Campus de São Carlos

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS EM
ÓLEO MINERAL PARA TÊMPERA**

CLAUDINEI MASCHIETTO

Orientador Prof. Dr. Ovídio Richard Cnrkovic

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ÁREA INTERUNIDADES EM
“CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS”**

✓

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**“ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ADITIVOS EM
ÓLEO MINERAL PARA TÊMPERA”**

Claudinei Maschietto

Dissertação apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da E.E.S.C., I.F.S.C. e I.Q.S.C., Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

DEDALUS - Acervo - EESC

31100035772

Orientador: Ovídio Richard Cnrkovic.

São Carlos - São Paulo

1998

Class.	T 686-688
Cutt.	3458
Tombo	T 0078/98

st 949392

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

M395e Maschietto, Claudinei
Estudo da influência de aditivos em óleo
mineral para têmpera / Claudinei Maschietto. --
São Carlos, 1998.

Dissertação (Mestrado) - Área Interunidades em
Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IFSC e
IQSC-Universidade de São Paulo, 1998.

Orientador: Prof. Dr. Ovídio Richard Cnrkovic.

1. Óleos para têmpera. 2. Aditivos em óleos
para têmpera. 3. Têmpera. 4. Meios de
resfriamento. I. Título.

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 273-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
CLAUDINEI MASCHIETTO APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO, EM 12/03/1998

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Ovidio Richard Crnkovic (EESC-SMT-USP)

Profa. Dra. Lauralice de Campos F Canale (EESC-SMT-USP)

Prof. Dr. José Angelo Rodrigues Gregolin (UFSCar-DEMa)

***Dedico este trabalho aos meus
queridos pais, Sidnei e Neusa,
pelo apoio, carinho e dedicação.***

“A maior recompensa para o trabalho do homem, não é o que ele ganha com isso, mas o que ele se torna com isso.”

(John Ruskin)

AGRADECIMENTOS

"Ter gratidão e não demonstrá-la, é como embrulhar um presente e não o entregar."
(William Arthur Ward)

Meus sinceros agradecimentos, a todas as pessoas que direta ou indiretamente me auxiliaram na realização deste trabalho.

Meus agradecimentos ao meu orientador, Prof. Dr. Ovídio Richard Crnkovic, por sua orientação, dedicação e acima de tudo pela confiança.

Meus agradecimentos a minha co-orientadora, Prof.a Dr.a Lauralice de Campos Franceschini Canale, pelo apoio na minha orientação, por sua dedicação e confiança.

Meus agradecimentos a Micro Química Indústria e Comércio Ltda, nas pessoas do Sr. Helmuth Hacht e Sr. Wladimir Pastore, pelo apoio e confiança.

Agradeço a Juliano Emílio Ruggieri, pelo apoio na realização deste trabalho.

Meus agradecimentos ao Sr. João Dalton Falleiros Jr, pelo auxílio para a realização deste trabalho.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Materiais da EESC-USP, pela atenção e dedicação.

Meus agradecimentos aos funcionários da EESC, Ivani e Vladeres da Secretária de pós graduação da Área Interunidades; Eliete, Regina, Alexandre e Elza do Departamento de Materiais; Neuza, Denise, Heleninha, Marcelo e Donizete da Biblioteca Central.

Aos técnicos do Departamento de Materiais, Eliezer, Silvano, João, Pedro e Alberto.

Aos meus irmãos, cunhados e sobrinhos pelo grande carinho.

Aos meus colegas do Departamento de Materiais, e principalmente a todos meus amigos pela compreensão e apoio prestados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

Agradeço sinceramente a Deus.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS.....	v
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
I – INTRODUÇÃO.....	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
II. 1 - Meios de Resfriamento.....	2
II. 1. 1- Características Gerais.....	2
II. 2 - Mecanismos de Resfriamento.....	4
II. 3 - Influências nas Características de Resfriamento.....	5
II. 3. 1 - Influência da Temperatura.....	5
II. 3. 2 - Influência da Agitação.....	5
II. 4. - Severidade dos Meios de Resfriamento.....	7
II. 4. 1 - Características Gerais.....	7
II. 4. 2 - Fatores que Afetam a Temperabilidade dos Aços.....	10

II. 5 - Composição dos Óleos de Têmpera.....	12
II. 5. 1 - Características Gerais.....	12
II. 5. 1 - Óleos de Têmpera Derivados de Petróleo	12
II. 5. 2 - Óleos de Têmpera Derivados de Gorduras	13
II. 6 - Classificação dos Óleos de Têmpera Derivados de Petróleo.....	14
II. 6. 1 – Características Gerais.....	14
II. 6. 1 - Óleos de Têmpera Convencionais.....	14
II. 6. 2 - Óleos de Têmpera Acelerados.....	15
II. 6. 3 - Óleos de Martêmpera ou Óleos Quentes.....	16
II. 7 - Propriedades dos Óleos de Têmpera.....	17
II. 7. 1 - Características Gerais.....	17
II. 7. 2 – Viscosidade.....	17
II. 7. 3 - Ponto de Fulgor.....	18
II. 7. 4 –Volatilidade.....	18
II. 7. 5 - Estabilidade à Oxidação.....	19
II. 7. 6 - Estabilidade Térmica.....	19
II. 7. 7 - Perda por Arraste.....	20
II. 8 - Aditivos usados em Óleos de Têmpera.....	21
II. 8. 1 - Características Gerais.....	21
II. 9 - Seleção do Óleo de Têmpera.....	23
II. 9. 1 - Características Gerais.....	23
II. 10 - A Degradação do Óleo de Têmpera.....	23
II. 10. 1 - Características Gerais.....	23
II. 11 - Medidas das Características de Resfriamento.....	26
II. 11. 1 – Características Gerais.....	26

II. 11. 2 - Poder de Têmpera (HP).....	26
II. 11. 2. a - Poder de Têmpera (HP) para Aços não Ligados.....	26
II. 11. 2. b - Poder de Têmpera (HP) para Polímeros.....	27
II. 11. 2. c - Poder de Têmpera (HP) para Sonda de Inconel.....	28
II. 11. 3 - Ensaio Jominy.....	29
II. 11. 4 - Teste de Imersão.....	29
II. 11. 5 - Teste da Bola de Níquel.....	30
II. 11. 6 - Teste do Arame Quente.....	31
II. 11. 7 - Teste do Intervalo.....	32
II. 11. 8 - Teste das Curvas de Resfriamento Analisadas por Sonda.....	33
II. 11. 8. a - Taxas de Resfriamento.....	35

III - MATERIAIS E MÉTODOS..... 36

III. 1 - Materiais Utilizados.....	36
III. 1. 1 - Óleo Base.....	36
III. 1. 2 – Aditivos.....	36
III. 1. 3 - Preparação das Amostras.....	37

III.2 - Métodos Experimentais.....	38
III.2.1 - Ponto de Fulgor/Inflamação.....	38
III.2.1.a – Equipamento.....	38
III.2.1.b- Procedimento.....	38
III.2.2 - Viscosidade Cinemática.....	39
III.2.2.a – Equipamento.....	40
III.2.2.b – Procedimento.....	40
III.2.2.c – Cálculo.....	41
III.2.3 - Levantamento da Curvas e Taxas de Resfriamento.....	41
III.2.3.a – Equipamento.....	41
III.2.3.b – Procedimento.....	42

III.2.4 - Avaliação do Poder de Têmpera (HP).....	43
IV – RESULTADOS.....	44
IV. 1 - Resultado das Análises de Viscosidade e Ponto de Fulgor.....	44
IV. 2 - Resultado do Levantamento das Curvas e Taxas de Resfriamento do Óleo Base e das Amostras Aditivadas.....	45
IV. 3 - Cálculos do Poder de Têmpera (HP).....	89
V – DISCUSSÕES.....	91
V. 1 – Viscosidade.....	91
V. 2 - Ponto de Fulgor.....	92
V. 3 - Avaliação das Taxas de Resfriamento.....	92
V. 4 - Temperatura de Final do 1º estágio.....	94
V. 5 - Temperatura de Transição do 2º para o 3º estágios.....	95
V. 6 - Poder de Têmpera.....	95
VI – CONCLUSÕES.....	96
VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
IX - OBRAS CONSULTADAS.....	104
X - ANEXO “A”	

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 – Estágios do processo de resfriamento em meio líquido.....	4
FIGURA 02 – Curvas de resfriamento dos óleos convencionais e acelerados versus a água.....	9
FIGURA 03 – Correlação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato.....	22
FIGURA 04 – Esquema da sonda.....	34
FIGURA 05 - Curva de Resfriamento do Óleo Base a 60°C.....	46
FIGURA 06 - Taxa de Resfriamento do Óleo Base a 60°C.....	46
FIGURA 07 - Curva de Resfriamento do Óleo Base a 80°C.....	47
FIGURA 08 - Taxa de Resfriamento do Óleo Base a 80°C.....	47
FIGURA 09 - Curva de Resfriamento da Amostra "A" a 60°C.....	48
FIGURA 10 - Taxa de Resfriamento da Amostra "A" a 60°C.....	48
FIGURA 11 - Curva de Resfriamento da Amostra "A" a 80°C.....	49
FIGURA 12 - Taxa de Resfriamento da Amostra "A" a 80°C.....	49
FIGURA 13 - Curva de Resfriamento da Amostra "B" a 60°C.....	50
FIGURA 14 - Taxa de Resfriamento da Amostra "B" a 60°C.....	50
FIGURA 15 - Curva de Resfriamento da Amostra "B" a 80°C.....	51
FIGURA 16 - Taxa de Resfriamento da Amostra "B" a 80°C.....	51
FIGURA 17 - Curva de Resfriamento da Amostra "C" a 60°C.....	52
FIGURA 18 - Taxa de Resfriamento da Amostra "C" a 60°C.....	52
FIGURA 19 - Curva de Resfriamento da Amostra "C" a 80°C.....	53
FIGURA 20 - Taxa de Resfriamento da Amostra "C" a 80°C.....	53
FIGURA 21 - Curva de Resfriamento da Amostra "D" a 60°C.....	54
FIGURA 22 - Taxa de Resfriamento da Amostra "D" a 60°C.....	54
FIGURA 23 - Curva de Resfriamento da Amostra "D" a 80°C.....	55
FIGURA 24 - Taxa de Resfriamento da Amostra "D" a 80°C.....	55
FIGURA 25 - Curva de Resfriamento da Amostra "E" a 60°C.....	56
FIGURA 26 - Taxa de Resfriamento da Amostra "E" a 60°C.....	56
FIGURA 27 - Curva de Resfriamento da Amostra "E" a 80°C.....	57

FIGURA 28 - Taxa de Resfriamento da Amostra "E" a 80°C.....	57
FIGURA 29 - Curva de Resfriamento da Amostra "F" a 60°C.....	58
FIGURA 30 - Taxa de Resfriamento da Amostra "F" a 60°C.....	58
FIGURA 31 - Curva de Resfriamento da Amostra "F" a 80°C.....	59
FIGURA 32 - Taxa de Resfriamento da Amostra "F" a 80°C.....	59
FIGURA 33 - Curva de Resfriamento da Amostra "G" a 60°C.....	60
FIGURA 34 - Taxa de Resfriamento da Amostra "G" a 60°C.....	60
FIGURA 35 - Curva de Resfriamento da Amostra "G" a 80°C.....	61
FIGURA 36 - Taxa de Resfriamento da Amostra "G" a 80°C.....	61
FIGURA 37 - Curva de Resfriamento da Amostra "H" a 60°C.....	62
FIGURA 38 - Taxa de Resfriamento da Amostra "H" a 60°C.....	62
FIGURA 39 - Curva de Resfriamento da Amostra "H" a 80°C.....	63
FIGURA 40 - Taxa de Resfriamento da Amostra "H" a 80°C.....	63
FIGURA 41 - Curva de Resfriamento da Amostra "I" a 60°C.....	64
FIGURA 42 - Taxa de Resfriamento da Amostra "I" a 60°C.....	64
FIGURA 43 - Curva de Resfriamento da Amostra "I" a 80°C.....	65
FIGURA 44 - Taxa de Resfriamento da Amostra "I" a 80°C.....	65
FIGURA 45 - Curva de Resfriamento da Amostra "J" a 60°C.....	66
FIGURA 46 - Taxa de Resfriamento da Amostra "J" a 60°C.....	66
FIGURA 47 - Curva de Resfriamento da Amostra "J" a 80°C.....	67
FIGURA 48 - Taxa de Resfriamento da Amostra "J" a 80°C.....	67
FIGURA 49 - Curva de Resfriamento da Amostra "K" a 60°C.....	68
FIGURA 50 - Taxa de Resfriamento da Amostra "K" a 60°C.....	68
FIGURA 51 - Curva de Resfriamento da Amostra "K" a 80°C.....	69
FIGURA 52 - Taxa de Resfriamento da Amostra "K" a 80°C.....	69
FIGURA 53 - Curva de Resfriamento da Amostra "L" a 60°C.....	70
FIGURA 54 - Taxa de Resfriamento da Amostra "L" a 60°C.....	70
FIGURA 55 - Curva de Resfriamento da Amostra "L" a 80°C.....	71
FIGURA 56 - Taxa de Resfriamento da Amostra "L" a 80°C.....	71
FIGURA 57 - Curva de Resfriamento da Amostra "M" a 60°C.....	72
FIGURA 58 - Taxa de Resfriamento da Amostra "M" a 60°C.....	72
FIGURA 59 - Curva de Resfriamento da Amostra "M" a 80°C.....	73

FIGURA 60 - Taxa de Resfriamento da Amostra "M" a 80°C.....	73
FIGURA 61 - Curva de Resfriamento da Amostra "N" a 60°C.....	74
FIGURA 62 - Taxa de Resfriamento da Amostra "N" a 60°C.....	74
FIGURA 63 - Curva de Resfriamento da Amostra "N" a 80°C.....	75
FIGURA 64 - Taxa de Resfriamento da Amostra "N" a 80°C.....	75
FIGURA 65 - Curva de Resfriamento da Amostra "O" a 60°C.....	76
FIGURA 66 - Taxa de Resfriamento da Amostra "O" a 60°C.....	76
FIGURA 67 - Curva de Resfriamento da Amostra "O" a 80°C.....	77
FIGURA 68 - Taxa de Resfriamento da Amostra "O" a 80°C.....	77
FIGURA 69 - Curva de Resfriamento da Amostra "P" a 60°C.....	78
FIGURA 70 - Taxa de Resfriamento da Amostra "P" a 60°C.....	78
FIGURA 71 - Curva de Resfriamento da Amostra "P" a 80°C.....	79
FIGURA 72 - Taxa de Resfriamento da Amostra "P" a 80°C.....	79
FIGURA 73 - Curva de Resfriamento da Amostra "Q" a 60°C.....	80
FIGURA 74 - Taxa de Resfriamento da Amostra "Q" a 60°C.....	80
FIGURA 75 - Curva de Resfriamento da Amostra "Q" a 80°C.....	81
FIGURA 76 - Taxa de Resfriamento da Amostra "Q" a 80°C.....	81
FIGURA 77 - Curva de Resfriamento da Amostra "R" a 60°C.....	82
FIGURA 78 - Taxa de Resfriamento de Amostra "R" a 60°C.....	82
FIGURA 79 - Curva de Resfriamento da Amostra "R" a 80°C.....	83
FIGURA 80 - Taxa de Resfriamento da Amostra "R" a 80°C.....	83
FIGURA 81 - Curva de Resfriamento da Amostra "S" a 60°C.....	84
FIGURA 82 - Taxa de Resfriamento da Amostra "S" a 60°C.....	84
FIGURA 83 - Curva de Resfriamento da Amostra "S" a 80°C.....	85
FIGURA 84 - Taxa de Resfriamento da Amostra "S" a 80°C.....	85
FIGURA 85 - Gráfico das Taxas de Resfriamento das Amostras a 60°C.....	86
FIGURA 86 - Gráfico das Taxas de Resfriamento das Amostras a 80°C.....	86
FIGURA 87 - Gráfico das Temperaturas de Final do 1º estágio das Amostras a 60°C.....	87
FIGURA 88 - Gráfico das Temperaturas de Final do 1º estágio das Amostras a 80°C.....	87

FIGURA 89 - Gráfico das Temperaturas de Transição entre 2º e 3º estágios das Amostras a 60°C.....	88
FIGURA 90 - Gráfico das Temperaturas de Transição entre 2º e 3º estágios das Amostras a 80°C.....	88
FIGURA 91 - Gráfico do Poder de Têmpera das Amostras a 60°C.....	90
FIGURA 92 - Gráfico do Poder de Têmpera das Amostras a 80°C.....	90

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 – Características de resfriamento dos meios de resfriamento típicos.....	8
TABELA 02 – Características do Óleo Base.....	36
TABELA 03 – Características dos Aditivos.....	37
TABELA 04 – Formulação das Amostras.....	37
TABELA 05 – Resultado das Análises de Viscosidade e Ponto de Fulgor...	45

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

ASTM - American Society for Testing and Materials.

