de resfriamento referente ao NaNO₂ ainda não haviam sido realizadas e, por isso, esses valores estão ausentes nos gráficos correspondentes desse software.

4.4 Ensaio de Dureza

Foi feita uma comparação entre os perfis de dureza, obtidos a partir das médias das medidas de dureza dos corpos de prova do aço SAE 1045 temperados em água, sulfato de sódio, cloreto de sódio, hidróxido de sódio, nitrito de sódio e bicarbonato de sódio todos a 45°C e sem utilização de agitação. Os perfis permitem observar as variações e microestruturas promovidas pelos diferentes meios de resfriamento.

A estimativa do percentual de martensita formada em função da medida de dureza baseou-se na Figura 55, para um aço de composição 0,45%C. Os perfis de dureza são apresentados na Figura 56.

Figura 55 - % Martensita em função do teor de carbono e valor de dureza.

Fonte: Canale; Totten, 2010

Figura 56 - Perfis de dureza do aço SAE 1045 temperado em diferentes meios.

Fonte: Autor

A Figura 56-a apresentou um comportamento anômalo em que uma parte interior do material possui valor de dureza superior à superfície. Este fenômeno conhecido como dureza invertida é característico de meios de resfriamentos que apresentam camada de vapor estável. Nesse caso, quando ocorre a ruptura da camada de vapor a superfície já se transformou em microconstituintes difusionais

como a perlita ou a bainita, porém regiões mais internas ainda estavam austenitizadas e, portanto, conseguem sofrer influência do resfriamento mais intenso do segundo estágio que pode ser responsável pelo refino da microestrutura ou formação da martensita, elevando os valores de dureza em regiões mais internas (Shimizu, N., Tamura, I., 1978a-b; Liscic, B., Grubisic, V., Totten, G. E. 1996). A dureza no centro voltou a cair devido as dimensões do corpo de prova que não permitiram um rápido resfriamento e a formação de uma microestrutura de característica mais dura.

A Figura 56-b mostra que a camada de vapor durou tempo suficiente para que todo o material se transformasse em microconstituintes difusionais antes da sua ruptura e, portanto, os valores de dureza são os mais baixos.

As soluções de Na_2SO_4 , NaCl , NaOH e NaNO_2 a 45°C mostraram ser capazes de temperar o aço SAE1045 superficialmente, apresentando valores de dureza correspondente a uma microestrutura composta por pelo menos 90% de martensita e atingindo cerca de 80% na região correspondente a $0,75R_{\text{aio}}$.

A eliminação da camada de vapor com a utilização de solução salina como meio de resfriamento é suficiente para atingir o máximo de dureza característica do aço SAE1045 e, portanto, a %C do material passa a ser predominante para o endurecimento superficial.

4.5 Micrografias

As micrografias serão apresentadas de maneira a representar as durezas atingidas pelo aço SAE1045 apresentadas na Figura 56.

Para os níveis de dureza que atingiram aproximadamente 57HRC pode-se observar que, de acordo com a Figura 55, espera-se uma microestrutura formada por praticamente 100% de martensita, como mostra a Figura 57. Nesse caso devido ao alto valor de extração de calor a morfologia da martensita se apresentará em formato de agulhas bem finas.

Para os níveis de dureza entre 51 e 53 HRC espera-se uma microestrutura formada por aproximadamente 90% de martensita. A Figura 58 mostra a formação de microconstituintes difusionais nos contornos de grão, região favorável à formação desses microconstituintes e martensita no interior do grão.

Figura 57 - Região superficial do aço SAE 1045 representando uma microestrutura 100% martensítica [57HRC], atacado com nital 2%.

Fonte: Autor

Figura 58 – Microestrutura do aço SAE 1045 representativa de faixas de dureza entre 51 e 53HRC, atacado com nital 2%.

Fonte: Autor

Para os níveis de dureza de aproximadamente 46 HRC espera-se uma microestrutura formada por aproximadamente 50% de martensita. A Figura 59 mostra o aumento da formação dos microconstituintes difusionais nos contornos de grão mas, ainda apresentando martensita na parte mais interna do grão.

Figura 59 – Microestrutura do aço SAE 1045 representativa de faixas de dureza de aproximadamente 46 HRC, atacado com nital 2%.

Fonte: Autor

Nos níveis de dureza entre 37 e 40 HRC espera-se uma microestrutura formada por uma grande parte de microconstituintes difusionais. A Figura 60 mostra uma microestrutura representativa desse grau de dureza, nota-se a formação e o aumento de microconstituintes difusionais como a ferrita acicular, perlita fina e bainita inferior característicos da alta taxa de resfriamento que esses meios apresentam e um parcela ainda que menor de martensita (áreas mais claras). Portanto, a microestrutura é composta por uma mistura de microconstituintes. As fases difusionais apresentam-se maiores nas regiões de contornos de grão com frações de martensita no interior. Essa formação deve-se ao fato das fases difusionais começarem a se formar preferencialmente nos contornos, porém com a redução da temperatura a difusão cessa e a austenita que resta (na parte interna do grão) atingiu valores suficientes para promover a sua transformação em martensita.

A Figura 61 mostra uma microestrutura representativa de valores de dureza na abaixo de 30 HRC, onde os microconstituintes difusionais de estruturas refinadas predominam.

Figura 60 - Microestrutura representativa de faixas de dureza de aproximadamente 37 a 40HRC, atacado com nital 2%.

Fonte: Autor

Figura 61 - Microestrutura representativa de faixas de dureza abaixo de 30 HRC, atacado com nital 2%.

Fonte: Autor

5. Conclusões

Os sais NaCl, Na₂SO₄, NaOH e NaNO₂ utilizados como aditivos para a formação de soluções aquosa mostraram que, independentemente da concentração e parâmetros do banho, são eficientes na eliminação de maneira uniforme da camada de vapor característica de meios de resfriamento voláteis e que é prejudicial nos tratamentos térmicos gerando distorções devido ao gradiente térmico gerado por sua ruptura não uniforme.

A solução aquosa com bicarbonato de sódio, NaHCO₃, apresentou resultado adverso dos demais sais analisados. A decomposição térmica sofrida por esse sal a aproximadamente 100 °C, tendo como produtos da reação a liberação de água (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂) em estado gasoso, contribuiu para a formação e estabilização da camada de vapor.

