**CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO ALTERNATIVA
PARA MEIOS DE RESFRIAMENTO UTILIZADOS NO TRATAMENTO
TÉRMICO DE TÊMPERA**

ALESSANDRO FRAGA FARAH

**Tese apresentada à Área Interunidades
em Ciência e Engenharia de Materiais da
EESC, IFSC, IQSC, da Universidade de
São Paulo, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Ciência e
Engenharia de Materiais**

Orientadora: Profa. Dra. Lauralice de Campos Franceschini Canale

**São Carlos – São Paulo
2002**

DEDALUS - Acervo - EESC

31100037172

✓

Class.	TESE - EESC
Cutt.	2826
Tombo	T055/03
Sysno	1297699

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC/USP

F219c Farah, Alessandro Fraga
Caracterização de óleos vegetais como alternativa
para meios de resfriamento utilizados no tratamento
térmico de têmpera / Alessandro Fraga Farah.
-- São Carlos, 2002.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de
Química de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2002.
Área : Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof^a. Dr^a. Lauralice de Campos
Franceschini Canale.

1. Óleos vegetais. 2. Tratamento térmico de
têmpera. 3. Meios de têmpera. 4. Oxidação. I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerez@jf.sc.usp.br

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
ALESSANDRO FRAGA FARAH APRESENTADA À ÁREA
INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS,
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17-12-2002.**

COMISSÃO JULGADORA:

L. F. Canale

Prof.ª. Dra. Lauralice de C. F. Canale (Orientadora e Presidente) – EESC-USP

Wanda A. M. Hoff

Prof.ª. Dra. Wanda Aparecida Machado Hoffman – UFSCar

Luiz Cláudio Cândido

Prof. Dr. Luiz Cláudio Cândido – UFOP

Paulo Cezar Ribli Duarte de Souza

Prof. Dr. Paulo Cezar Ribli Duarte de Souza – UNIP

Ovidio Richard Crnkovic

Prof. Dr. Ovidio Richard Crnkovic – EESC-USP

À Solange, minha esposa, e
aos meus pais Jamil e Célia.

AGRADECIMENTOS

À professora Lauralice de Campos Franceschini Canale, pela orientação, amizade e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao professor Ovídio Richard Crnkovic, pelo apoio, colaboração e amizade.

Aos técnicos Eliezer, Pedro, Silvano, João, e Alberto, do Departamento de Engenharia de Materiais, pela atenção e colaboração.

Às secretárias Regina, Ana, Eliete e Lúcia do Departamento de Engenharia de Materiais, pela atenção e gentileza dispensadas.

À Dona Elza, pelo ambiente saudável e pela simpatia.

À amizade e apoio dos colegas dentro e fora do Departamento.

Ao Dr. Mauro Roberto Fernandes, do Departamento de Química da USP – São Carlos, pelas análises e instruções.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Às empresas fabricantes de óleos, Castrol, Microquímica e Shell, pela doação dos produtos.

Ao Sr. Dalton Falleiros, pelo auxílio prestado.

Ao Sr. Flávio Martinez, pela colaboração.

Ao Sr. Carlos Sartori, pela colaboração.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
<i>ABSTRACT</i>	x
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVOS	4
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 - Tratamento Térmico de Têmpera	5
3.2 - Mecanismos de Têmpera	8
3.2.1 - Configuração da Peça	9
3.2.2 - Estágios de Resfriamento	11
3.2.3 - Variáveis de Processo que Afetam o Comportamento do Resfriamento por Imersão	15
3.2.3.1 - Temperatura do Banho	15
3.2.3.2 - Efeito da Agitação do Meio	17
3.2.3.3 - Efeito da Oxidação e Rugosidade Superficial	19
3.2.3.4 - Efeito do Tamanho da Seção Transversal	20
3.2.3.5 - Efeito da Geometria do Corpo de Prova	22
3.2.3.6 - Efeito da Composição do Aço	22

3.2.3.7 - Efeito da Seleção do Meio	23
3.3 - Meios de Resfriamento	24
3.3.1 - Água	24
3.3.2 - Soluções Salinas e Cáusticas	25
3.3.3 - Banho de Sais e Metais Fundidos	26
3.3.4 - Soluções de Polímeros	26
3.3.5 - Óleos	27
3.4 - Óleos Minerais	29
3.4.1 - Propriedades	29
3.4.2 - Classificação dos Óleos Minerais	31
3.4.2.1 - Convencionais	31
3.4.2.2 - Acelerados	32
3.4.2.3 - Martêmpera	34
3.4.3 - Características de um Óleo de Têmpera Ideal	35
3.5 - Óleos Vegetais	36
3.5.1 - Características Físicas e Químicas	37
3.5.2 - Características de Resfriamento	41
* 3.5.3 - Biodegradabilidade	43
3.6 - Caracterização dos Óleos de Têmpera (Manutenção, Controle e Seleção)	45
3.6.1 - Medidas das Características de Remoção de Calor	46
3.6.1.1 - Métodos para Determinar o Poder de Resfriamento dos Meios de Têmpera	47

3.6.1.1.1 - Método Magnético	47
3.6.1.1.2 - Teste do Arame Quente	49
3.6.1.1.3 - Teste do Intervalo	49
3.6.1.1.4 - Curvas de Resfriamento	50
3.6.1.1.5 - Sistema Meinhardt (Houghton Quench Test)	53
3.6.1.2 - Métodos para Determinar o Poder de Têmpera dos Meios de Têmpera	54
3.6.3.2.1 - Testes de Imersão	54
3.6.3.2.2 - Teste do Ensaio Jominy Modificado	55
3.6.3.2.3 - Métodos Relacionados com as Curvas de Resfriamento	56
3.6.2 - Contaminação do Óleo de Têmpera com Água	59
*3.6.3 - Oxidação do Óleo de Têmpera	60
<i>Viscosidade</i>	
3.6.4 - Avanços na Análise de Óleos Usados	69
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	74
* 4.1 - Materiais Utilizados	74
* 4.2 - Curvas de Resfriamento	75
4.3 - Análise do Ponto de Fulgor	77
* 4.4 - Análise da Viscosidade	78
4.5 - Análise da Acidez (Número de Neutralização)	78
* 4.6 - Equipamento de Envelhecimento Acelerado	79
4.6.1 - Descrição e Funcionamento do Equipamento	79
4.6.2 - Descrição do Ensaio	82

4.7 - Poder de Têmpera	83
4.7 - Influência da Temperatura do Banho	84
4.8 - Espectroscopia por Infravermelho (IRS)	85
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
5.1 - Ponto de Fulgor	86
5.2 - Viscosidade	87
5.3 - Número de Acidez	89
5.4 - Espectroscopia por Infravermelho (IRS)	92
5.5 - Curvas de Resfriamento dos Óleos Estudados	100
5.5.1 - Curvas Características de cada tipo de Óleo Estudado	100
5.5.2 - Temperatura do Banho	104
5.5.3 - Envelhecimento Acelerado	109
5.6 - Poder de Têmpera	116
5.6.1 - Método Empírico (IVF HP)	116
5.6.2 - Curvas em U	117
6 - CONCLUSÕES	128
7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	130
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

- A	Austenita
- ACR	Poliacrilato de Sódio
- AISI	"American Iron and Steel Institute"
- ASTM	"American Society for Testing and Materials"
ATTT	"Association Technique de Traitement Thermique"
- B	Bainita
- CCT	Continuous Cooling Transformation
CR	Taxa de Resfriamento na Faixa de Temperatura de 500 a 600°C
CR _F	Taxa de Resfriamento na Temperatura de Transformação Ferrita/Perlita
CR _M	Taxa de Resfriamento na Temperatura de Início de Formação da Martensita
DSC	"Differential Scanning Calorimetry"
EHD	"Elastohydrodynamic"
- F	Ferrita
GM	"General Motors"
GPC	"Gel Permeation Chromatography"
HP	"Hardening Power"
- IRS	"Infrared Spectroscopy"
máx.	Máximo
- M _s	Temperatura de Início de Formação da Martensita
M _f	Temperatura de Fim de Formação da Martensita
- Ni	Níquel
- PAG	Poliaquileno Glicol
PAH	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
PDSC	"Pressure Differential Scanning Calorimetry"
- PEO	"Polietil Oxazoline"
- PVA	Álcool Polivinil
- PVP	Polivinil Pirrolidone

– SAE	“Society of Automotive Engineers”
t_0	Tempo de Início de Resfriamento
t_1	Tempo de Resfriamento até a Temperatura de 354°C
t_f	Tempo Final do Molhamento
t_s	Tempo Inicial do Molhamento
T_c	Temperatura de Início do Segundo Estágio de Resfriamento
T_d	Temperatura de Fim do Segundo Estágio de Resfriamento
T_f	Temperatura de Fim de Transformação (Perlita e Ferrita)
T_s	Temperatura de Início de Transformação (Perlita e Ferrita)
– TTT	Temperatura, Tempo e Transformação
TOST	“Turbine Oils Standard Test”
T_{VP}	Temperatura de Transição entre a Fase Vapor e a Fase de Nucleação de Bolhas
T_{CP}	Temperatura de Transição entre a Fase de Nucleação de Bolhas e a Fase de Resfriamento Convectivo
V	Valor de Cálculo de Temperabilidade de Tamura
β	Ângulo de Contato
Δt_w	Intervalo de Tempo de Molhamento
ϕ	Diâmetro

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diagrama TTT de um aço AISI 1045	7
Figura 2 -	Gradientes de temperatura e outros fatores que afetam a têmpera de uma engrenagem, em meio líquido quiescente volátil	10
Figura 3 -	Mecanismos de resfriamento	12
Figura 4 -	Taxa de resfriamento como função da temperatura da sonda	13
Figura 5 -	Efeito da temperatura do banho nas curvas de resfriamento da água	16
Figura 6 -	Efeito da velocidade de agitação do meio nas curvas de resfriamento	18
Figura 7 -	Influência da oxidação superficial no intervalo de tempo de molhamento	20
Figura 8 -	Influência do diâmetro da sonda no comportamento das curvas de resfriamento	21
Figura 9 -	Influência do meio de têmpera no comportamento das curvas de resfriamento	23
Figura 10 -	Efeito da aditivação, dos óleos de têmpera, na camada de vapor e na transformação do aço	33
Figura 11 -	Desenho esquemático do quenchômetro GM (a) e do seu princípio de operação (b)	48
Figura 12 -	Diferentes patamares de resfriamento para a mesma classificação do Quenchômetro GM, analisados por curvas de resfriamento	49
Figura 13 -	Várias representações de curvas de resfriamento	52
Figura 14 -	Desenhos esquemáticos das sondas utilizadas na determinação das curvas de resfriamento. (a) JIS K 2242 (Japão); (b) AFNOR NFT-60778 (França); (c) ASTM - ISO 9950 (EUA)	53
Figura 15 -	Desenho esquemático da sonda do sistema Meinhardt de resfriamento	54

Figura 16 - Cálculo do poder de têmpera através das curvas de resfriamento. (a) Para óleos; (b) Para polímeros	59
Figura 17 - Relação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato	64
Figura 18 - Relação da viscosidade e do ângulo de contato (molhabilidade) na taxa máxima de resfriamento	65
Figura 19 - Detalhes da sonda tipo Wolfson. (a) Sonda inteira. (b) Detalhe da ponta da sonda	76
Figura 20 - Equipamento utilizado na obtenção das curvas de resfriamento	77
Figura 21 - Desenho esquemático do sistema de envelhecimento de óleos	80
Figura 22 - Desenho esquemático da caixa usada no resfriamento do sistema	81
Figura 23 - Análise comparativa da viscosidade cinemática, a 40°C, dos óleos antes e depois (48 horas) do ensaio de envelhecimento acelerado	88
Figura 24 - Análise comparativa do número de acidez, dos óleos vegetais, antes (0 horas) e a cada 12 horas de ensaio de envelhecimento acelerado	89
Figura 25 - Análise comparativa do número de acidez, dos óleos minerais, antes (0 horas) e a cada 12 horas de ensaio de envelhecimento acelerado	90
Figura 26 - Espectros de infravermelho dos óleos minerais convencionais: (a) MC1; (b) MC157	92
Figura 27 - Espectros de infravermelho dos óleos minerais acelerados: (a) MA32; (b) MA157	93
Figura 28 - Espectros de infravermelho dos óleos: (a) Soja refinado; (b) Vegeto-Animal	94
Figura 29 - Espectro de infravermelho do óleo de mamona	94
Figura 30 - Espectros de infravermelho do óleo mineral convencional MC1, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado	95
Figura 31 - Espectros de infravermelho do óleo mineral convencional MC157, novo e após 48 horas de envelhecimento acelerado	96

Figura 32 - Espectros de infravermelho do óleo mineral acelerado MA32, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado	97
Figura 33 - Espectros de infravermelho do óleo mineral acelerado MA157, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado	97
Figura 34 - Espectros de infravermelho do óleo de soja refinado, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado	98
Figura 35 - Espectros de infravermelho do óleo vegeto-animal, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado	99
Figura 36 - Espectros de infravermelho do óleo de mamona, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado	99
Figura 37 - Curvas de resfriamento, relacionando temperatura por tempo e por taxa de resfriamento, para os óleos minerais convencionais MC1 e MC157, a 60°C	101
Figura 38 - Curvas de resfriamento, relacionando temperatura por tempo e por taxa de resfriamento, para os óleos minerais acelerados MA32 e MA157, a 60°C.	102
Figura 39 - Curvas de resfriamento, relacionando temperatura por tempo e por taxa de resfriamento, para o óleo de soja refinado, óleo vegeto-animal e óleo de mamona, a 60°C	103
Figura 40 - Curvas de resfriamento, relacionando a variação da temperatura do banho, para o óleo mineral convencional MC1, de 60 a 120°C	104
Figura 41 - Curvas de resfriamento, variando da temperatura do banho, para o óleo mineral convencional MC157, de 60°C a 120°C	105
Figura 42 - Curvas de resfriamento, relacionando a variação da temperatura do banho, para o óleo mineral acelerado MA32, de 60°C a 120°C	105
Figura 43 - Curvas de resfriamento, relacionando a variação da temperatura do banho, para o óleo mineral acelerado MA157, de 60 a 120°C	106
Figura 44 - Curvas de resfriamento, relacionando a variação da temperatura do banho, para o óleo de soja refinado, de 60°C a 120°C	107
Figura 45 - Curvas de resfriamento, relacionando a variação da temperatura do banho, para o óleo vegeto-animal, de 60°C a 120°C	108

- Figura 46 - Curvas de resfriamento, relacionando a variação da temperatura do banho, para o óleo de mamona, de 60°C a 120°C 108
- Figura 47 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo mineral convencional MC1, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo 110
- Figura 48 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo mineral convencional MC157, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo 111
- Figura 49 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo mineral acelerado MA32, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo 112
- Figura 50 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo mineral acelerado MA157, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo 113
- Figura 51 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo de soja refinado, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo 114
- Figura 52 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo vegeto-animal, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo. 115
- Figura 53 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo de mamona cru, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo. 115

Figura 54 - Curvas em U, para o óleo mineral convencional MC1 novo e após 48 horas de envelhecimento	118
Figura 55 - Curvas em U, para o óleo mineral convencional MC157 novo e após 48 horas de envelhecimento	119
Figura 56 - Curvas em U, para o óleo mineral acelerado MA32 novo e após 48 horas de envelhecimento	120
Figura 57 - Curvas em U, para o óleo mineral acelerado MA157 novo e após 48 horas de envelhecimento	121
Figura 58 - Curvas em U, para o óleo de soja refinado novo e após 48 horas de envelhecimento	122
Figura 59 - Curvas em U, para o óleo vegeto-animal novo e após 48 horas de envelhecimento	122
Figura 60 - Curvas em U, para o óleo de mamona novo e com 48 horas de envelhecimento	123
Figura 61 - Curvas em U, dos os óleos estudados, na condição de novos	124
Figura 62 - Curvas em U, dos óleos estudados, na condição de envelhecidos por 48 horas	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Efeito da adição de sulfonato de sódio nas propriedades de um óleo de têmpera convencional	34
Tabela 2 - Conteúdo de ácidos graxos de alguns óleos vegetais	39
Tabela 3 - Características físicas e químicas de alguns óleos vegetais	41
Tabela 4 - Ensaio e métodos recomendados para óleos de têmpera	63
Tabela 5 - Resultado do ponto de fulgor dos óleos estudados, antes e depois dos ensaios de envelhecimento acelerado	86
Tabela 6 - Relação do poder de têmpera (HP) calculado para os óleos	117

RESUMO

FARAH, A. F. (2002). *Caracterização de óleos vegetais como alternativa para meios de resfriamento utilizados no tratamento térmico de têmpera*. São Carlos, 140p. Tese (Doutorado) - Área de Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais dos Institutos de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo.

No presente trabalho são relatados os resultados obtidos através de ensaios de caracterização de óleos de têmpera, tais como ponto de fulgor, viscosidade, número de acidez, espectroscopia por infravermelho e curvas de resfriamento, comparando óleos vegetais em estudo, com óleos minerais comerciais já utilizados como meios de resfriamento de têmpera. As curvas de resfriamento foram efetuadas utilizando sonda tipo Wolfson, nas temperaturas de 60, 80, 100 e 120°C. Os ensaios de viscosidade foram feitos na temperatura de 40°C. Adicionalmente, também foram efetuados ensaios de envelhecimento e oxidação dos óleos, utilizando um equipamento de envelhecimento acelerado, desenvolvido especialmente para este fim. De maneira geral, os óleos vegetais estudados apresentaram desempenho igual ou superior aos óleos minerais comerciais já utilizados em tratamentos térmicos de têmpera.

Palavras-chave: Óleos vegetais; Tratamento térmico de têmpera; Meios de têmpera; Oxidação.

ABSTRACT

FARAH, A. F. (2002). *Characterization of vegetable oils as an alternative quenchants to heat treatment*. São Carlos, 140p. Thesis (Doctor) - Área de Interunidades de Ciência e Engenharia de Materiais dos Institutos de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo.

In the present work are related the results obtained from the quenchant oils characterization tests such as flash point, viscosity, acid number, infrared spectroscopy and cooling curves. In all tests the vegetables oils were compared with commercial quenchant mineral oils. Cooling curves were performed using Wolfson's probe at 60, 80, 100 and 120°C. Viscosity tests were made in the temperature of 40°C. Additional tests were performed for aging and oxidation studies, using an apparatus especially developed for that. In a general way, the vegetable oils have presented equal or best performance than the commercial quenchant mineral oils.

Key words: Vegetable Oils, Quenching, Heat Treatment, Quenchants; Oxidation.

1 - INTRODUÇÃO

Os aços e outras ligas metálicas podem exibir uma grande variedade de propriedades dependendo da sua composição e das fases presentes. A sua microestrutura e portanto, as suas propriedades podem ser modificadas por tratamento térmico. O tratamento térmico é um dos principais fundamentos utilizados em engenharia quando se deseja alguma aplicação específica e propriedades finais desejadas na utilização dos materiais metálicos.

O tratamento térmico refere-se ao processo de aquecimento de uma peça por um determinado tempo, em temperatura adequada, e posterior resfriamento em meio conveniente, com o objetivo de modificar a sua microestrutura e alterar as suas propriedades mecânicas. Existe uma grande variedade de tratamentos térmicos, entre eles podemos citar o tratamento térmico de têmpera.

O tratamento térmico de têmpera consiste do endurecimento do aço por meio do resfriamento rápido da austenita até sua transformação em uma estrutura bastante dura e frágil, a martensita. Para que essa transformação ocorra, é necessário que a extração de calor da peça seja tal que atinja o

completo endurecimento. Essa velocidade de resfriamento é específica para cada aço e depende da sua composição química e também da capacidade de extração de calor do meio de resfriamento utilizado. Entretanto, a variedade dimensional e geométrica das peças tratadas nas indústrias, fazem com que a velocidade de resfriamento dos fluidos de têmpera seja controlada, determinando algumas condições que eliminem ou minimizem ao máximo as distorções e trincas, que são inerentes ao processo de transformação martensítica, devido à diferença de gradiente térmico entre a superfície e o centro da peça, e também à variação volumétrica do produto de transformação. A velocidade de resfriamento pode ser variada dependendo do meio utilizado.

Entre os meios de resfriamento mais utilizados, o óleo mineral é um dos mais favoráveis às características de extração de calor necessárias a realização de uma têmpera. Entretanto, a dependência da importação, a vulnerabilidade de preço, o grande potencial de contaminação do meio ambiente e o fato de ser fonte de energia esgotável, tem despertado o interesse dos fabricantes e fornecedores de óleos de têmpera pelas pesquisas de novos fluidos e fontes renováveis na área de tratamento térmico de têmpera.

Os óleos vegetais têm sido pesquisados recentemente para aplicações de têmpera, principalmente na formulação base dos meios de resfriamento, devido as vantagens de serem potencialmente biodegradáveis e de fonte renovável. Entretanto, a sua instabilidade de oxidação e a sua

estreita faixa de viscosidade, são os principais obstáculos no uso dos óleos vegetais como meio de têmpera.

A resistência à oxidação e a viscosidade dos óleos minerais utilizados na têmpera, são normalmente obtidos durante o processo de refinamento e formulação. Entretanto, quando estão expostos a altas temperaturas durante a têmpera, estes óleos também sofrem o processo de deterioração ou oxidação, que provocam mudanças físicas e físico-químicas nas suas propriedades alterando as características de extração de calor.

O controle das propriedades e características dos óleos de têmpera é uma das grandes preocupações dos fabricantes e fornecedores, uma vez que influenciam diretamente nas características e propriedades das peças temperadas.