ATTT- Associação Francesa de Tratamentos Térmicos.

β – Ângulo de contato de molhamento.

CR - Taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C/s}$) sobre a faixa de temperatura entre 500 e 600°C .

CR_f – Taxa de resfriamento no nariz da transformação de ferrita em perlita, na curva CCT.

CR_m – Taxa de resfriamento na temperatura de início de transformação da martensita.

cst - Centistokes (mm^2/s).

GM - General Motors.

HP - Hardening Power (Poder de têmpera).

ISO - International Organization for Standardization.

IVF – Swedish Institute of Production Engineering Research.

M_s - Martensite start (Início de transformação da martensita)

O'_2 – Temperatura de transição entre a fase de nucleação de bolhas (2º estágio) e a fase de condução/convecção (3º estágio) do processo de resfriamento ($^{\circ}\text{C}$).

T_{cp} - Temperatura de transição (°C) entre a fase de formação de bolhas e a fase de resfriamento convectivo do processo de resfriamento

T_{vp} - Temperatura de transição entre a fase do filme de vapor e a fase de formação de bolhas do processo de resfriamento

V₄₀₀ – Taxa de resfriamento a 400°C.

RESUMO

MASCHIETTO, C. *Estudo da influência de aditivos em óleo mineral para têmpera*. São Carlos, 1997. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Dentre os tratamentos térmicos, a têmpera, que consiste no resfriamento rápido do aço, após a austenitização, é um dos mais utilizados. Neste tratamento o que se busca é uma estrutura martensítica, que confere aos aços maior dureza e resistência. A água, as soluções de polímeros e os óleos são os meios refrigerantes mais comumente usados para temperar aços. Os óleos mais utilizados como meio de resfriamento, são os de origem mineral. Para melhorar o desempenho deste tipo de óleo costuma-se utilizar aditivos, como aceleradores e molhantes. Tais aditivos atuam principalmente no primeiro e no segundo estágios do resfriamento (estágios do filme de vapor e formação de bolhas respectivamente). Utilizando aditivos a base de sais de cálcio e um óleo mineral parafínico da empresa Microquímica, foi formulado um óleo para têmpera, visando obter um óleo acelerado e, desta forma verificamos o aumento na taxa de resfriamento, bem como seu desempenho com a variação na temperatura de trabalho (60°C e 80°C).

Palavras-chave: Meio de têmpera; Óleos para têmpera; Aditivos em óleos para têmpera

ABSTRACT

MASCHIETTO, C. *Study of influence the additives in quenching mineral oil*. São Carlos, 1997. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Among heat treating the quenching, that is speed cooling the steel after austenitizing, is the more utilised. In this treatment the seek is martensite structure, that confer of steel full hardness and strenght. The water, polymer solutions and oils are the quenchant very usually for quencher steels. The oils very used how quenchant are mineral oils. For improve the performance this type of oil to get used to utilize additive, how accelerators and wetts. This additives actuate principally in the first and second cooling stages (vapour phase and boiling respectivaly). Utilizing additives based in calcium salt and a mineral oil by Microquímica Company, can be formulated a quenching oil, direct obtain a speed oil, so that check increased in the cooling rate, and also the performance with changed work temperature (60°C and 80°C).

Key words: Quenchants, quenching oils , additives in quenching oils.

I - INTRODUÇÃO

A têmpera, que consiste no aquecimento a temperatura de austenitização seguida de um resfriamento brusco, é uma prática que vem sendo utilizada desde os tempos mais remotos da história da humanidade.

As propriedades mecânicas desejadas e obtidas através da têmpera, são resultado de controlados processos de aquecimento e resfriamento. Como meios de resfriamento, a água, as soluções a base de polímeros e os óleos, são os mais utilizados atualmente na indústria. Os óleos minerais como meio de resfriamento de têmpera consistem em uma categoria muito utilizada. Os aditivos incorporados aos óleos de têmpera, para aumentar seu poder de resfriamento, foram desenvolvidos após a 2ª Guerra Mundial, devido à escassez de elementos de liga que pudessem dar ao aços maior temperabilidade. Pesquisas revelaram que, uma diligente escolha de um óleo base e de aditivos, pode resultar em excelentes produtos para serem utilizados como meio de resfriamento no processo de tratamento térmico de têmpera.

O objetivo deste trabalho foi o de estudar o comportamento de alguns tipos de aditivos. São eles IBA AM 4349, IBA AM 4351 e IBA AM 4353, que foram adicionados a um óleo mineral parafínico, visando a obtenção de um óleo mineral acelerado para a utilização como meio de resfriamento.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1 - Meios de Resfriamento

II. 1. 1- Características Gerais

Uma das principais preocupações nas indústrias metalúrgicas e mecânicas é a de conferir aos materiais de construção mecânica, principalmente aos aços, características que aliem resistência e extrema confiabilidade para certas aplicações. Isto é conseguido através da realização de tratamentos térmicos, como a têmpera, que consiste no aquecimento, até temperatura de austenitização seguido de um resfriamento brusco.

HILDER (1987), TOTTEN et al (1991), e TOTTEN et al (1996), relataram que os três meios refrigerantes mais utilizados pelas tradicionais indústrias de tratamentos térmicos, em ordem crescente de severidade de têmpera, são o ar, o óleo e a água. Atualmente um outro meio de resfriamento tem sido utilizado com alternativa para óleos e água, são as soluções aquosas a base de polímeros. De acordo com HILDER (1986), somente nos últimos 30 anos, certos polímeros orgânicos solúveis em água, começaram, de uma forma muito discreta, a serem utilizados. HILDER (1987) e TOTTEN et al (1991), apresentaram o poli-alquilen glicol (PAG), o poli-vinil pirolidone (PVP) e o poli-acrilato de sódio, como os polímeros mais utilizados, para a preparação de soluções aquosas, a serem utilizadas como meio de resfriamento.

TOTTEN et al (1993), relataram que os óleos mais utilizados como meio de resfriamento para têmpera, incluem vários destilados de petróleo e algumas gorduras animais - geralmente misturas químicas de estruturas com uma variação de pesos moleculares. Desta forma existe uma variação muito grande na composição, propriedades e características de remoção de calor, dependendo da fonte de extração do óleo e de seu ponto de refinamento.

Os óleos de têmpera podem ser considerados um dos meios de resfriamento mais utilizados em todo o mundo. Segundo TKACHUK et al (1990), os óleos respondem por aproximadamente 80% dos meios de resfriamento utilizados em todo o mundo.

Embora inferior quanto a intensidade de resfriamento em relação às soluções água-polímeros, os óleos, melhor que outros meios, garantem brandura e uniformidade de resfriamento, tornando-os insubstituíveis no tratamento térmico de muitos produtos de engenharia. BERGMANN (1971), justifica que a grande utilização dos óleo como meios de resfriamento, se deve ao fato de eles possuírem uma baixa taxa de extração de calor, dentro da faixa de transformação da martensita.

De acordo com DICKEN (1986), os óleos minerais podem ser descritos como pertencendo a uma categoria de meios de resfriamento mais brandos. Suas propriedades, neste contexto, dependem de sua estrutura de hidrocarbonetos. Aos óleos pode-se também misturar vários aditivos.

LASDAY (1976), relatou que em muitas aplicações industriais, as propriedades especificadas somente são obtidas com resfriamento em óleo. Uma das vantagens é que o resfriamento em óleo proporciona menores níveis de tensões residuais e/ou distorções na peça temperada. BATES & TOTTEN (1992), justificaram que isto ocorre porque o resfriamento no óleo garante considerável diminuição no gradiente de temperatura entre a superfície e o centro da peça, o que é importante principalmente em peças de formato complicado e secções irregulares.

II. 2 - Mecanismos de Resfriamento

Segundo SEGERBERG & BODIN (1991), o resfriamento em um meio líquido geralmente ocorre em 3 estágios distintos. A figura 01 apresenta um esquema indicando esses estágios.

**FIGURA 01 - Estágios do processo de resfriamento em meio líquido
SILVA & MEI (1988)**

Inicialmente, o contato do metal quente com o meio líquido, gera um filme de vapor contínuo que envolve rapidamente a peça (1º estágio). A troca de calor durante este estágio é pequena, pois o filme de vapor isola o metal do meio refrigerante e ocorre pela radiação direta do filme do óleo. A maior taxa de transferência de calor ocorre no 2º estágio, que começa quando a temperatura da peça diminui, e o filme de vapor se quebra. Ocorre então uma intensa formação de bolhas, e o calor é rapidamente removido do metal. A transferência de calor é por vaporização. No 3º e último estágio o resfriamento é brando e ocorre essencialmente pela condução e convecção. Nestes mecanismos a temperatura e a agitação do banho tem uma forte influência.

II. 3 - Influências nas Características de Resfriamento

II. 3. 1 - Influência da Temperatura

A severidade de têmpera de um meio de resfriamento pode ser afetada pela variação da temperatura do banho e pela agitação. Geralmente, utilizam-se temperaturas um pouco acima de 50°C. Isto auxilia o desempenho do óleo de têmpera, principalmente porque evita/diminui os riscos do surgimento de distorções.

HAMPSHIRE (1985), estudou o efeito da variação da temperatura de um óleo de martêmpera em relação à distorção de rolamentos. Seus estudos mostraram que existe uma diminuição no surgimento de distorções com o aumento na temperatura do óleo. A causa primária destas distorções foi relatada como sendo um resultado das tensões internas criadas pela não uniformidade de formação da martensita, o que, em suma, foi causada pela presença de altos gradientes térmicos durante a têmpera.

LASDAY (1976), demonstrou que a temperatura do banho afeta o resfriamento somente no terceiro estágio. Isto ocorre porque a temperatura da peça aproxima-se da temperatura do óleo. Devido a influência nas propriedades do metal, a temperatura do banho é importante sob o ponto de vista de afetar a viscosidade do óleo, perdas do óleo por arraste, ponto de fulgor, etc. Por questões de segurança a temperatura do banho deverá ser mantida aproximadamente 150°C abaixo do ponto de fulgor do óleo.

II. 3. 2 - Influência da Agitação

Embora a temperatura seja um objeto de diversos estudos, quando se avalia os meios de resfriamento, principalmente quando se estuda os óleo

para têmpera e as soluções de polímeros, a agitação de um meio refrigerante é uma outra preocupação dos metalurgistas. De acordo com o verificado por SEGERBERG & BODIN (1988), alguma agitação é sempre utilizada, principalmente na indústria, visando se obter uma maior uniformidade de têmpera.

BERGMANN (1971) e posteriormente HASSON (1995), relataram que a agitação do meio refrigerante aumenta a taxa de transferência de calor pela remoção das bolhas de vapor (desta forma diminui seu tempo de duração) e pela condução de um suprimento de meio refrigerante fresco para a superfície do metal.

KRISTOFFERSEN & SEGERBERG (1995), estudaram as variações na taxa do fluxo de óleo entre 0,2 e 0,6 m/s o que resultou em diferentes graus de distorção. Por exemplo, se as peças estão amontoadas, o fluxo de óleo entre elas irá ser afetado. Como resultado, as distorções que ocorrerão nas peças irão variar, dependendo da posição das peças no tanque.

LASDAY (1976), também estudou a agitação do banho de óleo utilizado como meio refrigerante, e constatou que no terceiro estágio de resfriamento a agitação tem um efeito mínimo, devido ao óleo de têmpera já estar em completo contato com a peça.

MASON & CAPEWELL (1986), declararam que, durante a prática de têmpera na indústria, a agitação é utilizada, porque dentre outras coisas a circulação do banho evita uma excessiva elevação na temperatura do banho, o que acarretaria problemas aos óleos que poderiam inflamar-se.

A agitação geralmente não é utilizada em ensaios de laboratórios, entretanto HILDER (1986) e SEGERBERG & BODIN (1988), descreveram que a agitação deveria ser utilizada para que um teste se tornasse mais real, ou seja se aproximasse das situações que ocorrem nas indústrias, e também porque aumentaria consideravelmente a reprodutibilidade dos ensaios.

II. 4. - Severidade dos Meios de Resfriamento

II. 4. 1 - Características Gerais

KRAUSS (1979), relatou que a efetividade de um dado meio refrigerante é classificada por um parâmetro chamado severidade de resfriamento. Esta medida de resfriamento, ou fator Grossmann como é normalmente chamado, é identificado pela letra "H". Segundo DAKIN et al (1992), historicamente o fator Grossmann é o método mais convencional de se avaliar a severidade de um meio refrigerante, e é determinado experimentalmente pela têmpera de uma série de barras de um determinado aço. Esta determinação realizada por Grossmann é baseada na definição de dois parâmetros: diâmetro crítico e diâmetro ideal.

CHIAVERINI (1990) e KRAUSS (1979), descreveram o diâmetro crítico como sendo o maior diâmetro de uma barra temperada em um dado meio refrigerante, que possua núcleo com pelo menos 50% de estrutura martensítica após têmpera.

Um importante aspecto desta definição é que a dureza que separa a superfície endurecida com o núcleo não endurecido da barra, é associado com uma microestrutura contendo somente 50% de martensita.

Segundo CHIAVERINI (1990), para se determinar o diâmetro ideal, adota-se um resfriamento ideal, segundo o qual se admite que a superfície da peça atinja instantaneamente a temperatura do meio refrigerante. O diâmetro de uma barra que após resfriado apresentará exatamente a mesma estrutura martensítica ou com o valor da dureza correspondente no centro é considerado o "diâmetro ideal".