A influência da temperatura e agitação na água destilada mostrou que o aumento da temperatura auxilia a prolongar a duração da camada de vapor e que sob agitação de 800rpm a 35°C é possível eliminar a camada de vapor, porém a 45 °C a agitação não foi suficiente para causar o mesmo efeito.

O estudo mostrou que, para os sais NaCl, Na₂SO₄, NaOH e NaNO₂ o aumento da concentração dentro do estipulado neste estudo em geral eleva as taxas máximas de resfriamento, diminuindo o tempo de resfriamento. O aumento da concentração de NaHCO₃ aumenta a estabilidade e duração da camada de vapor, reduzindo as taxas de resfriamento e aumentando o tempo de resfriamento.

A utilização de agitação nas soluções salinas mostrou-se mais significativo aumentando as taxas máximas de resfriamento para as concentrações mais baixa (2 e 7%). A concentração em que se obteve os melhores resultados de desempenho foram nas concentrações de 12 e 15% apresentando concordância com a resultados já publicados por outros autores.

Por meio das imagens obtidas durante o resfriamento pode-se acompanhar o resfriamento e identificar possíveis processos descritos na literatura que interferem

nos mecanismos de resfriamento e justificam o aumento ou redução das propriedades avaliadas.

Para as soluções de NaCl, Na₂SO₄, NaOH e NaNO₂, o fluxo de calor em geral atingiu valores altos durante a maior parte do resfriamento da sonda garantindo uma uniformidade na extração de calor nas regiões de transformação de fase. O aumento da concentração também elevou o fluxo de calor máximo atingido, seguindo a mesma tendência das curvas de resfriamento. Para o NaHCO₃ o fluxo de calor durante o resfriamento apresentou valores inferiores devido à existência da camada de vapor que atua como uma barreira dificultando a transferência de calor.

Os softwares utilizados para o cálculo do coeficiente de transferência de calor (h) apresentaram valores diferentes, porém o comportamento das curvas de h versus temperatura apresentou a mesma tendência, tendo o pico máximo de coeficiente de transferência de calor em temperaturas mais baixas (400-200°C) durante o resfriamento. O efeito da camada de vapor também se refletiu reduzindo os valores do h nas soluções em que ela se apresentou.

O ensaio de dureza demonstrou que a eliminação da camada de vapor com a utilização de solução salina como meio de resfriamento é suficiente para atingir o máximo de dureza do aço SAE1045 e, portanto, a %C do material torna-se como predominante para o endurecimento superficial.

Embora o aumento da concentração eleve as taxas máximas de resfriamento, do ponto de vista industrial deve-se observar que esse valor, em geral, não sofre variações significativas e, como demonstrado pelo ensaio de dureza, a simples eliminação da camada de vapor é suficiente para endurecer superficialmente o material analisado.

Entre os meios analisados o NaOH, em geral, foi o que apresentou os valores mais altos das propriedades analisadas e o reflexo da maior capacidade de extração de calor é notado no perfil de dureza apresentando a maior capacidade de endurecimento na região central do aço SAE 1045.

6. Referências

Abdallahman, K. H.M.; Sabariman; Specht E. **Influence of salt mixture on the heat transfer during spray cooling of hot metals**, International Journal of Heat and Mass Transfer, 78, 2014, 76–83

An Overview of the Zeta Potential, Technical Brief 2012, Volume 2, Bethlehem, PA, USA Published by: Particle Sciences, Drug Development Services.

Arai, T.; Furuya, M. **Effect of hydrated salt additives on film boiling behavior at vapor film collapse**. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2009, v.131(1), 012902(1)– 012902(6).

Arai, T.; Furuya, M. **Effect of Salt Additives on Film Boiling Heat Transfer and Mechanism of Quenching Temperature Rise**, Heat Transfer—Asian Research, 2011, Vol. 40, No. 2, p. 101-113. doi. 10.1002/htj.20327

ASTM D6200 (2012): Standard test method for determination of cooling characteristics of quench oils by cooling curve analysis. West Conshohocken, 2012c, DOI:10.1520/D6200-01R12

ASTM D6482-06 (2016): Standard test method for determination of cooling characteristics of aqueous polymer quenchants by cooling curve analysis with agitation (tensi Method).

Atlas of Isothermal Transformation and Cooling Transformation Diagrams, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1977

Bhadeshia, H. K. D. H.; Honeycombe, S. R. **Chapter 3: The Iron-Carbon Equilibrium Diagram and Plain Carbon Steels**, Steels (Third Edition), 2006, 39-70

Brooks, C. R., **Principles of the heat treatment of plain carbon and alloy steels**. Ohio:ASM international, 1996

Buczek, A.; Telejko T. **Investigation of heat transfer coefficient during quenching in various cooling agents**, International Journal of Heat and Fluid Flow, 44, 2013, 358–364

Burns, J. L., Moore, T. L. e Archer, R. S., Trans. ASM, 26, 1, 1938, apud Reed-Hill, R. E., **Princípios de Metalurgia Física**, 2ª ed, GuanabaraDois, 1982

Canale, L.C.F.; Totten, G.E. **Quenching Technology**: A Selected Overview of the Current State-of-the-art, Materials Research, Vol. 8, No. 4, 2005, 461-467

Canale, L.C.F.; Totten, G.E.; Canale, A.C. **Polímeros de têmpera à base de PAG**, Minerva, vol.3 n.2, 2006, p.209-214

Canale, L.C.F.; Totten, G.E. **Hardening of Steels**. In Quenching Theory and Technology; 2nd Ed.; Liscic, B.; Tensi, H.M.; Canale, L.C.F.; Totten, G.E., Eds.; Taylor & Francis FL, 2010; 1–41.