2 - OBJETIVOS

- Estudar as características e o comportamento de alguns óleos vegetais na sua utilização como meios de resfriamento de têmpera, realizando ensaios para avaliação do comportamento físico (viscosidade, ponto de fulgor, número de acidez) e do comportamento físico-químico (curvas de resfriamento), essenciais na caracterização dos óleos de têmpera.
- Comparar essas propriedades com as dos óleos minerais convencionalmente utilizados como meios de resfriamento.
- Estudar o comportamento dos óleos novos após oxidação, que ocorre normalmente no uso, ao longo dos anos. Sendo assim, também propor um sistema laboratorial que promovesse a oxidação precoce dos óleos, sem a necessidade do ensaio em campo.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma abordagem do conteúdo teórico, a respeito do tema proposto, baseado em trabalhos e pesquisas que relatam o complexo processo de tratamento térmico de têmpera e que darão subsídios ao desenvolvimento do trabalho.

3.1 - Tratamento Térmico de Têmpera

A têmpera do aço consiste no resfriamento do componente, a partir de uma temperatura de austenitização. A diferença de temperatura entre a peça e o meio de resfriamento e também a velocidade de resfriamento podem variar bastante, dependendo do material a ser tratado e do meio de resfriamento no qual a peça é colocada.

As temperaturas de aquecimento, para as quais o resfriamento começa, variam dependendo do aço a ser tratado, de 750°C a 1250°C, ou ainda mais baixas quando se trata de materiais não-ferrosos.

No processo de têmpera de aços carbono e aços liga (também inclui os ferros fundidos), o aquecimento do material é realizado dentro da faixa de temperatura na qual a estrutura se torne totalmente austenítica. O material é então resfriado rapidamente (temperado) para que se forme uma nova estrutura que é dura e relativamente frágil, a martensita, que posteriormente passa por um tratamento térmico de revenimento. O grau de dureza desenvolvido depende de dois fatores, da temperabilidade do aço e do meio de resfriamento utilizado.

A temperabilidade, segundo Krauss (1980), está relacionada as características do aço, tais como tamanho de grão, composição química e homogeneidade da austenita, e é normalmente medida pela profundidade da zona endurecida ao longo da seção transversal do material temperado. Ou seja, a temperabilidade de um aço é a sua suscetibilidade de desenvolver estrutura martensítica.

As velocidades de resfriamento necessárias para obter as microestruturas para os aços, normalmente são obtidas nos diagramas genericamente denominados TTT (Tempo - Temperatura - Transformação) que podem ser construídos usando resfriamentos contínuos (Diagramas CCT) ou resfriamentos isotérmicos (Diagramas ITT).

Segundo Hilder (1988), estes diagramas não fornecem dados quantitativos de temperabilidade, pois são construídos para análise dos constituintes e/ou fases que são produzidos nas temperaturas intermediárias durante o resfriamento.

Um diagrama TTT de um aço AISI 1045 é mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Diagrama TTT de um aço AISI 1045. (Callister, 1997).

Como pode ser visto na Figura 1, a transformação da austenita (A) nos produtos de transformação ferrita (F) e perlita (P) ocorre em resfriamentos mais lentos. A estrutura bainítica (B) se forma abaixo de 550°C e acima da temperatura de início de transformação da martensita (M_s).

Para uma completa transformação martensítica é necessário que a velocidade de resfriamento seja rápida o bastante, para que não haja tempo dos outros produtos de transformação aparecerem.

Esses diagramas, entretanto, não são suficientes para descrever os complexos mecanismos que ocorrem quando se realiza o tratamento térmico de têmpera.

3.2 - Mecanismos de Têmpera

Apesar das técnicas de resfriamento terem sido muito diversificadas, especialmente nas décadas mais recentes, segundo Liscic (1997), a têmpera por imersão ainda constitui a maior parte de todos os processos de têmpera.

Se todas as peças fossem de geometria simples, obter-se-ia facilmente a dureza desejada na têmpera. Entretanto, na prática, tais condições raramente existem. Segundo Liscic (1997), existem diversos fatores que influenciam na transferência de calor e nas transformações metalúrgicas do processo de resfriamento que envolvem a têmpera por imersão. Tais fatores podem ser listados como:

a) Características da peça:

Composição química e tamanho de grão (características de transformação);

Massa da peça (tamanho da seção transversal crítica);

Geometria e condições superficiais (razão superfície/volume);

b) Características do meio de resfriamento:

Densidade (peso molecular);

Viscosidade;

Calor específico;

Condutividade térmica do fluido;

Temperatura de ebulição;

Propriedades de molhamento do líquido.

c) Variáveis do processo de têmpera:

Temperatura do banho;

Mecanismos de agitação;

Direção do fluxo;

Concentração da solução (quando aplicável).

Dos fatores listados acima, alguns deles são controlados durante o tratamento térmico e são conhecidos como parâmetros de têmpera, sendo muitos deles, relacionados ao controle de distorção das peças temperadas, conforme relatado nos estudos de Bergen (1994).

A configuração da peça, o poder de resfriamento do meio de têmpera, a temperatura do meio de têmpera e grau de agitação do mesmo, são as variáveis mais importantes no procedimento de têmpera.

3.2.1 - Configuração da Peça

Segundo Boyer & Cary (1988), relativos à peça, diversas características envolvidas no mecanismo de têmpera podem ser citadas:

- Condições internas da peça que afetam o fornecimento de calor para a superfície;
- Superfície e condições externas que afetam a remoção de calor;

A Figura 2 ilustra alguns fatores envolvidos no mecanismo de têmpera.

Figura 2 - Gradientes de temperatura e outros fatores que afetam a temperatura de uma engrenagem, em meio líquido quiescente volátil (Boyer & Cary, 1988).

O ponto A (Figura 2), indica que a configuração irregular da engrenagem afeta o fluxo de calor de dentro da engrenagem para a área temperada. Nota-se que a alta temperatura persiste perto da superfície, na raiz do dente da peça, onde grandes bolhas de vapor são retidas.

O líquido sofre um inevitável movimento devido a ação de imersão, a turbulência de ebulição e correntes de convecção. O mínimo de agitação pode eventualmente dissipar o calor acumulado ao redor da peça.

Líquidos de temperatura voláteis produzem algum vapor em todas as temperaturas de operação. Acima do ponto de ebulição, o vapor torna-se bastante abundante e uma camada de vapor é formada ao redor da superfície da peça. Esta camada é mantida por calor radiado enquanto está disponível (ponto B). A temperatura acima da qual esta camada de vapor é totalmente mantida, é chamada de temperatura característica do líquido.

A baixas temperaturas, o vapor consiste de bolhas que variam de tamanho dependendo da relação de tensão de fronteira do líquido, do gás e do sólido nas temperaturas de interesse. Em um líquido, podem ser formadas pequenas bolhas que são facilmente destacadas (ponto D), mas há outras bolhas formadas em menor número que são aderentes (ponto C). Este fenômeno é referido como tamanho característico de bolhas do líquido. Para qualquer líquido volátil a adesão mecânica das bolhas de vapor (ponto C), pode retardar a transferência de calor da região afetada. Desta forma um mínimo de volatilidade é desejável a um meio de têmpera.

Em peças de geometria mais simples, o fluxo de calor do centro para a superfície da peça fica mais facilitado.

3.2.2 - Estágios de Resfriamento

O caminho mais utilizado para descrever, com certa precisão, o complexo mecanismo de têmpera, para um dado meio, é o desenvolvimento de sua curva de resfriamento sob condições controladas.

Segundo Totten et al. (1988) e Bergen (1994), a curva de resfriamento revela os vários mecanismos de resfriamento que ocorrem durante o processo de têmpera. Por exemplo, quando um aço austenitizado é temperado em um meio líquido volátil, tal como água, óleo ou um polímero aquoso, três estágios de transferência de calor ocorrem. Estes estágios refletem três diferentes mecanismos de resfriamento que ocorrem durante a

têmpera de metais. Estas três zonas de resfriamento são conhecidas como estágios, e são notadamente registradas pelas curvas de resfriamento.

A Figura 3 mostra uma curva de resfriamento característica.

Figura 3 - Mecanismos de resfriamento (Tensi et al., 1995).

Conforme relatam Boyer & Cary (1988), Hilder (1988), Totten et al. (1993), Bergen (1994), Tensi et al. (1994), Han et al. (1996) e Tensi et al. (1997), o primeiro estágio (estágio de camada de vapor) é caracterizado pela formação de uma camada de vapor ao redor do metal quente. Isto ocorre porque a temperatura na superfície da peça é tão alta que o líquido de resfriamento é vaporizado e forma um estável filme de vapor ao redor da peça. Neste estágio o resfriamento é lento devido à camada de vapor que envolve a peça agindo como um isolante, e o resfriamento ocorre principalmente por radiação através do filme de vapor. Em algumas soluções aquosas este estágio não é detectado.

No segundo estágio (estágio de nucleação de bolhas), o mecanismo de resfriamento é caracterizado por violenta ebulição na interface do metal, onde altas taxas de transferência de calor são produzidas. Este estágio começa quando a temperatura da superfície do metal é reduzida ao ponto que o contínuo filme de vapor arrebenta, criando condições para um borbulhamento acelerado e uma grande transferência de calor, devido ao movimento do líquido quente sobre a superfície da peça. O ponto de ebulição do meio é que determina a conclusão deste estágio.

A temperatura de transição do primeiro para o segundo estágio de resfriamento é classicamente conhecida como fenômeno (ou temperatura) de Leidenfrost e é independente da temperatura inicial da tampa para um mesmo meio de resfriamento utilizado, conforme relatado por Totten et al. (1993) e Tensi et al. (1997), e ilustrada na Figura 4.

Figura 4 - Taxa de resfriamento como função da temperatura da sonda (Totten et al., 1993).

O terceiro estágio (estágio de resfriamento convectivo), ver Figura 3, começa quando o metal se resfria abaixo do ponto de ebulição do fluido de têmpera. A taxa de resfriamento neste estágio é menor que a desenvolvida no estágio anterior, conforme observado por Boyer & Cary (1988).

Neste estágio, as bolhas somem e o resfriamento ocorre por condução e convecção. As taxas de transferência de calor nesta região são também influenciadas por outras variáveis de processo tais como: agitação, viscosidade do meio e temperatura do banho.

Normalmente o resfriamento, em meios de têmpera líquidos não agitados, ocorre mais lentamente no primeiro estágio. Então, para obter uma dureza desejada e diminuir a formação de trincas, esse primeiro estágio deve ser acelerado e o terceiro estágio deve ser desacelerado (próximo da temperatura de início de formação da martensita), pois este é o principal ponto de distorção e aparecimento de trincas.

Moore & Crawley (1994) estudaram diversas aplicações das curvas de resfriamento, tais como desenvolvimento, controle de qualidade e estudos comparativos de meios de têmpera, além de controle de tratamento térmico e de falhas de formulação dos óleos.

Segeberg (1994), utilizou as curvas de resfriamento para prever algumas situações nas indústrias de tratamento térmico. Por exemplo o comportamento das curvas em diferentes atmosferas, em óleos com e sem aditivos, em polímeros novos e usados e também a influência na velocidade de agitação.

3.2.3 - Variáveis de Processo que Afetam o Comportamento do Resfriamento por Imersão

Conforme já comentado anteriormente, a transferência de calor durante a têmpera por imersão é influenciada por diversos fatores.

Na prática somente poucos destes fatores podem ser realmente variados ou controlados. Entre eles estão a temperatura do banho, a agitação do meio, a seleção do meio, oxidação do meio e da peça, tamanho, geometria e composição da peça.

3.2.3.1 - Temperatura do Banho

A temperatura do banho de têmpera afeta de forma marcante sua habilidade de extrair calor da peça. Entretanto, segundo Tensi et al. (1997), isto não significa necessariamente que em temperaturas mais baixas do meio, o calor será mais rapidamente extraído. A taxa específica de extração de calor depende das características de um determinado meio de têmpera. Para meios aquosos, geralmente as altas temperaturas abaixam a temperatura característica e deste modo prolongam a duração do primeiro estágio.

Bergen (1994), relata que a temperatura de operação do meio de resfriamento pode ter uma dramática influência na distorção e trincas das peças pois, durante o processo de têmpera, a superfície da peça resfria mais rapidamente que o centro, promovendo variações de volume pela contração

do sólido, e pela expansão do processo de transformação da austenita em martensita.

Segundo Boyer & Cary (1988), os óleos são mais fluidos à temperaturas elevadas e as taxas de resfriamento são maiores. Entretanto, essa diminuição da viscosidade através do aumento da temperatura, acaba por afetar o tamanho das bolhas, o processo de degradação e também o ponto de fulgor de certos óleos ou compostos.

De acordo com Tensi et al. (1997), uma alta temperatura do meio de têmpera aquoso, além de aumentar a duração do filme de vapor, provoca a diminuição da taxa de resfriamento no terceiro estágio.

O efeito da temperatura nas características de resfriamento da água é ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - Efeito da temperatura do banho nas curvas de resfriamento da água (Tensi et al., 1997).

Nota-se na Figura 5, que a variação da temperatura do banho, neste caso a água, afeta drasticamente o comportamento de resfriamento do meio. Ou seja, quando se aumenta a temperatura do banho há um aumento da duração do filme de vapor (primeiro estágio).

3.2.3.2 - Efeito da Agitação do Meio

Segundo Yun et al. (1994), do grande número de fatores que podem afetar a transferência de calor durante a têmpera, somente a agitação pode ser variada dentro do tempo de duração do processo de têmpera.

A agitação produzida para movimentar o meio de têmpera, tem uma grande influência nas características de transferência de calor do meio. Isto produz, segundo Boyer & Cary (1988) e Totten & Lally (1992), um prematuro rompimento mecânico da camada de vapor no primeiro estágio e produz pequenos, mas freqüentes, destacamento de bolhas durante o transporte do vapor no segundo estágio. A agitação também promove a circulação do líquido frio para repor o líquido quente que envolve a peça, homogeneizando o banho e provocando uma rápida transferência de calor no terceiro estágio.

Trabalhos de Bergen (1994), Tensi et al. (1994) e Totten et al. (1996), também confirmam que a velocidade de fluxo provocada pela agitação, aumenta a transferência de calor por convecção (convecção forçada), reduzindo a duração do filme de vapor e aumentando a transferência de calor durante os três estágios.

Tensi & Stitzelberger-Jakob (1989), avaliaram as características de convecção forçada de meios de têmpera, utilizando sistemas de agitação.

A Figura 6 mostra o efeito da velocidade de agitação nas curvas de resfriamento, medidas no centro de uma sonda de aço inoxidável austenítico com a água na temperatura de 60°C.

Figura 6 - Efeito da velocidade de agitação do meio nas curvas de resfriamento (Tensi et al., 1997).

Nota-se, na Figura 6, que na faixa de estabilidade do filme de vapor, a temperatura da sonda diminui lentamente, quase que independente da velocidade do líquido. Com a quebra do filme de vapor, a temperatura da sonda cai rapidamente. Deste modo, a transição de baixas taxas de resfriamento para taxas mais altas, pode ser fortemente influenciada pela velocidade de agitação do meio de têmpera.

Canale (1999), utilizou diversos sistemas laboratoriais de agitação, tais como diferentes rotores e hélices, e também um sistema ultra-sônico, para estudar o comportamento de óleos e polímeros com e sem agitação.

A agitação, é um parâmetro que precisa ser avaliado com muita atenção pois, embora os procedimentos normalizados para estudo dos óleos não recomendem a agitação, nas indústrias a agitação do óleo normalmente é utilizada.

3.2.3.3 - Efeito da Oxidação e Rugosidade Superficial

A rugosidade superficial do corpo de prova e as camadas superficiais tais como óxidos e substâncias orgânicas, também influenciam fortemente no processo de resfriamento, principalmente durante o intervalo de tempo de molhamento (Δt_w).

Segundo Tensi et al. (1994) e Han et al. (1995), durante o resfriamento por imersão os três estágios de resfriamento, durante um significativo período de tempo, podem ocorrer simultaneamente. Neste caso, o resfriamento pode ser bastante afetado pelo intervalo de tempo de molhamento, que é o intervalo de tempo da presença simultânea do filme de vapor e da nucleação de bolhas. Onde, $\Delta t_w = t_f - t_s$, sendo t_f o tempo no qual acaba o molhamento e t_s o tempo quando o molhamento começa.

Nota-se na Figura 7, que o intervalo de tempo de molhamento ($t_f - t_s$) de uma sonda de aço inoxidável austenítico, aquecido em uma atmosfera

oxidante, comparado com esta sonda tratada em atmosfera redutora, é menor. Este também é mais reduzido com o aumento da velocidade de agitação e mantido por uma diminuição da temperatura do banho.

Figura 7 - Influência da oxidação superficial no intervalo de tempo de molhamento (Tensi et al., 1995).

A oxidação superficial da peça também é responsável pela contaminação do óleo de têmpera, que diretamente influencia nas características de resfriamento por imersão.

3.2.3.4 - Efeito do Tamanho da Seção Transversal

Segundo Tensi et al. (1994), quando são temperadas grandes seções transversais, a taxa de resfriamento no centro do corpo de prova é limitada pela taxa de condução de calor do interior para a superfície.

A Figura 8 ilustra este efeito em curvas de resfriamento produzidas com variação do diâmetro das sondas (15, 25 e 40mm), quando temperadas em água a 30°C e 60°C e com agitação de 0,3m/s. Nota-se, na Figura 8, que o resfriamento é mais lento quando se aumenta o diâmetro da amostra.

Figura 8 - Influência do diâmetro da sonda no comportamento das curvas de resfriamento (Tensi et al., 1997).

O endurecimento completo de grandes seções segundo Volkmuth et al. (1993), requer uma alta temperabilidade do aço, pois as taxas de transferência de calor também são limitadas pela difusividade térmica do aço, e também uma correta seleção do meio de resfriamento, baseado na sua capacidade de extração de calor.

3.2.3.5 - Efeito da Geometria do Corpo de Prova

Conforme relatado por Tensi et al. (1997), a ruptura inicial da camada de vapor está sempre relacionada à diminuição da temperatura na superfície da peça, abaixo da temperatura de Leidenfrost. O comportamento de molhamento superficial é fortemente influenciado pelo raio da ponta do corpo de prova. Um raio agudo pode promover altas taxas de remoção de calor através da superfície da peça devido a quebra prematura da camada de vapor. Aumentando-se o raio da ponta do corpo de prova, a temperatura de molhamento inicial cai, e a influência da temperatura é diminuída devido à grande espessura da camada de vapor que se forma ao redor da peça.

3.2.3.6 - Efeito da Composição Química do Aço

Segundo Tensi et al. (1997), a composição química do aço determina os parâmetros termodinâmicos do material, o comportamento de transformação e a oxidação da superfície, influenciando o molhamento e o resfriamento durante a têmpera. O menor valor obtido nas taxas de resfriamento são causados pelo calor latente de transformação da austenita em ferrita/perlita, bainita ou martensita. A temperatura de transformação e a quantidade de calor latente dependem do grau de temperabilidade do aço e da taxa de resfriamento.

Segundo Hilder (1988), as propriedades termodinâmicas do material, como a condutividade térmica, também influem na cinética de molhamento e consequentemente nas características de resfriamento.

3.2.3.7 - Efeito da Seleção do Meio

O meio de têmpera exerce também uma forte influência no comportamento do resfriamento.

Trabalhos de Tensi et al. (1994), mostram as curvas de resfriamento obtidas com água (a 30 e 60°C), com solução de polímero (10%) e com óleo de têmpera, relatados na Figura 9. Todas as curvas foram avaliadas usando a mesma sonda e velocidade de agitação.

Figura 9 - Influência do meio de têmpera no comportamento das curvas de resfriamento (Tensi et al., 1994)

O meio de resfriamento é uma das principais variáveis que influenciam no processo de têmpera e, portanto, serão comentados no capítulo a seguir.

3.3 - Meios de Resfriamento

Segundo diversos autores como Bashford & Mills (1984), Boyer & Cary (1988), Totten et al. (1993), Brennan & Faulkner (1996), Honary (1996), Liscic (1997), Tensi et al. (1997) e Moore (1999), os meios de têmpera mais utilizados são listados abaixo.

- Água;
- Soluções Salinas e Cáusticas;
- Banho de Sais e Metais Fundidos;
- Soluções de Polímeros;
- Óleos.

Esses meios de resfriamento são utilizados segundo as características das peças, do processo, das propriedades requeridas e do tipo de material.

3.3.1 - Água

A água, segundo Bashford & Mills (1984), tem algumas características desejáveis tais como baixo preço e disponibilidade, não tóxica e não inflamável. Seu alto calor específico, alto calor latente e sua baixa viscosidade, fazem da água um meio de têmpera excepcionalmente rápido.

Entretanto, o principal problema da água, além da grande estabilidade da fase vapor, é a tendência a causar trincas em peças de aço, em virtude das altas taxas de resfriamento acontecerem na faixa de temperatura de transformação da austenita em martensita.

Entre outras desvantagens que limitam o uso da água, pode ser citado o seu poder oxidante, que prejudica o tanque e as instalações, além ainda do crescimento microbiológico ser facilitado. De acordo com Canale (1999), estas desvantagens podem ser controladas pelo uso de inibidores de corrosão e biocidas.

3.3.2 - Soluções Salinas e Cáusticas

Para minimizar as desvantagens da água, principalmente no primeiro estágio, são efetuadas algumas adições. Segundo Boyer & Cary (1988), as mais práticas e efetivas são as adições de sal (cloreto de cálcio ou cloreto de sódio) e também de soda cáustica (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio). A concentração do sal e a temperatura do banho modificam o comportamento das características de resfriamento. Entretanto, estes aditivos por si próprios causam certos inconvenientes como alto poder corrosivo e a exigência de um sistema fechado de tratamento térmico.