De acordo com HAN et al (1995), no tratamento térmico de têmpera, geralmente é desejado aumentar a severidade do óleo de têmpera durante o estágio inicial de resfriamento para maximizar a dureza, produzindo taxas de resfriamento relativamente altas durante os estágios iniciais do processo

de resfriamento para minimizar a transformação de perlita em produtos, que reduzam a dureza da peça temperada.

Entretanto, de acordo com TOTTEN et al (1996), é importante reconhecer que as taxas de resfriamento deveriam ser minimizadas para o aço, próximas a temperatura de transformação martensítica, M_s , para que, desta forma, possa minimizar as tensões de transformação. Embora nem sempre, um meio refrigerante que produza taxas de resfriamento relativamente altas durante o 1º e 2º estágios do resfriamento, também apresentam taxas de resfriamento relativamente altas na região de transformação M_s (3º estágio do resfriamento).

Para ilustrar este ponto, deve-se considerar as taxas de resfriamento produzidas pela água, pelo óleo convencional, e pelo óleo acelerado, ilustradas na tabela 01.

TABELA 01 - Características de resfriamento dos meios de resfriamento típicos. TOTTEN et al (1993).

Meio de Resfriamento	$Cr_{máx.}$ ($^{\circ}C/s$)	CR_{232} ($^{\circ}C/s$)	Fator "H" ln^{-1}
Água (a)	54,3	20,1	1,90
Óleo Convencional (b)	31,6	6,5	0,68
Óleo Acelerado (b)	34,6	6,9	0,97

(a) Temperatura da água 32°C; (b) Temperatura dos óleos 65°C; $CR_{máx.}$ - Taxa de Resfriamento Máxima; CR_{232} - Taxa de Resfriamento à 232°C.

A informação na tabela 01, mostra que a água é o meio refrigerante mais rápido, enquanto que o óleo convencional exibe as taxas de resfriamento mais lentas. O óleo de têmpera acelerado exibe uma

severidade intermediária entre a água e o óleo convencional. Isto pode ser avaliado pelas taxas de resfriamento, bem como pelo fator "H".

Segundo TOTTEN et al (1993), é interessante considerar as diferenças nas taxas de resfriamento produzidas por estes meios. É evidente que a água, nesta temperatura (32°C), exibe o menor tempo de duração do estágio do filme de vapor do processo de resfriamento e, o óleo convencional, o tempo de duração mais longo para este estágio. Desta forma, seria difícil se alcançar uma ótima dureza em aços de baixas temperabilidade usando-se um óleo convencional, pois o tempo de duração no estágio de resfriamento na região de transformação da perlita, é prolongado.

Na figura abaixo, (figura 02), analisam-se as curvas de resfriamento dos meios refrigerantes apresentados na tabela 01.

FIGURA 02 - Curvas de resfriamento dos óleos convencionais e acelerados versus a água. TOTTEN et al (1993)

Como observa-se na figura 02, a curva de resfriamento para a água, tem uma inclinação íngreme, indicando que a água tem uma taxa de resfriamento mais rápida na região do estágio de formação de bolhas no processo de resfriamento. Enquanto que o óleo convencional, tem uma taxa de resfriamento mais lenta. Observando ainda a curva de resfriamento da água, verifica-se que ela possui uma curvatura maior na região do estágio de condução e convecção, o que também indica uma maior taxa de resfriamento. Do mesmo modo, o óleo convencional tem uma curvatura menor ou taxa de resfriamento menor neste mesmo estágio. Entretanto, o óleo acelerado tem somente uma curvatura ligeiramente maior que o óleo convencional.

Desta forma, um meio refrigerante ideal, deveria apresentar os estágios do filme de vapor e formação de bolhas, bastante curtos e para minimizar o surgimento de trincas e/ou distorções, procurar obter um tempo de duração maior no estágio de condução e convecção no processo de resfriamento.

II. 4. 2 - Fatores que Afetam a Temperabilidade dos Aços

KRAUSS (1980), SILVA & MEI (1988) e CHIAVERINI (1990), descreveram temperabilidade, como a capacidade de endurecimento do aço durante o resfriamento rápido a partir da temperatura de austenitização, ou seja, pela sua capacidade de formar martensita a uma determinada profundidade. De acordo com HOPKINS & RILEY (1969), a profundidade de têmpera obtida na prática do tratamento térmico das peças irá depender de dois grupos de variáveis:

- a peça de aço e o histórico de seu tratamento térmico (taxas de aquecimento, tempo e temperatura de encharque).

- o tamanho e o formato da peça, e a uniformidade e a severidade do meio refrigerante;

Segundo KRAUSS (1980), existem muitas discussões que mostram que a dureza máxima de qualquer aço é associada a uma microestrutura completamente martensítica.

A temperabilidade de um aço pode ser afetada pelo tamanho de grão austenítico, pela presença de elementos de liga no aço, também pelas características do banho refrigerante, como a severidade do meio e principalmente a uniformidade de transferência de calor.

TOTTEN & LALLY (1992), relataram a necessidade da uniformidade na transferência de calor, o que reduz os gradientes térmicos superficiais, pois as taxas de resfriamento são controladas, pela formação de um filme de vapor isolante ao redor da peça que está imersa. Se a formação deste filme é descontínua ou tem uma variação excessiva de espessura, pode ser produzida uma variação substancial das taxas de transferência de calor.

Segundo BERGEN (1994), aumentando-se a uniformidade, os gradientes térmicos na superfície de resfriamento irão ser reduzidos. Assim, qualquer coisa que dificulte a uniformidade durante este processo poderá induzir a formação de trincas e/ou distorções na peça.

De acordo com KOBASKO (1995), para prevenir o surgimento de distorções e/ou trincas nas peças de aço, os operadores de tratamentos térmicos, tradicionalmente aderem a regra:

“Nunca permitir uma alta taxa de resfriamento dentro da faixa de transformação da martensita.”

II. 5 - Composição dos Óleos de Têmpera

II. 5. 1 - Características Gerais

Para podermos utilizar os óleos como meio de resfriamento em um tratamento térmico de têmpera, devemos conhecer certas características, como por exemplo as propriedades específicas de cada tipo de óleo. A composição química é um dos principais fatores que influenciam o desempenho dos óleos utilizados como meio refrigerante.

Segundo TOTTEN et al (1994), um óleo de têmpera mineral varia de acordo com sua fonte de extração, ou seja, a composição química de um óleo no México e no Alasca serão diferentes. Pode ocorrer também que a composição química de um óleo, seja diferente em algumas regiões de um mesmo país, dependendo de sua origem. Por exemplo, nos Estados Unidos da América, o óleo proveniente do Texas, será diferente de um óleo proveniente da Pensilvânia.

II. 5. 1 - Óleos de Têmpera Derivados de Petróleo

TOTTEN et al (1993), relatou que os óleos de têmpera são análogos a qualquer outro produto derivado do petróleo, incluindo óleos de máquina, óleos de motores, e de lubrificação industrial, como os lubrificantes de engrenagem. Embora os óleos derivados de petróleo sejam usualmente refinados para aplicações específicas, mesmo assim apresentam-se como misturas complexas com uma variedade de composições que podem ocorrer mesmo quando produzido por um simples refinamento.

DICKEN (1986), relatou que os óleos minerais são geralmente classificados pelos termos: aromáticos, naftínicos ou parafínicos. Estes termos relatam o arranjo estrutural dos átomos de carbono e de hidrogênio

nas moléculas dos óleos. Na prática, os óleos, são normalmente uma mistura destas três formas e podem ser descritos como sendo predominantemente parafínicos ou predominantemente naftínicos.

Os óleos aromáticos envelhecem mais rapidamente que os outros, tendo uma baixa resistência à oxidação e pobres características de viscosidade em relação à temperatura. Apesar de suas boas propriedades de molhamento, eles raramente são usados como óleos para têmpera.

Os óleos naftínicos mostram somente uma moderada estabilidade ao envelhecimento e, como os anteriormente citados, pobres características de viscosidade em relação à temperatura.

Em contraste, os óleos parafínicos são os que exibem as propriedades de resfriamento menos favoráveis, porém são mais resistentes à oxidação e mostram boa viscosimetria. Atualmente os óleos parafínicos altamente refinados formam a base necessária para muitas formulações de óleos para têmpera.

II. 5. 2 - Óleos de Têmpera Derivados de Gorduras

TOTTEN et al (1993), afirmaram que os óleos de têmpera derivados de gorduras são esteres alcalinos de triglicerídeos extraídos de vários peixes e animais. Geralmente exibem um desempenho de resfriamento que é, em alguns casos, superior a alguns tipos de óleos minerais. Os óleos gordurosos, promovem maior resfriamento em altas temperaturas, nos estágios iniciais durante a têmpera do aço.

De acordo com PLACEK (1995), os óleos de têmpera hidrocarbonados, são desejáveis para muitas aplicações, mas apresentam certos problemas em seu uso. Deste modo, como são produtos derivados, eles possuem variações significantes em relação ao óleo cru de petróleo. Além disso, eles são inflamáveis e podem oferecer o risco de fogo, já que apresentam ponto de fulgor mais baixo do que os óleos minerais.

II. 6 - Classificação dos Óleos de Têmpera Derivados de Petróleo

II. 6. 1 – Características Gerais

Os óleos de têmpera são predominantemente parafínicos e geralmente são classificados tendo como base a velocidade de resfriamento e a temperatura de uso. De acordo com LASDAY (1976), as três principais classificações dos óleos de têmpera são:

- Óleos convencionais (não acelerados), ou óleos frios;
- Óleos acelerados;
- Óleos de martêmpera ou óleos quentes.

Embora existam outras classificações, os descritos são os três mais comumente encontrados.

II. 6. 2 - Óleos de Têmpera Convencionais

Segundo DICKEN (1986) e TOTTEN et al (1993), os óleos de têmpera convencionais, são tipicamente óleos minerais, que podem conter antioxidantes para reduzir as taxas de oxidação e degradação térmica. Muitos destes óleos tem viscosidade que variam na faixa de 20 a 40 centistokes (cst) à 40°C. Esses óleos não contêm aditivos para aumentar a taxa de resfriamento e são os óleos de têmpera mais economicamente viáveis.

Segundo LASDAY (1976), com o uso de óleo de têmpera convencional e uma adequada circulação do banho, uma dureza alta e uniforme é obtida em um aço liga SAE 8640. Isso demonstra que não existe vantagem em se usar um óleo de têmpera acelerado, se o aço tem suficiente temperabilidade. Entretanto, alguns tipos de aços, não atingem

sua plena temperabilidade com o resfriamento em um óleo de têmpera convencional, necessitando de taxas de resfriamento mais rápidas.

II. 6. 3 - Óleos de Têmpera Acelerados

TOTTEN et al (1993) relataram que estes óleos são geralmente formulados tendo como base um óleo mineral contendo um ou mais aditivos para aumentar as taxas de resfriamento. A viscosidade destes óleos pode variar muito dependendo do seu óleo base e dos aditivos incorporados durante a formulação..

Em alguns casos, um aditivo pode ser adicionado ao óleo de têmpera para facilitar o processo de aumento do molhamento da superfície metálica. O aumento no molhamento é determinado pela estrutura química do aditivo e sua concentração

Segundo LASDAY (1976) e DICKEN (1986), uma das mais importantes características de um óleo de têmpera acelerado é o aumento na taxa de resfriamento a altas temperaturas (1° e 2° estágios), mantendo um 3° estágio semelhante aos óleos convencionais, pois as distorções e trincas podem ocorrer na região de transformação da martensita (3° estágio), se a taxa de resfriamento for muito alta. Estes óleos normalmente possuem aditivos tais como molhantes, inibidores de oxidação, detergentes e dispersantes.

Embora alguns aditivos usados, conhecidos como aceleradores, podem produzir uma cor marrom escuro no óleo, TOTTEN et al (1993), salientam que a cor marrom escuro do óleo, não é necessariamente um indicativo da tendência de manchamento.

II. 6. 4 - Óleos de Martêmpera ou Óleos Quentes

DICKEN (1986), relatou que em algumas situações de têmpera é necessária a utilização de banhos quentes. Tais óleos são conhecidos como óleos de martêmpera ou óleos quentes. Os óleos para estas aplicações tem seu ponto de fulgor acima dos óleos acelerados. Estes óleos geralmente são usados para temperar peças de geometria complexa que apresentam grande tendência ao surgimento de trincas e/ou distorções. Quando uma peça de aço é temperada, sua superfície resfria mais rapidamente que o núcleo. Desta forma, quando a superfície alcança temperatura de transformação da martensita, o núcleo ainda está na condição de austenita.

Ou seja, quando o núcleo eventualmente atinge temperatura de transformação da martensita, ele é rodeado por uma camada de martensita dura e frágil. Esta camada restringe a expansão do núcleo associado com a transformação austenita-martensita, gerando tensões internas.

TOTTEN et al (1993), relataram que estes óleos normalmente são usados em temperaturas entre 95 e 230°C. Devido a sua utilização em temperaturas mais elevadas por períodos de tempo muito longos, a oxidação e degradação térmica são inevitáveis. Os óleos de martêmpera, entretanto contém aditivos conhecidos como inibidores, que diminuem a taxa de oxidação e degradação térmica, estendendo desse modo, seu tempo de vida útil.

Segundo BURGESS (1967), o óleo de martêmpera é menos provável de se tornar contaminado com água, pois em temperatura acima de 95°C ocorre a vaporização da água.

II. 7 - Propriedades dos Óleos de Têmpera

II. 7. 1 - Características Gerais

De acordo com LASDAY (1976), certas propriedades têm grande influência no desempenho dos óleos de têmpera, pois a eficiência do meio refrigerante é uma função principalmente da viscosidade, ponto de fulgor, volatilidade, estabilidade à oxidação, estabilidade térmica e perdas por arraste.

LAKIN (1979), salienta que são utilizadas um grande número de técnicas para se avaliar as propriedades físicas e químicas de um meio refrigerante, particularmente os óleos.

TOTTEN et al (1993), relataram que, para adquirir ampla aceitação comercial, um óleo refrigerante deve possuir:

- Ponto de fulgor acima da temperatura de trabalho;
- Baixa formação de borra (lama);
- Não manchar as peças e
- Propriedades apropriadas de remoção de calor.

II. 7. 2 - Viscosidade

A viscosidade é um fator importante na formulação de um óleo de têmpera. Como exemplo pode-se citar DICKEN (1986), quando relatou que, uma baixa viscosidade do óleo, que muitas vezes é conseguida através do aumento na temperatura do banho, concede um aumento no molhamento ao redor da peça que está sendo temperada. Deste modo, diminui o tempo de duração do filme de vapor, facilitando a formação de bolhas.

Algumas pesquisas realizadas por NAYLOR (1967), constataram que uma baixa viscosidade também minimiza as perdas por arraste. Entretanto, existe um limite para a redução na viscosidade, pois ultrapassando este limite ocorre uma diminuição no ponto de fulgor, aumentando a volatilidade do óleo de têmpera.

II. 7. 3 - Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor de um óleo é apresentado como sendo a temperatura mais baixa no qual os vapores do óleo se inflamam, ou seja, a temperatura onde ocorre a ignição, DICKEN (1986). Um alto ponto de fulgor dos óleos de têmpera é vital por duas razões:

- ele indica que o óleo não contém frações voláteis que iriam prolongar a fase do filme de vapor, com isso a taxa de resfriamento no 1º estágio é diminuída;
- o risco de fogo é reduzido.