Canale, L.C.F.; Vatavuk, J., Totten, G.E., Luo, X. **Problems Associated with Heat Treating**, Steel Heat Treating Technologies. Vol 4B, ASM Handbook, ASM International, 2014, p 29–73

Chandra, Q. C. S.; McCahan S. **The Effect of Dissolving Salts in Water Sprays Used for Quenching a Hot Surface**: Part 1-Boiling of Single Droplets, Journal of Heat Transfer, ASME, Vol.125, 2003, p.326-332

Chandra, Q. C. S.; McCahan S. **The Effect of Dissolving Salts in Water Sprays Used for Quenching a Hot Surface**: Part 2-Spray Cooling, Journal of Heat Transfer, ASME, Vol.125, 2003, 333-338

Classification and Designation of Carbon and Low-Alloy Steels, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, Vol 1, ASM Handbook, ASM International, 1990, p 140–194

Craig, V.S.J.; Ninham, B.W.; Pashley, R.M. **The Effect of Electrolytes on Bubble Coalescence in Water**, J. Phys. Chem., 1993, Vol. 7, p. 10192-10197. doi 10.1021/j100141a047

Cremonini, G.E.S.O. **Aplicação do método inverso de condução de calor na avaliação de fluidos de resfriamento para têmpera**, 2014, 173, Dissertação Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Dhir, V. K. **Boiling heat transfer**, Annual Review of Fluid Mechanics, 1998, Vol. 30 365-401

Esab, Disponível

em <http://www.esab.com.br/br/pt/education/blog/tratamento_termico_alivio_tensoes_soldagem.cfm>. acesso 30/11/2018

Felde, I; Réti, T. **Evaluation Of Hardening Performance of Cooling Media by Using Inverse Heat Conduction Methods and Property Prediction**, Journal of Mechanical Engineering, 56, 2010 - 2, 77-83

Fernandes, P; Prabhu, K. N. **Effect of section size and agitation on heat transfer during quenching of AISI 1040 steel**, Journal of Materials Processing Technology, 183, 2007, 1-5

Guo, R.; et.al. **Investigation of dissolved salts on heat transfer for aluminum alloy 2024 during spray quenching**, Applied Thermal Engineering, 107, 2016, 1065–1076

Heat Treater's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels, Second Edition, ASM, 1995

Herring, D. H., **Atmosphere Heat Treatment: Atmospheres, Quenching, Testing - Vol. 2**, LLC; 1st edition, 2015

Hsu, S.-H.; et.al. **On the formation of vapor film during quenching in de-ionized water and elimination of film boiling during quenching in natural sea water**, International Journal of Heat and Mass Transfer, 86, 2015, p. 65-71.

Huang, C.-K.; Carey, V.P. **The effects of dissolved salt on the Leidenfrost transition**, International Journal of Heat and Mass Transfer 50, 2007, p.269–282

Jeschar, R.; Specht, E.; Köhler, C. **Heat Transfer during Cooling of Heated Metals with Vaporizable Liquids**, In Quenching Theory and Technology; 2nd Ed.; Liscic, B.; Tensi, H.M.; Canale, L.C.F.; Totten, G.E., Eds.; Taylor & Francis FL, 2010; 159-178.

Jothi Prakash, C.G.; Prasanth R. **Enhanced boiling heat transfer by nano structured surfaces and nanofluids**, Renewable and Sustainable Energy Reviews 82, 2018, 4028–4043

Kern, R. **Distortion and Cracking**, II: Distortion from Quenching, Heat Treating, 1985, March, p 41-45.

Kobasko, N.I. **Intensive steel quenching methods**. In Quenching Theory and Technology; 2nd Ed.; Liscic, B.; Tensi, H.M.; Canale, L.C.F.; Totten, G.E., Eds.; Taylor & Francis FL, 2010; 509–567.

Kobasko, N.I.; Aronov, M.A.; Powell, J. **Critical Heat Flux Densities and Characteristics of Heat Transfer During Film Boiling**, In Intensive Quenching Systems: Engineering and Design, Eds. N.I. Kobasko, M.A. Aronov, J. Powell and G.E. Totten, 2010, ASTM International, West Conshohocken, PA. p. 45-61. ISBN: 978-0-8031-7019-3

Kobasko, N.I. **Effect of free electrons in steel on its quenching process in water and water salt solutions**, EUREKA: Physics and Engineering, Number 1, p.39-46, 2018

Komatsu, D. **Estudo do comportamento do óleo de soja como fluido de têmpera na presença de aditivos anticorrosivos**, 2009, 153, Dissertação Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009

KORAD, T. et al., **Improving Quench Hardening of Low Carbon Steel**, Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.21, No.1, 2011,67-74

Krauss, G. **Principles of Heat Treatment of Steel**, American Society for Metals, Ohio, EUA, 1980

Künzel, Th., Einfluß der Wiederbenetzung auf die allotrope Modifikationsänderung tauchgekühlter Metallkörper, Doctoral thesis, Faculty of Mechanical Engineering, Technical University of Munich, Munich, Germany, 1986, apud Tensi, Hans M. In **Wetting Kinematics** In In Quenching Theory and Technology; 2nd Ed.; Liscic, B.; Tensi, H.M.; Canale, L.C.F.; Totten, G.E., Eds.; Taylor & Francis, FL, 2010; 179-203

Liscic, B.; Grubisic, V.; Totten, G. E. **Controllable Delayed Quenching. "Equipment and Processes**. Proceedings of the Second Interl. Conference on Quenching and the Control of Distortion. ASM International. 8p, 1996.

Liscic, B. et. al **Quenching Theory and Technology**; 2nd Ed. Eds.; Taylor & Francis FL, 2010.

Lozano, D. **Quenching: Brine and Caustic**. In Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys. Taylor and Francis: New York, Published online: 13 Apr 2016; 2824-2833.

Luty, W., **Cooling Media and Their Properties**. In Quenching Theory and Technology; 2nd Ed.; Liscic, B.; Tensi, H.M.; Canale, L.C.F.; Totten, G.E., Eds.; Taylor & Francis, FL, 2010; 359–443.

Maia, A. S, Osorio, V.K.L. **Decomposição Térmica do Bicarbonato de Sódio – Do Processo Solvay ao Diagrama tipo Ellingham**, Quim. Nova, Vol. 26, No. 4, 2003, 595-601

Martínez-Cázares, G. M. et.al., **High-Speed Quenching of High Carbon Steel**, Materials Performance and Characterization, Vol. 3, No. 4, 2014, pp. 256–267, doi:10.1520/MPC20140021. ISSN 2165-39920

Moreaux, F.; Chevrier, J.C.; Beck, G. **Destabilization of Film Boiling by Means of a Thermal Resistance**, Int. J. Multiphase, vol.2, Elsevier, 1975.

Moreaux, F.; Beck., G.; Archambault, P. **Effect of workpiece surface properties on cooling behavior**. In Quenching Theory and Technology; 2nd Ed.; Liscic, B.; Tensi, H.M.; Canale, L.C.F.; Totten, G.E., Eds.; Taylor & Francis, FL, 2010; 289–313.