Messias (1998), utilizou diversas concentrações de sais (composto de nitrito e nitrato de sódio a 9%, 11%, 13% e 15%) e temperaturas do banho variando de 5°C (de 25°C a 50°C), para verificar melhores faixas de trabalho, analisando as curvas de resfriamento e as medidas de dureza de amostras de aço SAE 1045. Segundo o autor, a variação de concentração, na faixa utilizada, não provocou alterações significativas nas curvas de resfriamento e nem nas medidas de dureza. O mesmo aconteceu quando se variou a temperatura.

3.3.3 - Banho de Sais e Metais Fundidos

Segundo Boyer & Cary (1988), a prática de têmpera por metais fundidos tende a desaparecer e ser substituída pelo banho de sais. Atualmente é bastante incomum, sendo algumas vezes utilizada como têmpera isotérmica ou interrompida, normalmente com chumbo.

Os banhos de sais têm uma maior faixa de temperatura de trabalho e também são utilizados como têmpera isotérmica. Esses banhos são feitos normalmente com nitritos e nitratos fundidos; sendo entretanto, sensíveis à contaminação e à presença de água, podendo levar ao risco de explosão.

3.3.4 - Soluções de Polímeros

As soluções de polímeros foram sugeridas, a princípio, para suprir as situações onde o resfriamento com outros fluidos não eram suficientes para atingir as propriedades desejadas, sendo hoje muito utilizadas, substituindo muitas vezes os tradicionais óleos minerais.

Segundo Bashford & Mills (1984) e Moore (1999), essas soluções podem ser formuladas tendo todos os benefícios de um óleo de têmpera, mas com mínimo risco de incêndio, fumaça reduzida, trazendo melhoria do ambiente de trabalho. Além disso, a perda por arraste é pequena e não necessita da limpeza antes do tratamento térmico de revenimento, eliminando assim álcalis e desengorduramento por solventes.

De acordo com Bergen (1991) e Canale (1999), existem muitos tipos de polímeros orgânicos, sendo os principais:

- Álcool polivinil (PVA);
- Poliaquileno glicol (PAG);
- Poliacrilato de sódio (ACR);
- Polivinil pirrolidone (PVP);
- Polietil oxazoline (PEO).

Os polímeros são misturados em água em concentrações que variam de 3% a 30%, para promover taxas de resfriamento que variam da água para os óleos minerais de baixa velocidade.

Segundo Moore (1999), os polímeros tipo PVA estão sendo substituídos pelo PAG, devido à sua grande flexibilidade e facilidade de controle e manutenção. Utilizados por diversos anos, os PAG são utilizados amplamente em uma variedade de aplicações de têmpera.

Os polímeros tipo ACR, PVP e PEO representam a última tecnologia de desenvolvimento de polímeros de têmpera, contendo características mais próximas dos óleos que os PAG.

3.3.5 - Óleos

Antes da descoberta do petróleo, eram utilizados óleos de origem animal. O óleo derivado de petróleo começou a ser utilizado nos tratamentos térmicos de têmpera por volta de 1880.

Uma das mais antigas referências sobre o comportamento de óleos animais como meios de têmpera foi fornecida por Tagaya & Tamura (1954) appud Lainer et al. (1998).

Segundo Boyer & Cary (1988), os óleos de têmpera foram primeiramente usados para suprir as desvantagens da água, tais como distorção e estabilidade da fase vapor, e das soluções de sais, tais como alto poder corrosivo, embora o baixo poder de resfriamento deixasse muito a desejar. Assim, os óleos com aditivos foram desenvolvidos para aumentar o poder de resfriamento dos óleos minerais.

Segundo Totten et al. (1993), os óleos de têmpera variam amplamente na sua formulação, propriedades e características de remoção de calor, facilitando assim a possibilidade de uso em diversos processos.

Atualmente, os óleos mais usados são de origem mineral, embora existam estudos para incorporar os óleos vegetais como meio de têmpera. Em função de apelos ecológicos, a utilização de óleos vegetais como meios de têmpera tem sido investigada por alguns autores como Brennan e Faulkner (1996), Honary (1996), Totten et al. (1999) e Farah et al. (1999), entre outros.

Há também desenvolvimentos recentes de produtos que são baseados em fluidos sintéticos, tais como as poliolefinas.

Dada a importância desse fluido de resfriamento, no item a seguir, serão fornecidos detalhes dos óleos minerais como meios de têmpera.

3.4 - Óleos Minerais

Os óleos de têmpera baseado em óleos minerais abrangem de 85% a 90% de todos os meios de têmpera utilizados atualmente. Para um melhor entendimento deste meio de resfriamento será feita a seguir, uma maior abordagem das suas propriedades e características de utilização.

3.4.1 - Propriedades

De acordo com Totten et al. (1993) e Tensi et al. (1997), eles são derivados da destilação do petróleo e são similares aos óleos básicos utilizados em motores e lubrificantes industriais. Os óleos base, são compostos de centenas de componentes, uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, e ainda derivados heterocíclicos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. A composição dos óleos pode variar drasticamente, dependendo da sua fonte.

De acordo com Dicken (1986), em aplicações de tratamento térmico de têmpera utilizam-se os óleos predominantemente parafínicos ou naftênicos. Os óleos aromáticos são raramente utilizados, devido as suas características de envelhecimento precoce no processo de têmpera e, também, devido as relações de viscosidade/temperatura inadequadas. As melhores propriedades de resistência à oxidação são encontradas nos óleos parafínicos.

Embora muito utilizado nas indústrias, o aquecimento repetido do óleo mineral de têmpera, segundo Simpson & Ellwood (1996), pode causar a formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) no óleo, resultando num possível risco de câncer para os operadores por inalação da neblina de vapor ou pelo contato da pele com o óleo.

A complexidade composicional dos óleos minerais, segundo Protsidim et al. (1988) e Totten et al. (1993), afeta suas qualidades de têmpera. Os óleos que contém quantidades substanciais de derivados naftênicos mostram características inferiores aos óleos parafínicos, com grande tendência a formar borra e baixo ponto de fulgor. A formação de borra reduz a eficiência de transferência de calor, o que pode resultar numa têmpera inadequada e, também, reduz a uniformidade de temperatura do banho.

De acordo com Tensi et al. (1997), aumentando-se o conteúdo de naftênicos de um óleo, geralmente diminui-se o seu ponto de fulgor. O ponto de fulgor do óleo é utilizado como um indicador de ignição. Ou seja, um maior ponto de fulgor, diminui o risco de incêndio do óleo de têmpera. Assim, os óleos mais indicados para resfriamento são os predominantemente parafínicos, refinados, servindo como óleo base para diversas formulações de óleos de têmpera. De acordo com os relatos de Hasson (1994), os óleos parafínicos tem alta estabilidade térmica e resistência à oxidação.

O óleo de têmpera também não deve manchar as peças. Compostos contendo enxofre podem causar manchas negras, mas durante o processo de refino, segundo Totten et al. (1993), tais componentes são removidos do óleo base.

3.4.2 - Classificação dos Óleos Minerais

Segundo classificação adotada por autores como Bashford & Mills (1984), Dicken (1986), Boyer & Cary (1988), Hasson (1990), Totten et al. (1993) e Brennan (2000), os óleos de têmpera são selecionados com base na sua habilidade de intermediar a transferência de calor durante a têmpera. Estes óleos são normalmente classificados com base na sua velocidade de resfriamento e temperatura de uso. Esta classificação é dada a seguir:

- Óleos de têmpera convencionais;
- Óleos de têmpera acelerados;
- Óleos de têmpera para martêmpera.

Existem outras classificações tais como lento, rápido e super rápido.

3.4.2.1 - Convencionais

Segundo, Boyer & Cary (1988) e Totten et al. (1993), os óleos convencionais são aqueles que podem conter anti-oxidantes, para reduzir as taxas de oxidação e degradação térmica, mas não possuem aditivos para aumentar a taxa de resfriamento. Apresentam viscosidade na faixa de 100 a 110 SUS (20 a 40 cSt) a 40°C, embora alguns óleos possuam viscosidade acima de 200 SUS a 40°C.

Os óleos convencionais, segundo Boyer & Cary (1988), possuem comparativamente, uma fase vapor mais longa, durante a qual a velocidade de resfriamento é muito baixa, aumentando durante a fase de bolhas,

seguida novamente por um resfriamento bastante lento na fase de convecção.

De acordo com Bashford & Mills (1984), a principal vantagem destes óleos é a redução do risco de trincas e resistência à oxidação.

3.4.2.2 - Acelerados

Segundo Totten et al. (1993), estes óleos são formulados a partir de um óleo mineral base, e contém um ou mais aditivos para aumentar a sua taxa de resfriamento. A viscosidade destes óleos varia de 50 a 100 SUS (7,5 a 20 cSt) a 40°C.

A função do aditivo, segundo Bashford & Mills (1984), é aumentar a habilidade do óleo no molhamento da superfície do metal, de modo a suprimir a fase vapor. Com isso a fase de nucleação ocorrerá em altas temperaturas.

O processo de aceleração promove uma ruptura precoce da camada de vapor, acelerando assim o primeiro estágio, atingindo mais rapidamente da temperatura M_s do aço.

A Figura 10 mostra o efeito do aditivo no óleo de têmpera. Nota-se nesta figura, que o óleo aditivado consegue uma maior velocidade de resfriamento que o óleo convencional, evitando assim a formação de outros produtos de transformação diferentes da martensita.

Figura 10 - Efeito da aditivção, dos óleos de têmpera, na camada de vapor e na transformação do aço (Tensi et al., 1997).

Os aditivos normalmente utilizados para acelerar as taxas são colofônias, sulfonatos e outras composições de superfície ativa e seu desempenho na têmpera depende da sua concentração, conforme relatado por Tensi et al. (1997).

Segundo Maschietto (1998), a utilização de aditivos combinados a um óleo mineral base, diminuiu o tempo de duração do primeiro para o segundo estágio, aumentando a sua taxa de resfriamento em até 40%. Neste estudo, variações de até 3% de aditivção foram adicionadas ao óleo base. A aditivção não teve influência significativa no ponto de fulgor dos óleos, entretanto, resultou em aumentos de até 10% na viscosidade do óleo base.

A Tabela 1 mostra o efeito da adição de sulfonato de sódio nas propriedades de um óleo de têmpera convencional.

Tabela 1 - Efeito da adição de sulfonato de sódio nas propriedades de um óleo de têmpera convencional (Totten et al., 1993)

Características de Resfriamento	Sulfonato de Sódio (% em peso)		
	0%	1,5%	3,0%
Duração da camada de vapor (s)	36,5	21,5	16,5
Temperatura de transição do 1º para o 2º estágio (°C)	600	650	650
Taxa de resfriamento média na fase de nucleação de bolhas (°C/s)	10,4	14,2	20,5
Máximo coeficiente de transferência de calor superficial (W/(m².K))	921	1779	2592
Temperatura na máxima transferência de calor superficial (°C)	476	425	400
Viscosidade (cSt a 40°C)	32	33	34

Entretanto, este tipo de aditivação pode, segundo Bashford & Mills (1984), causar um ou mais dos efeitos não desejados relacionados abaixo:

- Redução da estabilidade de oxidação;
- Aumento da tendência de formação de borra;
- Aumento do potencial de provocar trincas;
- Variação do perfil da taxa de resfriamento durante o uso.

Elementos inibidores de oxidação e detergentes também são empregados na formulação destes óleos para promover uma maior estabilidade de oxidação e reduzir tendências de deposição.

3.4.2.3 - Martêmpera

As peças temperadas em óleos com altas taxas de resfriamento na faixa de transformação martensítica, estão sujeitas a aumentar a distorção e o risco de trinca, particularmente quando estão envolvidas formas agudas e

mudanças na seção da peça. Isto acontece, segundo Bashford & Mills (1984), porque os diferenciais de temperatura existentes entre a superfície e o centro da peça resultam numa expansão posterior dentro de uma faixa de martensita já transformada, causando altas tensões internas.

O potencial de distorção e trincas gerado por esta situação pode ser reduzido por uma martêmpera que minimiza gradientes de temperatura da peça. Isto acontece porque a temperatura do núcleo e da superfície tendem a se igualar próximas da temperatura M_s do aço. Diminuindo-se o gradiente térmico, o risco de empenamento e trincas diminui sensivelmente.

Segundo Brennan (1993) e Totten et al. (1993), a temperatura de utilização destes óleos varia de 95°C a 230°C, e são usualmente formulados com solventes de óleos minerais refinados, com uma grande fração de parafínicos para otimizar a estabilidade térmica e oxidativa. Esta estabilidade também é conseguida com a adição de anti-oxidantes.

As propriedades mais importantes deste óleo, de acordo com Bashford & Mills (1984), são o alto ponto de fulgor, a baixa volatilidade, boa resistência à oxidação e boa estabilidade térmica. O grau de viscosidade destes óleos é em torno de 12 cSt a 100°C.

3.4.3 - Características de um Óleo de Têmpera Ideal

Bashford & Mills (1984), sugerem que um óleo para ter bom desempenho deve possuir as seguintes características:

- a) Velocidade de resfriamento que dê uma resposta de máximo endurecimento do aço e que possa ser usado na têmpera de aços comuns;
- b) Mínima formação de borra;
- c) Pequeno aumento na viscosidade para reduzir a perda por arraste do óleo na superfície das peças;
- d) Mínima formação de ácidos para prevenir manchas na superfície polida de algumas peças de aços;
- e) Mínimo potencial para trincas e distorção das peças.

Além disso, é de extrema importância que estas características se mantenham durante a vida útil do óleo.

3.5 - Óleos Vegetais

No tratamento térmico de têmpera de aços, os óleos minerais têm grande aplicabilidade devido às suas propriedades físicas de rápida extração de calor sem causar distorções na peça, e proporcionando uma boa dureza à mesma.

Segundo Brennan & Faulkner (1996), apesar das boas características de resfriamento, a não degradação, a escassez do produto, e o controle de produção monopolizado dos óleos minerais, fazem com que as indústrias procurem concentrar esforços em novos meios de têmpera alternativos, tais como os óleos vegetais.

Os óleos vegetais, embora conhecidos na indústria há algum tempo, são relativamente recentes no campo dos tratamentos térmicos. Segundo Honary (1996), o uso dos óleos vegetais como combustível ou como meio de transferência de energia, tal como fluido hidráulico, não é novo. O interesse atual no uso de óleos vegetais em algumas aplicações industriais é, em parte, devido à preocupação ambiental.

Os óleos de têmpera baseados em óleos vegetais possuem, segundo Moore (2001), Hick (1998), Brennan & Faulkner (1996) e Honary (1996), algumas vantagens quando comparados com os óleos minerais:

- Fonte renovável;
- Biodegradabilidade inerente;
- Baixo risco toxicológico e biotoxicológico;
- Alto ponto de fulgor e alto ponto de ebulição.

Entretanto, algumas desvantagens foram apontadas:

- Instabilidade de oxidação;
- Estabilidade hidrolítica;
- Faixa de viscosidade limitada.

3.5.1 - Características Físicas e Químicas

Segundo Asadauskas et al. (1996), os óleos vegetais possuem diferentes estruturas químicas em relação aos outros óleos base para lubrificantes. Eles consistem de fragmentos de ácidos graxos, ligados através de ligações esteres com glicerol (classificados como triglicérides).

Os óleos vegetais crus possuem diversos componentes tais como: fosfolipídeos (máx. 8%), glicolipídeos (máx. 5%), esteress esterois e esteris (máx. 5%), mono ou diglicerídeos e ácidos graxos livres (~ 2%), ceras e outros hidrocarbonetos (máx. 1%), pigmentos, compostos de odor ativo e outros constituintes menores. Estes componentes são normalmente removidos durante o processamento, que envolve despolimerização, refinamento alcalino e branqueamento (clareamento).

Os óleos vegetais refinados, segundo Asadauskas et al. (1996), possuem uma composição química igualmente uniforme e pode ser caracterizada de acordo com a maior abundância de ácidos graxos, os quais são classificados como saturados (sem dupla ligação - palmítico, esteárico), mono-insaturados (somente uma dupla ligação - oleico), poli-insaturados (várias duplas ligações - linoleico, linolênico) e especiais (contendo outros grupos funcionais tais como hidroxilas em ricinoleico e lesquerolico, ou epóxi em vernólico).

Segundo Adamczewska & Wilson (1996), a maioria dos óleos vegetais é insaturado (mono e poli) e portanto tendem a uma menor estabilidade de oxidação que os óleos minerais. Eles podem precisar de um tipo específico de anti-oxidante, uma mistura com propriedades sinérgicas, ou simplesmente uma maior quantidade (1-5%) de anti-oxidantes para inibir a oxidação degradativa.

As composições de ácidos graxos e de seus componentes de alguns óleos vegetais, baseadas nos trabalhos de Asadauskas et al. (1996), Hurd

(1996), Choi et al. (1997), Totten et al. (1999), Asadauskas & Erhan (1999) e Adhvaryu et al. (2000), foram resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Conteúdo de ácidos graxos de alguns óleos vegetais.

Óleo	Ácidos Graxos (%)					
	Saturados		Mono-insaturados	Poli-insaturados		Outros
	Palmitico	Estearico	Oléico	Linoléico	Linolênico	
Canola	3	-	60	30	7	< 1
Colza	2-4	1-2	60-65	20	8	-
Girassol	4-19	3-6	14-35	50-75	0,1-4	< 1
Linhaça	6-7	3-5	20-26	14-20	51-54	-
Mamona	1-3	1	3-4	4-4,2	0-0,3	89-89,5
Milho	9-19	1-3	26-47	40-55	1-4	-
Oliva	7-16	1-3	60,7-86	4-15	0,5-1	5,5
Soja	7-16	3-5	18,9-35	42,3-55	5,5-11	0-2,4

Os óleos vegetais altamente oléicos, de acordo com Asadauskas et al. (1996) e Adamczewska & Wilson (1996), devido aos altos níveis de mono-insaturação e baixos níveis de poli-insaturação, são mais estáveis à oxidação que os óleos vegetais convencionais, mas ainda menos estáveis que os óleos minerais.

No caso do óleo de mamona, a maior quantidade de ácidos graxos, segundo Hurd (1996), é de ácido ricinoléico.

Nos estudos destes óleos para tratamento térmico de têmpera, várias propriedades relativas ao comportamento das características físicas e químicas, foram estudadas.

Brennan & Faulkner (1996), estudaram durante dois anos e meio, em testes de campo, a variação da viscosidade, o número de neutralização e o número de saponificação do óleo de canola. Segundo os autores, o óleo de canola teve um desempenho excepcional. O seu alto ponto de fulgor

possibilitou o uso em uma grande faixa de temperatura (60°C a 110°C) podendo-se acomodá-lo de acordo com a susceptibilidade de distorção das peças. As mudanças na viscosidade, no número de neutralização e saponificação do óleo de canola, foram todas lineares comparadas a um óleo mineral. As variações não causaram nenhum tipo de distorção nas peças e não precisou de modificações no equipamento para que o óleo fosse utilizado.

Também nos estudos de Honary (1996), foram tratadas termicamente, 300 peças de aço SAE 1541, em óleo de soja comparando-o a um óleo mineral parafínico. A cada 50 peças a viscosidade de cada óleo era analisada, além da dureza das peças. Os resultados apresentados mostraram um aumento de 10,8% na viscosidade do óleo de soja (33,66 a 37,29 cSt a 40°C) ao fim dos testes. Este aumento de viscosidade, segundo o autor, é um indicativo de oxidação do óleo.

Nos estudos de Totten et al. (1999), também foram comparadas a distribuição de dureza na superfície da peça, o ponto de fulgor e o tempo de molhamento de óleos de soja cru (43,86 cSt a 40°C) e parcialmente hidrogenado (24,18 cSt a 40°C), com um óleo mineral padrão. A viscosidade do óleo de soja hidrogenado foi reduzida em relação ao óleo de soja cru. De acordo com os resultados, a distribuição de dureza na superfície da peça temperada com o óleo mineral, mostrou uma diferença muito pequena em relação aos óleos de soja.

Algumas propriedades físicas e químicas dos óleos vegetais, baseada nos estudos de Kasprzycka-Guttman & Odzieniak (1993), Adamczewska &

Wilson (1996), Hurd (1996), Asadauskas et al. (1997), Farah et al. (1999), Cloesen et al. (1999), Totten et al. (1999), Adhvaryu et al. (2000) e Erhan & Asadauskas (2000) estão relacionadas resumidamente na Tabela 3.

Tabela 3 - Características físicas e químicas de alguns óleos vegetais.

Óleo	Características Físicas e Químicas			
	Viscosidade Cinemática (cSt)		Densidade Relativa (g/cm ³)	Índice de Acidez (mgKOH/g)
	40°C	100°C		
Soja	24,2-31,5	7,6	0,920-0,9228	3,5-4,22
Mamona	252-293,4	19,89-20,08	0,9619-0,965	3,6-4,36
Girassol	28,26-40,7	8,75-11,03	0,917-0,962	2,15
Colza	38,35-50,64	8,49-10,53	0,9114-0,9204	1,85-4,29
Linhaça	29,6	7,33	0,9297-0,9382	3,42

3.5.2 - Características de Resfriamento

As características de resfriamento de óleos vegetais comparados com óleos minerais foram estudadas por diversos autores, entre eles Honary (1996), que analisou alguns tipos de óleos vegetais, entre eles o óleo de soja nas situações de: refinado, desodorizado, alvejado e cru; além dos óleos de canola e girassol. Para os óleos de soja em diferentes estados, a taxa máxima de resfriamento variou de 70°C/s a 100°C/s, para o óleo de canola foi de 80°C/s e para o óleo de girassol foi de 90°C/s. Todos os ensaios foram feitos a 40°C. Os resultados mostraram que os óleos vegetais possuem grande potencial para serem utilizados como meio de têmpera, em tratamentos térmicos selecionados.