Segundo TOTTEN et al (1993), altas frações de naftínicos presentes em muitos destes óleos, geralmente resultam em baixo ponto de fulgor. Um óleo de têmpera obviamente não deve inflamar-se durante o uso. Desta forma aumentando-se o ponto de fulgor, diminui-se o perigo de fogo.

II. 7. 4 -Volatilidade

A volatilidade geralmente é descrita como sendo a tendência do fluído a evaporação em certas temperaturas.

De acordo com DICKEN (1986), a presença de materiais voláteis no óleo de têmpera prolonga o estágio do filme de vapor e também reduz o ponto de fulgor. Os constituintes voláteis podem estar presentes no óleo

como contaminantes estranhos. De uma outra forma, um óleo base mal formulado pode conter frações voláteis, que irão atrapalhar o desempenho da têmpera e aumentar a possibilidade de acidentes.

II. 7. 5 - Estabilidade à Oxidação

De acordo com TOTTEN et al (1993), a oxidação do óleo de têmpera ocorre através da reação química entre as moléculas do óleo e o oxigênio presente na atmosfera.

A oxidação se dá pela utilização contínua do óleo por um período de tempo muito prolongado ou pelo uso em temperaturas elevadas.

Segundo DICKEN (1986), os produtos resultantes da oxidação são de natureza complexa, e entre estes produtos há compostos ácidos e materiais insolúveis que podem afetar a taxa de resfriamento e também causar corrosão, manchamento e formação de borra.

II. 7. 6 - Estabilidade Térmica

Segundo DICKEN (1986), com exceção do óleo tipo parafínico, os demais necessitam de uma intensa aditivação para fornecer a estabilidade térmica, tanto durante sua formulação quanto durante sua utilização. Através da ação de inibidores de oxidação adicionados ao óleo, previne-se a formação de compostos ácidos e borra (lama), quando da utilização em altas temperaturas.

LASDAY (1976), relatou que os óleos do tipo parafínico, possuem uma alta estabilidade térmica, o que faz deste tipo de óleo particularmente solicitado para têmpera de peças em fornos de atmosfera controlada.

II. 7. 7 - Perda por Arraste

Segundo TOTTEN et al (1993), a perda por arraste do óleo refrigerante é primeiramente uma função da viscosidade do óleo e da temperatura de interface da peça e o meio refrigerante, quando a peça é removida do banho.

Segundo LASDAY (1976), os óleos de têmpera convencionais ou óleos frios, do tipo naftínico, são de baixa viscosidade, portanto, possuem pequenas perdas por arraste.

Nos demais tipos de óleos isto só é possível utilizando-se aditivos, tais como detergentes e dispersantes, que diminuem a viscosidade, diminuindo, desta forma, as perdas por arraste.

Alguns estudos sobre a perda por arraste também foram realizados utilizando-se polímeros. SEGERBERG (1985), relatou que quando as peças são retiradas do banho após o resfriamento, a superfície é recoberta com um filme de polímero. Este filme causa uma perda por arraste do meio. Neste caso a quantia de perda por arraste depende da :

- composição do polímero;
- temperatura do banho;
- a temperatura superficial da peça, quando retirada do banho; e
- o formato e as condições superficiais da peça.

II. 8 - Aditivos usados em Óleos de Têmpera

Segundo DICKEN (1986), os aditivos para óleos de têmpera foram desenvolvidos após a 2ª Guerra Mundial, devido a escassez dos elementos de liga que pudessem dar aos aços maior temperabilidade.

Através da cuidadosa seleção do óleo base e incorporação de certos aditivos, foi possível aumentar seu poder de resfriamento. Estes produtos se tornaram conhecidos como óleos de têmpera acelerados.

NAYLOR (1967) e LASDAY (1976), mostraram que aditivos que aumentam a molhabilidade de um óleo, conhecidos como molhantes, fazem com que o invólucro (filme) de vapor quebre mais rapidamente, acelerando o início do segundo estágio de resfriamento.

TOTTEN et al (1994), relataram que o aumento no grau de molhamento é determinado pela estrutura química do aditivo e da sua concentração no óleo de têmpera.

Segundo LASDAY (1976), Esta característica de aumento da molhabilidade possibilita um endurecimento uniforme de:

- aços de menor temperabilidade;
- secções espessas de aços pouco temperáveis que não podem ser suficientemente endurecidos por óleos convencionais de têmpera.
- peças de aços que são amontoadas em cestos para resfriamento, e deste modo inibem, uma boa circulação do óleo.

NEUMANN (1974), mostrou que a formulação de um óleo de têmpera que auxilie um boa temperabilidade e ainda que proporcione bom acabamento das peças, ou seja um acabamento brilhante, requer um cuidadoso balanceamento dos aditivos.

TOTTEN et al (1994), relataram que talvez a função mais importante do meio refrigerante seja a de facilitar o molhamento entre a superfície do metal e o meio refrigerante.

FIGURA 03 - Correlação entre a superfície de molhamento e o ângulo de contato. TOTTEN et al (1994)

Na figura 03, pode-se observar que os meios refrigerantes que exibem o maior ângulo de contato, são os que têm maior poder de transferência de calor, ou seja tem maior molhabilidade.

TOTTEN et al (1993), examinaram o efeito do sulfonato de sódio nas propriedades de um óleo de têmpera convencional. O sulfonato de sódio aumentou o coeficiente de transferência de calor, ajudando a quebrar o filme de vapor (1º estágio), que por sua vez isola a peça tratada do meio refrigerante, e também diminuiu a temperatura onde ocorre a máxima taxa de resfriamento.

DICKEN (1986), relatou que os hidrocarbonetos de alto peso molecular ajudam a suprimir o filme de vapor pela formação de depósitos nas peças. Desta forma é reduzido a duração do 1º estágio do resfriamento no processo de têmpera e aumenta a taxa de remoção de calor no 2º estágio, a fase de nucleação de bolhas. Estes depósitos agem como nucleadores para a formação de bolhas de vapor, então o resfriamento pode ocorrer mais rapidamente.

Segundo PLACEK (1995), os fosfatos esteres são sugeridos como uma alternativa para óleos de têmpera a base de hidrocarbono. Os fosfatos esteres são derivados sintéticos, que podem eliminar as variações na velocidade de têmpera. Devido a sua baixa volatilidade e conteúdo de fósforo, atuam no sentido de elevar o ponto de fulgor.

II. 9 - Seleção do Óleo de Têmpera

II. 9. 1 - Características Gerais

LASDAY (1976), relatou que a têmpera de metais visando obter ótimas propriedades mecânicas, necessita de uma rigorosa avaliação da família de óleos e meios sintéticos para uso em tratamentos térmicos.

De acordo com CANALE et al (1995), a escolha adequada do meio refrigerante no processo de têmpera é de fundamental importância e é feita baseada nas características de resfriamento do meio refrigerante. Desta maneira é vital o conhecimento do comportamento dos meios de resfriamento durante o processo de extração de calor.

Os meios de resfriamento, particularmente os óleos, têm sido avaliados. Segundo relatos de TKACHUK et al (1990), existe uma grande variedade de produtos à disposição. Assim, é possível selecionar um óleo adequado para o metal a ser temperado, aliando custo e benefício de uma forma satisfatória. Isto também pode ser confirmado nos relatos de LASDAY (1976), nos quais, são mostrados que é possível selecionar um óleo de têmpera apropriado que será capaz de atingir propriedades específicas para um ferro fundido, aço, aço inoxidável, ou liga em particular.

II. 10 - A Degradação do Óleo de Têmpera

II. 10. 1 - Características Gerais

Segundo TOTTEN et al (1993), todos componentes orgânicos ou sintéticos, quer sejam óleos, polímeros ou aditivos, estão sujeitos a degradação sob as condições de têmpera.

LASDAY (1976), relatou que após uso prolongado, todos os óleos convencionais, bem como os óleos rápidos podem ter a estabilidade do banho afetada devido a deterioração de aditivos, ou pela formação de resinas e compostos ácidos.

De acordo com BERGEN (1994), as características do resfriamento por fluídos podem mudar durante o uso por uma variedade de razões.

As possíveis causas para mudanças na velocidade de resfriamento incluem:

- contaminação do óleo de tmpera no acelerados, com gua. Uma pequena porcentagem de gua no leo de tmpera, tal como 0,05%, tem um efeito dramtico nas propriedades de resfriamento, aumentando a taxa mxima de resfriamento e a taxa de resfriamento na fase convectiva;
- oxidao do leo de tmpera. A oxidao do leo mineral reduz a estabilidade da fase vapor e aumenta a taxa mxima de resfriamento.

Complementando a idia de BERGEN (1994), TOTTEN et al (1994), pesquisaram leos de tmpera deteriorados e tambm constataram que o desempenho tambm dependente da contaminao. Por ex. a presena de gua em um leo de tmpera ter um efeito qumico dramtico na interface superficial, afetando a uniformidade do molhante e, desta forma, o processo de transferncia de calor.

NAYLOR (1967), relatou que a contaminao do leo com gua, que pode ocorrer atravs da condenso de gua no tanque, transpirao dos resfriadores e talvez uma infiltrao, tendem a fazer com que o terceiro estgio de resfriamento, ou fase convectiva, ocorra de forma mais brusca, aumentando a probabilidade para o surgimento de distores e trincas.

A gua nestes casos, segundo LASDAY (1976), pode ser facilmente removida do sistema refrigerante, atravs do aquecimento do banho em

temperaturas acima do ponto de formação de bolhas, a água evapora-se, ou então pela sedimentação e drenagem.

FURMAN (1963), afirmou que a oxidação do óleo, que é uma das características da deterioração do banho, contribui para o manchamento das peças em aplicações industriais de tratamentos térmicos.

Então a estabilidade de um óleo refrigerante pode ser quantificada pelo uso de um teste de oxidação para medir a tendência de formação de lama.

SRIMONGKOLKUL (1990) relatou que, com o desenvolvimento de calor no óleo de têmpera, finas partículas de carbono, com tamanho de aproximadamente 1 micron, começam a se acumular. O acúmulo destas partículas age principalmente aumentando a velocidade de resfriamento. Todavia, a oxidação continua a aumentar e, com o aumento da oxidação o óleo torna-se lento.

Uma das alternativas apresentadas por SRIMONGKOLKUL (1990), é a filtragem de tais partículas por sofisticados processos. Caso contrário estas partículas acumulam-se no óleo, que somadas ao calor, e a provável contaminação com água, auxiliam na oxidação do carbono, transformando-o em um composto ácido. Este composto ácido modifica a estrutura molecular do óleo, o que acarreta na formação de lama. Como a acidez continua a aumentar, a deterioração do óleo leva a mudanças nos resultados microestruturais esperados pela têmpera.

Freqüentemente mistura-se óleo novo ao óleo usado e já deteriorado buscando-se uma recuperação nas características do banho. Porém, a regeneração de óleo para têmpera pode ocorrer simplesmente por uma nova aditivação.

PROTSIDIM et al (1988), relataram o uso de óleos regenerados como meio de resfriamento, dizendo o seguinte: "O uso de óleos minerais usados e regenerados na produção de meios de têmpera é um dos meios racionais de reduzir o consumo e a escassez de óleos minerais. Isto é importante, não somente pelo ponto de vista econômico, mas também pelo ecológico".

II. 11 - Medidas das Características de Resfriamento

II. 11. 1 – Características Gerais

Para se medir as características de resfriamento de um meio líquido, pode-se utilizar diversos testes tais como: testes do poder de têmpera, ensaio Jominy, teste de imersão, teste da bola de níquel, teste do arame quente, teste do intervalo ou teste dos 5 segundos e teste das curvas de resfriamento.

Porém, segundo DAKINS et al (1988), os testes das características do meio de resfriamento podem ser classificados em duas categorias: testes do poder de têmpera (resposta metalúrgica) e testes do poder de resfriamento (resposta térmica). O METALS HANDBOOK (1981), justifica que as duas propriedades não são as mesmas, pois os testes de resposta metalúrgica são relacionados com o tamanho, microestrutura e composição do aço a ser temperado. Os testes de resposta metalúrgica são: Poder de Têmpera (HP), Ensaio Jominy e Teste de Imersão; os testes de resposta térmica são: Teste da Bola de Níquel, Teste do Arame Quente, Teste do Intervalo e Curvas de Resfriamento.

II. 11. 2 - Poder de Têmpera (HP)-

II. 11. 2. a - Poder de Têmpera (HP) para Aços não Ligados

BODIN & SEGERBERG (1993), descreveram uma aproximação empírica para quantificar a severidade de têmpera, ou poder de têmpera (HP), de um óleo, usando uma sonda do tipo Wolfson (suas características são apresentadas em seguida, na figura 04). Sua técnica é baseada no

teste da curva de resfriamento, procedimento sujeito a especificação da International Organization for Standardization (ISO).

O poder de têmpera, para aços não ligados, é então calculado pela equação de regressão:

$$HP = 91,5 + 1,34 T_{vp} + 10,88 CR - 3,85 T_{cp}$$

O poder de têmpera de um óleo, é calculado pela determinação de três temperaturas de transição para a curva de resfriamento do óleo de têmpera: T_{vp} , CR, e T_{cp} . Estes parâmetros são definidos como:

- T_{vp} - temperatura de transição (°C) entre a fase do filme de vapor (1º estágio) e a fase de nucleação (formação) de bolhas (2º estágio) do processo de resfriamento.
- CR - taxa de resfriamento (°C/s) sobre a faixa de temperatura entre 500 e 600°C.
- T_{cp} - temperatura de transição (°C) entre a fase de nucleação (formação) de bolhas (2º estágio) e a fase de resfriamento convectivo (3º estágio) do processo de resfriamento.

II. 11. 2. b - Poder de Têmpera (HP) para Polímeros

O algoritmo apresentado anteriormente, segundo BODIN & SEGERBERG (1993), é usado com sucesso para taxa relativa da severidade de resfriamento de uma boa gama de diferentes tipos de óleos de têmpera, incluindo os convencionais, acelerados, e óleos para martêmpera. Deve-se observar que este algoritmo foi desenvolvido especificamente para óleos quando utilizados como meio de resfriamento em aços não ligados. Deste modo, um algoritmo diferente deve ser usado para outros meios de resfriamento, por exemplo polímeros aquosos.

Para polímeros utilizados como meio de resfriamento, SEGERBERG (1990), tem apresentado uma fórmula similar à utilizada para óleos, e tal fórmula tem sido amplamente adotada. Entretanto, uma vez que a fase vapor (1º estágio) é quase que totalmente suprimida ou não existe, e a transição entre a fase de nucleação de bolhas (2º estágio) e condução/convecção (3º estágio) não é totalmente pronunciada para os polímeros. Assim, esta fórmula possui mudanças significativas, e para polímeros é:

$$HP = 3,54 CR_f + 12,30 CR_m - 168$$

onde:

- CR_f - taxa de resfriamento no nariz da transformação de ferrita em perlita, na curva CCT;
- CR_m - taxa de resfriamento na temperatura de início de transformação da martensita.