Narazaki, M.; Totten, G.E.; Webster, G.M. **Hardening by reheating quenching**. In Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel; Totten, G.E., Ed.; ASM International, OH, 2002; 270–274.

Otero, R. L. S., **Calculation of Kobasko's Simplified Heat Transfer Coefficients from Cooling Curve Data Obtained with Small Probes**, Journal of ASTM International, Vol. 9, No. 4, 2012, p. 1-8.

Otero, R. S. **Potencialidade do uso de formulações de óleo de soja epoxidado e ester metílico de ácido graxo como fluidos de resfriamento no tratamento térmico de têmpera de aços**, 2014, 254, Tese Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014

Owaku, S. **Quench Distortion of Steel Parts**, Netsu Shori (J. Jpn. Soc. Heat Treatment) 1992, Vol. 32, No. 4, p 198-202.

Petrash, L. V. **Some Physical Phenomena During Quenching**, Translated from Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov, No 6, 1973.

Pletcher, D. **The Interfacial Region**, In A First Course in Electrode Processes, 2nd Edition, 2009, RSC Publishing, London-UK , 316 p. ISBN: 978-1-84755-893-0

Ramesh, G.; Prabhu, K, N. **Spatial Dependence of Heat Flux Transients and Wetting Behavior During Immersion Quenching of Inconel 600 Probe in Brine and Polymer Media**, Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 45B, 2014, 1355-1369

Ramesh, G.; Prabhu, K, N. **Effect of Polymer Concentration on Wetting and Cooling Performance During Immersion Quenching**, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2015

Silva, A. L. V. C. e Mei, P. R., **Aços e ligas especiais**, 2ª ed, Edgard Blücher, 2006

Sher I.; Harari R.; Reshef R.; Sher E. **Film boiling collapse in solid spheres immersed in a sub-cooled liquid**, Applied Thermal Engineering, 36, 2012, 219-226

Shimizu, N. Tamura, I. **Inverse Quench-hardening of Steel**. Transactions ISIJ, 18, 5p, 1978 a.

Shimizu, N. Tamura, I. **Effect of the discontinuous change in cooling rate during continuous cooling on perlitic transformation behavior of steel**. Transactions ISIJ, 17, 7p, 1978 b.

Tensi, H.M.; Stich, A.; Totten G.E. **Fundamentals of Quenching**, Metal Heat Treating, Mar./Apr.1995, p 20-28.

Tensi, H. M. et. al, **Quenching Uniformity and Surface Cooling Mechanisms**, Heat Treating: Proceedings of the 16th Conference, 1996, Ohio.

Tensi, H.M.; Totten G.E.; Webster, G.M. **Proposal to Monitor Agitation of Production Quench Tanks**, In Heat Treating: Including the 1997 International Induction Heat Treating Symposium – Proc.. of the 17th Conf. , Eds. D.L. Milam, D.A. Poteet, G.D. Pfaffmann, V. Rudnev, A. Muehlbauer, and W.B. Albert, 1997, ASM International, Materials Park, OH, p 423-441.

Tensi, H.M; Liscic, B. **Determination of Quenching Power of Various Fluids**. In Quenching Theory and Technology; 2nd Ed.; Liscic, B.; Tensi, H.M.; Canale, L.C.F.; Totten, G.E., Eds.; Taylor & Francis FL, 2010; 315–358.

Totten, G.E.; Bates, C.E.; Clinton, N.A. **Handbook of Quenchants and Quenching Technology**, 1993, ASM International, Materials Park, OH.

Troiano, A. R. e Greninger, A. B., Metal Progress, 50,303, 1946, apud Reed-Hill, R. E., **Princípios de Metalurgia Física**, 2ª ed, GuanabaraDois, 1982

Von Bergen, R.T. **The Effects of Quenchant Media Selection on the Distortion of Engineered Steel Parts**, In Quenching and Distortion Control, Ed. G.E. Totten, 1992, ASM International, Materials Park, OH, p 275-282.

Yeom, H. et.al. **Transient pool boiling heat transfer of oxidized and roughened Zircaloy-4 surfaces during water quenching**, International Journal of Heat and Mass Transfer 120 (2018) 435–446

Zavarine, I. N. Metal progress, 1935, p43-46

Zeta Potential: A Complete Course in Five Minutes, Published by Zeta-Meter, Inc., Staunton, VA, USA.

Zhao, J.C.; Notis, M. R. **Continuous cooling transformation kinetics versus isothermal transformation kinetics of steels: a phenomenological rationalization of experimental observations**, Materials Science and Engineering, R15, 1995, p135-208.