Brennan & Faulkner (1996), estudaram a habilidade de extração de calor como meio de têmpera, do óleo de canola comparado com um óleo mineral meio rápido e com um óleo mineral de martêmpera. A influência da temperatura do banho nas curvas de resfriamento também foi estudada. A temperatura foi variada de 60°C, 95°C, 120°C, 150°C e 175°C. Em relação aos óleos minerais, o óleo de canola apresentou maiores taxas de resfriamento em temperaturas mais altas. Mostrou também baixas velocidades de resfriamento a baixas temperaturas, onde a transformação martensítica acontece e com isso possíveis distorções podem ocorrer. O óleo de canola manteve uma boa estabilidade das características de resfriamento quando se aumentou a temperatura do banho de 60 a 170°C, ficando também mais lento no terceiro estágio, à medida que se aumentou a temperatura do banho.

Totten et al. (1999), compararam as curvas de resfriamento de óleos de soja cru e parcialmente hidrogenado com um óleo mineral padrão. Os resultados obtidos mostraram que os óleos vegetais possuem características de resfriamento semelhante ao óleo mineral estudado.

A variação da temperatura do banho nas características de resfriamento do óleo de mamona comparado com óleos minerais aditivados e convencionais, foi avaliada nos estudos de Farah et al. (2000). Os resultados mostraram que os óleos de mamona podem trabalhar em grandes faixas de temperaturas sem modificação significativa do seu comportamento, igualando aos óleos minerais. Os óleos vegetais mesmo

sem aditivação apresentaram taxas de resfriamento superiores aos óleos minerais.

Nos estudos dos autores citados anteriormente, o comportamento dos óleos vegetais foram sempre favoráveis à sua utilização como meios de resfriamento.

3.5.3 - Biodegradabilidade

Muitas coisas são biodegradáveis, desde que se dê condições e quantidade de tempo adequadas à sua biodegradação.

Muitos óleos vegetais são inerentemente biodegradáveis. Na Europa, por exemplo, o CEC L-33-T-82 e o "Modified Sturm Test", segundo Asadauskas et al. (1996) e Moore (2001), são os dois testes mais utilizados para medida de biodegradabilidade.

O teste CEC L-33-T-82 é normalmente utilizado para medir a biodegradabilidade de óleos de motores de dois tempos. Neste teste é utilizado a espectroscopia de infravermelho para medida do desaparecimento de certos hidrocarbonetos durante um período de vinte e um dias, quando o óleo é misturado com um inoculante contendo micro-organismos.

O "Modified Sturm Test" é uma medida de biodegradação definitiva. A produção de CO₂ é medida durante vinte e oito dias, e este teste estima a

quantidade na qual o carbono no óleo é convertido por micro-organismos para CO₂ primário, água, compostos inorgânicos e massa biótica.

Segundo Brennan & Faulkner (1996), a medida da porcentagem de biodegradabilidade pelo método CEC L-33-T-82 encontrada nos óleos vegetais é de 80 – 100%, contra 10 – 40% nos óleos minerais. Pelo método “Modified Sturm Test” os óleos vegetais também se mostraram superiores aos óleos minerais.

De acordo com Moore (1999), o teste de biodegradabilidade CEC considera realmente biodegradáveis valores maiores que 75%.

Goyan et al. (1998), além do CEC, utilizaram um outro método de avaliação de biodegradabilidade, o teste EPA 560/6-82-003 “Shake Flask”. Segundo os autores, no teste CEC os óleos vegetais obtiveram 90-98% de biodegradabilidade contra 20-40% dos óleos minerais, enquanto que no teste EPA, os óleos vegetais ficaram com 72-80% contra os 42-48% dos óleos minerais.

Nos estudos de Cloesen et al. (1999), a biodegradabilidade de óleos vegetais tais como óleo de soja, colza e girassol obteve índices entre 87 e 100%, enquanto que o óleo mineral de referência obteve entre 21 e 75,1% utilizando o teste CEC modificado (40 dias).

O problema da biodegradabilidade dos óleos influi diretamente no tratamento térmico de têmpera, uma vez que os resíduos dos compostos minerais do óleo vão para o meio ambiente na forma de gases, devido aos compostos voláteis gerados pelo aquecimento, e na forma metais precipitados, provenientes da lavagem das peças após a têmpera.

3.6 - Caracterização dos Óleos de Têmpera (manutenção, controle e seleção)

A manutenção preventiva dos óleos de têmpera ajuda a garantir a qualidade das peças temperadas e o seu bom desempenho durante a vida em serviço. Ou seja, durante o uso, os óleos de têmpera podem sofrer alterações devido a contaminação, oxidação e perda de aditivos ou uma combinação destes fatores.

Para que a reciclagem do óleo seja possível, é necessário que se conheça as fontes contaminantes dos óleos usados. Segundo Stofey (1994), uma forma de contaminação dos banhos de têmpera é por sujeira ou adição de óleo errado na tanque de têmpera.

A vida útil de um tanque segundo Hasson (1994), pode ser maximizada pelo entendimento da química dos óleos, dos fatores de choque térmico e pela lavagem mecânica dos tanques.

Segundo Totten et al. (1993), a imersão de peças quentes dentro dos óleos de têmpera pode causar mudanças químicas análogas às que ocorrem em óleos de máquinas durante o uso. Quando há simultaneamente o aumento da temperatura na superfície do óleo e o seu contato com o ar, pode haver oxidação e polimerização. A superfície do metal quente também pode produzir mudanças químicas no óleo.

Reações de degradação produzem produtos voláteis e não-voláteis. Esta reação de degradação segundo diversos autores, ocorre dependendo da temperatura interfacial e o tempo de contato durante a têmpera, da

quantidade de oxigênio presente, da composição do óleo, e da concentração de aditivos usados para aumentar a taxa de resfriamento e estabilidade de oxidação.

O controle de qualidade dos óleos de têmpera deve ser feito adotando um procedimento de manutenção do banho. O elemento chave deste procedimento é uma caracterização estratégica que inclui ensaios para a determinação das propriedades físicas e químicas dos óleos tais como características de remoção de calor, contaminação e oxidação.

3.6.1 - Medidas das Características de Remoção de Calor

Segundo Hilder (1988) e Bodin & Segerberg (1993), vários métodos podem ser usados para determinar as características de resfriamento dos fluidos de têmpera. Entretanto, eles produzem pequenas frações de informações, e uma comparação direta entre os resultados obtidos usando diferentes métodos, é praticamente impossível.

Ao invés de descrever um grande número de testes individuais, é mais conveniente classificá-los de acordo com o seu princípio de operação.

Segundo Hilder (1988), podemos classificar os métodos como:

- Técnicas com termopares;
- Métodos magnéticos;
- Ensaios de arame quente;
- Métodos calorimétricos;
- Resposta de endurecimento.

Entretanto, Bodin & Segerberg (1993), os classificam segundo o Metals Handbook (1981), que faz uma distinção entre dois conceitos: o Poder de Resfriamento e o Poder de Têmpera. Segundo o Metals Handbook (1981), o poder de resfriamento é a “resposta térmica” do meio ou a taxa de remoção de calor para a amostra, devidamente instrumentada. E o poder de têmpera é a “resposta metalúrgica” da amostra de aço ou a habilidade do meio para desenvolver uma dureza especificada em um dado material e tamanho de seção ou uma combinação destes.

3.6.1.1 - Métodos para Determinar o Poder de Resfriamento dos Meios de Têmpera

Dentre os vários métodos desenvolvidos para determinação do poder de resfriamento dos meios de têmpera, pode-se citar alguns mais utilizados por empresas e centros de pesquisa, entre eles: o método magnético (“GM Quenchometer Test”), o teste do arame quente (“Hot Wire Test”), o teste do intervalo (“Interval Test”), o teste de curva de resfriamento (“Cooling Curve Testing”) e o sistema Meinhardt (“Houghton Quench Test”).

3.6.1.1.1 - Método Magnético

A capacidade de resfriamento de líquidos utilizados como meio de têmpera de metais pode ser determinada pelo método do quenchômetro magnético, regulamentado pela norma ASTM D 3520 - 88, também

conhecido como teste da bola de níquel ou quenchômetro General Motors (GM), conforme relatado por Croucher (1990) e Bodin & Segerberg (1993).

O teste magnético se baseia no fenômeno conhecido como Ponto Curie (isto é, a temperatura na qual ocorre a mudança das propriedades magnéticas de um determinado material). Esta técnica mede o tempo que uma quantidade padrão de um determinado meio de têmpera leva para resfriar uma esfera de níquel, com diâmetro padrão, aquecida a 885°C até o seu ponto Curie (354°C). Quando a esfera passa pelo seu ponto Curie, ela se torna magnética e é atraída por um ímã, neste exato momento o tempo é relatado. Este tempo é a medida do poder de resfriamento do meio em questão, ou seja, quanto maior o tempo que o meio leva para atingir o ponto Curie, menor será o seu poder de resfriamento. O equipamento e o seu princípio de operação está esquematizado na Figura 11.

Figura 11 - Desenho esquemático do quenchômetro GM (a) e do seu princípio de operação (b). (ASTM D 3520-88).

Embora bastante utilizado para classificar os óleos como rápidos, médios ou lentos, não se obtém uma boa reprodutibilidade nos ensaios e os

seus dados são apenas comparativos uma vez que as variações ocorridas neste intervalo de tempo não são relatadas.

Wachter et al. (1997) comparou os resultados obtidos com três óleos de têmpera classificados com o mesmo valor GM, e os reproduziu em curvas de resfriamento. Nestes óleos, informações críticas sobre a sua habilidade de extração de calor no processo de têmpera que ocorrem durante o segundo estágio de resfriamento, são omitidas pelo quenchômetro GM. A Figura 12 mostra os diferentes patamares de resfriamento quando os óleos foram avaliados por curvas de resfriamento.

Figura 12 - Diferentes patamares de resfriamento para a mesma classificação do Quenchômetro GM, analisados por curvas de resfriamento. (Wachter et al. 1997).

No teste da bola de níquel o tempo de resfriamento ($t_1 - t_0$) foi o mesmo para os três óleos analisados na Figura 12. Entretanto, nota-se uma grande diferença de comportamento entre os óleos neste intervalo.

3.6.1.1.2 - Teste do Arame Quente

Este teste consiste no aquecimento de um arame de resistência elétrica e diâmetro padronizados, por meio de corrente elétrica, em uma pequena amostra do meio de têmpera. A corrente é aumentada constantemente por meio de um reostato, e o poder de resfriamento é indicado pela máxima corrente lida em um amperímetro. Segundo Hilder (1988) e Bodin & Segerberg (1993), as principais desvantagens deste método são que a comparação entre os meios de resfriamento é feita somente em altas faixas de temperatura e que não há informações sobre as características de resfriamento entre a fase vapor e a fase de ebulição.

3.6.1.1.3 - Teste do Intervalo

Neste teste, também conhecido como o teste de 5-s, uma barra de metal (normalmente aço inoxidável) aquecida é imersa por cinco segundos em uma amostra do meio de têmpera. Esta amostra fica em um recipiente isolado termicamente. O aumento da temperatura do meio é anotado. O processo é repetido para uma série de barras e finalmente uma barra de material e tamanho conhecidos é completamente temperada numa nova amostra do meio em questão, com o mesmo volume. O poder de resfriamento é expresso como a razão entre a elevação média da temperatura no teste 5-s e a elevação da temperatura para a barra completamente temperada.

Segundo Bodin & Segerberg (1993), este teste é bastante simples e não requer equipamentos especiais, podendo também ser usado na determinação de grandes variações no poder de resfriamento. Entretanto, assim como o teste do arame, as medidas são efetuadas para altas faixas de temperatura.

3.6.1.1.4 - Curvas de Resfriamento

Este método é o mais utilizado para prever o poder de resfriamento de meios de têmpera, uma vez que o processo de resfriamento é completamente registrado. O teste consiste de aquecer uma sonda padronizada, com um termopar localizado no seu centro geométrico ou perto da superfície, e resfriá-la no meio de têmpera selecionado. O completo resfriamento da sonda é monitorado por um equipamento de medida de temperatura e um sistema de aquisição de dados. Tais sistemas podem ser comprados ou construídos. Esses ensaios são normalizados e a sonda deve obedecer características construtivas estipuladas nessas normas.

Pela curva de resfriamento é possível calcular a taxa de resfriamento e relacioná-la em função do tempo ou da temperatura. Segundo Totten et al. (1993), o tempo necessário para resfriar até uma temperatura específica, a temperatura atingida após um tempo estipulado e o tempo requerido para resfriar sobre uma faixa específica de temperatura também podem ser calculados.

A Figura 13 mostra os tipos de curvas de resfriamento que podem ser obtidas.

Figura 13 - Várias representações de curvas de resfriamento (Totten et al., 1993).

Para verificar a influência de aditivos, a concentração de polímeros, a temperatura do banho e a taxa de agitação na variação das taxas de resfriamento, Canale et al. (1995) e Canale et al. (1997), utilizaram uma sonda semelhante à proposta por Bodin & Segerberg (1993) com um sistema de aquisição de dados proposto por Curi (1995).

Reddy et al. (2001), estudaram um método que envolve a padronização de um corpo de prova cilíndrico combinando medidas de dureza com métodos numéricos para caracterização da transferência de calor durante o processo de têmpera.

Segundo Bodin & Segerberg (1993) e Totten et al. (1997), a curva de resfriamento é o melhor procedimento na caracterização de fluidos de resfriamento. Por isso, sugerem uma padronização dos procedimentos e métodos, uma vez que existem algumas normas diferentes tais como: AFNOR NFT-60778 (França), JIS K 2242 (Japão), ZB E 45003-88 (China) e uma proposta pela ASTM - ISO 9950 (EUA).

Estes métodos diferem basicamente pela tipo de sonda utilizada. As sondas são feitas usualmente de aço inoxidável austenítico, níquel, ligas de níquel ou prata, aço carbono ou outros tipos de aços ligados.

Algumas destas sondas são mostradas na Figura 14.

Figura 14 - Desenhos esquemáticos das sondas utilizadas na determinação das curvas de resfriamento. (a) JIS K 2242 (Japão); (b) AFNOR NFT-60778 (França); (c) ASTM - ISO 9950 (EUA). (Totten et al. 1997).

3.6.1.1.5 - Sistema Meinhardt ("Houghton Quench Test")

Segundo Liscic (1988), este método é uma versão simplificada do teste de curva de resfriamento. Uma sonda de aço carbono, normalmente com um termopar interno, é imersa no meio de resfriamento. O tempo de resfriamento dentro de um certo intervalo de temperatura é determinado pela parada de um relógio embutido na sonda. Assim, dois pontos na curva de resfriamento são determinados em cada teste. O resultado é expresso como o tempo de resfriamento entre o intervalo de temperatura de 700°C a 400°C (ou 300°C).

Detalhes desta sonda são mostrados na Figura 15.

Figura 15 - Desenho esquemático da sonda do sistema Meinhardt de resfriamento. (Bodin & Segerberg, 1993).

Esse é um método bastante utilizado devido à sua facilidade de operação e transporte. Entretanto, diversas informações dentro do intervalo de temperatura, tais como o perfil da curva, não são fornecidas.

3.6.1.2 - Métodos para Determinar o Poder de Têmpera dos Meios de Têmpera

Alguns métodos foram elaborados para avaliar o poder de têmpera dos meios de resfriamento. A maioria deles envolve a imersão de corpos de prova de aço aquecidos, em amostras do meio de resfriamento em questão. Existem também relatos de análises utilizando o Ensaio Jominy modificado, as Curvas em U e métodos que relacionam o poder de têmpera com as curvas de resfriamento.

3.6.3.2.1 - Testes de Imersão

Estes testes são realizados com corpos de prova cilíndricos ou cuneiformes. Os testes com os corpos de prova cilíndricos possuem material e dimensões selecionados de acordo com o meio de têmpera a ser utilizado. De acordo com Bodin & Segerberg (1993), esta prática é bastante utilizada nas indústrias de tratamento térmico.

O método com corpos de prova cuneiformes, foi desenvolvido pela Associação Francesa de Tratamento Térmico ("Association Technique de Traitement Thermique - ATTT") e é um ensaio padronizado (NF A 35-552). O ensaio é realizado com a imersão do corpo de prova aquecido, na amostra do meio de resfriamento estudado e, após a têmpera, este corpo de prova é

seccionado longitudinalmente em duas partes e a dureza é medida em pontos padronizados.

As dimensões dos corpos de prova normalmente obedecem a relação de comprimento três vezes o diâmetro.

3.6.3.2.2 - Ensaio Jominy Modificado

O ensaio Jominy é normalmente utilizado para a determinação da temperabilidade de aços segundo a norma ASTM A 255-95. Este ensaio segundo Boyer & Cary (1988), também pode ser utilizado para avaliação de meios de resfriamento. Neste caso, uma amostra com temperabilidade conhecida é utilizada e o meio de resfriamento é mudado.

Totten et al. (1999), Totten et al. (1998) e Tensi et al. (1994) relataram a utilização do ensaio Jominy como uma ferramenta para comparação do poder de têmpera entre alguns meios de resfriamento, entre eles polímeros, óleos minerais e óleos vegetais.

Entretanto, segundo Bodin & Segerberg (1993), a principal desvantagem deste método é que as condições de têmpera são diferentes das que ocorrem em um resfriamento dentro de um tanque de têmpera, como por exemplo, a falta da fase vapor (primeiro estágio).

Autores como Honary (1996) e Yun et al. (1994) utilizaram as curvas em U como método comparativo entre diferentes meios de resfriamento e variáveis do comportamento de imersão, tal como agitação.

3.6.3.2.3 - Métodos Relacionados com as Curvas de Resfriamento

As curvas de resfriamento, segundo Segerberg (1988), podem prever o poder de têmpera de um determinado meio de resfriamento através de uma aproximação empírica, derivada por análise de regressão linear, utilizando uma sonda padrão.

Diversos métodos e modelos computacionais foram propostos para relacionar as informações fornecidas pelas curvas de resfriamento com os resultados de endurecibilidade obtidos pelos aços. Entretanto, poucos usam a curva completa ou os dados da taxa de transferência de calor na superfície, trabalhando somente com uma pequena quantidade de pontos até as condições finais do resfriamento.

Dentre alguns métodos de correlação das curvas de resfriamento com a resposta ao endurecimento, podemos citar:

- **Valor V de Tamura**

Neste método, em primeiro lugar, os aços são classificados em quatro tipos, de acordo com o seu diagrama de transformação contínua CCT (“Continuous Cooling Transformation”). Para cada tipo, uma faixa de temperatura ($T_s - T_f$) é definida, onde o resfriamento é suficientemente rápido para que ocorra a transformação martensítica. Para um determinado meio de resfriamento, as temperaturas de início (T_c) e fim (T_d) do segundo estágio de resfriamento são determinadas pelas curvas de resfriamento (segundo a norma JIS K 2242-1980). O valor V é definido como a razão entre as duas faixas de temperatura, seguindo a relação:

$$V = \frac{T_c - T_d}{T_s - T_f} \quad (1)$$

Sendo T_s a temperatura de início de transformação dos constituintes (perlita) e das fases (ferrita) do aço e T_f o fim da transformação destes constituintes e fases e início de formação da martensita. Um maior valor de V , significa que uma maior resposta de dureza é alcançada.

- **O Metodo IVF (HP)**

Baseado nas medidas com curvas de resfriamento obtidas com sonda tipo Wolfson (ISO/DIS 9950), este método propõe uma fórmula empírica obtida por regressão linear, que calcula o poder de têmpera (HP) do meio, através da determinação de três temperaturas de transição retiradas da curva de taxa de resfriamento do meio analisado, que são definidas como T_{VP} , CR e T_{CP} , onde T_{VP} é a temperatura de transição (°C) entre a fase vapor e a fase de nucleação de bolhas; CR é a taxa de resfriamento (°C/s) sobre a faixa de temperatura de 500 a 600°C; e T_{CP} a temperatura de transição (°C) entre a fase de nucleação de bolhas e a fase de resfriamento convectivo. Onde $HP = k_1 + k_2T_{VP} + k_3CR - k_4T_{CP}$, com k_1 , k_2 , k_3 e k_4 constantes. Esses coeficientes podem variar de acordo com o aço utilizado. A fórmula acima é específica para óleos. No caso de polímeros, onde a fase vapor praticamente não existe, a fórmula utilizada é: $HP = k_1CR_F + k_2CR_M - k_3$, onde CR_F é a taxa de resfriamento na temperatura de transformação ferrita/perlita, e CR_M é

a taxa de resfriamento na temperatura de início de formação da martensita. Os coeficientes k_1 , k_2 e k_3 são constantes.

A Figura 16 ilustra estes procedimentos para óleos (a) e para polímeros (b).

Figura 16 - Cálculo do poder de têmpera através das curvas de resfriamento.

(a) Para óleos; (b) Para polímeros. (Bodin & Segerberg, 1993).

Esses valores de HP, para óleos, são calculados e relacionados de acordo com o tipo de óleo utilizado. Quanto maior o valor de HP, maior será a dureza obtida pelo material. O mesmo é válido para os polímeros.