II. 11. 2. c - Poder de Têmpera (HP) para Sonda de Inconel

BODIN & SEGERBERG (1993), relataram que após inúmeros testes em óleos para têmpera, realizados com sondas de acordo com a especificação francesa e a ISO, foi desenvolvida uma fórmula similar a do Swedish Institute of Production Engineering Resesarch, (IVF), utilizada para óleos, mas com a diferença que a dureza alcançada é calculada diretamente. Para a sonda de acordo com a especificação ISO, a fórmula é a seguinte:

$$HP = 99,6 - 0,17 O'_2 + 0,19 V_{400}$$

onde:

- O'_2 - temperatura de transição entre a fase de nucleação de bolhas (2º estágio) e a fase de condução/convecção (3º estágio) do processo de resfriamento (°C);
- V_{400} - taxa de resfriamento a 400°C (°C).

II. 11. 3 - Ensaio Jominy

KIRKALDY & FELDMAN (1989) e CHIAVERINI (1990), descrevem que o ensaio Jominy, também chamado de ensaio de resfriamento de extremidade, foi desenvolvido por Jominy e Boegehold e consiste no aquecimento até a temperatura de austenitização, de um corpo de prova cilíndrico de 1" de diâmetro por 4" de comprimento, que logo em seguida é resfriado a partir de uma das extremidades, em um dispositivo específico, sob condições controladas de quantidade, pressão e temperatura da água. Depois de resfriado, faz-se um corte longitudinal no corpo de prova, retifica-se as duas superfícies paralelas e opostas e mede-se sua dureza a distâncias variáveis (geralmente intervalos de 1/16") a partir da extremidade que recebeu o jato d'água. Os valores obtidos são lançados num gráfico.

II. 11. 4 - Teste de Imersão

De acordo com o que BODIN & SEGERBERG (1993) descreveram, o teste de imersão é feito resfriando-se em um meio refrigerante ou em um tanque de resfriamento, uma amostra de aço aquecida. As práticas padronizadas mais comuns são as seguintes:

- Amostras cilíndricas - é uma prática comum nas oficinas de tratamentos térmicos. As dimensões e o material das amostras devem ser escolhidos de acordo com os produtos de têmpera e o meio refrigerante utilizado. As variações do poder de têmpera dentro do tanque de resfriamento podem ser monitoradas pela colocação de amostras em várias posições no banho do tanque;
- Amostras escalonadas - ao invés de se utilizar algumas amostras de diferentes diâmetros, utiliza-se amostras com dois, ou as vezes mais de dois diâmetros. Algumas companhias francesas como a Renault e a Peugeot, há muitos anos, utilizam-se de amostras escalonadas de dois diâmetros;
- Amostras cuneiformes - este método de teste foi desenvolvido pela Associação Francesa de Tratamentos Térmicos (ATTT), e foi submetido a padronização internacional em 1988. A amostra é feita de aço 38C2 (de acordo com a norma francesa NF A 35-552). Após a têmpera, a amostra é cortada (longitudinalmente) pela metade, e a dureza é medida a partir da ponta.

II. 11. 5 - Teste da Bola de Níquel

Segundo CROUCHER (1990), as taxas de resfriamento produzidas pelos óleos de têmpera eram freqüentemente classificadas com base no quenchometer General Motors (GM). Os detalhes deste teste são dados na ASTM D 3520.

GILLILAND (1960), descreveu o procedimento deste teste que utiliza-se da propriedade conhecida como "ponto de Currie", a temperatura no qual o metal que é ferromagnético perde seu magnetismo durante o aquecimento.

De acordo com CROUCHER (1990), o teste envolve o aquecimento de uma bola de níquel de 22mm de diâmetro à 885°C, então a bola de níquel que está suspensa por um arame, é mergulhada em um bécker de 200ml, o óleo contido no bécker deve estar em uma temperatura entre 21 e 27°C. Um timer é ativado pela incidência da bola de níquel, quando esta passa por um sensor fotoelétrico. Um ímã em forma de ferradura é localizado na parte inferior do bécker, o mais próximo o possível da bola de níquel. Como a bola resfria, ela passa pelo ponto de Currie (354°C). Ao passar pelo ponto de Currie, a bola torna-se magnética, e desta forma ela é atraída pelo ímã, ativando um outro sensor que deverá paralisar o timer. O tempo de resfriamento para alcançar a temperatura de Currie é algumas vezes referido como sendo a taxa de extração de calor. Os resultados dos testes têm sido usados para classificar os óleos como óleos rápidos, óleos médios, etc.

Embora o teste do quenchometer GM tenha sido um método comum para se avaliar o resfriamento de um óleo, é um método muito difícil de se obter reprodutibilidade nos testes.

II. 11. 6 - Teste do Arame Quente

Segundo o METALS HANDBOOK (1981), este método de avaliação do meio refrigerante consiste no aquecimento de uma arame de níquel-cromo ou de cobre (de bitola e resistência elétrica padronizadas), por meio de uma corrente elétrica e resfriá-lo em uma pequena quantidade (100 a 200ml) de meio refrigerante. O teste geralmente é conduzido com o meio refrigerante na temperatura de trabalho. O arame é apoiado por dois eletrodos de cobre ou latão. Através de um reostato. o poder de resfriamento do meio é medido pela corrente elétrica que passa pelo arame, e é lida e mensurada por um amperímetro.

A rápida capacidade de extração de calor do meio refrigerante permite a passagem de altas correntes elétricas através do arame e desta forma consegue-se registrar no amperímetro altos valores de corrente.

II. 11. 7 - Teste do Intervalo

Este método de teste também conhecido como o teste dos 5 segundos, é um método rápido para a comparação do poder de resfriamento dos meios refrigerantes. O METALS HANDBOOK (1981), descreve o procedimento deste teste da seguinte forma: uma amostra de 2 litros de óleo, é colocada em um recipiente isolado, e a temperatura do óleo é anotada. Uma barra de metal (normalmente aço inoxidável) pesando aproximadamente 250g, é aquecida a 815°C e resfriada no óleo, durante 5 segundos. Logo em seguida, a amostra de óleo é agitada para que se possa equalizar a temperatura dentro do banho, a variação de temperatura é anotada. Este processo é repetido para uma série de barras de mesmo metal e tamanho. Finalmente uma barra é totalmente resfriada, ou seja ela não é retirada logo após os 5s, anota-se a variação de temperatura, e o poder de resfriamento é calculado, com a seguinte fórmula:

$$\frac{A}{B} \times 100 = \% \text{ velocidade de resfriamento}$$

onde:

- A - representa a media da variação de temperatura do óleo, durante os 5 segundos;
- B - representa a temperatura máxima do óleo durante o resfriamento total.

O teste do 5 segundos é usado para determinar as mudanças na temperatura de óleos refrigerantes e, é muito versátil pois não necessita de equipamentos sofisticados. Os 5 segundos são somente uma comparação ao resfriamento que ocorre nas peças às altas temperaturas, nominalmente na região da fase do filme de vapor (1º estágio).

II. 11. 8 - Teste das Curvas de Resfriamento Analisadas por Sonda

De acordo com o METALS HANDBOOK (1981), a maneira mais comum de se descrever precisamente o complexo mecanismo de têmpera é com o desenvolvimento de curvas de resfriamento, para o meio refrigerante, sob condições controladas.

Um teste de curva de resfriamento é extremamente sensível aos fatores que podem afetar o desempenho do meio refrigerante, pois consegue simular condições reais de tratamento. Devido a esta sensibilidade do teste, é possível se identificar a influência de aditivos quando está se formulando um meio refrigerante, bem como a influência da temperatura de trabalho, a taxa de agitação, entre outros fatores que podem afetar diretamente as características de resfriamento.

TENSI & STICH (1993) relataram que em 1988, a ISO, padronizou um ensaio para a determinação das características de resfriamento de óleos refrigerantes industriais, através da norma ISO/DIS 9950. O procedimento consiste no seguinte: uma amostra cilíndrica (conhecida como sonda) confeccionada com uma liga a base de níquel, é aquecida a uma temperatura determinada e então transferida para um banho de óleo refrigerante sem agitação. A mudança de temperatura no centro da amostra é registrada e processada para a taxa de resfriamento. Como meio de resfriamento de referência, é usado um óleo mineral parafínico de alta viscosidade.

Segundo BODIN & SEGERBERG (1993), as curvas de resfriamento registradas são influenciadas, naturalmente, pelas propriedades térmicas do material da sonda, pelo tamanho da sonda e a posição do termopar na sonda. A sensibilidade das medidas aumenta com o aumento da condutividade térmica do material da sonda e diminui com o tamanho da sonda (quando a temperatura é medida no centro da sonda, ou se a temperatura é medida próxima à superfície da sonda).

CANALE et al (1995), relataram o uso aqui no Brasil, de uma sonda semelhante a de BODIN & SEGERBERG (1993), que foi confeccionada com Inconel 600, com dimensões 12,5mm de diâmetro x 60mm de comprimento com um termopar tipo K (cromel-alumel) localizado no seu centro geométrico. Figura abaixo.

Obs.: medidas em milímetros

FIGURA 04 - Esquema da sonda. CANALE et al (1995)

Esta sonda foi homogenizada a 850°C e então mergulhada no banho em estudo. Os sensores de temperatura estão ligados a um sistema informatizado que registra o fenômeno de resfriamento em tempo real e calcula a 1ª derivada deste sinal, plotando um gráfico taxa de resfriamento (°C/s) x temperatura (°C).

II. 11. 8. a - Taxas de Resfriamento

O METALS HANDBOOK (1981), descreve que os mecanismos de resfriamento existentes em operações reais do tratamento térmico de têmpera, são os mesmos que ocorrem ao se realizar um ensaio utilizando-se uma sonda. Se desejado, as informações obtidas com o levantamento de uma curva de resfriamento, podem ser, através da utilização de cálculos, transformadas em taxas de resfriamento.

De acordo com TENSI et al (1995), as taxas de resfriamento são determinadas pelas características de formulação do meio refrigerante e condições de uso tais como a temperatura do banho, taxa de agitação, e condições superficiais da peça a ser tratada.

Todas estas condições afetam diretamente o processo de transferência de calor, do metal com o meio refrigerante, alterando as taxas de resfriamento.

Segundo TOTTEN et al (1996), através da determinação das taxas de resfriamento pode-se evitar o surgimento de distorções e/ou trincas, que ocorrem devido a ação de tensões térmicas do processo de transferência de calor.

III - MATERIAIS E MÉTODOS

III. 1 - Materiais Utilizados

III. 1. 1 - Óleo Base

Foi utilizado como óleo base para realizar as formulações um óleo mineral do tipo parafínico altamente refinado. Os óleos minerais do tipo parafínico, são os mais utilizados nos formulações de óleos para têmpera, justificando desta forma a escolha deste. Suas características principais estão descritas na tabela 02.

Tabela 02 - Características do Óleo Base

	<i>Viscosidade a 40°C</i>	<i>Ponto de Fulgor</i>
Óleo Base	69,03 cSt	232°C

III. 1. 2 - Aditivos

Foram utilizados dois aditivos a base de sais de cálcio*, IBA AM 4349 e IBA AM 4353, e um a base de hidrocarbonetos*, IBA AM 4351, todos da Empresa Microquímica. Foram escolhidos estes aditivos levando-se em conta o custo dos mesmos e sua grande utilização no mercado. Os aditivos têm várias funções, dentre elas pode-se destacar o aumento na taxa de resfriamento de um óleo mineral, através da sua atuação nos estágios de resfriamento.

Tabela 03 - Características dos Aditivos

Aditivo	Características
IBA AM 4349	Aceleração da Curva de Resfriamento no 2° e 3° estágios
IBA AM 4351	Estabilizador Térmico e Antioxidante
IBA AM 4353	Aceleração da Curva de Resfriamento no 2° e 3° estágio

* Devido ao sigilo industrial, não foram apresentadas as composições químicas dos aditivos.

III. 1. 3 - Preparação das Amostras

As amostras de óleo no qual foram adicionadas os aditivos foram preparadas através de porcentagem em peso. Foi pesado a porcentagem de aditivo necessária para a formulação e foi descontado do óleo base (referência 1000g), o peso (%) do aditivo ou da mistura de aditivos. Por exemplo, se a amostra deveria ser de 3% de um determinado aditivo, pesou-se 30gr de aditivo e 970g do óleo base. Com o auxílio de um misturador, homogenizou-se a amostra.

Tabela 04 - Formulação das Amostras

Amostras	Óleo Base IBA AM 4355	Aditivo IBA AM 4349	Aditivo IBA AM 4351	Aditivo IBA AM 4353
A	990g	10g	X	X
B	970g	30g	X	X
C	940g	60g	X	X
D	990g	X	X	10g
E	970g	X	X	30g
F	940g	X	X	60g
G	980g	10g	X	10g
H	940g	30g	X	30g
I	880g	60g	X	60g
J	970g	10g	10g	10g
K	960g	10g	20g	10g
L	950g	10g	30g	10g
M	930g	30g	10g	30g

* Continuação da tabela 04

Amostras	Óleo Base IBA AM 4355	Aditivo IBA AM 4349	Aditivo IBA AM 4351	Aditivo IBA AM 4353
N	920g	30g	20g	30g
O	910g	30g	30g	30g
P	870g	60g	10g	60g
Q	860g	60g	20g	60g
R	850g	60g	30g	60g
S	840g	80g	X	80g

III.2 - Métodos Experimentais

III.2.1 - Ponto de Fulgor/Inflamação

O procedimento experimental foi realizado de acordo com a norma ASTM D 92.

III.2.1.a - Equipamento

O aparelho utilizado foi o de "Determinação de Ponto de Fulgor de Copo Aberto segundo Cleveland", utilizou-se também um termômetro de acordo com a especificação da norma ASTM 11C.

III.2.1.b- Procedimento

Primeiramente enche-se a cuba de tal modo que a superfície da amostra fique exatamente na marca do nível, caso ocorra excesso de amostra, deve-se removê-la com o auxílio de uma pipeta ou outro

dispositivo conveniente. Se existir amostra de óleo no exterior da cuba, deve-se esvaziá-la, limpá-la e reenchê-la.

Após verificar a condição da cuba, remover todas as bolhas de ar existentes na superfície da amostra. Acender a chama piloto regulando-a para um diâmetro de 3,2 à 4,8mm. Aquecer a amostra de tal modo que, inicialmente o aumento de temperatura seja de 14 a 16°C por minuto;

Quando a temperatura aproximar-se de 56°C abaixo do “Ponto de Fulgor” esperado, diminui-se a velocidade de aquecimento de tal forma que o aumento de temperatura, nos 28°C finais, seja de aproximadamente 5°C por minuto;

A partir deste ponto, devemos aplicar a chama piloto de 2 em 2°C, passando pelo centro da cuba em movimento circular horizontal. O tempo de passagem da chama piloto sobre a cuba deve ser de aproximadamente um segundo. O centro da chama deve mover-se num plano horizontal, não mais que 2mm acima do plano da borda superior da cuba. O movimento da chama deve ser primeiro em um sentido e, na leitura seguinte, no sentido oposto.

Quando aparecer o lampejo em qualquer parte da superfície da amostra, anota-se a temperatura lida, como “Ponto de Fulgor”.

Obs.: Não confundir o verdadeiro ponto de fulgor, com um halo azulado que muitas vezes envolve a chama piloto.