Apêndice A

Sal/Meio	°C	%	rpm	CR/TX MAX [°C/s]	TEMP. CR/TX MAX [°C]	TX 700 [°C/s]	TX 300 [°C/s]	TX 200 [°C/s]	t ₈₅₀₋₇₀₀ [s]	t ₈₅₀₋₃₀₀ [s]	t ₈₅₀₋₂₀₀ [s]	Ld 850-300	q _{max} [W/m²]	h _{max} [W/m²K] (Cremonini)	h _{max} [W/m²K] (SQIntegra)
H ₂ O	25	-	0	232	656	221	86	36	4,9	7,3	9	-	3,99E+06	1,78E+04	-
H ₂ O	25	-	500	234	641	153	85	42	5,3	8,3	9,9	0,88	3,64E+06	1,64E+04	-
H ₂ O	25	-	800	243	658	232	87	48	2,3	4,7	6,1	1,55	3,87E+06	2,12E+04	-
H ₂ O	35	-	0	204	586	171	84	35	4,6	7	8,8	1,04	3,24E+06	1,47E+04	-
H ₂ O	35	-	500	196	581	11	86	41	3,8	6,6	8,2	1,11	3,25E+06	1,38E+04	-
H ₂ O	35	-	800	240	640	231	85	46	2,6	5	6,6	1,46	3,91E+06	1,92E+04	-
H ₂ O	45	-	0	171	569	104	83	35	6	9	10,8	0,81	2,55E+06	9,91E+03	-
H ₂ O	45	-	500	167	543	40	86	40	4,9	8,2	9,8	0,89	2,59E+06	1,08E+04	-
H ₂ O	45	-	800	179	567	111	85	42	5,8	8,6	10,3	0,85	2,80E+06	1,08E+04	-
Na ₂ SO ₄	25	2	0	258	683	255	88	39	2,1	4,4	6	1,66	4,38E+06	2,24E+04	1,22E+04
Na ₂ SO ₄	25	7	0	270	691	269	88	38	1,6	3,8	5,4	1,92	5,10E+06	2,53E+04	1,03E+04
Na ₂ SO ₄	25	12	0	284	714	281	85	34	1,8	4	5,8	1,83	5,62E+06	3,33E+04	1,29E+04
Na ₂ SO ₄	25	15	0	285	712	282	86	36	0,9	3,2	4,9	2,28	5,22E+06	3,45E+04	1,46E+04
Na ₂ SO ₄	25	2	500	264	693	263	89	43	1,4	3,7	5,3	1,97	4,67E+06	2,30E+04	1,18E+04
Na ₂ SO ₄	25	7	500	277	694	275	89	43	1,8	4	5,7	1,83	5,27E+06	2,93E+04	1,38E+04
Na ₂ SO ₄	25	12	500	286	724	285	86	39	1,7	3,8	5,5	1,92	5,75E+06	3,88E+04	1,44E+04
Na ₂ SO ₄	25	15	500	289	716	286	84	39	0,9	3,2	4,9	2,28	5,49E+06	4,32E+04	1,17E+04
Na ₂ SO ₄	25	2	800	265	700	265	94	51	1,8	3,9	5,4	1,87	4,70E+06	2,47E+04	1,35E+04
Na ₂ SO ₄	25	7	800	279	710	277	88	47	1,8	4	5,5	1,83	5,26E+06	3,18E+04	1,58E+04
Na ₂ SO ₄	25	12	800	292	699	292	88	46	2	4,2	5,8	1,74	5,91E+06	5,80E+04	1,50E+04
Na ₂ SO ₄	25	15	800	289	715	286	85	44	1,7	3,9	5,6	1,87	5,73E+06	4,35E+04	1,95E+04
Na ₂ SO ₄	35	2	0	228	648	222	90	39	2,4	4,7	6,3	1,55	3,71E+06	1,75E+04	1,04E+04
Na ₂ SO ₄	35	7	0	269	710	268	86	38	1,7	4	5,5	1,83	4,96E+06	2,71E+04	1,38E+04
Na ₂ SO ₄	35	12	0	266	707	265	84	36	1,2	3,4	5	2,15	5,46E+06	2,25E+04	1,26E+04

Na ₂ SO ₄	35	15	0	282	731	281	87	36	0,8	3	4,8	2,43	4,58E+06	3,40E+04	1,43E+04
Na ₂ SO ₄	35	2	500	244	676	242	88	42	2,2	4,4	6	1,66	4,06E+06	1,99E+04	1,10E+04
Na ₂ SO ₄	35	7	500	272	710	270	86	42	2,2	4,4	5,9	1,66	5,14E+06	2,66E+04	1,31E+04
Na ₂ SO ₄	35	12	500	284	698	283	88	41	1,9	4,2	5,8	1,74	5,64E+06	3,97E+04	1,37E+04
Na ₂ SO ₄	35	15	500	280	725	278	87	39	1,4	3,7	5,3	1,97	5,68E+06	3,07E+04	1,43E+04
Na ₂ SO ₄	35	2	800	227	637	217	89	44	2,3	4,6	6,3	1,59	3,56E+06	1,72E+04	1,03E+04
Na ₂ SO ₄	35	7	800	279	708	277	92	49	1,7	3,8	5,3	1,92	5,17E+06	3,40E+04	1,40E+04
Na ₂ SO ₄	35	12	800	291	729	290	87	43	1,4	3,7	5,3	1,97	5,86E+06	5,93E+04	1,48E+04
Na ₂ SO ₄	35	15	800	284	720	282	86	40	0,9	4,8	3,2	1,52	5,52E+06	3,63E+04	1,40E+04
Na ₂ SO ₄	45	2	0	207	592	168	94	39	3,9	6,3	7,9	1,16	3,27E+06	1,85E+04	9,87E+03
Na ₂ SO ₄	45	7	0	249	715	248	90	35	1	3,3	5	2,21	4,85E+06	2,05E+04	1,22E+04
Na ₂ SO ₄	45	12	0	260	724	259	83	36	1,2	3,6	5,3	2,03	5,14E+06	1,98E+04	1,41E+04
Na ₂ SO ₄	45	15	0	268	740	263	85	35	1,3	3,5	5,3	2,09	5,42E+06	2,26E+04	1,28E+04
Na ₂ SO ₄	45	2	500	198	609	174	86	42	3,2	5,7	7,1	1,28	2,99E+06	1,65E+04	8,94E+03
Na ₂ SO ₄	45	7	500	271	704	269	90	43	1,1	3,3	4,9	2,21	5,02E+06	2,97E+04	1,45E+04
Na ₂ SO ₄	45	12	500	274	717	272	86	39	1,9	4,2	5,8	1,74	5,50E+06	2,85E+04	1,35E+04
Na ₂ SO ₄	45	15	500	268	728	266	86	37	1,2	3,6	5,2	2,03	5,40E+06	2,24E+04	1,23E+04
Na ₂ SO ₄	45	2	800	200	606	186	88	44	2,8	5,2	6,8	1,40	3,06E+06	1,58E+04	1,03E+04
Na ₂ SO ₄	45	7	800	271	737	272	92	49	1,8	3,9	5,4	1,87	5,13E+06	3,28E+04	1,49E+04
Na ₂ SO ₄	45	12	800	273	726	272	87	43	1,6	3,8	5,4	1,92	5,47E+06	2,74E+04	1,53E+04
Na ₂ SO ₄	45	15	800	273	716	271	86	39	1,4	3,7	5,3	1,97	5,37E+06	2,77E+04	1,49E+04
NaCl	25	2	0	264	682	262	87	37	2	4,3	6,1	1,70	4,55E+06	2,45E+04	1,55E+04
NaCl	25	7	0	273	695	272	88	36	2,3	4,6	6,3	1,59	5,31E+06	2,69E+04	1,16E+04
NaCl	25	12	0	276	690	275	88	36	1,8	4,1	5,8	1,78	5,37E+06	2,72E+04	1,59E+04
NaCl	25	15	0	280	702	277	87	38	2,7	4,8	6,5	1,52	5,44E+06	3,23E+04	1,56E+04
NaCl	25	2	500	260	671	258	88	41	1,7	3,9	5,4	1,87	4,43E+06	2,33E+04	1,17E+04
NaCl	25	7	500	283	715	281	85	41	1,7	3,9	5,6	1,87	5,41E+06	3,43E+04	1,84E+04
NaCl	25	12	500	282	712	279	85	38	2,2	4,4	6	1,66	5,48E+06	3,20E+04	1,32E+04