• Outros Métodos

Vários outros métodos podem ser encontrados na literatura tais como: o HP Castrol/Renault (Bodin & Segerberg, 1993), o método de Liscic (Liscic, 1988), o Fator Q de Bates (Bates, 1987), o método CTA (Réti

et al., 1993), o Minitech Predictor (Totten et al., 1998), o método numérico de Reddy et al. (2001), entre outros citados pelos autores.

Canale et al. (2000), classificaram diversos óleos de têmpera brasileiros utilizando alguns métodos de determinação do poder de têmpera. Os métodos utilizados foram o Índice Castrol, o valor V de Tamura e o Método IVF, sendo as curvas de resfriamento obtidas com sonda tipo Wolfson (ISO/DIS 9950). Segundo os autores, a classificação obtida pelos diferentes métodos mostrou uma variação de posições dos óleos de têmpera analisados dentro das faixas de classificação de poder de têmpera. Entretanto, as características de trabalho de cada óleo analisado, ficou dentro da faixa estabelecida pelos fabricantes.

Apesar destes métodos, que utilizam de algoritmos para preverem o valor da dureza obtida através das curvas de resfriamento, serem bastante utilizados, eles apresentam algumas variáveis tais como: tipo de sonda, tipo de material, geometria da peça, temperatura de trabalho, etc. Logo, supor uma análise comparativa entre estes métodos é uma tarefa bastante complicada.

3.6.2 - Contaminação do Óleo de Têmpera com Água

A presença de água no óleo de têmpera, segundo Boyer & Cary (1988), Totten et al. (1993) e Faulkner (1998), é proveniente principalmente da condensação de vapor no tanque, da transpiração dos respiradores, ou da infiltração. Estes fatores devem ser identificados e eliminados, pois uma

pequena quantidade (0,1%) de água no banho pode causar espumação excessiva e aumentar o risco de incêndio. A contaminação do óleo por água, também pode causar manchas nas peças, além do risco de explosão quando se trabalha em tanques fechados.

Bergen (1994), relatou em seus trabalhos, efeitos nas propriedades de têmpera tal como o aumento da taxa máxima de resfriamento, com contaminações de até 0,05% de água. Estudos de Canale et al. (1997), com óleos formulados, demonstraram drásticos efeitos em resfriamento de óleos convencionais e acelerados, produzidos pela contaminação por água.

Segundo Totten et al. (1993), uma solução prática para solucionar este tipo de problema, seria o aquecimento do banho na temperatura acima do ponto de formação de bolhas, evaporando a água.

Alguns métodos de detecção de água em óleos, são padronizados pela ASTM, entre eles o D958, o D1744 e o D4007.

3.6.3 - Oxidação do Óleo de Têmpera

Os óleos de têmpera minerais segundo Hasson (1994), estão sujeitos a duas espécies de deterioração: oxidação e craqueamento. O óleo em altas temperaturas e em contato com o oxigênio, é oxidado em taxas relativamente altas, resultando em oxidação na forma de ácidos orgânicos e na forma de materiais insolúveis ou borra.

Segundo Dicken (1986), a oxidação do óleo de têmpera ocorre através da reação química entre a estrutura molecular do óleo e o oxigênio,

onde a oxidação se dá pela utilização contínua do óleo por um período de tempo muito prolongado ou pelo seu uso em temperaturas elevadas. Os produtos resultantes da oxidação são de natureza complexa, resultando em compostos ácidos e materiais insolúveis que podem afetar a taxa de resfriamento, causar formação de borra e também o manchamento das peças temperadas.

A oxidação é uma das principais características de deterioração do banho, pois segundo Canale (1999), reduz a estabilidade do filme de vapor, aumentando inicialmente a taxa de resfriamento. Isto acontece porque as pequenas partículas de carbono, produzidas na oxidação, facilitam a quebra do filme de vapor.

Entretanto, segundo Srimongkolkul (1990), se a oxidação continuar aumentando, o óleo torna-se lento devido ao acúmulo das partículas de carbono, que somado ao calor, modificam a estrutura molecular do óleo acarretando a formação de borra e conseqüentemente um aumento da viscosidade.

Mudanças causadas por oxidação podem provocar nítidos efeitos nas propriedades físicas, químicas e físico-químicas dos óleos. Hasson (1994), aponta três mudanças nas propriedades de um óleo durante o seu uso:

- Mudanças químicas: oxidação;
- Mudanças físico-químicas: ação dispersante e velocidade de têmpera;
- Mudanças físicas: viscosidade e ponto de fulgor.

O controle destas características, segundo Tensi et al. (1997), pode ser feito através de alguns testes e métodos recomendados pela ASTM.

Estes métodos estão listados na tabela 4.

Tabela 4 - Ensaios e métodos recomendados para óleos de têmpera

PROPRIEDADES	MÉTODO ASTM
Viscosidade	D88, D445
Ponto de Fulgor	D92, D93, D1310
Ponto de Combustão	D92
Conteúdo de Água	D958, D1744, D4007
Número de Neutralização	D974
Número de Saponificação	D94
Cinzas	D482
Carbono Residual Conradson	D189
Número de Precipitação ou Borra	D91, D2773
Densidade Relativa	D287

• Viscosidade

A viscosidade de um óleo é de grande importância em operações de têmpera. De acordo com os relatos de Bashford & Mills (1984), a baixa viscosidade facilita a dissipação de calor através da peça, pois leva a uma melhor circulação do óleo e uma maior turbulência do mesmo, favorecendo a quebra da camada de vapor no primeiro estágio e aumentando a taxa de resfriamento no estágio de nucleação de bolhas.

Segundo Tensi et al. (1995), Totten et al. (1994) e Tensi & Stich (1993), uma das funções de maior importância de um meio de resfriamento é a facilidade de molhamento desse meio na superfície do metal. Esse molhamento está diretamente relacionado com a viscosidade do meio. Ou

seja, uma diminuição da viscosidade, diminui a tensão superficial do meio e consequentemente melhora a molhabilidade.

A Figura 17 ilustra a relação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato.

Figura 17 - Relação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato.

(Totten et al., 1994).

Nota-se, na Figura 17, que o meio que exibe o maior ângulo de contato possui um maior contato líquido com a superfície do metal.

Tensi et al. (1997) e Totten et al. (1993), relacionam a viscosidade com o ângulo de contato, que é uma medida quantitativa de habilidade do óleo para molhar a superfície do aço. Assim, um aumento da viscosidade produz uma diminuição do ângulo de contato e, consequentemente, diminuição da taxa máxima de resfriamento. Ou seja, o aumento da molhabilidade, refletido pelo ângulo de contato, aumenta as taxas de resfriamento.

A Figura 18 mostra a relação da viscosidade e o ângulo de contato na taxa máxima de resfriamento.

Figura 18 - Relação da viscosidade e do ângulo de contato (molhabilidade) na taxa máxima de resfriamento (Tensi et al., 1997).

Segundo Boyer & Cary (1988) e Totten et al. (1993), a viscosidade é a principal responsável pela perda de óleo por arraste quando a peça é removida do banho. Stofey (1994), corrobora os autores acima quando confirma em seus estudos que geralmente quando a viscosidade aumenta, a quantidade de óleo arrastada para fora do tanque também aumenta.

Hasson (1994), constatou também que a viscosidade é um indicativo de oxidação dos óleos. Ou seja, quando há um aumento de viscosidade, há um aumento de oxidação.

Segundo diversos autores, um valor de viscosidade que alia características positivas, sem comprometimento da segurança, é na faixa de 35 cSt a 40 $^{\circ}\text{C}$, já que nos óleos quanto menor a viscosidade, menor o seu ponto de fulgor.

- **Ponto de Fulgor**

O ponto de fulgor de um líquido orgânico é a temperatura na qual o líquido, em equilíbrio com o seu vapor, produz uma mistura de fase gasosa que é inflamável, mas que não continua a queimar quando exposta a uma fonte de centelha ou chama.

No caso dos óleos de têmpera, de acordo com Dicken (1986) e Totten et al. (1993), é necessário que o ponto de fulgor seja alto, pois indica que o óleo não contém frações voláteis, que iriam prolongar a fase vapor e, com isso, tornar o óleo mais lento; além do menor risco de inflamabilidade.

Mudanças no ponto de fulgor indicam contaminação, presença de gases ou degradação do óleo.

- **Número de Neutralização ou Número de Acidez**

A oxidação de óleos resulta na formação de ácidos, álcoois e esteres. De acordo com Totten et al. (1993), compostos similares são usados como aceleradores de taxa de resfriamento. Estes ácidos e esteres, afetam a viscosidade e a relação temperatura/viscosidade e, conseqüentemente, a severidade de têmpera. Alguns ácidos também são usados como agentes molhantes. Mudanças no número de neutralização indica oxidação do óleo, segundo os estudos de Hasson (1994) e Brennan & Faulkner (1996).

Segundo Stofey (1994), o número de acidez também é importante por ser uma medida de quebra do óleo e da redução de aditivos. Entretanto, o

número de acidez pode aumentar pela contaminação com outros óleos como os fluidos de corte.

Um óleo novo pode ser alcalino ou ácido, dependendo do aditivo presente. Neste caso, relata Totten et al. (1993), o valor absoluto do número de neutralização sozinho não é indicativo de qualidade. Entretanto, mudanças no número de neutralização das condições iniciais para as do óleo em uso, podem ser usadas para indicar o grau de oxidação.

- **Número de Saponificação**

Alguns óleos de têmpera são compostos por materiais gordurosos. O número de saponificação é a medida da presença de esteres ou componentes gordurosos no óleo.

A oxidação do óleo, segundo Boyer & Cary (1988), causa um aumento no número de saponificação. Portanto, óleos com materiais gordurosos, normalmente desenvolvem altos números de saponificação durante o uso. Isto indica que o óleo contém hidrocarbonetos instáveis e insaturados que podem formar borra, polimerizar e coagular, se forem utilizados na têmpera. De acordo com Totten et al. (1993), um aumento no valor de saponificação indica uma maior propensão à formação de borra.

- **Conteúdo de Cinzas**

O conteúdo de cinzas de um óleo é a medida de materiais incombustíveis que estão presentes. É determinado pela queima de

componentes orgânicos, restando apenas espécies metálicas tais como óxidos metálicos ou hidróxidos.

Segundo Totten et al. (1993), os óleos minerais puros possuem valor de cinzas muito baixo, e os óleos formulados contém componentes metálicos que contribuem para formar cinzas.

Se o conteúdo de cinzas do banho de óleos formulados estiver diminuindo, isto significa que os aditivos estão sendo removidos por arraste ou por outro processo. Por outro lado, se o conteúdo de cinzas estiver aumentando é um indicativo de que o aditivo está se acumulando no banho ou a contaminação metálica está crescendo.

- **Carbono Residual (Conradson)**

Um dos grandes problemas encontrados com o uso dos óleos de têmpera é o acúmulo de borra, necessitando muitas vezes que o sistema seja drenado e limpo. Um método de quantificação do potencial de formação de borra, envolve a determinação do Valor de Carbono Residual Conradson.

O carbono residual é o resíduo carbonáceo formado após a evaporação e pirólise de um produto de petróleo sob condições de insuficiente oxigênio. Este resíduo segundo Boyer & Cary (1988), não é composto inteiramente de carbono.

Segundo Hasson (1990), vários aditivos normalmente utilizados dão um elevado valor no teste de Conradson devido à formação de cinzas, mas este mesmo aditivo também reduz a formação de depósitos durante o uso.

- **Número de Precipitação (ou Borra)**

A formação de borra é o resultado da oxidação e polimerização dos óleos em uso, e segundo Boyer & Cary (1988), pode ser uma medida do grau de envelhecimento do óleo.

A borra segundo Totten et al. (1993), pode tapar filtros e sujar superfícies de troca de calor. A perda da eficiência de troca de calor pode resultar em superaquecimento, espumação excessiva e possibilidade de incêndio do banho. Além disso, a borra pode adsorver na peça, causando um filme pequeno e não uniforme na superfície da mesma. Isto gera diferentes gradientes térmicos que podem causar trincas ou distorções.

A presença de borra, provavelmente causa mais problemas na têmpera que qualquer outro agente, com exceção da água. A viscosidade do banho também varia com a formação de borra, afetando a transferência de calor e a severidade de têmpera.

De acordo com Stofey (1994), o número de precipitação é importante por medir a quantidade de contaminação sólida no sistema. Esta contaminação afeta diretamente a velocidade de têmpera, além da tendência de produzir peças manchadas.

O número de precipitação, segundo Hasson (1994), é uma medida dos componentes de alto peso molecular presentes no óleo, que ainda não podem ser classificados como borra. Para o autor, este número é um indicador do grau de oxidação ou degradação do óleo, e o aumento deste número ainda causa manchas nas peças temperadas.

- **Densidade Relativa**

A densidade relativa dos óleos de têmpera depende da composição química do óleo base utilizado para sua formulação. A densidade relativa se apresenta como uma medida indireta do potencial de estabilidade de oxidação.

Segundo Totten et al. (1993), a composição química de um óleo (por exemplo, a razão parafínico/naftênico) afeta a estabilidade de oxidação.

3.6.4 - Avanços na Análise de Óleos Usados

Embora métodos analíticos tais como número de neutralização e saponificação sejam importantes na determinação das condições do óleo usado, inúmeros métodos instrumentais avançados tais como Espectroscopia por Infravermelho ("Infrared Spectroscopy" - IRS) e Cromatografia por Permeação de Gel ("Gel Permeation Chromatography" - GPC) estão sendo bastante aplicados.

Segundo Totten et al. (1993), o IRS é um excelente método para determinar a identidade química de grupos funcionais (por exemplo, álcool, ácidos, éster), insaturação, etc., que podem estar presentes no óleo de têmpera como produtos de degradação, contaminantes ou aditivos.

A oxidação do óleo pode ser monitorada e detectada usando o IRS. De acordo com Watcher et al. (1997), mudanças no espectro do IRS,

principalmente na faixa de formação de carbonila ($C=O$), comparando o óleo novo com o óleo usado, reflete o grau de oxidação.

No desenvolvimento de lubrificantes biodegradáveis à base de óleos vegetais, Adamczewska & Wilson (1996), utilizaram o IRS como avaliação da estabilidade de oxidação destes óleos.

O GPC é baseado no peso molecular, e segundo Totten et al. (1993), nesta análise a comparação de um óleo novo com um usado, dá informações seguras da degradação. Sverdlin et al. (1996), utilizaram o GPC para estimar o grau de degradação de soluções de polímeros, através das substâncias orgânicas que se formam durante o uso em tratamentos térmicos.

Erhan & Asadauskas (2000), Asadauskas et al. (1997) e Asadauskas et al. (1996), também utilizaram o GPC para investigar a cinética de oxipolimerização de lubrificantes à base de óleos vegetais, quando comparados com lubrificantes à base de petróleo.

Um outro método de análise de estabilidade de oxidação foi utilizado por Adhvaryu et al. (1997) na análise de óleos lubrificantes com base em óleos vegetais. Este método é conhecido como PDSC ("Pressure Differential Scanning Calorimetry"), e é caracterizado por uma curva de temperatura em função do fluxo de calor. Normalmente temperaturas baixas de início de oxidação indicam instabilidade térmica.

Farah et al. (2000), utilizaram o PDSC nos estudos de oxidação de óleos vegetais comparados com óleos minerais, para utilização como meios

de tmpera. Neste estudo, os leos vegetais se mostraram superiores, em instabilidade trmica, aos leos minerais estudados.

Uma variao isotrmica deste mtodo, o DSC ("Differential Scanning Calorimetry"), foi utilizada por Kasprzycka-Guttman & Odzieniak (1993) para analisar a decomposio termo-oxidativa de alguns leos vegetais. Choi et al. (1997), tambm utilizaram o DSC para analisar o comportamento tribolgico antidesgaste de alguns aditivos utilizados em lubrificantes base de leo de oliva. A presena de aditivos aumentou o desempenho do leo em altas temperaturas.

Cloesen et al. (1998) utilizou o mtodo tico EHD ("Elastohydrodynamic") para estudar o envelhecimento de leos biodegradveis (leo de soja, leo de colza e leo de girassol) em comparao com um leo mineral parafinico. Os resultados foram complementados com anlise qumica por GPC.

Outros mtodos de anlise de oxidao tambm incluem a deteriorao ou degradao dos leos. Alguns destes mtodos so utilizados na anlise de fluidos hidrulicos, mas so aproveitados como parmetros na anlise de leos de tmpera.

Hasson (1994), utilizou um teste de acelerao da oxidao utilizado para leos lubrificantes, o TOST ("Turbine Oils Standard Test" - ASTM D 943-95) modificado, como indicativo de oxidao e degradao trmica de leos de tmpera. Aps esse teste, anlises comparativas de viscosidade, nmero de neutralizao e precipitao foram analisadas. A variao destas caractersticas indicou a resistncia oxidao dos leos estudados.

Segundo McHugh et al. (2000), após o envelhecimento dos óleos pelo TOST, análises comparativas de absorbância (IRS) são utilizadas para estimar o grau de oxidação do óleo, mesmo na presença de aditivos.

A literatura cita ainda outros sistemas construídos para avaliação da oxidação, como o proposto por Bashford & Mills (1984), feito para simular o envelhecimento de óleos de têmpera. Os autores utilizaram o teste de envelhecimento acelerado Edwin Cooper, no qual realizavam choques térmicos nos óleos. Após o envelhecimento dos óleos, curvas de resfriamento, viscosidade e número de acidez foram comparados para predizer a oxidação dos óleos.

Como mostrado, são muitos os inconvenientes trazidos pela oxidação ou envelhecimento dos óleos de têmpera. Embora a oxidação seja um processo inevitável que acontece com a utilização contínua do óleo, deve-se procurar sempre por óleos que não apresentem oxidação prematura e que também não tenham suas características de resfriamento tão drasticamente mudadas com o envelhecimento. Assim, verificar a resistência à oxidação de um óleo, ainda que comparativamente parece ser uma necessidade.

A escolha de um teste (ensaio) para caracterizar um novo produto de têmpera é, muitas vezes, uma difícil tarefa. Um novo produto pode trabalhar muito bem em um tipo equipamento ou reproduzir ótimos resultados em uma liga metálica, mas não fornecer resultados satisfatórios quando utilizado em outros. Ou seja, para uma boa caracterização é necessário a disponibilidade de equipamentos industriais e produtos comerciais para que se possa fazer análises comparativas, o que nem sempre é possível.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais utilizados, bem como os ensaios, equipamentos e procedimentos que foram realizados e desenvolvidos no decorrer deste trabalho.

4.1 - Materiais Utilizados

Foram selecionadas para estudo, algumas amostras de óleos vegetais, óleos minerais e um óleo vegeto-animal, especificados a seguir:

- Óleo de mamona;
- Óleo de soja;
- Óleo vegeto-animal;
- Óleo mineral convencional;
- Óleo mineral acelerado.

A exceção do óleo de mamona bruto que foi adquirido de uma empresa fabricante de tintas, os demais óleos utilizados neste trabalho foram recebidos por doação de empresas fabricantes de óleos lubrificantes e de têmpera.

O óleo de mamona foi adquirido no estado bruto de extração; o óleo de soja é um óleo refinado utilizado como base em alguns lubrificantes; o óleo vegeto-animal é um óleo comercial derivado de esteres vegeto-animais, utilizado como fluido de corte; os óleos minerais convencionais são óleos comerciais básicos, de características parafínicas, contendo aditivos anti-oxidantes, provenientes de duas diferentes empresas (denominados de MC1 e MC157); os óleos minerais acelerados são óleos comerciais formulados com óleos minerais básicos, de características parafínicas, contendo aditivos anti-oxidantes e aditivos aceleradores da curva de resfriamento, também provenientes de duas diferentes empresas do ramo de lubrificantes e tratamentos térmicos (denominados de MA32 e MA157).

4.2 - Curvas de Resfriamento

As curvas de resfriamento foram obtidas através de um sistema de aquisição de dados Facquench, desenvolvido especialmente para esta finalidade, utilizado por Canale et al. (1995) e Curi (1995). Este equipamento utiliza uma sonda normalizada tipo Wolfson (ISO 9950), semelhante à desenvolvida por Bodin & Segerberg (1993). Este sistema consta de um termopar do tipo K (NiCr/NiAl) para captação da mudança da temperatura, durante o resfriamento do fluido. Este termopar está acoplado a uma sonda padrão cilíndrica feita de Inconel 600, de dimensões 12,5mm de diâmetro por 60mm de comprimento, que é previamente aquecida a 850°C e resfriada

no fluido que está sendo analisado. A quantidade de fluido utilizada neste ensaio é de 2000ml.

Os detalhes da sonda podem ser vistos na Figura 19 (a) e (b).

Figura 19 - Detalhes da sonda tipo Wolfson. (a) Sonda inteira. (b) Detalhe da ponta da sonda. (Bodin & Segerberg, 1993).

Os sinais obtidos são transmitidos para um microcomputador, via placa A/D, mostrando em tempo real a curva de resfriamento, e processando em seguida a taxa de resfriamento, por um "software" especialmente desenvolvido, conforme descrito por Curi (1995). Na tela do computador é mostrada a taxa máxima obtida pelo fluido em análise e a temperatura correspondente a esta taxa máxima. Esses dados podem ser armazenados em linguagem digital, possibilitando assim, futuras análises e reprodução em planilhas ou mesmo transmissão de dados à distância.

Para todos óleos, foram traçadas curvas de resfriamento nas temperaturas de 60°C, 80°C, 100°C e 120°C.

Foram feitos ensaios com os óleos como recebido e após os ensaios de envelhecimento acelerado. Para os óleos após os ensaios de envelhecimento, a temperatura para as curvas de resfriamento foi de 60°C.