III.2.2 - Viscosidade Cinemática

O procedimento experimental foi realizado de acordo com a norma ASTM D 445.

III.2.2.a - Equipamento

Para a realização deste ensaio, utilizou-se um banho termostático, ou como também é chamado, banho com controlador de temperatura. Também foram necessários um cronômetro, um termômetro de acordo com a especificação da norma ASTM 11C e um viscosímetro de acordo com a especificação da norma ASTM D 446.

III.2.2.b - Procedimento

Primeiramente, selecionamos um viscosímetro calibrado, limpo e seco, e que forneça um tempo de escoamento superior ao mínimo especificado para o viscosímetro, ou seja 200 segundos (s). Em seguida, encher o viscosímetro da maneira ditada para o seu desempenho. Se a amostra conter partículas sólidas, deve-se filtrá-la com o auxílio de uma tela de 200mesh. Após encher o viscosímetro, deve-se deixá-lo imerso no banho, até que se estabeleça o equilíbrio térmico. Como o tempo necessário varia de instrumento para instrumento, e também com a temperatura do ensaio, deve-se estabelecer praticamente um período mínimo do tempo necessário, para que o equilíbrio térmico ocorra em cada caso. Após efetuado o equilíbrio térmico, havendo necessidade, ajusta-se o volume da amostra do viscosímetro. Em seguida, usando-se vácuo (se a amostra não conter constituintes voláteis), ou pressão, ajusta-se o desnível da amostra em posição de cerca de 5mm acima da primeira marca de escoamento. Deve-se então deixar a amostra escoar e com o auxílio de um cronômetro, determina-se o tempo necessário para que a amostra escoe entre os dois traços de referência existentes no tubo.

Obs.: Se o tempo encontrado for inferior a 200s, deve-se selecionar um tubo mais fino e repetir a operação.

III.2.2.c - Cálculo

- Calcular a viscosidade cinemática pela fórmula:

$$V = C \cdot t$$

onde:

C = constante do tubo empregado (cSt/s), e

t = tempo de escoamento da amostra (s)

III.2.3 - Levantamento da Curvas e Taxas de Resfriamento

O levantamento das curvas e taxas de resfriamento segue as especificações da norma ISO/DIS 9950, em relação a sonda utilizada.

III.2.3.a - Equipamento

Para o levantamento das curvas e taxas de resfriamento utilizou-se um aparelho semelhante ao Quenchometer da Swedish Institute of Production Engineering Research ("Quenchometer IVF"). De acordo com CURI (1995), o sistema de medida consta de um termopar, como sensor de temperatura, que capta o decaimento da temperatura quando uma sonda padronizada, previamente aquecida a 850°C, é imersa no fluido a ser analisado.

Os dados assim obtidos são transmitidos para o microcomputador, mostrando na tela, em tempo real, a curva de resfriamento e processando em seguida a primeira derivada da mesma, ou seja a taxa de resfriamento. Através de indicação digital apresenta a taxa máxima obtida e a temperatura correspondente.

O equipamento permite programar a temperatura inicial para a aquisição de dados, a duração do tempo de ensaio, a temperatura desejada de aquecimento do forno e o valor da constante K da sonda; monitorar a temperatura ambiente e a do fluido; escrever texto para a identificação do ensaio e armazenar dados em disquetes (ou disco rígido) no formato ASC II, possibilitando assim, futuras análises em planilhas de cálculos ou mesmo a transmissão de dados a distância.

Foram elaboradas "macros" na planilha de cálculos "EXCEL" que lêem os dados do disco rígido construindo e apresentando automaticamente gráficos que contêm a curva de resfriamento, taxa de resfriamento, variação da temperatura no fluido de têmpera, forno e ambiente durante o tempo de ensaio. São utilizados "softwares" de filtragem para reduzir os efeitos do "noise" inerentes aos sistemas de aquisição de dados.

O aparelho necessita de uma sonda do tipo Wolfson, de aço inoxidável com ponta de Inconel 600 (Vide figura 04). Para o aquecimento das amostras a temperatura necessária para a realização do ensaio, utilizou-se uma chapa aquecedora. Também é necessário um termômetro de acordo com a especificação da norma ASTM 11C.

III.2.3.b - Procedimento

Primeiramente, deve-se ligar a chapa aquecedora para aquecer a amostra na temperatura de ensaio (60 e 80°C). Em seguida, deve-se aquecer o forno a 970°C (temperatura pré-ajustada pelo software que monitora as funções do equipamento), uma vez atingida a temperatura do forno, deve-se acondicionar a sonda no forno já aquecido. Quando a amostra atingir a temperatura necessária para o ensaio, deve-se retirá-la da chapa e colocá-la sob o suporte da sonda durante o ensaio. Uma vez colocada sob o suporte, deve-se acondicionar o termopar responsável pelo monitoramento da temperatura na amostra. Acompanhar o aquecimento da

sonda, ao atingir 850°C, retirá-la rapidamente do forno e mergulhá-la na amostra a ser analisada. Acompanhar o desenvolvimento do ensaio, e aguardar o processamento dos dados analógicos em sinais digitais para que o software do aparelho possa realizar o levantamento da curvas e taxas de resfriamento.

III.2.4 - Avaliação do Poder de Têmpera (HP)

As amostras tiveram o seu Poder de Têmpera avaliado, com a realização de cálculos matemáticos, utilizando-se a fórmula:

$$HP = 99,6 - 0,17 O'_2 + 0,19 V_{400}$$

onde:

O'_2 - temperatura de transição entre a fase de nucleação de bolhas (2º estágio) e a fase de condução/convecção (3º estágio) do processo de resfriamento (°C);

V_{400} - taxa de resfriamento a 400°C (°C).

IV - RESULTADOS

IV.1 - Resultado das Análises de Viscosidade e Ponto de Fulgor

Como já foi visto na revisão bibliográfica, certas propriedades dos óleos são de extrema importância quando se estuda seu comportamento. A viscosidade de um óleo mineral tem características peculiares, pois se um óleo mineral não aditivado possuir uma viscosidade menor que outro, ele terá maior capacidade de extração de calor. Entretanto, quando aditiva-se um óleo mineral, isto não pode ser mantido, pois muitas vezes aumenta-se a viscosidade, e como é sabido a aditivação geralmente aumenta a capacidade de extração de calor de um meio refrigerante. O conhecimento do Ponto de Fulgor tem características de segurança, a fim de evitar que o meio refrigerante se inflame.

De acordo as informações da tabela 05 (a seguir), pôde-se observar que a viscosidade é de 69,03 cSt, para o óleo base, com a aditivação a viscosidade aumenta para 69,14 cSt (amostra A). Com o aumento da porcentagem de aditivos e/ou combinação dos mesmos, a viscosidade aumenta, e a variação ocorre entre 69,14 e 98,80 cSt. Em relação ao ponto de fulgor a variação ocorre entre 230 e 240°C, mostrando uma variação muito pequena.

Tabela 05 - Resultado das Análises de Viscosidade e Ponto de Fulgor

<i>Amostra</i>	<i>Viscosidade a 40°C (cSt)</i>	<i>Ponto de Fulgor (°C)</i>
Óleo Base	69,03	232
A	69,14	232
B	72,53	234
C	76,30	238
D	70,34	240
E	71,03	236
F	73,22	238
G	70,84	234
H	73,82	230
I	82,54	230
J	73,32	232
K	77,94	236
L	82,26	238
M	78,02	234
N	81,68	236
O	85,26	232
P	87,35	234
Q	89,14	230
R	98,80	232
S	88,74	238

IV. 2 - Resultado do Levantamento das Curvas e Taxas de Resfriamento do Óleo Base e das Amostras Aditivadas.

Quando se deseja avaliar o desempenho de um meio refrigerante pode-se utilizar diversas técnicas, como visto na revisão bibliográfica algumas delas oferecem respostas metalúrgicas, outras por sua vez oferecem respostas térmicas. Como o objetivo deste trabalho é o de estudar a influência de aditivos em óleo mineral para têmpera, torna-se necessário avaliar a capacidade de extração de calor do óleo base e também das amostras. Foram realizadas três determinações de cada amostra, obteve-se então a média e caracterizou-se a amostra. Realizando o levantamento das curvas de resfriamento, bem como das taxas de resfriamento, pode-se avaliar diversos aspectos das amostras, tais como, taxas de resfriamento, temperatura de final do 1º estágio, temperatura de transição do 2º para o 3º

estágio. De posse destas informações pode-se avaliar o desempenho obtido, e também pode-se calcular o poder de têmpera das amostras.

FIGURA 05- Curva de Resfriamento do Óleo Base a 60°C.

FIGURA 06 - Taxa de Resfriamento do Óleo Base a 60°C
(Taxa Máxima = 63°C/s)

FIGURA 07 - Curva de Resfriamento do Óleo Base a 80°C

**FIGURA 08 - Taxa de Resfriamento do Óleo Base a 80°C
(Taxa Máxima = 63°C/s)**

FIGURA 09 - Curva de Resfriamento da Amostra "A" a 60°C.

FIGURA 10 - Taxa de Resfriamento da Amostra "A" a 60°C.
(Taxa Máxima = 75°C/s)

FIGURA 11 - Curva de Resfriamento da Amostra "A" a 80°C.

FIGURA 12 - Taxa de Resfriamento da Amostra "A" a 80°C.

(Taxa Máxima = 66°C/s)

FIGURA 13 - Curva de Resfriamento da Amostra "B" a 60°C.

FIGURA 14 - Taxa de Resfriamento da Amostra "B" a 60°C.

(Taxa Máxima = 78°C/s)

FIGURA 15 - Curva de Resfriamento da Amostra "B" a 80°C.

FIGURA 16 - Taxa de Resfriamento da Amostra "B" a 80°C.
(Taxa Máxima = 78°C/s)

FIGURA 17 - Curva de Resfriamento da Amostra "C" a 60°C

FIGURA 18 - Taxa de Resfriamento da Amostra "C" a 60°C.
(Taxa Máxima = 78°C/s)

FIGURA 19 - Curva de Resfriamento da Amostra "C" a 80°C.

FIGURA 20 - Taxa de Resfriamento da Amostra "C" a 80°C.
(Taxa Máxima = 78°C/s)

FIGURA 21 - Curva de Resfriamento da Amostra "D" a 60°C.

FIGURA 22 - Taxa de Resfriamento da Amostra "D " a 60°C.
(Taxa Máxima = 73°C/s)

FIGURA 23 - Curva de Resfriamento da Amostra "D" a 80°C.

FIGURA 24 - Taxa de Resfriamento da Amostra "D" a 80°C.
(Taxa Máxima = 68°C/s)

FIGURA 25 - Curva de Resfriamento da Amostra "E" a 60°C.

FIGURA 26 - Taxa de Resfriamento da Amostra "E " a 60°C.
(Taxa Máxima = 75°C/s)

FIGURA 27 - Curva de Resfriamento da Amostra "E" a 80°C.

FIGURA 28 - Taxa de Resfriamento da Amostra "E" a 80°C.
(Taxa Máxima = 74°C/s)

FIGURA 29 - Curva de Resfriamento da Amostra "F" a 60°C.

FIGURA 30 - Taxa de Resfriamento da Amostra "F" a 60°C.
(Taxa Máxima = 76°C/s)

FIGURA 31 - Curva de Resfriamento da Amostra "F" a 80°C.

FIGURA 32 - Taxa de Resfriamento da Amostra "F" a 80°C.

Taxa Máxima = 70°C/s)

FIGURA 33 - Curva de Resfriamento da Amostra "G" a 60°C.

FIGURA 34 -Taxa de Resfriamento da Amostra "G" a 60°C.
(Taxa Máxima = 73°C/s)

FIGURA 35 - Curva de Resfriamento da Amostra "G" a 80°C

FIGURA 36 - Taxa de Resfriamento da Amostra "G" a 80°C.
(Taxa Máxima = 73°C/s)

FIGURA 37 - Curva de Resfriamento da Amostra "H" a 60°C.

FIGURA 38 - Taxa de Resfriamento da Amostra "H" a 60°C.
(Taxa Máxima = 86°C/s)

FIGURA 39 – Curva de resfriamento da Amostra H a 80°C

FIGURA 40 – Taxa de resfriamento da Amostra H a 80°C
(Taxa Máxima = 85°C/s)

FIGURA 41 – Curva de resfriamento da Amostra I a 60°C

FIGURA 42 – Taxa de resfriamento da Amostra I a 60°C
(Taxa Máxima = 85°C/s)

FIGURA 43 – Curva de resfriamento da Amostra I a 80°C

FIGURA 44 – Taxa de resfriamento da Amostra I a 80°C

(Taxa Máxima = 92°C/s)

FIGURA 45 - Curva de Resfriamento da Amostra "J" a 60°C.

FIGURA 46 - Taxa de Resfriamento da Amostra "J" a 60°C.
(Taxa Máxima = 74°C/s)

FIGURA 47 - Curva de Resfriamento da Amostra "J" a 80°C.

FIGURA 48 - Taxa de Resfriamento da Amostra "J" a 80°C.
(Taxa Máxima = 71°C/s)

FIGURA 49 - Curva de Resfriamento da Amostra "K" a 60°C.

FIGURA 50 - Taxa de Resfriamento da Amostra "K" a 60°C.

(Taxa Máxima = 74°C/s)

FIGURA 51 - Curva de Resfriamento da Amostra "K" a 80°C.

FIGURA 52 - Taxa de Resfriamento da Amostra "K" a 80°C.
(Taxa Máxima = 74°C/s)

FIGURA 53 - Curva de Resfriamento da Amostra "L" a 60°C.

FIGURA 54 - Taxa de Resfriamento da Amostra "L" a 60°C.

(Taxa Máxima = 71°C/s)

FIGURA 55 - Curva de Resfriamento da Amostra "L" a 80°C.

FIGURA 56 - Taxa de Resfriamento da Amostra "L" a 80°C.
(Taxa Máxima = 71°C/s)

FIGURA 57 - Curva de Resfriamento da Amostra "M" a 60°C.

FIGURA 58 - Taxa de Resfriamento da Amostra "M" a 60°C.
(Taxa Máxima = 83°C/s)

FIGURA 59 - Curva de Resfriamento da Amostra "M" a 80°C.

FIGURA 60 - Taxa de Resfriamento da Amostra "M" a 80°C.
(Taxa Máxima = 83°C/s)

FIGURA 61 - Curva de Resfriamento da Amostra "N" a 60°C.

FIGURA 62 - Taxa de Resfriamento da Amostra "N" a 60°C.
(Taxa Máxima = 86°C/s)

FIGURA 63 - Curva de Resfriamento da Amostra "N" a 80°C.

FIGURA 64 - Taxa de Resfriamento da Amostra "N" a 80°C.

(Taxa Máxima = 86°C/s)

FIGURA 65 - Curva de Resfriamento da Amostra "O" a 60°C.

FIGURA 66 - Taxa de Resfriamento da Amostra "O" a 60°C.
(Taxa Máxima = 86°C/s)

FIGURA 67 - Curva de Resfriamento da Amostra "O" a 80°C.

FIGURA 68 - Taxa de Resfriamento da Amostra "O" a 80°C.
(Taxa Máxima = 89°C/s)

FIGURA 69 - Curva de Resfriamento da Amostra "P" a 60°C.