NaCl	25	15	500	283	723	282	87	41	2,2	4,4	6	1,66	5,57E+06	3,55E+04	1,13E+04
NaCl	25	2	800	267	678	266	89	45	2	4,3	5,8	1,70	4,75E+06	2,54E+04	1,10E+04
NaCl	25	7	800	285	708	282	87	45	2	4,3	5,8	1,70	5,39E+06	3,78E+04	1,81E+04
NaCl	25	12	800	278	727	277	87	44	2	4,3	5,9	1,70	5,50E+06	2,88E+04	1,25E+04
NaCl	25	15	800	282	723	281	88	45	3	5,3	6,8	1,38	5,62E+06	3,82E+04	1,51E+04
NaCl	35	2	0	248	667	273	86	35	1,8	4,2	5,9	1,74	3,97E+06	2,21E+04	1,35E+04
NaCl	35	7	0	256	710	255	88	36	2	4,3	6	1,70	5,05E+06	1,86E+04	1,16E+04
NaCl	35	12	0	256	706	256	88	37	2,8	5	6,7	1,46	5,22E+06	2,11E+04	1,44E+04
NaCl	35	15	0	281	707	278	88	38	1,6	3,7	5,3	1,97	5,44E+06	3,48E+04	1,63E+04
NaCl	35	2	500	257	671	255	88	40	2,6	4,8	6,4	1,52	4,30E+06	2,57E+04	1,22E+04
NaCl	35	7	500	266	695	265	87	40	1,6	3,8	5,5	1,92	5,07E+06	2,47E+04	1,13E+04
NaCl	35	12	500	276	700	276	88	38	2,5	4,7	6,3	1,55	5,41E+06	3,00E+04	1,78E+04
NaCl	35	15	500	263	712	260	89	40	2,4	4,7	6,6	1,55	5,25E+06	1,99E+04	1,38E+04
NaCl	35	2	800	255	671	252	88	45	2,7	4,9	6,4	1,49	4,22E+06	2,56E+04	1,23E+04
NaCl	35	7	800	276	691	276	88	42	1,9	4,1	5,8	1,78	5,27E+06	3,20E+04	1,41E+04
NaCl	35	12	800	260	721	259	88	42	1,8	4,1	5,7	1,78	5,20E+06	1,88E+04	1,50E+04
NaCl	35	15	800	274	694	274	87	41	1,8	4,1	5,7	1,78	5,44E+06	2,89E+04	1,84E+04
NaCl	45	2	0	217	627	202	88	37	3,8	6,2	7,8	1,18	3,44E+06	1,70E+04	8,77E+03
NaCl	45	7	0	229	734	221	88	37	2	4,4	6	1,66	4,74E+06	1,77E+04	1,03E+04
NaCl	45	12	0	250	733	244	89	38	2,9	5,2	6,8	1,40	5,18E+06	1,90E+04	1,04E+04
NaCl	45	15	0	250	705	248	89	38	2,8	5	6,7	1,46	5,02E+06	1,97E+04	1,25E+04
NaCl	45	2	500	211	617	191	89	40	2,9	5,4	7	1,35	3,40E+06	1,70E+04	1,05E+04
NaCl	45	7	500	260	725	258	88	39	2,1	4,4	6	1,66	5,16E+06	1,92E+04	1,04E+04
NaCl	45	12	500	267	726	267	88	40	2,7	5	6,6	1,46	5,36E+06	2,48E+04	1,27E+04
NaCl	45	15	500	269	712	267	88	40	2,6	4,8	6,3	1,52	5,14E+06	2,62E+04	1,10E+04
NaCl	45	2	800	223	629	207	88	41	3,7	6	7,7	1,22	3,52E+06	1,88E+04	1,07E+04
NaCl	45	7	800	253	695	251	88	41	2,4	4,7	6,3	1,55	4,91E+06	2,14E+04	1,15E+04
NaCl	45	12	800	249	697	248	89	41	2,6	4,8	6,3	1,52	4,99E+06	1,89E+04	1,01E+04