O desenho esquemático do equipamento é mostrado na Figura 20.

Figura 20 - Equipamento utilizado na obtenção das curvas de resfriamento.

As curvas de resfriamento foram utilizadas para análise do comportamento dos óleos em diferentes situações de uso.

4.3 - Análise do Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor dos óleos foi determinado de acordo com a norma ASTM D 92 - 90. Nesse teste, uma amostra do óleo é aquecida lentamente enquanto que uma pequena chama teste passa sobre a amostra. A menor temperatura que a chama teste provoca um lampejo de ignição, é chamada de ponto de fulgor.

4.4 - Análise da Viscosidade

Na análise da viscosidade foi utilizado primeiramente um viscosímetro tipo Saybolt Furol (SFS), segundo a norma ASTM D88, na temperatura de 40°C e 100°C, e convertidos para viscosidade cinemática, por tabela de conversão à mesma temperatura. Esse método é recomendado para derivados de petróleo com viscosidades maiores que 1000 Segundos Saybolt Universal (SUS).

Entretanto, devido a diferença de viscosidade entre os óleos minerais e os óleos vegetais, foram feitas análises utilizando o método de determinação de viscosidade cinemática, segundo a norma ASTM D445-94.

4.5 - Análise da Acidez (Número de Neutralização)

O número de neutralização dos óleos foi analisado segundo a norma ASTM D974-93, que consiste na titulação de ácido de uma dada amostra, com uma quantidade padrão de base.

A amostra é dissolvida com uma mistura de isopropanol e tolueno, numa bureta, e titulada com uma solução padrão de hidróxido de potássio (KOH) em álcool. O número de acidez é determinado em unidades de miligrama de KOH por grama de amostra, ou seja, mgKOH/g de amostra.

4.6 - Equipamento de Envelhecimento Acelerado

O equipamento de envelhecimento acelerado foi especialmente construído para induzir o processo de oxidação nos óleos estudados nesse trabalho. Ele foi projetado e construído dentro do Laboratório de Tribologia, no Departamento de Materiais da USP - São Carlos. Esta montagem foi baseada no equipamento proposto por Bashford e Mills (1984), com algumas modificações que proporcionaram um melhor desempenho para as condições inicialmente propostas.

O princípio de funcionamento do equipamento consiste em acelerar o processo de oxidação dos óleos de têmpera através de choques térmicos contínuos provocados pelo aquecimento de uma resistência elétrica e posterior resfriamento por um sistema de fluxo de água.

4.6.1 - Descrição e Funcionamento do Equipamento

O sistema de aquecimento do óleo é controlado por um Controlador PID Microprocessado e por um Temporizador ("Timer"), onde uma resistência elétrica é aquecida e mantida na temperatura durante um certo tempo, sob agitação mecânica e aeração por ar soprado e, depois, desligada. O processo se repete por um determinado tempo até que algumas mudanças nas características e propriedades dos óleos sejam observadas. Essas mudanças são analisadas pelos ensaios descritos anteriormente.

O equipamento possui duas resistências elétricas. Inicialmente duas resistências de 800W de potência, cada uma, foram associadas em paralelo e colocadas em trabalho. A potência total (1600W) não foi suficiente para que o óleo aquecesse rapidamente até a temperatura desejada. Foram então associadas, em paralelo, duas resistências de 1000W cada uma. Essa nova potência (2000W), foi suficiente para o aquecimento desejado.

O sistema de aquecimento do óleo é mostrado na Figura 21.

Figura 21 - Desenho esquemático do sistema de envelhecimento de óleos.

A temperatura do óleo é controlada por um termopar tipo K. A agitação mecânica é proporcionada por uma hélice acoplada a um motor com controle de velocidade e a aeração é feita por um fluxo de ar comprimido, também controlado.

O controlador microprocessado tem por função manter a temperatura do óleo em 150°C, que é realizado por controle PID (Proporcional, Integral, Derivativo), onde os termos: Integral é responsável pela diminuição do erro

de temperatura (diferença entre a temperatura real e a desejada); Derivativo evita que a temperatura tenha grandes oscilações, em amplitude; Proporcional é responsável pelo tempo de resposta de aquecimento.

O controlador recebe um sinal referente à temperatura real, vindo do termopar K, e o compara com o desejado, indicado no mostrador digital. Sobre o erro atua o controle PID, e a sua resposta é enviar mais ou menos potência para as resistências de aquecimento. Essa potência é fornecida através de um contator elétrico que é acionado pela saída do controlador, onde a porcentagem de potência é obtida pelo tempo de duração do contator ligado e desligado.

Para resfriamento do sistema foi confeccionada uma caixa de acrílico de dimensões: comprimento: 650mm; largura: 450mm; altura: 200mm. Estas dimensões foram calculadas para que a água da caixa se mantivesse numa temperatura máxima de 40°C durante o aquecimento do óleo. A caixa possui uma entrada para água controlada por uma válvula solenóide e duas saídas no nível dos óleos ensaiados.

A caixa do sistema de resfriamento do óleo é mostrado na Figura 22.

Figura 22 - Desenho esquemático da caixa usada no resfriamento do sistema.

O resfriamento é obtido retirando a ação do controlador PID, ou seja, acionando a válvula solenóide que libera a entrada de água fria no sistema. A temperatura diminui devido a ação mecânica de arraste de calor pela água fria junto ao recipiente com o óleo quente.

A função do temporizador é permitir, nos intervalos de tempos requeridos para a duração de cada processo, o aquecimento e o resfriamento a cada ciclo.

4.6.2 - Descrição do Ensaio

As amostras de óleo são colocadas em um becker de 2000ml, conforme Figura 21, e o aquecimento da resistência eleva a temperatura deste óleo a uma temperatura de trabalho em torno de 150°C, com variação de $\pm 2^\circ\text{C}$, e o mantém nesta temperatura durante 12 minutos sob agitação e aeração (com um fluxo de ar de 4 litros por hora). A função do aerador é proporcionar a mistura de ar no sistema para que o processo de oxidação seja acelerado e mais próximo do real.

O agitador e o aerador são acionados no momento em que a resistência elétrica é ligada. A agitação proporciona uma melhor homogeneização do meio em relação à temperatura e quantidade de ar soprado dentro do sistema.

Após esse tempo, a resistência, juntamente com o agitador e o aerador são desligados. Neste exato momento, a válvula solenóide é

acionada pelo controle microprocessado, liberando um fluxo de água que faz com que, em 3 minutos, a amostra de óleo seja resfriada até 125°C.

Todo o processo de envelhecimento é repetido por 48 horas.

A cada 12 horas de ensaio, as amostras de óleo foram levadas para a realização dos ensaios de curvas de resfriamento, e depois retornavam, sem adição de óleo novo, para o sistema de envelhecimento acelerado.

A decisão de interromper o ensaio a cada 12 horas foi acertada após vários ensaios com curvas de resfriamento, onde foi notado que só entre 10 e 14 horas, é que havia alguma variação representativa nas curvas de resfriamento das amostras.

A duração do processo em 48 horas também foi determinada após a verificação de que não haviam mudanças significativas nas curvas de resfriamento, após este período de tempo. Outro fator delimitante do tempo do processo, foi o fato de que o volume de óleo utilizado começava a diminuir, podendo interferir nos resultados das curvas de resfriamento.

4.7 - Poder de Têmpera

O poder de têmpera dos óleos estudados foi avaliado através da relação empírica utilizando o método IVF "Hardening Power" (HP), já comentado anteriormente, e também utilizando-se da relação do poder de têmpera com as curvas em U, utilizadas na determinação da temperabilidade dos aços. No cálculo empírico foi utilizada a fórmula para aços não ligados, de acordo com Bodin & Segerberg (1993):

$$HP = 91,5 + 1,34T_{VP} + 10,88CR - 3,85T_{CP} \quad (2)$$

Os valores de T_{VP} , CR e T_{CP} , foram retirados das curvas de resfriamento, a 60°C, dos óleos no estado novo e após 48 horas de envelhecimento.

Para determinação das curvas em U, foram confeccionados corpos de prova cilíndricos, de um aço AISI 1045, de características conhecidas, para testar a habilidade dos óleos estudados em relação à temperabilidade dos mesmos. Os corpos de prova, com diâmetro de 14mm e comprimento igual a 43mm, foram austenitizados e resfriados dentro de um “becker” contendo 2000ml do óleo a ser analisado. Após a realização da têmpera, os corpos de prova foram seccionados transversalmente, e a variação da dureza da superfície até o centro foi medida. Para o procedimento de medição da dureza, foi adaptado um sistema de medição da dureza para ensaios Jominy, garantindo que as medidas fossem feitas no mesmo padrão.

As curvas foram levantadas relacionando a distribuição de dureza, em HRC, com a posição da indentação em relação ao corpo de prova.

4.7 - Influência da Temperatura do Banho

Para analisar o efeito da temperatura do banho de têmpera, nos óleos novos estudados, foram realizadas curvas de resfriamento (Temperatura x Taxa de Resfriamento) variando-se a temperatura dos óleos de 20°C em 20°C, de 60°C até 120°C, promovendo assim uma ampla faixa de trabalho dos mesmos.

4.8 - Espectroscopia por Infravermelho (IRS)

As análises de infravermelho dos óleos foram determinadas por um equipamento tipo FTIR-BOMEM-MB-102. Neste procedimento, uma amostra do óleo a ser analisado é depositada em cima de uma pastilha de KBr, onde a luz incide sobre a amostra, e a intensidade de luz que passa é captada por um detector. A relação entre a luz que passa e a luz que incide na amostra, é denominada transmitância.

Nas análises em questão, os espectros obtidos foram em relação à absorbância, que é a quantidade de luz que é absorvida pela amostra. Os espectros mostram bandas de absorção que indicam os diferentes grupos funcionais, dependendo da posição, em número de onda (cm^{-1}), onde se encontra a banda no espectro.

Essas análises foram efetuadas, para caracterizar o tipo de cadeia química encontrada em cada um dos óleos, e também para identificar a presença de carbonila ($\text{C}=\text{O}$, ligação dupla entre carbono e oxigênio) presente nos óleos após envelhecimento. A carbonila é identificada na faixa de 1650 a 1750 cm^{-1} . O aumento da carbonila é um indicativo de oxidação dos óleos.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nesse capítulo serão precedidos de discussão relacionada ao grau de relevância e confiabilidade dos mesmos.

5.1 - Ponto de Fulgor

Os resultados dos ensaios de ponto de fulgor dos óleos estudados, antes (no estado como recebidos) e depois dos ensaios de envelhecimento acelerado por 48 horas, estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultado do ponto de fulgor dos óleos estudados, antes e depois dos ensaios de envelhecimento acelerado.

Óleo	Ponto de Fulgor (°C)	
	Antes	Depois
Mamona Cru	304	294
Soja Refinado	296	298
Vegeto-Animal	300	302
Mineral Convencional (MC1)	183	185
Mineral Convencional (MC157)	180	178
Mineral Acelerado (MA32)	195	190
Mineral Acelerado (MA157)	198	194

Nota-se na tabela anterior que não houve variação significativa do ponto de fulgor dos óleos estudados. A maior variação foi do óleo de mamona provavelmente devido ao fato de ser um óleo cru sem refinamento ou tratamento químico de eliminação de voláteis. As frações voláteis normalmente são eliminadas com altas temperaturas de trabalho.

O ponto de fulgor mais elevado dos óleos vegetais comparados com os óleos minerais em estudo é uma característica bastante interessante para meios de resfriamento de têmpera, uma vez que se pode trabalhar com uma faixa de temperatura maior indo desde a têmpera convencional até a martêmpera, sem correr o risco de incêndio nos tanques. Segundo Wachter et al. (1997), o ponto de fulgor de um óleo deverá ser no mínimo 90°C acima da temperatura de trabalho do óleo no tanque de têmpera.

Segundo Dicken (1986), no caso dos óleos minerais para têmpera, a relação entre naftênicos e parafínicos é diminuída no processamento do óleo base, o que faz com que estes óleos mantenham-se mais estáveis em temperaturas de trabalho.

5.2 - Viscosidade

Os resultados dos ensaios de viscosidade dos óleos estudados, são mostrados na Figura 23. Esta figura mostra uma análise comparativa da viscosidade cinemática, a 40°C, dos óleos estudados antes e depois do envelhecimento acelerado após 48 horas de ensaio.

Figura 23 - Análise comparativa da viscosidade cinemática, a 40°C, dos óleos antes e depois (48 horas) do ensaio de envelhecimento acelerado.

Nota-se na Figura 23 que os óleos ensaiados pelo equipamento de envelhecimento acelerado durante 48 horas, sofreram mudanças nas suas propriedades físicas (viscosidade).

Observa-se que os óleos vegetais ensaiados sofreram um aumento bastante significativo na viscosidade, enquanto que os óleos minerais aumentaram muito pouco após 48 horas de envelhecimento acelerado. Esse aumento de viscosidade foi maior nos óleos vegetais provavelmente devido à polimerização de suas cadeias químicas, uma vez que estes óleos não foram preparados para variações térmicas elevadas.

Segundo diversos autores, entre eles Dicken (1986) e Wachter et al. (1997), os óleos de têmpera se degradam com o tempo causando uma variação da sua viscosidade. Ou seja, o aumento dessa viscosidade é um indício de degradação destes óleos.

5.3 - Número de Acidez

Os resultados do número de acidez dos óleos vegetais estudados, foram analisados a cada 12 horas de envelhecimento e estão relatados no gráfico da Figura 24.

Figura 24 - Análise comparativa do número de acidez, dos óleos vegetais, antes (0 horas) e a cada 12 horas de ensaio de envelhecimento acelerado.

Nota-se na Figura 24 que o número de acidez dos óleos vegetais aumentou gradativamente à medida que eles eram envelhecidos.

Esses resultados corroboram com os autores Brennan & Faulkner (1996) e Masjuki et al. (1999) que realizaram ensaios promovendo a oxidação de óleos vegetais e a relacionaram com a variação do número de acidez.

A diferença do número de acidez inicial entre os óleos vegetais é devido à sua composição química base. A pequena variação deste número

no óleo de soja e no óleo vegeto-animal, é provavelmente devido ao seu processo de refinamento que pode ter alterado a relação entre ácidos graxos mono e poli-insaturados promovendo uma maior estabilidade oxidativa, além da possível mistura de anti-oxidantes na sua composição.

A maior variação, apresentada pelo óleo de mamona, reflete o seu estado de não beneficiamento e refinamento que este óleo se encontrava.

Os resultados do número de acidez dos óleos minerais estudados, também analisados a cada 12 horas de envelhecimento, estão relatados no gráfico da Figura 25.

Figura 25 - Análise comparativa do número de acidez, dos óleos minerais, antes (0 horas) e a cada 12 horas de ensaio de envelhecimento acelerado.

Observa-se que os óleos minerais também sofreram um aumento gradativo quando se aumentou o tempo de envelhecimento destes óleos.

Esses resultados corroboram com diversos autores entre eles, Bashford & Mills (1984), Dicken (1986), Bergen (1991), Totten et al. (1993), Hasson (1994) e Stofey (1994), que promoveram a oxidação dos óleos através de simulações laboratoriais e também ensaios de campo, relacionando-a com o aumento do número de neutralização (acidez) observado nos óleos oxidados. Segundo os autores, a oxidação é resultado da reação química entre as moléculas da cadeia dos óleos e o oxigênio, presente na atmosfera e também decorrente do processo de têmpera.

Uma maior ou menor variação observada nos óleos minerais pode estar relacionada com a redução de alguns aditivos anti-oxidantes que se volatilizam em temperaturas elevadas. A maior variação é observada nos óleos acelerados, pois segundo Bashford & Mills (1984), a presença de alguns aditivos utilizados para aumentar a velocidade de resfriamento, produzem um efeito negativo na estabilidade de oxidação destes óleos.

É notado que a diferença percentual do número de acidez, antes e depois do envelhecimento, entre os óleos vegetais e os óleos minerais, revela-se maior para os óleos minerais acelerados. Entretanto, é interessante relatar que o número de acidez foi obtido por titulação, observando o seu ponto de viragem. Esse procedimento pode ter uma pequena influência de análise quantitativa quando os óleos minerais estão envelhecidos pois os mesmos ficam com uma coloração mais escura dificultando a observação do ponto de viragem.

No item a seguir serão relatados os resultados das análises por infravermelho que também revelam a oxidação dos óleos.

5.4 - Espectroscopia por Infravermelho (IRS)

Os resultados das análises de infravermelho são mostrados nas figuras seguintes.

Na Figura 26 pode se ver os espectros dos óleos minerais convencionais MC1 (Figura 26-a) e o MC157 (Figura 26-b). Os espectros apresentados mostram os mesmos grupos funcionais quimicamente idênticos, típicos de cadeias parafínicas, predominante em óleos minerais utilizados como meios de resfriamento.

Os picos de absorbância nas faixas de número de onda de 2750cm^{-1} a 3250cm^{-1} , 1250cm^{-1} a 1750cm^{-1} e 650cm^{-1} a 850cm^{-1} indicam a presença de hidrocarbonetos parafínicos. Essa diferença de número de onda, segundo Silverstein et al. (1991), é devido à frequência vibracional dos hidrocarbonetos, que pode ser radial, angular ou aleatória.

Figura 26 - Espectros de infravermelho dos óleos minerais convencionais:

(a) MC1; (b) MC157.

Na Figura 27 são mostrados os espectros dos óleos minerais acelerados MA32 (Figura 27-a) e o MA157 (Figura 27-b). Os espectros apresentados nas figuras abaixo são idênticos aos dos óleos minerais convencionais. A semelhança com os espectros dos óleos minerais convencionais é devido ao fato que os aditivos presentes nos óleos não afetam as cadeias principais dos óleos base.

Figura 27 - Espectros de infravermelho dos óleos minerais acelerados: (a) MA32; (b) MA157.

Na Figura 28 são mostrados os espectros dos óleos de soja refinado (Figura 28-a) e do óleo vegeto-animal (Figura 28-b).

Os espectros dos óleos de soja e vegeto-animal, mostram grupos funcionais semelhantes, típicos de óleos vegetais, apresentando cadeias parafínicas e ésteres. A faixa dos ésteres situa-se entre os valores de 1250cm^{-1} a 1750cm^{-1} . Observa-se também, nos dois espectros, a presença de um pico de absorbância na faixa de 1700cm^{-1} a 1750cm^{-1} , proveniente da presença de carbonila ($\text{C}=\text{O}$, ligação dupla entre carbono e oxigênio), presente na cadeia de óleos vegetais. Essa semelhança é devido à maior quantidade de óleo vegetal presente na formulação do óleo vegeto-animal.

Figura 28 - Espectros de infravermelho dos óleos: (a) Soja refinado; (b) Vegeto-Animal.

A Figura 29 mostra o espectro do óleo de mamona, proveniente da análise de infravermelho. Nota-se no espectro do óleo de mamona, semelhanças com os outros óleos vegetais analisados, principalmente nas faixas de esteres, hidrocarbonetos e carbonilas.

Figura 29 - Espectro de infravermelho do óleo de mamona.

Entretanto, na faixa de 3400cm^{-1} , nota-se a presença de outro grande pico de absorbância, proveniente da presença de OH (ligação simples entre hidrogênio e oxigênio), encontrado em cadeias ricinolêicas, características deste tipo de óleo.

Nas próximas figuras serão apresentadas a variação de carbonila presente nos óleos antes e depois de envelhecidos. Conforme já relatado anteriormente, o aumento de carbonila é um indicativo de oxidação dos óleos de têmpera.

A Figura 30 compara os espectros, na região de presença de carbonila, do óleo mineral convencional MC1, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado.

Figura 30 - Espectros de infravermelho, do óleo mineral convencional MC1, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado.

Nota-se que para este óleo a presença de carbonila é quase imperceptível, demonstrando assim que a oxidação observada no óleo durante o período de envelhecimento ao qual ele foi submetido, é muito leve.

Pode-se fazer uma análise comparativa deste resultado com os resultados de número de acidez, mostrados anteriormente, uma vez que o número de acidez também é um indicativo de oxidação de óleos de têmpera.

Assim, no gráfico da Figura 25, que mostra a relação entre o número de acidez e o tempo de envelhecimento, a variação do número de acidez foi

muito pequena, mostrando assim uma boa resistência à oxidação deste óleo dentro do intervalo de tempo ensaiado.

A Figura 31 mostra os espectros, na região de presença de carbonila, do óleo mineral convencional MC157, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado.

Figura 31 - Espectros de infravermelho do óleo mineral convencional MC157, novo e após 48 horas de envelhecimento acelerado.

Para este óleo, a presença de carbonila já é mais perceptível. Comparando este resultado com a variação do número de acidez deste óleo (Figura 25), nota-se que houve uma pequena oxidação durante o período de envelhecimento ao qual o óleo foi submetido. O comportamento dos dois óleos minerais convencionais é semelhante, levando-se em conta o alto grau de resistência a oxidação destes óleos, que contêm anti-oxidantes na sua composição. A pequena variação entre os dois óleos convencionais, pode ser devido ao tipo de anti-oxidante utilizado pelo fabricante.

Na Figura 32, é feita a comparação dos espectros, na região de presença de carbonila, do óleo mineral acelerado MA32, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado.

Figura 32 - Espectros de infravermelho do óleo mineral acelerado MA32, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado.

Nota-se na figura acima que o óleo mineral acelerado apresentou uma maior variação na região de carbonila, indicando a presença deste composto após o envelhecimento por 48 horas. Esta variação neste tipo de óleo é decorrente da perda de aditivação em temperaturas mais altas.