FIGURA 70 - Taxa de Resfriamento da Amostra "P" a 60°C
(Taxa Máxima = 89°C/s)

FIGURA 71 - Curva de Resfriamento da Amostra "P" a 80°C.

FIGURA 72 - Taxa de Resfriamento da Amostra "P" a 80°C.
(Taxa Máxima = 92°C/s)

FIGURA 73 - Curva de Resfriamento da Amostra “Q” a 60°C.

FIGURA 74 - Taxa de Resfriamento da Amostra “Q” a 60°C.
(Taxa Máxima = 89°C/s)

FIGURA 75 - Curva de Resfriamento da Amostra “Q” a 80°C.

FIGURA 76 - Taxa Máxima da Amostra “Q” a 80°C.

(Taxa Máxima = 92°C/s)

FIGURA 77 - Curva de Resfriamento da Amostra "R" a 60°C

FIGURA 78 - Taxa Máxima de Amostra "R" a 60°C.

(Taxa Máxima = 86°C/s)

FIGURA 79 - Curva de Resfriamento da Amostra "R" a 80°C.

FIGURA 80 - Taxa de Resfriamento da Amostra "R" a 80°C.
(Taxa Máxima = 89°C/s)

FIGURA 81 - Curva de Resfriamento da Amostra “S” a 60°C.

FIGURA 82 - Taxa de Resfriamento da Amostra “S” a 60°C.
(Taxa Máxima = 87°C/s)

FIGURA 83 - Curva de Resfriamento da Amostra "S" a 80°C.

FIGURA 84 - Taxa de Resfriamento da Amostra "S" a 80°C.
(Taxa Máxima = 90°C/s)

Com esses resultados, foram levantados os gráficos abaixo, onde são relacionadas as taxas máximas de resfriamento de todas as amostras analisadas.

FIGURA 85 - Gráfico das Taxas de Resfriamento das Amostras a 60°C.

FIGURA 86 - Gráfico das Taxas de Resfriamento das Amostras a 80°C.

Outros aspectos importantes são as temperaturas de final do 1º estágio e temperaturas de transição do 2º para o 3º estágios, com as quais foram levantados os gráficos a seguir, que serão discutidos posteriormente.

FIGURA 87 - Gráfico das Temperaturas de Final do 1º estágio (Amostras a 60°C).

FIGURA 88 - Gráfico das Temperaturas de Final do 1º estágio (Amostras a 80°C).

FIGURA 89 - Gráfico das Temperaturas de Transição entre 2º e 3º estágios (Amostras a 60°C).

FIGURA 90 - Gráfico das Temperaturas de Transição entre 2º e 3º estágios (Amostras a 80°C)

Com as figuras 85 e 86, nota-se a variação da taxa máxima de resfriamento, a 60 e 80°C. Esta variação ocorreu de acordo com o aumento na porcentagem de aditivos. Nas figuras 87, 88, 89 e 90, observa-se a variação das temperaturas de final do 1º estágio e de transição do 2º para o 3º estágios. Os valores apresentados também variam de acordo com a variação dos aditivos.

IV.3 - Cálculos do Poder de Têmpera (HP)

Após as análises das taxas de resfriamento, temperatura de final do 1º estágio e temperaturas de transição do 2º para o 3º estágio, verificou-se a necessidade de comparar os resultados encontrados através de um outro método de análise no qual fosse possível confirmar o bom desempenho do óleo aditivado. A forma encontrada para que fosse possível avaliar as amostras foi através dos cálculos de Poder de Têmpera (HP). Quando utiliza-se sondas de Inconel, a fórmula é:

$$HP = 99,6 - 0,17 O'_2 + 0,19 V_{400}$$

onde:

O'_2 - temperatura de transição entre a fase de nucleação de bolhas (2º estágio) e a fase de condução/convecção (3º estágio) do processo de resfriamento (°C);

V_{400} - taxa de resfriamento a 400°C (°C/s).

Os cálculos realizados para análise de HP do óleo base e das amostras a 60 e 80°C, são apresentados no anexo "A".

Após realizar os cálculos de HP das amostras os dados, foram colocados sob a forma de gráficos, figuras 91 e 92, que serão discutidas no próximo capítulo.

FIGURA 91 - Gráfico do Poder de Temperatura das Amostras a 60°C.

FIGURA 92 - Gráfico do Poder de Temperatura das Amostras a 80°C.

Nota-se, nas figuras 91 e 92, que os valores de HP das amostras, variam de acordo com a variação da porcentagem de aditivos, tanto a 60 quanto a 80°C.

V - DISCUSSÕES

Primeiramente serão discutidos as análises de viscosidade e ponto de fulgor das amostras, respectivamente itens V. 1 e V. 2. Em seguida, os valores de taxa máxima, bem como os valores das temperaturas de final do 1º estágio e transição do 2º para o 3º estágios, nos itens, V. 3, V. 4 e V. 5.

V. 1 - Viscosidade

De acordo com o que pôde ser observado na tabela 05, página 45, nota-se que ocorreu aumento na viscosidade das amostras, após a aditivação. A viscosidade do óleo base é de 69,03 cSt a 40°C. O aumento da viscosidade se deu com o aumento da porcentagem dos aditivos presentes. Nota-se também que quando adiciona-se o aditivo usado como antioxidante, este, provoca um grande aumento na viscosidade das amostras, mesmo quando adicionado em pequenas porcentagens.

Embora a baixa viscosidade normalmente, seja um indicativo de boa molhabilidade em óleos de têmpera convencionais, isto não se aplica a óleos minerais aditivados. Os aditivos geralmente interferem na viscosidade das amostras.

Devido a realização dos ensaios de viscosidade de acordo com a norma ASTM D 445, torna-se impossível associar esses valores com os valores de taxa de resfriamento encontrados. Isto porque, os ensaios para o levantamento das curvas e das taxas de resfriamento foram realizados em temperaturas reais de trabalho, ou seja em 60 e 80°C.

V. 2 - Ponto de Fulgor

Através da análise do ponto de fulgor das amostras, pôde-se constatar que as mesmas apresentaram poucas variações em suas temperaturas em relação ao óleo base. Um alto ponto de fulgor, de acordo com os relatos de DICKEN (1986), é vital, a fim de se evitar o risco de fogo.

Ao observar a tabela 05, nota-se que o óleo base apresenta um ponto de fulgor de 232°C, ou seja 152°C acima da mais alta temperatura de ensaio (80°C). Assim, com a aditivação do óleo base, não foi constatado nenhum prejuízo em relação ao ponto de fulgor. Isto demonstra segurança na utilização destas amostras em relação ao risco de fogo.

V. 3 - Avaliação das Taxas de Resfriamento

Um das formas mais comuns de se avaliar o desempenho de meios refrigerantes é através da determinação das taxas de resfriamento. Segundo o METALS HANDBOOK (1981), a determinação das taxas de resfriamento, com o auxílio de uma sonda, descreve as condições do resfriamento existentes nas condições reais de têmpera. De acordo com TENSI et al (1995), as taxas de resfriamento, são influenciadas pela formulação do óleo refrigerante e também pelas condições de uso, tais como, a temperatura do banho e a agitação.

Conforme o observado na figura 85 e 86, página 86, a aditivação trouxe um aumento significativo na taxa de resfriamento das amostras, tanto a 60 quanto a 80°C. Entretanto, algumas apresentaram pequenas variações nas taxas de resfriamento obtidas nas temperaturas de trabalho.

Nas amostras A, B e C, foi utilizado somente o aditivo IBA AM 4349, como verificado na tabela 04, página 37. Quando analisa-se a figura 85, verifica-se que a 60°C, a taxa máxima de resfriamento (T_{mr}) da amostra A é de 75°C/s, demonstrando um aumento de aproximadamente 19%, em

relação ao óleo base, cuja T_{mr} a 60°C, é de 63°C/s. As amostras B e C a 60°C, apresentaram 78°C/s de T_{mr}, demonstrando um aumento de 23,8% em relação ao óleo base.

O aditivo IBA AM 4353, foi utilizado nas amostras D, E e F, de acordo com os dados da tabela 04, página 37. Comparando-se os dois aditivos, verifica-se que este último tem desempenho inferior ao primeiro, nas mesmas concentrações utilizadas, com ganho de somente 16%.

Uma vez verificado o desempenho individual dos aditivos IBA AM 4349 e IBA AM 4353, optou-se pela combinação dos mesmos, visando melhoria nas taxas de resfriamento, o que aconteceu nas amostras G, H, I e S, como pode ser verificado na tabela 04.

A amostra G, tanto a 60 quanto a 80°C, figuras 85 e 86, página 86, apresentou 73°C/s de T_{mr}. Obteve-se desta forma, um aumento de aproximadamente 18% em relação ao óleo base. Comparando-se às amostras A e D, nota-se que os resultados obtidos correspondem à atuação individual dos aditivos. Com isto verifica-se que essa aditivação não foi satisfatória.

Para maiores concentrações de aditivos, H, I e S, houve acentuado aumento (40%) na T_{mr}, apresentado praticamente os mesmos valores.

Após realizada a verificação da combinação dos aditivos IBA AM 4349 e IBA AM 4353, foi associado ainda um outro para melhorar a estabilidade térmica. Para isso foi utilizado o aditivo IBA AM 4351, com tais características, que somado aos outros aditivos estudados anteriormente deu origem a novas amostras: J, K e L.

Nestas amostras, usou-se 1% dos aditivos IBA AM 4349 e IBA AM 4353, e para cada amostra teores crescentes do aditivo IBA AM 4351 (conforme dados da tabela 04).

Os resultados obtidos com tais amostras, foram muito próximos àqueles da amostra G, que possui a mesma porcentagem dos aditivos IBA AM 4349 e IBA AM 4353. Sendo assim, pôde-se confirmar o aumento de

aproximadamente 18%, encontrado na amostra G, e verificar que esta combinação não melhora a Tmr.

Para maiores concentrações dos aditivos IBA AM 4349 e IBA AM 4353, ocorreu aumento gradual na Tmr, tanto a 60 quanto a 80°C. tais valores demonstram que o aditivo IBA AM 4351, tem como uma das suas principais características, a estabilidade térmica, além de evitar a oxidação do óleo.

V. 4 - Temperatura de Final do 1º estágio.

Uma das formas utilizadas para se confirmar se os valores de Tmr, encontrados nas amostras, correspondem a um bom desempenho durante o resfriamento, é através da análise da temperatura de final do 1º estágio (estágio de filme de vapor), Tfv. A Tfv, é um indicativo do tempo de duração do estágio do filme de vapor, quanto maior a temperatura, menor a duração. Neste estágio, a troca de calor entre a peça sendo temperada e o meio refrigerante é mínima. Isto ocorre devido a ação do filme de vapor que envolve a peça, que uma vez rompido possibilita uma troca de calor muito grande entre a peça e o meio. Conforme já comentado.

Ao se observar as figuras 87 e 88, página 87, nota-se a variação da Tfv. Estes dados servem para constatar se as amostras que apresentaram as maiores Tmr, apresentaram também as maiores temperaturas de Tfv. Isto é um indicativo de uma efetiva ação dos aditivos.

Analisando as figuras 87 e 88, nota-se que o óleo base possui a menor Tfv, tanto quanto a menor Tmr (figuras 85 e 86). Isto indica que o filme de vapor rompeu-se com uma baixa temperatura, o que por conseguinte, resulta num tempo de duração mais longo. Assim, comprova-se que a aditivação foi efetiva, já que as Tmr vieram acompanhadas de altas Tfv.

V. 5 - Temperatura de Transição do 2º para o 3º estágios.

Um outro ponto de importância na curva de resfriamento é a temperatura de transição do 2º para o 3º estágio, (T_{bc}). Assim, os meios de resfriamento que apresentam boas características de resfriamento, atingindo altas T_{mr} , na medida do possível devem apresentar T_{bc} , mais baixas.

Ao observar as figuras 89 e 90, página 88, nota-se que o óleo base apresenta tanto a 60 quanto a 80°C, 410°C, como T_{bc} , e com o aumento da porcentagem dos aditivos, diminuiu-se a T_{bc} , chegando a 260°C. Com a análise dos valores verifica-se que o aumento da T_{mr} , provoca uma diminuição na T_{bc} , e esta parece ser uma característica de óleos minerais aditivados.

V. 6 - Poder de Têmpera

Com já visto na revisão bibliográfica, BODIN & SEGERBERG (1993), elaboraram um conjunto de fórmulas que podem quantificar empiricamente o poder de têmpera (HP), de um óleo refrigerante. Dentre estas fórmulas há uma que se aplica aos óleos quando utiliza-se sondas de Inconel de acordo com a norma ISO. Desta forma, foram realizados diversos cálculos de HP, para que fosse possível verificar o desempenho das amostras formuladas neste trabalho.

Ao analisar os gráficos das figuras 91 e 92, página 97, nota-se que o óleo base apresenta o menor valor de HP (31,8), tanto a 60 quanto a 80°C. Ao sofrerem aditivação, e com o aumento da porcentagem dos aditivos, as amostras tiveram aumentado os seus valores de HP.

Para o tipo de óleo mineral e aditivos utilizados, o cálculo de HP para sondas de Inconel, está coerente com os valores obtidos de T_{mr} .

VI - CONCLUSÕES

- Embora os valores de viscosidade encontrados a 40° C, de acordo com a norma ASTM D445, demonstrem a influência dos aditivos, o que resultou um aumento de até 43%, em relação ao óleo base, de acordo com o observado na amostra "R". Tais valores de viscosidade não podem ser associados às taxas máximas de resfriamento.
- A utilização individual dos aditivos IBA AM 4349 e IBA AM 4353, trouxe aumento significativo na taxa de resfriamento das amostras em relação ao óleo base, obtendo-se um aumento de aproximadamente 24%, tanto a 60 quanto a 80°C.
- Embora obtendo-se aumento nas taxas de resfriamento com as adições de somente um tipo de aditivo usado como acelerador, o melhor desempenho foi conseguido através da combinação dos mesmos, no qual verifica-se um aumento de até 40% em relação ao óleo base.
- A combinação dos aditivos aceleradores, ocasionou uma diminuição do tempo de duração do 1º estágio, acelerando o 2º estágio e aumentando a taxa de resfriamento no mesmo.
- A combinação dos dois aditivos usados como aceleradores, na proporção de 1% de cada um deles, não foi satisfatória. Isto porque, neste caso o desempenho apresentado foi correspondente à atuação individual dos mesmos.

- O aditivo IBA AM 4351, não trouxe aumento, nem diminuição na taxa máxima de resfriamento, em virtude de atuar como antioxidante.
- De uma maneira geral, a variação na temperatura de trabalho, não afetou as características dos mecanismos de resfriamento das amostras, quando analisadas a 60 e 80°C.
- Os valores de HP, encontrados para estas amostras, variaram, de acordo com a variação da porcentagem dos aditivos. Isto demonstra uma eficiência no balanceamento deles.
- Embora a utilização de aditivos proporcione melhorias no desempenho de óleos minerais, como pôde ser analisado nas curvas e taxas de resfriamento deste trabalho, existe limite para a aditivação. Isto pôde ser comprovado analisando-se as características da amostra "S".