NaCl	45	15	800	268	698	267	88	41	2,3	4,6	6,2	1,59	5,30E+06	2,61E+04	1,15E+04
NaHCO ₃	25	2	0	183	544	94	94	43	5,7	8,4	9,8	0,87	2,82E+06	1,56E+04	9,06E+03
NaHCO ₃	25	5	0	166	539	39	88	41	5,7	9,2	10,8	0,79	2,57E+06	1,11E+04	8,68E+03
NaHCO ₃	25	7	0	165	531	35	83	39	5,9	9,4	11	0,78	2,56E+06	1,04E+04	7,94E+03
NaHCO ₃	25	2	500	190	572	110	93	46	5,3	7,9	9,3	0,92	3,02E+06	1,38E+04	9,64E+03
NaHCO ₃	25	5	500	163	509	35	90	48	4,5	8,3	9,8	0,88	2,50E+06	1,24E+04	8,08E+03
NaHCO ₃	25	7	500	174	557	29	86	42	4,6	8	9,6	0,91	2,84E+06	1,09E+04	1,45E+04
NaHCO ₃	25	2	800	169	505	72	96	50	5,8	8,8	10,25	0,83	2,48E+06	1,45E+04	1,00E+04
NaHCO ₃	25	5	800	167	535	46	92	49	4,9	8,2	9,6	0,89	2,59E+06	1,16E+04	8,40E+03
NaHCO ₃	25	7	800	158	521	70	88	47	5,7	8,8	10,3	0,83	2,26E+06	1,13E+04	9,32E+03
NaHCO ₃	35	2	0	168	534	36	91	40	7,2	10,6	12,1	0,69	2,60E+06	1,26E+04	7,86E+03
NaHCO ₃	35	5	0	154	511	30	84	37	7,1	10,9	12,6	0,67	2,32E+06	1,05E+04	7,43E+03
NaHCO ₃	35	7	0	144	491	25	88	39	7,6	12,4	10,7	0,59	2,18E+06	1,05E+04	8,04E+03
NaHCO ₃	35	2	500	171	526	50	92	43	6,3	9,3	10,8	0,78	2,64E+06	1,29E+04	8,50E+03
NaHCO ₃	35	5	500	160	521	40	86	41	6,1	9,6	11,2	0,76	2,39E+06	1,14E+04	7,86E+03
NaHCO ₃	35	7	500	148	493	30	85	44	4,7	9	11,2	0,81	2,18E+06	1,11E+04	7,27E+03
NaHCO ₃	35	2	800	165	503	53	92	48	6,2	9,4	10,8	0,78	2,42E+06	1,42E+04	8,64E+03
NaHCO ₃	35	5	800	161	529	34	87	46	6	9,7	11,3	0,75	2,47E+06	1,15E+04	7,54E+03
NaHCO ₃	35	7	800	152	515	42	86	46	6,1	9,6	13,9	0,76	2,26E+06	1,05E+04	7,39E+03
NaHCO ₃	45	2	0	133	478	30	86	40	7,8	12,2	13,75	0,60	1,91E+06	9,95E+03	6,56E+03
NaHCO ₃	45	5	0	132	483	23	86	43	8,1	9,7	11,3	0,75	1,94E+06	9,42E+03	6,35E+03
NaHCO ₃	45	7	0	134	485	31	81	36	6	12,7	14,5	0,57	1,98E+06	9,56E+03	6,72E+03
NaHCO ₃	45	2	500	163	536	38	88	41	6,7	10,2	11,7	0,72	2,53E+06	1,12E+04	6,71E+03
NaHCO ₃	45	5	500	146	514	28	84	38	7,6	11,7	13,3	0,62	2,16E+06	1,00E+04	7,92E+03
NaHCO ₃	45	7	500	127	458	33	83	40	5	10,4	11,9	0,70	1,81E+06	9,73E+03	7,27E+03
NaHCO ₃	45	2	800	156	504	25	91	44	7,7	11,4	12,9	0,64	2,35E+06	1,22E+04	9,75E+03
NaHCO ₃	45	5	800	136	478	35	81	34	5,7	12,8	14,6	0,57	1,93E+06	1,05E+04	7,94E+03
NaHCO ₃	45	7	800	133	475	23	85	42	7,5	10,3	12	0,71	1,89E+06	1,01E+04	6,94E+03

NaOH	25	2	0	264	674	261	88	37	1,7	3,8	5,5	1,92	4,40E+06	3,14E+04	1,45E+04
NaOH	25	7	0	278	713	276	88	37	1,6	3,7	5,4	1,97	5,46E+06	2,84E+04	1,34E+04
NaOH	25	12	0	302	731	301	83	32	1,3	3,6	5,3	2,03	6,31E+06	1,16E+05	2,43E+04
NaOH	25	15	0	266	713	262	72	33	1	3,7	5,5	1,97	5,09E+06	1,89E+04	1,05E+04
NaOH	25	2	500	263	672	262	88	40	1,4	3,6	5,2	2,03	4,46E+06	2,96E+04	1,77E+04
NaOH	25	7	500	276	688	275	87	41	1,3	3,6	5,1	2,03	5,59E+06	2,62E+04	1,72E+04
NaOH	25	12	500	303	715	299	80	40	1,3	3,4	5,1	2,15	6,04E+06	1,40E+05	1,76E+04
NaOH	25	15	500	263	717	261	68	33	1	3,8	5,9	1,92	5,08E+06	1,79E+04	9,23E+03
NaOH	25	2	800	273	700	273	88	44	2,2	4,3	5,9	1,70	4,83E+06	3,01E+04	1,35E+04
NaOH	25	7	800	274	741	275	91	46	1,4	3,6	5,1	2,03	5,52E+06	2,67E+04	2,35E+04
NaOH	25	12	800	302	713	298	87	47	1,2	3,3	4,9	2,21	6,01E+06	1,15E+05	2,14E+04
NaOH	25	15	800	302	702	300	87	45	1,6	3,8	5,3	1,92	6,17E+06	1,32E+05	2,23E+04
NaOH	35	2	0	241	681	239	89	34	1,9	4,2	6	1,74	3,95E+06	1,74E+04	1,14E+04
NaOH	35	7	0	274	719	272	89	37	1,4	3,7	5,3	1,97	5,44E+06	2,83E+04	2,37E+04
NaOH	35	12	0	296	715	294	87	32	1,4	3,6	5,4	2,03	5,77E+06	8,67E+04	1,87E+04
NaOH	35	15	0	236	678	236	78	30	1,4	3,9	5,8	1,87	4,03E+06	1,48E+04	1,14E+04
NaOH	35	2	500	252	692	250	90	42	1,7	3,9	5,6	1,87	4,32E+06	1,97E+04	1,31E+04
NaOH	35	7	500	279	734	277	88	39	1,6	3,8	5,5	1,92	5,61E+06	3,32E+04	1,74E+04
NaOH	35	12	500	297	722	295	86	38	1,4	3,6	5,4	2,03	6,10E+06	1,09E+05	1,40E+04
NaOH	35	15	500	255	691	252	85	35	1,2	3,5	5,2	2,09	4,28E+06	2,36E+04	1,29E+04
NaOH	35	2	800	252	646	242	92	44	1,7	3,8	5,4	1,92	4,01E+06	3,04E+04	1,37E+04
NaOH	35	7	800	273	742	272	87	43	1,8	4	6,6	1,83	5,42E+06	2,76E+04	1,76E+04
NaOH	35	12	800	300	710	296	85	43	1,9	4,1	4,7	1,78	5,91E+06	1,57E+05	2,14E+04
NaOH	35	15	800	256	673	254	85	42	2,6	4,8	6,4	1,52	4,31E+06	2,52E+04	1,05E+04
NaOH	45	2	0	225	635	203	92	39	2,8	5,1	6,6	1,43	3,62E+06	2,13E+04	1,21E+04
NaOH	45	7	0	269	721	267	89	36	1,8	4,1	5,7	1,78	5,31E+06	3,17E+04	1,41E+04
NaOH	45	12	0	285	701	282	86	32	1,2	3,3	5,1	2,21	5,56E+06	5,38E+04	2,20E+04
NaOH	45	15	0	294	716	292	84	28	1,2	3,4	5,3	2,15	5,71E+06	1,09E+05	1,97E+04