A Figura 33 mostra os espectros do óleo mineral acelerado MA157, na região de presença de carbonila antes e depois de envelhecido.

Figura 33 - Espectros de infravermelho do óleo mineral acelerado MA157, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado.

O comportamento do óleo MA157 foi idêntico ao óleo MA32 quando submetidos aos ensaios de envelhecimento. Como já relatado anteriormente com os óleos minerais convencionais, também se pode fazer uma analogia do processo de envelhecimento destes óleos com a variação do seu número de acidez. Ao se observar a Figura 25, verifica-se que o envelhecimento causou uma grande variação do número de acidez.

O mesmo procedimento foi utilizado para análise dos óleos vegetais, entretanto deve ser lembrado que a carbonila já se encontra presente nestes óleos. Assim então, é possível relatar o aumento desse composto e não o seu aparecimento como foi o caso dos óleos minerais.

As Figuras 34, 35 e 36 mostram os espectros, analisados na região de presença de carbonila, dos óleos de soja refinado, vegeto-animal e de mamona, respectivamente, antes e depois do envelhecimento acelerado.

Figura 34 - Espectros de infravermelho do óleo de soja refinado, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado.

Nota-se na Figura 34 que houve um aumento do composto carbonila após o envelhecimento do óleo de soja refinado, por 48 horas.

Na Figura 35 são apresentados os espectros do óleo vegeto-animal, nas mesmas condições. É notado também um aumento da quantidade de carbonila presente nesse óleo, devido ao tempo de envelhecimento ao qual o óleo foi submetido.

Figura 35 - Espectros de infravermelho do óleo vegeto-animal, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado.

No óleo de mamona, também foi observado um aumento do composto carbonila após o envelhecimento, como mostra a Figura 36.

Figura 36 - Espectros de infravermelho do óleo de mamona, antes (novo) e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado.

Ao se comparar os espectros dos óleos vegetais com o número de acidez, apresentado na Figura 24, nota-se uma intensa relação entre o aumento da quantidade de carbonila com o aumento do número de acidez, durante o tempo de envelhecimento que estes óleos foram submetidos.

É importante relatar que os óleos vegetais não possuem aditivos antioxidantes específicos para tratamentos térmicos, encontrados nos óleos minerais formulados para este fim. Além disso, o óleo de mamona não passou por nenhum tipo de processamento químico que pudesse remover a quantidade excessiva de C=O e também de OH, presentes neste óleo.

5.5 - Curvas de Resfriamento dos Óleos Estudados

Os resultados das curvas de resfriamento serão relacionados, nos próximos sub-capítulos, de acordo com cada tipo de informações reveladas pelas análises das curvas. Estas curvas serão apresentadas relacionando a temperatura com o tempo e a temperatura com a taxa de resfriamento para facilitar a visualização de todos os três estágios de resfriamento.

5.5.1 - Curvas Características de cada tipo de Óleo Estudado

As curvas características, relacionando temperatura por tempo e por taxa de resfriamento, para os óleos minerais convencionais e acelerados são mostradas nas Figuras 37 e 38, respectivamente.

A Figura 37 mostra curvas de resfriamento típicas de óleos minerais convencionais, relatando cada um dos três estágios. O primeiro estágio (fase vapor) bastante longo, uma taxa máxima de resfriamento relativamente baixa (58°C/s para o MC1 e 72°C/s para o MC157) e o terceiro estágio, melhor observado na curva de temperatura por tempo, bastante lento (tomando como referência a temperatura de 300°C , o óleo MC1 leva 32s para alcançá-la e o óleo MC157 leva 26s).

Figura 37 - Curvas de resfriamento, relacionando temperatura por tempo e por taxa de resfriamento, para os óleos minerais convencionais MC1 e MC157, a 60°C .

Apesar dos dois óleos serem convencionais, nota-se uma variação nas suas características de resfriamento.

Na Figura 38 as curvas de resfriamento mostradas são típicas de óleos minerais acelerados, relatando também de forma nítida, cada um dos três estágios. Nota-se que o primeiro estágio é um pouco mais rápido, e sua

taxa máxima de resfriamento também mais alta (72°C/s para o MA32 e 78°C/s para o MA157). A maior diferença encontra-se no terceiro estágio, onde a velocidade de resfriamento é maior para o MA32, pois tomando como referência a temperatura de 300°C , o óleo MA32 leva 20s para alcançá-la e o óleo MA157 leva 17s.

Figura 38 - Curvas de resfriamento, relacionando temperatura por tempo e por taxa de resfriamento, para os óleos minerais acelerados MA32 e MA157, a 60°C .

A Figura 39 ilustra as curvas de resfriamento relativas aos óleos de soja refinado, vegetal-animado e de mamona.

As curvas destes três óleos se mostraram bastante semelhantes entre elas. Ou seja, a quase ausência do primeiro estágio, uma taxa máxima de resfriamento bastante alta (94°C/s , 88°C/s e 84°C/s para os óleos de soja, vegetal-animado e de mamona, respectivamente) e uma alta taxa de resfriamento no terceiro estágio (na temperatura de 300°C , o óleo de soja

leva 15s, o óleo vegetal-animál leva 18s e o óleo de mamona leva 20s para alcançá-la).

Figura 39 - Curvas de resfriamento, relacionando temperatura por tempo e por taxa de resfriamento, para o óleo de soja refinado, óleo vegetal-animál e óleo de mamona, a 60°C.

A menor taxa de resfriamento, em relação aos outros óleos vegetais, obtida pelo óleo de mamona deve-se provavelmente à sua maior viscosidade, pois conforme relatado anteriormente, o aumento da viscosidade produz uma diminuição da taxa de resfriamento.

Entretanto, ao se comparar as curvas de resfriamento dos óleos minerais (Figuras 37 e 38) com os óleos vegetais (Figura 39), observa-se uma maior taxa máxima de resfriamento para os óleos vegetais, mesmo quando comparadas com os óleos acelerados. Estes resultados mostram que os óleos vegetais devem possuir características físico-químicas, tais como ação dispersante e molhabilidade, bastante diferentes dos óleos minerais.

5.5.2 - Temperatura do Banho

As curvas de resfriamento a seguir, mostram o comportamento dos óleos estudados quando se varia a temperatura do banho de têmpera.

Na Figura 40 nota-se uma pequena diminuição da taxa máxima de resfriamento do óleo mineral MC1, quando se aumenta a temperatura do banho de 60°C para 80°C. Essa variação não é significativa a ponto de influenciar nas características de resfriamento desse óleo, como pode ser observado nos estágios de resfriamento. De 80°C até 120°C, nenhuma variação foi constatada.

Figura 40 - Curvas de resfriamento, relacionando a variação da temperatura do banho, para o óleo mineral convencional MC1, de 60 a 120°C.

A Figura 41 mostra os resultados da variação da temperatura, do óleo mineral convencional MC157, nas curvas de resfriamento.

O óleo MC157 teve um comportamento semelhante ao óleo MC1, mostrando uma pequena variação durante o segundo estágio de resfriamento, com o aumento da temperatura do banho.

Figura 41 - Curvas de resfriamento, variando da temperatura do banho, para o óleo mineral convencional MC157, de 60°C a 120°C.

Nota-se o mesmo comportamento de diminuição da taxa máxima de resfriamento quando se observa os óleos minerais acelerados, o MA32 e o MA157 nas Figuras 42 e 43, respectivamente, durante o aumento da temperatura do banho.

Figura 42 - Curvas de resfriamento, relacionando a variação da temperatura do banho, para o óleo mineral acelerado MA32, de 60°C a 120°C.

Na Figura 42, observa-se também que o óleo MA32 sofreu uma diminuição da velocidade de resfriamento durante o terceiro estágio, quando se aumentou a temperatura do banho de 60°C para 80°C, e manteve-se inalterada para as outras temperaturas.

Analisando o comportamento do óleo MA157, na Figura 43, nota-se que a diminuição da velocidade de resfriamento no terceiro estágio, foi gradativa quando se aumentou a temperatura de 60°C até 120°C.

Essa diferença de comportamento entre os dois óleos acelerados deve se provavelmente à diferença na porcentagem ou no tipo de aditivo acelerador utilizado na sua formulação.

Figura 43 - Curvas de resfriamento, relacionando a variação da temperatura do banho, do óleo mineral acelerado MA157, de 60°C a 120°C.

As Figuras 44, 45 e 46, mostram a variação da temperatura do banho para os óleos de soja refinado, vegetal-animado e de mamona, respectivamente.

Figura 44 - Curvas de resfriamento, relacionando a variação da temperatura do banho, para o óleo de soja refinado, de 60°C a 120°C.

Nota-se na Figura 44 que o óleo de soja refinado sofreu variações significativas na taxa máxima de resfriamento somente na temperatura do banho a 120°C. Também nesta temperatura, observa-se uma grande diminuição na velocidade de resfriamento do segundo para o terceiro estágio. Ou seja, no ensaio à temperatura de 120°C, a eliminação quase total da fase vapor influenciou na temperatura de início do terceiro estágio.

Os resultados apresentados na Figura 45, revelam para o óleo vegeto-animal, um comportamento semelhante ao óleo de soja refinado, em relação às pequenas variações na taxa máxima. Nota-se entretanto, que a 120°C houve um aumento da temperatura de taxa máxima e a eliminação quase total da fase vapor.

A variação da velocidade de resfriamento do segundo para o terceiro estágio, aconteceu de forma gradativa, diferentemente do óleo de soja, diminuindo à medida que se aumentava a temperatura do banho.

Figura 45 - Curvas de resfriamento, relacionando a variação da temperatura do banho, para o óleo vegetal-animal, de 60°C a 120°C.

Para o óleo de mamona, os resultados das curvas de resfriamento com variação da temperatura do óleo (Figura 46), mostraram um comportamento semelhante aos outros óleos vegetais.

Figura 46 - Curvas de resfriamento, relacionando a variação da temperatura do banho, para o óleo de mamona, de 60°C a 120°C.

Entretanto, nota-se que as variações da taxa máxima, da temperatura de taxa máxima e aumento de velocidade no terceiro estágio, ocorreram gradativamente à medida que a temperatura do banho era aumentada. Também para este óleo, a 120°C, observou-se a eliminação quase total da fase vapor.

É importante observar que a viscosidade destes óleos vegetais é superior aos óleos minerais estudados e que em temperaturas mais altas essa viscosidade diminui sensivelmente, influenciando diretamente no primeiro estágio de resfriamento destes óleos. Segundo Farah et al. (2000), a viscosidade do óleo de mamona diminui de 254,53cSt a 40°C para 20,1cSt a 100°C.

A diminuição da velocidade de resfriamento no terceiro estágio, é um comportamento bastante interessante para um óleo de têmpera, visto que durante este estágio, a possibilidade de ocorrência de trincas e empenamento das peças é maior.

5.5.3 - Envelhecimento Acelerado

As relações das características de resfriamento, apresentadas pelas curvas de resfriamento dos óleos estudados, com o envelhecimento produzido pelo equipamento de envelhecimento acelerado serão demonstradas nas próximas figuras. Todas as curvas foram obtidas com variação de tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas, e ensaiadas a 60°C.

A Figura 47 mostra as curvas de resfriamento, do óleo mineral convencional MC1.

Figura 47 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo mineral convencional MC1, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo.

Nas curvas de resfriamento do óleo mineral convencional MC1, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, nota-se um pequeno aumento da taxa máxima de resfriamento à medida que se aumenta o tempo de envelhecimento. Um pequeno aumento na velocidade, a partir do segundo estágio pode ser visto na Figura 47(b), após 12 horas.

As curvas de resfriamento do óleo mineral convencional MC157 podem ser vistas na Figura 48.

Figura 48 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo mineral convencional MC157, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo.

O óleo mineral convencional MC157 apresentou pouca variação no comportamento das curvas de resfriamento durante os ensaios de envelhecimento acelerado, conforme observado na Figura 48.

Ao se comparar os óleos minerais convencionais (MC1 e MC157), durante o processo de envelhecimento, observa-se que os mesmos não apresentaram variações nas curvas de resfriamento que pudesse comprometer o seu desempenho durante a têmpera.

Na Figura 49 podem ser observadas as curvas de resfriamento do óleo mineral acelerado MA32. Nota-se na Figura 49(a) que o óleo mineral acelerado MA32, a partir de 12 horas de ensaio de envelhecimento acelerado, apresentou uma diminuição da taxa máxima de resfriamento e que se manteve quase inalterada até as 48 horas.

Figura 49 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo mineral acelerado MA32, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo.

É observado também, na Figura 49(b), que após as 12 horas houve uma diminuição da velocidade de resfriamento a partir do segundo estágio de resfriamento.

A Figura 50 a seguir mostra o comportamento das curvas de resfriamento do óleo mineral acelerado MA157.

Observa-se na Figura 50(a) que a taxa máxima de resfriamento do óleo mineral acelerado MA157 diminuiu após 12 horas de ensaio de envelhecimento e manteve-se invariável no restante de tempo. É também observado que há uma diminuição da velocidade de resfriamento a partir do segundo estágio, conforme mostrado na Figura 50(b).

Figura 50 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo mineral acelerado MA157, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo.

O comportamento das curvas de resfriamento para os óleos minerais acelerados (MA32 e MA157), durante o processo de envelhecimento, foi idêntico. A variação do perfil da curva a partir das primeiras 12 horas, mostra que os aditivos utilizados para aumentar a velocidade de resfriamento, são eliminados em temperaturas mais altas, fazendo com que estes óleos voltem a ter as características dos óleos base, utilizados antes da formulação.

Esse comportamento pode ser melhor avaliado se compara os óleos do mesmo fabricante, por exemplo, o óleo mineral acelerado MA157 com o MC157, Figura 50(b) e Figura 48(b), respectivamente.

Para o óleo de soja refinado, as curvas de resfriamento podem ser vistas na Figura 51.

Figura 51 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo de soja refinado, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo.

O óleo de soja refinado apresentou uma diminuição da taxa máxima de resfriamento a partir de 12 horas de envelhecimento acelerado e manteve estas características durante o restante do tempo de envelhecimento, conforme observado na Figura 51(a). Nota-se na Figura 51(b) que houve uma diminuição da velocidade de resfriamento, a partir do segundo estágio, após 12 horas de envelhecimento, mantendo-se até as 48 horas. Provavelmente, esse comportamento seja devido ao aumento da viscosidade do óleo.

Este mesmo comportamento pode ser observado nas curvas de resfriamento do óleo vegetal-animado, após os ensaios de envelhecimento acelerado, com uma diferença nas temperaturas de taxa máxima e na diminuição da fase vapor, conforme mostra a Figura 52.

Figura 52 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo vegetal-animal, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo.

E finalmente na Figura 53 são mostradas as curvas de resfriamento do óleo de mamona cru.

Figura 53 - Curvas de resfriamento, a 60°C, do óleo de mamona cru, obtidas durante o processo de envelhecimento acelerado, tempo de 0, 12, 24, 36 e 48 horas. (a) Temperatura x Taxa de Resfriamento; (b) Temperatura x Tempo.

Nota-se na Figura 53(a) que o óleo de mamona cru não apresentou variações significativas em relação à taxa máxima de resfriamento durante o ensaio de envelhecimento acelerado. Entretanto, observa-se que houve uma diminuição da fase vapor após 12 horas de envelhecimento e um aumento da temperatura de taxa máxima. A variação mais significativa, em relação ao óleo de mamona novo (0 horas), foi o aumento da velocidade de resfriamento durante o primeiro e segundo estágios e diminuição da mesma no terceiro estágio, que pode ser observado na Figura 53(b).

O comportamento do óleo de mamona, durante o processo de envelhecimento, foi semelhante aos outros óleos vegetais estudados.

A relação entre as curvas de resfriamento de um óleo e as características deste óleo em desenvolver as propriedades esperadas após o tratamento térmico de têmpera, serão discutidas no próximo capítulo.

5.6 - Poder de Têmpera

Os resultados do poder de têmpera dos óleos estudados foram obtidos pelo método empírico IVF-HP e pelas curvas em U.

5.6.1 - Método Empírico (IVF HP)

O poder de têmpera de cada óleo estudado, calculado pela fórmula empírica (2), utilizando as curvas de resfriamento dos óleos a 60°C, estão relacionados na tabela 6. Os óleos analisados, estão relacionados de acordo com o maior poder de têmpera calculado para estes óleos no estado novo.

Nota-se na Tabela 6, que o óleo mineral acelerado MA157, obteve o maior HP entre os óleos estudados, tanto no estado novo quanto no estado de envelhecimento por 48 horas. Os demais óleos minerais ficaram com poder de têmpera inferior aos óleos vegetais. Entre os óleos vegetais, o que obteve um maior poder de têmpera foi o óleo de soja.

Tabela 6 - Relação do poder de têmpera (HP) calculado para os óleos.

Óleo		HP
MA157	Novo	849
	48 horas	541
Soja Refinado	Novo	743
	48 horas	441
Vegeto Animal	Novo	695
	48 horas	409
Mamona	Novo	608
	48 horas	365
MA32	Novo	590
	48 horas	315
MC157	Novo	371
	48 horas	390
MC1	Novo	100
	48 horas	131

Conforme já relatado por Canale et al. (2000), esses resultados só apresentam uma classificação obtida por este método, uma vez que diferentes métodos mostram uma variação de posições, dentro das faixas de classificação de poder de têmpera.

5.6.2 - Curvas em U

Os resultados das curvas em U, levantadas para determinação do poder de têmpera dos óleos estudados, são listadas nas figuras a seguir.

As Figuras 54, 55, 56, 57, 58, 59 e 60 a seguir, mostram os perfis das curvas em U, obtidas com o aço AISI 1045, levantadas para os diversos óleos no estado novo e após 48 horas de envelhecimento acelerado.

Figura 54 - Curvas em U, para o óleo mineral convencional MC1 novo e após 48 horas de envelhecimento.

Nota-se na Figura 54 acima, que para o óleo mineral convencional MC1, não houve nenhuma variação significativa de dureza relatada pelas curvas em U nas duas condições ensaiadas. A dureza na superfície da peça ficou em torno de 41HRC e no centro da peça 29HRC para as duas situações do óleo. O mesmo comportamento apresentado nas duas condições entre o óleo novo e o óleo envelhecido, reflete o grau de estabilidade apresentado por esse tipo de óleo. Essa estabilidade também foi revelada nos ensaios de viscosidade, número de acidez e envelhecimento acelerado, já mencionados anteriormente.

A Figura 55 apresenta as curvas em U, levantadas para o óleo mineral convencional MC157.

Figura 55 - Curvas em U, para o óleo mineral convencional MC157 novo e após 48 horas de envelhecimento.

O mesmo comportamento do óleo MC1 se refletiu nos resultados do óleo MC157. Essas características são típicas destes óleos comerciais, onde o perfil da curva em U se mantém o mesmo, e também a mesma diferença entre a dureza na superfície da peça e no seu núcleo é mantida. Ou seja, as propriedades de dureza desejadas após o tratamento de têmpera se mantiveram inalteradas durante o tempo de envelhecimento proposto.

As Figuras 56 e 57 mostram os resultados das curvas em U, feitas para os óleos minerais acelerados MA32 e MA157, respectivamente.

Observa-se na Figura 56 que o óleo MA32 envelhecido apresentou uma dureza no centro da peça bem menor que o óleo novo, entretanto, com pouca diferença na dureza da superfície. Essa variação de dureza no centro da peça deve-se ao fato do óleo envelhecido ter ficado mais lento a partir do segundo estágio, conforme relatado na Figura 49(b).

Figura 56 - Curvas em U, para o óleo mineral acelerado MA32 novo e após 48 horas de envelhecimento.

Na Figura 57, nota-se que o comportamento do óleo MA157 é semelhante ao óleo MA32 mostrado na Figura 56.

Observa-se que o perfil das curvas, para os óleos novos, se mantém idênticos, inclusive em relação à diferença de dureza entre a superfície e o centro da peça, chegando a 11HRC, em ambos os óleos.

Apesar do óleo MA32 possuir uma taxa máxima de resfriamento inferior ao óleo MA157, que pode ser vista nas Figuras 49(a) e 50(a), respectivamente, as durezas na superfície da peça se mantêm bem próximas, para os óleos no estado novo. Entretanto, para os óleos após envelhecidos, o óleo MA157 perdeu um pouco da dureza na superfície.

Esse resultado confirma o fato dos dois óleos apresentarem formulações idênticas, variando apenas o tipo ou a quantidade de aditivo utilizado, mas com curvas típicas destes óleos comerciais.

Figura 57 - Curvas em U, para o óleo mineral acelerado MA157 novo e após 48 horas de envelhecimento.

Na Figura 58, que relata o perfil de dureza das curvas levantadas para o óleo de soja refinado, observa-se que houve uma variação do perfil da dureza da superfície até o centro da peça, quando se compara as duas condições. Para o óleo envelhecido a queda de dureza foi bastante acentuada logo após a superfície, ou seja a $\frac{3}{4}$ de raio, e manteve-se mais gradual até o centro. A diferença de dureza apresentada na superfície da peça, também é notada no centro da mesma.

Ao observar as curvas de resfriamento, resultantes do processo de envelhecimento acelerado (Figura 51(b)), vê-se que esse comportamento pode ser explicado pela diminuição da velocidade de resfriamento a partir do segundo estágio, provocada pelo envelhecimento do óleo de soja refinado.

Figura 58 - Curvas em U, para o óleo de soja refinado novo e após 48 horas de envelhecimento.

A Figura 59 mostra a variação da dureza da superfície ao centro da peça, quando submetida ao tratamento térmico de têmpera com o óleo vegeto-animal nas condições de novo e envelhecido por 48 horas.