VII - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificação da influência da viscosidade, na taxa de resfriamento. Isto poderá ser realizado efetuando-se análises de viscosidade nas temperaturas reais de trabalho.
- Verificação do desempenho de óleo minerais aditivados, utilizando-se sistemas de agitação, para se aproximar das condições reais de têmpera.
- Levantamento de perfis de dureza, em aços carbono e aços liga, comumente utilizados, temperando-os com as amostras formuladas neste trabalho.
- Comparar o desempenho de óleos minerais aditivados novos e envelhecidos, para que se possa avaliar o comportamento de aditivo que atue como antioxidante.

VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BATES, C. E., and TOTTEN, G. E. Quench severity effects on the as-quenched hardness of selected alloys steels. *Heat Treatment of Metals*, vol. 19, n. 2, p. 45-48, February 1992.

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.

BERGMANN, H. R. Importance of agitation for optimum quenching. *Metals Engineering Quartely*, p. 205-207, May 1971.

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.

BURGESS, P. B. Choosing a quenching oil. *Metal Progress*, p. 67-69, December 1967.

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, 01 à 04 de Agosto de 1995. *Anais*, vol. 2, p. 517-529, Agosto de 1995.

CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 6ª. edição, ABM, 1990.

CROUCHER, T. Comparing methods of testing quench oil performance. *Heat Treating*, vol. 22, p. 17-19, December 1990.

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.

DAKINS, M. E., BATES, C. E., and TOTTEN, G. E. Estimating quench severity with cooling curves. *Heat Treating*, vol. 24, n. 3-4, p. 24-26, April 1992.

DAKINS, M. E., TOTTEN, G. E., and HEINS, R. W. Cooling curve shape analysis can help evaluate quenchants. *Heat Treating*, p. 38-39, December, 1988.

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

FURMAN, G. B. How to determine the staining tendencies of quenching oils. *Metal Progress*, p. 85-87, August 1963.

GILLILAND, H.J. Measuring quenching rates with the electronic quenchometer. *Metal Progress*, p. 111-113, October 1960.

HAMPSHIRE, J.M. Expérience des utilisateurs de la trempe à l'huile chaude. *Traitement Thermique*, 196-85, p.51-56, 1985.

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

HASSON, J. Quench system design factors. *Advanced Materials & Processes*, vol. 148, n. 3, p. 42S-42O, September 1995.

HILDER, N. A., Polymer quenchants - a review. *Heat Treatment of Metals*, vol. 13, p. 15-26, 1986.

HILDER, N. A., The Behaviour of Polymer Quenchants. *Heat Treatment of Metals*, vol. 2, p. 31-46, 1987.

HOPKINS, A. D., and RILLEY, D. Hardenability re-examined. *Iron and Steel*, vol. 42, p. 287-296, October 1969.

KIRKALDY, J. S., and FELDMAN, S. E. Optimization of steel hardenability control. *Journal of Heat Treating*, p. 57-64, vol. 7, n.1, 1989.

KOBASKO, N. I., Basics of intensive quenching. *Advanced Materials & Processes*, vol. 148, n. 3, p. 42W-42Y, September 1995.

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

KRISTOFFERSEN, H., and SEGERBERG, S. Designed experiments to study distortion, hardness and their variations in hot-oil-quench carburising. *Heat Treatment of Metals*, vol. 27, p. 39-42, 1995.

LAKIN, J. J. Testing of quenching media. *Heat Treatment of Metals*, vol. 6, n. 3, p. 59-62, 1979.

LASDAY, S. B. Metal quenching with oils and synthetic media. *Industrial Heating*, p. 8-19, October 1976.

MASON, K. J., and CAPEWELL, I. The effect of agitation on the quenching characteristics of oil and polymer quenchants. *Heat Treatment of Metals*, p. 99-103, n. 4, May, 1986.

METALS HANDBOOK, 9th edition, vol.4 (Heat Treating), Cap. Quenching of Steel p. 36-69, American Society for Metals, 1981.

NAYLOR, W. H. Selecting and handling quenching fluids, Reprinted from Metal Progress, p. 70-73, December, 1967. *American Society for Metals*, p. 373-376, 1967.

NEUMANN, E. M. Versatile quenching oil handles many steels. *Heat Treating*, p. 107, September de 1974.

PLACEK, D. G. The use of phosphate ester quench oils for improved antiwear properties and safety considerations. *Lubrication Engineering*, vol. 51, 7. P. 611-616, July, 1995.

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.

SEGERBERG, S. O. Polymer quenchants: evaluation of technical and environmental properties. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HEAT TREATMENT OF MATERIALS, 4, Berlim, 3-7 June 1985. V.2.

SEGERBERG, S. O. The Hardening Power of Polymer Quenchants and its Prediction. *Heat Treatment of Metals*. P. 67-68, n. 3, 1990.

SEGERBERG, S. O. Controlling the quench process for more consistent hardening. *Heat Treating*, p. 26-28, May, 1988.

SEGERBERG, S. O., and BODIN, J. Investigation of quenching conditions and heat transfer in the laboratory and in industry. Quenching and Carburising. Proceedings of the Third International Seminar of the International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering. p. 177-188, Melbourne, 1991.

SILVA, A. L. da C. e, MEI, P. R. *Aços e Ligas Especiais*. 2ª. edição, Eletrometal S. A. Metais Especiais, 1988.

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

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 of Quenching. Metal. *Heat Treating*, p. 20-28, Mar./Apr. 1995.

TKACHUK, T. I., SHEREMETA, B. K., and ORAZOVA, M. R. The state and prospects of devising quenching petroleum oils. *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 32, n. 5-6, p. 400-402, November 1990.

TOTTEN, G. E., ORSZAK, K. B., JARVIS, L. M., and BLACKWOOD, R. R. How to Effectively Use Polymer Quenchants. *Industrial Heating*. p. 37-41, October, 1991.

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, C. E., and CLINTON, N. A. *Handbook of quenchants and quenching technology*. Cap: Quenching Oils, p. 129-169, ASM International, 1993.

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

TOTTEN, G. E., WEBSTER, G. M., BLACKWOOD, R. R., JARVIS, L. M., and NARUMI, T. Chute quench recommendations for continuous furnace applications with aqueous polymer quenchant. *Heat Treatment of Metals*, p. 36-39, February, 1996.

IX - OBRAS CONSULTADAS

BUCHMAYR, B., and, KIRKALDY, J. S. Modeling of the temperature field, transformation behavior, hardness and mechanical response of low alloy steels during cooling from the austenite region. *Journal of Heat Treatment*. N. 8, p. 127-136, 1990.

CARY, P. E., MAGNUS, E. O., and HERRING, W. E. A new quenchant for steel. *Metal Progress*, vol. 73, n. 3, p. 79-81, March, 1958.

DAKINS, M. E., BATES, C. E. and TOTTEN, G. E. Calculation of the Grossman hardenability factor from quenchant cooling curves. *Metallurgia*, n. 56, vol.12, p. s7-s9, December, 1989.

DODRILL, E. The importance of hardness measurement techniques. *Metal Heat Treating*, vol.3, n. 5, p. 101-103, September/October 1996.

EDENHOFER, B. The role of sensors in heat treatment. *Heat Treatment of Metals*, n.1, p. 7-11, 1997

EISMONDT, Yu. G., ZAKHAROV, A. V., GOL'DSHTEIN, M.I., KOLOSOVA, É. L., and SHCHERBAKOVA, L. P. Problem of preparing aqueous PK-2 solutions for use as quenching media. *Metal Science and Heat Treatment*, v. 32, n. 11-12, p. 829-834, May 1991.

EVANCHO, J. W., and STALEY, J. T. Kinetics of precipitation in aluminium alloys during continuous cooling. *Metallurgical Transactions*, vol.5, p.43-47, January, 1974.

GARWOOD, D. R., LUCAS, J. D., WALLIS, R. A., and WARD, J. Modeling of the flow distribution in an oil quench tank. *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 1, p. 781-787, December 1992.

HILDER, N. A. A pump agitation system for assessing the cooling characteristics of quenchants. *Heat Treatment of Metals*, vol.12, n.3, p.63-68, 1985.

KULIKOV, A. I. Medium for isothermal quenching. Translated from *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, n. 12, p. 35-37, December 1990.

LAKIN, J. J. The use of polymer quenchants in surface heat treatments. *Heat Treatment of Metals*, n.3, p. 73-76, 1982.

LALLY, K. S., and TOTTEN, G. E. Proper agitation dictates quench success -Part 2. *Heat Treating*, vol. 24, n.10, October 1992.

RÉTI, T., FELDE, I., HORVÁTH, L., KOHLHÉB, R., and BELL, T. Quenchant performance analysis using computer. *Heat Treatment of Metals*, vol. 8, n. 1, p. 11-14, 1996.

RÉTI, T., and GERGELY, M. Computerised process planning in heat treatment practice using personal computers. *Heat Treatment of Metals*, n. 4, p. 117-121, 1991.

RÉTI, T., TAKÁCS, J., CZINEGE, I., and RÉGER, M. Quantitative characterization of quenching performances. *Heat Treating*, vol.25, n. 2, p. 24-28, February 1993.

RUSHMAN, W. F. Quenching... key to better heat treating. *Metal Progress*, vol 2, p. 197-199, October 1965.

SOSNOWSKI, M. Quench oil ups quality. *Metal Heat Treating*, vol. 3, n. 5, p. 111-112, September/October. 1991.

STONE, H. C. Quenching lean alloys in normal oils. *Metal Progress*, p. 107-108, June 1964.

TAMURA, I., SHIMIZU N., and OKADA, T. A method to judge the quenching-hardening of steel from cooling curves of quenching oils. *Journal of Heat Treating*, vol. 3, n. 4, p. 335-343, December, 1984.

TENSI, H. M., and JAKOB, P.S. Evaluation of apparatus for assering effects of forced convection on quenching characteristics *Materials Science and Technology*, vol. 5, n. 7, p. 718-724, July 1989.

TOMITA, Y., Development of mechanical properties of structural high-carbon low-alloy steels through modified heat treatment. *Journal of Materials Science*, vol. 24, p. 1357-1362, 1989.

TOTTEN, G. E., DAKINS, M. E., and JARVIS, L. M. How H-factors can be used to characterize polymers. *Heat Treating*, p. 28-29, December, 1989.

TOTTEN, G. E., WEBSTER, G. M., and GOPINATH, N. Effect of agitation. *Advanced Materials & Processes*, vol. 149, n. 2, p. 73-76, February, 1996.

TOTTEN, G. E., BATES, C. E., and CLINTON, N. A. *Handbook of quenchants and quenching technology*. Cap: Introduction to Heat Treating of Steel, p. 01-33, ASM International, 1993.

TOTTEN, G. E., BATES, C. E., and CLINTON, N. A. *Handbook of quenchants and quenching technology*. Cap: Measuring Hardenability and Quench Severity, p. 35-68, ASM International, 1993.

TOTTEN, G. E., BATES, C. E., and CLINTON, N. A. *Handbook of quenchants and quenching technology*. Cap: Cooling Curve Analysis, p. 69-128, ASM International, 1993.

TOTTEN, G. E., BATES, C. E., and CLINTON, N. A. *Handbook of quenchants and quenching technology*. Cap: Impeller Agitation, p. 413-439, ASM International, 1993.

WALLIS, R. A. Modelling quenching, The state of the art. *Advanced Materials & Processes*, vol. 2, n.9, p. 42KK-42NN, 1995.

X - ANEXO "A"

Cálculos do Poder de Têmpera (HP), do óleo base e das amostras.

HP do Óleo Base a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(410) + 0,19(10)$$

$$HP = 31,8$$

HP do Óleo Base a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(410) + 0,19(10)$$

$$HP = 31,8$$

HP da Amostra "A" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(350) + 0,19(30)$$

$$HP = 45,8$$

HP da Amostra "A" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(370) - 0,19(25)$$

$$HP = 41,5$$

HP da Amostra "B" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(280) + 0,19(38)$$

$$HP = 59,2$$

HP da Amostra "B" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17 (300) + 0,19(33)$$

$$HP = 54,9$$

HP da Amostra "C" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(270) + 0,19(40)$$

$$HP = 61,3$$

HP da Amostra "C" a 80°C

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(290) + 0,19(40)$$

$$HP = 57,9$$

HP da Amostra "D" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(370) + 0,19(22)$$

$$HP = 40,9$$

HP da Amostra "D" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(400) + 0,19(10)$$

$$HP = 33,5$$

HP da Amostra "E" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(310) + 0,19(30)$$

$$HP = 52,6$$

HP da Amostra "E" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(370) + 0,19(25)$$

$$HP = 41,5$$

HP da Amostra "F" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(340) - 0,19(35)$$

$$HP = 48,5$$

HP da Amostra "F" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(380) + 0,19(20)$$

$$HP = 38,8$$

HP da Amostra "G" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(390) + 0,19(15)$$

$$HP = 36,2$$

HP da Amostra "G" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(390) + 0,19(15)$$

$$HP = 36,2$$

HP da Amostra "H" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(180) + 0,19(50)$$

$$HP = 66,6$$

HP da Amostra "H" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(270) + 0,19(45)$$

$$HP = 62,3$$

HP da Amostra "I" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(240) + 0,19(50)$$

$$HP = 68,3$$

HP da Amostra "I" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(280) + 0,19(45)$$

$$HP = 60,5$$

HP da Amostra "J" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(360) + 0,19(23)$$

$$HP = 42,8$$

HP da Amostra "J" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(360) + 0,19(25)$$

$$HP = 43,2$$

HP da Amostra "K" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(330) + 0,19(35)$$

$$HP = 50,2$$

HP da Amostra "K" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(350) + 0,19(27)$$

$$HP = 45,3$$

HP da Amostra "L" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(330) + 0,19(33)$$

$$HP = 49,8$$

HP da Amostra "L" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(350) + 0,19(30)$$

$$HP = 45,8$$

HP da Amostra "M" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(270) + 0,19(45)$$

$$HP = 62,3$$

HP da Amostra "M" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(280) + 0,19(43)$$

$$HP = 60,2$$

HP da Amostra "N" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(270) + 0,19(43)$$

$$HP = 61,9$$

HP da Amostra "N" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(300) + 0,19(40)$$

$$HP = 56,2$$

HP da Amostra "O" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(270) + 0,19(43)$$

$$HP = 61,9$$

HP da Amostra "O" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(310) + 0,19(40)$$

$$HP = 54,5$$

HP da Amostra "P" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(260) + 0,19(47)$$

$$HP = 64,3$$

HP da Amostra "P" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(270) + 0,19(43)$$

$$HP = 61,9$$

HP da Amostra "Q" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(260) + 0,19(48)$$

$$HP = 64,5$$

HP da Amostra "Q" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(260) + 0,19(45)$$

$$HP = 63,9$$

HP da Amostra "R" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(260) + 0,19(45)$$

$$HP = 63,9$$

HP da Amostra "R" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(270) + 0,19(48)$$

$$HP = 62,8$$

HP da Amostra "S" a 60°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(270) + 0,19(50)$$

$$HP = 63,2$$

HP da Amostra "S" a 80°C.

$$HP = 99,6 - 0,17 O_2' + 0,19 V_{400}$$

$$HP = 99,6 - 0,17(260) + 0,19(47)$$

$$HP = 64,3$$