NaOH	45	2	500	206	596	183	90	40	2,9	5,4	7	1,35	3,19E+06	1,59E+04	1,00E+04
NaOH	45	7	500	274	744	270	87	38	1,5	3,8	5,4	1,92	5,37E+06	3,24E+04	4,73E+03
NaOH	45	12	500	293	713	291	86	37	0,9	3,1	4,8	2,35	5,65E+06	9,02E+04	2,15E+04
NaOH	45	15	500	255	693	253	85	38	1,7	4	5,7	1,83	4,67E+06	2,06E+04	2,51E+04
NaOH	45	2	800	205	627	196	81	44	2,8	5,2	6,7	1,40	3,13E+06	2,00E+04	1,04E+04
NaOH	45	7	800	273	744	269	89	44	1,5	3,7	5,3	1,97	5,40E+06	2,88E+04	2,20E+04
NaOH	45	12	800	292	713	289	86	44	1,7	3,8	5,4	1,92	5,74E+06	7,27E+04	1,80E+04
NaOH	45	15	800	278	713	277	86	41	1,4	3,6	4,3	2,03	5,21E+06	3,69E+04	2,42E+04
NaNO ₂	25	2	0	183	638	174	80	31	2,7	5,4	7,2	1,35	2,78E+06	8,89E+03	-
NaNO ₂	25	7	0	277	685	277	88	39	1,2	3,4	5	2,15	5,06E+06	3,47E+04	-
NaNO ₂	25	12	0	267	733	260	81	41	1,2	3,7	5,3	1,97	5,67E+06	1,95E+04	-
NaNO ₂	25	15	0	265	751	256	82	39	1,1	3,6	5,2	2,03	5,59E+06	1,78E+04	-
NaNO ₂	25	2	500	175	607	160	81	45	2,8	5,7	7,2	1,28	2,59E+06	8,93E+03	-
NaNO ₂	25	7	500	283	693	282	94	45	1,4	3,6	5,1	2,03	5,28E+06	4,22E+04	-
NaNO ₂	25	12	500	267	756	260	79	41	0,9	3,4	5,2	2,15	5,23E+06	1,92E+04	-
NaNO ₂	25	15	500	318	726	315	93	41	1,4	3,6	5,1	2,03	6,41E+06	3,29E+05	-
NaNO ₂	25	2	800	202	665	198	93	52	1,9	4,5	5,9	1,62	3,22E+06	1,03E+04	-
NaNO ₂	25	7	800	285	716	284	94	47	1,4	3,6	5,1	2,03	5,38E+06	4,36E+04	-
NaNO ₂	25	12	800	270	749	261	78	46	1,4	3,8	5,4	1,92	5,58E+06	2,01E+04	-
NaNO ₂	25	15	800	319	728	317	93	47	1,7	3,8	5,2	1,92	6,53E+06	4,67E+05	-
NaNO ₂	35	2	0	170	595	143	80	38	2,9	5,8	7,6	1,26	2,52E+06	9,39E+03	-
NaNO ₂	35	7	0	260	710	257	86	40	1,6	3,8	5,5	1,92	5,10E+06	1,80E+04	-
NaNO ₂	35	12	0	260	736	251	90	42	1,4	3,7	5,3	1,97	5,57E+06	1,80E+04	-
NaNO ₂	35	15	0	298	710	297	93	38	2,1	4,1	5,7	1,78	5,86E+06	1,40E+05	-
NaNO ₂	35	2	500	169	576	129	84	43	3,9	6,8	8,4	1,07	2,53E+06	9,81E+03	-
NaNO ₂	35	7	500	254	720	252	90	43	2,1	4,3	5,8	1,70	4,96E+06	1,70E+04	-
NaNO ₂	35	12	500	261	747	255	88	43	1,4	3,8	5,4	1,92	5,36E+06	1,78E+04	-
NaNO ₂	35	15	500	308	709	304	94	42	1,8	3,8	5,4	1,92	6,07E+06	8,86E+05	-

NaNO ₂	35	2	800	172	628	160	81	46	2,4	5,3	6,9	1,38	2,55E+06	8,58E+03	-
NaNO ₂	35	7	800	261	726	258	85	43	1,6	3,9	5,6	1,87	5,36E+06	1,75E+04	-
NaNO ₂	35	12	800	265	741	258	92	46	1,4	3,7	5,2	1,97	5,45E+06	1,93E+04	-
NaNO ₂	35	15	800	313	719	310	93	44	1,4	3,6	5	2,03	6,16E+06	7,94E+02	-
NaNO ₂	45	2	0	149	567	121	77	36	2,9	6,1	7,8	1,20	2,14E+06	8,34E+03	-
NaNO ₂	45	7	0	249	657	244	85	37	2,4	4,8	6,4	1,52	4,14E+06	2,55E+04	-
NaNO ₂	45	12	0	250	744	245	75	35	1,8	4,3	6,1	1,70	5,25E+06	1,51E+04	-
NaNO ₂	45	15	0	273	712	271	92	38	2,1	4,2	5,8	1,74	5,29E+06	3,43E+04	-
NaNO ₂	45	2	500	139	527	97	80	41	3,9	7,3	9,1	1,00	2,01E+06	8,60E+03	-
NaNO ₂	45	7	500	199	659	196	85	40	2,9	5,4	7,1	1,35	3,37E+06	1,39E+04	-
NaNO ₂	45	12	500	267	743	256	79	39	1,4	3,8	5,6	1,92	5,48E+06	2,02E+04	-
NaNO ₂	45	15	500	303	702	299	91	39	1,3	3,4	4,9	2,15	6,05E+06	8,49E+05	-
NaNO ₂	45	2	800	152	586	133	79	43	2,7	5,8	7,5	1,26	2,20E+06	8,44E+03	-
NaNO ₂	45	7	800	246	683	245	83	47	2,3	4,7	6,2	1,55	4,28E+06	2,25E+04	-
NaNO ₂	45	12	800	248	747	251	82	43	1,3	3,8	5,4	1,92	5,25E+06	1,47E+04	-
NaNO ₂	45	15	800	314	721	311	94	43	0,9	3,1	4,6	2,35	6,02E+06	2,87E+05	-

Apêndice B – Trabalhos Futuros

- Estudo do efeito da mistura de sais no comportamento dos mecanismos de resfriamento dessas soluções.
- Estudo do controle/otimização da ruptura da camada de vapor na solução de bicarbonato de sódio promovida pela adição de outros sais.
- Estudo da relação química dos ânions e sua influência no eletrólito como meio de resfriamento.