Figura 59 - Curvas em U, para o óleo vegeto-animal novo e após 48 horas de envelhecimento.

Nota-se, na Figura 59, que o comportamento do óleo vegetal-animal é similar ao óleo de soja refinado, cabendo ao vegetal-animal as mesmas considerações relatadas ao óleo de soja refinado, diferenciando apenas no perfil de dureza ao longo da seção transversal da peça. Para o óleo vegetal-animal, a diminuição de dureza foi mais gradual nos dois estados.

A Figura 60 mostra os perfis das curvas em U, levantadas para o óleo de mamona novo e depois de 48 horas de envelhecimento acelerado.

Figura 60 - Curvas em U, para o óleo de mamona novo e com 48 horas de envelhecimento.

Nota-se na Figura 60 que a variação de dureza da superfície para o centro da peça, no óleo envelhecido, é menos acentuada em relação ao óleo novo. Esse fato é provavelmente devido à velocidade de resfriamento do óleo envelhecido ter aumentado, no terceiro estágio, após 48 horas de envelhecimento, conforme relatado pelas curvas mostradas na Figura 53(b).

Observa-se também que a queda de dureza próxima à superfície ($\frac{3}{4}$ de raio) é mais acentuada no óleo novo. Essa queda pode ser explicada analisando o segundo estágio de resfriamento relatado na Figura 53(b), onde se nota uma menor velocidade do óleo novo. Ou seja, após o envelhecimento, apesar da dureza na superfície da peça ter sido menor, a dureza no centro se manteve em relação ao óleo de mamona novo.

Os resultados das curvas em U, de todos os óleos estudados, na condição de novos e após envelhecimento acelerado por 48 horas, são comparados nas Figuras 61 e 62, respectivamente.

A Figura 61 mostra os resultados das curvas em U, na condição de novos, de todos os óleos estudados.

Figura 61 - Curvas em U, dos os óleos estudados, na condição de novos.

Comparando os resultados das curvas em U para os óleos estudados na condição de novos, observa-se, na Figura 61, que a resposta ao endurecimento, calculada pelo método empírico (Tabela 6), pode ser confirmada pelas curvas em U. Entretanto, essa relação só pode ser feita comparando separadamente os óleos minerais dos óleos vegetais.

Ou seja, para os óleos minerais a relação de quanto maior o poder de têmpera do óleo, maior a dureza obtida pela peça temperada por este mesmo óleo, pôde ser observada.

Quando se analisa os óleos vegetais dois comportamentos distintos podem ser observados. Primeiramente, as peças temperadas pelos óleos vegetais tiveram menor dureza que as peças temperadas pelo óleo mineral acelerado MA32, entretanto o poder de têmpera deste óleo foi inferior ao dos óleos vegetais. O mesmo aconteceu para o óleo MC157, ficando com uma distribuição de dureza superior as óleos de soja refinado e ao óleo vegetal-animal. Essa diferença de comportamento pode ser explicada pela diferença das temperaturas entre os estágios de têmpera, que são diferentes entre os óleos vegetais e os óleos minerais, e que influenciam diretamente no cálculo do poder de têmpera.

Em segundo lugar, o comportamento das curvas em U, entre os óleos vegetais, foi diferente do poder de têmpera obtido empiricamente. Esta diferença deve-se provavelmente à capacidade de transferencia de calor entre os três óleos vegetais analisados.

Os resultados das curvas em U, de todos os óleos estudados, na condição de envelhecidos por 48 horas, são mostrados na Figura 62.

Figura 62 - Curvas em U, dos óleos estudados, na condição de envelhecidos por 48 horas.

Nota-se na Figura 62 que a relação de variação da dureza das peças temperadas pelos óleos estudados, na condição de envelhecidos, manteve-se bastante semelhante à condição de novos, proporcionais as suas variações obtidas pelo cálculo empírico do poder de têmpera. A variação mais significativa foi a do óleo de mamona que teve a dureza do centro da peça bem próxima aos óleos minerais acelerados.

Algumas pequenas variações entre o comportamento dos óleos envelhecidos deve-se provavelmente às variações de viscosidade, número de acidez e oxidação, promovidas pelo envelhecimento acelerado e que têm relações diretas com as características de resfriamento de cada óleo estudado.

Com base nos resultados apresentados neste capítulo, observa-se que os ensaios utilizados durante o trabalho se complementam à medida que se procura relacionar propriedades físicas, químicas e físico-químicas dos meios já utilizados comercialmente (óleos minerais) e dos que se pretende caracterizar (óleos vegetais) para que se possa sugerir-los como meios de resfriamento para tratamento térmico de têmpera.

6 - CONCLUSÕES

- Os óleos vegetais mostraram uma boa estabilidade à variação da temperatura do banho, podendo trabalhar em grandes faixas de temperatura, principalmente pelos seus elevados pontos de fulgor;
- A resposta dos óleos vegetais, ao endurecimento das peças, foi inferior aos óleos minerais acelerados. Apresentaram entretanto, uma boa resposta como meios de resfriamento, considerando que os mesmos não possuem aditivos aceleradores;
- O óleo de mamona teve o melhor desempenho em relação aos demais óleos vegetais, com relação ao endurecimento das peças;
- O tipo de comportamento, observado nas curvas de resfriamento dos óleos vegetais, tais como altas taxas máximas de resfriamento, altas temperaturas de taxas máximas, redução do primeiro estágio e diminuição da velocidade no terceiro estágio de resfriamento, são as principais características de um óleo de têmpera, do qual se espera um maior poder de têmpera;

- O sistema de envelhecimento acelerado, construído para ajudar no estudo laboratorial do comportamento à oxidação dos óleos vegetais, se mostrou bastante eficaz, permitindo induzir o óleo, em algumas horas, às mesmas condições que se obteria com o uso prolongado na indústria;
- Os óleos vegetais tiveram variações semelhantes aos óleos acelerados, em relação ao poder de têmpera, após o processo de envelhecimento;
- O óleo de mamona após envelhecido, obteve a melhor resposta ao endurecimento entre os óleos vegetais.

7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para pesquisas futuras sugere-se as seguintes investigações:

- Adicionar aditivos anti-oxidantes aos óleos vegetais, para estudar a sua resistência à oxidação;
- Modificar a cadeia química dos óleos vegetais, retirando o excesso de carbonila e o excesso de duplas ligações;
- No caso específico do óleo de mamona, retirar o excesso de OH;
- Estudar a variação da viscosidade dos óleos vegetais e sua relação com o comportamento de resfriamento durante a têmpera;
- Estudar uma maior faixa de trabalho para os óleos vegetais levando em consideração o seu elevado ponto de fulgor.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

15 ADAMCZEWSKA, J. Z. and WILSON, D., Development of ecologically responsive lubricants. *Journal Synthetics Lubricants*, v.14, n.2, p. 129-142, 1996.

20 ADHVARYU, A., ERHAN, S. Z., LIU, Z. S. and PEREZ, J. M., Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*, n. 364, p. 87-97, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 3520-88. Standard test method for quenching time of heat-treating fluids (Magnetic Quenchometer Method). p. 785-790.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 92-90. Standard test method for flash and fire points by cleveland open cup. p. 1-5.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 974-93. Standard test method for acid and base number by color-indicator titration. p. 1-6.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 445-94. Standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (the Calculation of Dynamic Viscosity). p. 1-8.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM A 255-95.
Standard test method for end-quench test for hardenability of steel. p. 1-18.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D 943-95.
Standard test method for oxidation characteristics of inhibited mineral oils. p. 1-10.

- 19 ASADAUSKAS, S. and ERHAN, S. Z., Depression of pour points of vegetable oils by blending with diluents used for biodegradable lubricants. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 76, n. 3, p. 313-316, March 1999.

ASADAUSKAS, S., PEREZ, J. M., and DUDA, J. L., Lubrication properties of castor oil - potential basestock for biodegradable lubricants. *Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers*, p. 35-41, December, 1997.

- 14 ASADAUSKAS, S., PEREZ, J. M., and DUDA, J. L., Oxidative stability and antiwear properties of high oleic vegetable oils. *Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers*, p. 877-882, December, 1996.

- 5 BASHFORD A., and MILLS, A.J., The Development of improved additives for quenching oils using laboratory simulations. *Heat Treatment of Metals*, n. 1, p. 9 - 14, 1984.

BATES, C. E., Selecting quenchant to maximize tensile properties and minimize distortion in aluminium parts. *Journal of Heat Treating*, v. 5, n. 1, p. 27-40, 1987.

BERGEN, R. T. von, The control and monitoring of polymer quenchant systems. *Heat Treatment of Metals*, n. 2, p. 37-42, 1991.

4 BERGEN, R. T. von, The effects of quenchant media selection and control on the distortion of engineered steel parts. *Materials Science Forum*, Vols. 163-165, p. 139-150, 1994.

88 BODIN, J., and SEGERBERG, S., Measurement and evaluation of the power of quenching media for hardening. *Heat Treatment of Metals*, vol. 20, n. 1, p. 15-23, January, 1993.

6 BOYER, H. E. and CARY, P. R., Quenching and control of distortion, *ASM International*, 1988.

BRENNAN, B., Control with martempering oils. *Heat Treating*, p. 18-21, Sep., 1993.

8 BRENNAN, R. J. and FAULKNER, C. H., A new quenching alternative. *Proceedings of the Second International Conference on Quenching and the Control of Distortion*, p. 423-428, November, 1996.

BRENNAN, R., Oil quenchants: a guide to proper selection. *Proceedings of the 20th Conference of Heat Treating*, ASM International, v. 2, p. 816-820, St. Louis, MO, 9-12 October, 2000.

CALLISTER, W. D., *Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., Fourth Edition, 1997.

86 CANALE, L. de C. F., CRNKOVIC, O. R., CANALE, A. C., e GROESSLER, J.B., Características de resfriamento de soluções de polímero para têmpera. In: 50º Congresso Anual da ABM, São Pedro, SP., *Anais*, vol. 2, p. 517-529, Agosto, 1995.

CANALE, L. de C. F., CRNKOVIC, O. R., GROESSLER, J. B., e CURI, N. S. de M., Curvas e taxas de resfriamento no controle do tratamento térmico de têmpera. *III CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INGENIERIA MECÁNICA*, Havana, Cuba, Septiembre, 1997.

CANALE, L. de C. F., Estudos de Sistemas Laboratoriais de Agitação para Fluidos de Têmpera. Tese apresentada como parte dos requisitos para o concurso de Livre Docência do Departamento de Engenharia de Materiais, Aeronáutica e Automobilística da Escola de Engenharia de São Carlos da USP. p. 63, 1999.

CANALE, L., RUGGIERI, J. E., CRNKOVIC, O. R. and TOTTEN, G. E., Brazilian quenching oils: classification of quench severity. *Proceedings of the 20th Conference of Heat Treating*, ASM International, v. 2, p. 847-853, St. Louis, MO, 9-12 October, 2000.

167 CHOI, U. S., AHN, B. G., KWON, O. K. and CHUN, Y. J., Tribological behavior of some antiwear additives in vegetable oils. *Tribology International*, v. 30, n. 9, pp. 677-683, 1997.

CLOESEN, C., KABUYA, A. and BOZET, J. L., The optical EHD method applied to the study of ageing of biodegradable oils. *Journal Synthetics Lubricants*, v.15, n.1, p. 3-12, 1998.

CROUCHER, T., Comparing methods of testing quench oil performance. *Heat treating*, p. 17-19, December, 1990.

87 CURI, N. S. de M., Sistema Informatizado para caracterização dos meios de resfriamento, In: 50º Congresso Anual da ABM, São Pedro, SP. De 01 à 04 de Agosto de 1995.

DICKEN, T. W., Medium quenching oils: an overview. *Heat Treatment of Metals*, vol.13, p. 6-8, 1986.

ERHAN, S. Z., ASADAUSKAS, S., Lubricant basestocks from vegetable oils. *Industrial Crops and Products*, v. 11, p. 277-282, 2000.

FAULKNER, C. H., Causes of quenching problems. *Advanced Materials & Processes*, v. 153, n. 2, p. 36-38, Feb. 1998.

FARAH, A. F., CRNKOVIC, O. R., CANALE, L. C. F. and TOTTEN, G. E., Castor oil: studies for heat treatment applications. *Proceedings of the 12th International Federation of Heat Treatment and Surface Engineering Congress*, v. 1, p. 83-88, Melbourne, Australia, October, 2000.

FARAH, A. F., CRNKOVIC, O. R., CANALE, L. C. F., Castor oil: studies for heat treatment applications. *Proceedings of the 19th ASM Heat Treating Society Conference*, v. 1, p. 251-254, Cincinnati, Ohio, November, 1999.

GOYAN, R. L., MELLEY, R.E., WISSNER, P. A., ONG, W. C., Biodegradable lubricants. *Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers*, p. 10-17, July, 1998.

HAN, S. W., KANG, S. H., TOTTEN, G. E. and WEBSTER, G. M., Immersion time quenching. *Advanced Materials & Processes*, v.148, n.3, p. 42-45, 1995.

HAN, S. W., SVERDLIN, A. V., TOTTEN, G. E. and WEBSTER, G. M., Systems for controlling the time of submersion of parts in a quenching liquid in periodic and continuous processes. *Metal Science and Heat Treatment*, v. 38, n^{os}. 1-2, p. 60-64, 1996.

HASSON, J., Proper quenchant maintenance key to quality, long tank life. *Heat Treating*, p. 29-31, December, 1990.

HASSON, J. Modern quenching oils: lower costs and environmental impact. *Proceedings of International Heat Treating Conference: Equipment and Processes*, p. 317-322, April, 1994.

13 HICK, A. J., Heat treatment for the 21st century. *Heat Treatment of Metals*, v.2, p. 33-42, 1998.

2 HILDER, N., The behaviour of polymer quenchants. The University of Aston in Birmingham, Thesis, January, 1988.

9 HONARY, L. A T., Performance of vegetable oils as a heat treat quenchant. *Proceedings of the Second International Conference on Quenching and the Control of Distortion* p. 595-606, November, 1996.

16 HURD, P. W., The chemistry of castor oil and its derivatives. *NLGI Spokesman*, v. 60, n. 1, p. 14-23, April, 1996.

KASPRZYCKA-GUTTMAN, T. and ODZENIAK, D., Isothermal DSC investigation of the kinetics of thermooxidative decomposition of some edible oils. *Journal of Thermal Analysis*, v. 39, p. 217-220, 1993.

1 KRAUSS, G. Principles of Heat Treatment of Steel, Cap. 6 - Hardness and Hardenability, p. 127-160, ASM - American Society for Metals, 1980.

LAINER, K. TENSI, H. M. and TOTTON, G. E., Comparative cooling curve performance of two vegetable oils and a mineral oil. *Proceedings of the 18th Conference – ASM Heat Treating Society*, p. 568-574, October, 1998.

LISCIC, B., A new method to measure and record the quenching intensity in workshop practice. *Proceedings of the 6th Congress on Heat Treatment of Materials – Heat Treatment and Surface Engineering*, p. 157-166, 1988.

- 3 LISCIC, B., *Steel Heat Treatment Handbook*. Cap. 3: Hardenability, p. 93-156, Marcel Dekker, Inc., USA, 1997.

MASCHIETTO, C., Estudo da influência de aditivos em óleo mineral para têmpera. Dissertação de Mestrado da Área de Interunidades da EESC, IFSC e do IQSC da UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. p. 107, São Carlos, 1998.

MASJUKI, H. H., MALEQUE, M. A., KUBO, A. and NONAKA, T., Palm oil and mineral based lubricants – their tribological and emission performance. *Tribology International*, v. 32, p. 305-314, 1999.

MCHUGH, P., STOFY, W. D. and TOTTEN, G. E., *Handbook of Hydraulic Fluid Technology*, Mineral-oil hydraulic fluids, pp. 711-794, Marcel Dekker Inc., 2000.

MESSIAS, F. E., Análise da Influência da Concentração e Temperatura nas Características de Resfriamento das Soluções do sal AWS-20 Usadas na Têmpera. Dissertação de Mestrado da Escola de Engenharia de São Carlos da UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. p. 115, São Carlos, 1998.

METALS HANDBOOK, 9th edition, v.4, (Heat Treating), Chap. Quenching of Steel, p. 36-69, ASM, 1981.

- 11 MOORE, D., Developments in liquid quenchants. *Heat Treatment of Metals*, vol. 3, p. 68-71, 1999.

- 12 MOORE, D., Safer liquid quenchants. *Heat Treatment Progress*, p. 29-33, June/July, 2001.

MOORE, D. L. and CRAWLEY, S., Applications of "standard" quenchant cooling curve analysis. *ASM Heat Treatment and Surface Engineering 2 - Materials Science Forum*, v. 163-165, p. 151-156, 1994.

PROTSIDIM, P. S., RUDAKOVA, N. Ya. and SHEREMETA, B. K., Regenerated oils as base of quenching media. *Metal Science and Heat Treatment*, p. 86-88, July, 1988.

REDDY, A. V., AKERS, D. A., CHUZHOU, L., PERSHING, M. A. and WOLDOW, R. A., Simple method evaluates quenches. *Heat Treatment Progress*, p. 40-42, June/July, 2001.

RÉTI, T., TAKÁCS, J., CZINEGE, I. and RÉGER, M., Quantitative characterization of quenching performances. *Heat Treating*, p. 24-28, February, 1993.

SEGERBERG, S., Classification of quenching oils: a method of comparison. *Journal of Heat Treating*, v.20, n.12, p. 30-33, December, 1988.

SEGERBERG, S., Solving industrial heat treatment problems by cooling curve analysis. *Proceedings of International Heat Treating Conference: Equipment and Processes*, p. 281-287, April, 1994.

SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. and MORRILL, T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Chapter 3: Infrared Spectrometry, pp. 91-164, John Wiley & Sons, Inc., 5th Ed., 1991.

SIMPSON, A. T. and ELLWOOD, P. A., Polycyclic aromatic hydrocarbons in quench oils. *Ann. Occup. Hyg.*, v. 40, n. 5, p. 531-537, 1996.

SRIMONGKOLKUL, V., Is there a need for really clean oil in quenching operations? *Heat Treating*, vol. 22, p. 27-28, December, 1990.

STOFLEY, W. D., Oil analysis - A guide to choosing the proper recycling method for quench fluids. *Proceedings of International Heat Treating Conference: Equipment and Processes*, p. 323-326, April, 1994.

SVERDLIN, A. V., TOTTEN, G. E. and WEBSTER, G. M., Analysis of polymer-based quenching media. *Metal Science and Heat Treatment*, v. 38, n^{os}. 1-2, p. 56-59, 1996.

TENSI, H. M, and STITZELBERGER-JAKOB, P., Evaluation of apparatus for assessing effect of forced convection on quenching characteristics. *Materials Science and Technology*, vol.5, p. 718- 724, July, 1989.

TENSI, H. M, and STICH A., Characterization of polymer quenchants. *Heat Treating*, vol. 25, n. 5, p. 25-29, May, 1993.

TENSI, H. M., STICH A., and TOTTEN G.E., Fundamentals about quenching by submerging. *Proceedings of International Heat Treating Conference: Equipment and Processes*, p. 243-251, April, 1994.

TENSI, H. M., STICH A., and TOTTEN G.E., Fundamentals of quenching. *Metal Heat Treating*, p. 20-28, Mar./Apr., 1995.

✓ TENSI, H. M., STICH A. and TOTTEN G.E., *Steel Heat Treatment Handbook*. Cap. 4: Quenching and Quenching Technology, p. 157-250, Marcel Decker, Inc., USA, 1997.

TOTTEN, G. E., DAKINS, M. E., and HEINS, R. W., Cooling curve analysis of synthetic quenchants. *Journal of Heat Treating*, v. 6, n. 2, p. 87 - 95, 1988.

TOTTEN, G. E., and LALLY, K. S., Proper Agitation Dictates Quench Success - Part 1. *Heat Treating*, vol. 24, n. 9, p. 12-17, September, 1992.

✓ TOTTEN, G. E., BATES, O. E., and CLINTON, N. A., *Handbook of quenchants and quenching technology*, ASM International, 1993.

TOTTEN, G. E., WEBSTER, G. M., and ULISSES, C., Chemistry of Quenching, In: 49° CONGRESSO INTERNATIONAL DE TECNOLOGIA METALURGICA E DE MATERIAIS, São Paulo, *Anais*, P. 241-253, 1994.

TOTTEN, G. E., WEBSTER, G. M., TENSI, H. M. and LISCIC, B., Standards for cooling curve analysis of quenchants. *Heat Treatment of Metals*, v. 4, p. 92-94, 1997.

TOTTEN, G. E., BATES, C. E., SUN, Y. H., JARVIS, L. M. and WEBSTER, G. M., Computerized steel hardness predictions based on cooling curve analysis. *Conference of Quenching and Distortion Control Technology*, SME, Chicago, Illinois, June 3-4, 1998.

18 TOTTEN, G. E., TENSI, H. M. and LAINER, K., Performance of vegetable oils as a cooling medium in comparison to a standard mineral oil. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 8, n. 4, p. 409-416, August, 1999.

VOLKMUTH, J., HENGERER, F. and WAHL, G., Influence of quenching conditions on dimensional changes and variations. *Heat Treatment of Metals*, v. 4, p. 89-94, 1993.

WACHTER, D. A., TOTTEN, G. E. and WEBSTER, G. M., Quenching fundamentals: maintaining quench oils. *Advanced Materials & Processes*, v.2, p. 48-50, 1997.

YUN, S. G., HAN, S. W. and TOTTEN, G. E., Continuously variable agitation in quench system design. *Industrial Heating*, p. 35-38, January, 1994.