

**Análise de falhas em serviço de um molde de ferro fundido na
indústria do vidro de embalagem**

Constança Maria Videira Correia

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia de Materiais

Orientadora: Prof. Maria Clara Henriques Baptista Gonçalves

Júri

Presidente: Prof. José Paulo Sequeira Farinha

Orientador: Prof. Maria Clara Henriques Baptista Gonçalves

Vogal: Prof. Augusto Luís Barros Lopes

Outubro 2020

**Análise de falhas em serviço de um molde de ferro fundido na
indústria do vidro de embalagem**

Constança Maria Videira Correia

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia de Materiais

Orientadores: Prof. Maria Clara Henriques Baptista Gonçalves

Eng. Bruno Carrilho Lopes

Júri

Presidente: Prof. José Paulo Sequeira Farinha

Orientador: Prof. Maria Clara Henriques Baptista Gonçalves

Vogal: Prof. Augusto Luís Barros Lopes

Outubro 2020

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora, professora Doutora Clara Gonçalves por se ter disponibilizado à acompanhar-me neste percurso, orientando-me, corrigindo-me, apoiando-me e estando sempre presente mesmo em momentos mais difíceis. Com a professora aprendi que uma tese não é obrigatoriamente chegar à resolução de um problema, mas investigar as razões que podem estar na sua origem e com isso eliminar alguns pressupostos. Quero ainda salientar a sua vertente humana (sempre pronta a ajudar) para além do seu conhecimento científico.

Em segundo lugar quero agradecer à BA Glass por me ter acolhido (nomeadamente na pessoa do Sr. Engenheiro Vitor Matoso) e particularmente ao meu orientador Sr. Engenheiro Bruno Lopes, que apesar de não descorar as suas tarefas na fábrica (que eram muitas) esteve sempre disponível para me apoiar, orientar e integrar. Uma palavra de agradecimento aos engenheiros Miguel Grencho, Guilherme Marques, Pedro Gaspar, Filipe Pereira e Cláudia Travassos que também estiveram sempre disponíveis para me apoiar, bem como a todos os operários com quem lidei.

O meu sincero reconhecimento aos Srs Professores Alberto Ferro, José Carlos Pereira e Luís Santos, docentes no Instituto Superior Técnico, com quem tirei dúvidas ao longo deste percurso, mostrando sempre a sua disponibilidade para me orientar e apoiar na realização deste trabalho.

Não posso deixar de mostrar o meu agradecimento ao Sr Professor Augusto Lopes, docente na Universidade de Aveiro, por me ter permitido realizar o ensaio de dilatométrica e esclarecido algumas dúvidas.

Também ao Sr Professor Luís Malheiros, docente na Universidade do Porto o meu reconhecimento por me ter permitido realizar os ensaios de dureza.

Aos meus colegas, André Coelho, Bernardo Diniz e Adolfo Ribeiro com quem partilhei estes anos de estudo e convívio.

Por último, à minha família por ter estado sempre presente.

Resumo

A presente dissertação surge na sequência da identificação de um defeito gelha (defeito visual caracterizado por um rasgão superficial na região do corpo ou pescoço da peça de vidro) nos artigos produzidos e teve como objetivo identificar a origem dessa falha. Para o efeito foi realizado um estudo comparativo de um contramolde do lote 06 (lote de referência) e de outro do lote 07, avaliando: composição química, análise metalográfica, desempenho mecânico e desempenho térmico.

Em primeiro lugar realizou-se uma análise termográfica com identificação de 3 zonas onde foram realizados os restantes ensaios. Seguidamente realizou-se uma análise química onde se confirmou um ferro fundido cinzento com composição hipereutética em ambos os lotes. Através de uma análise de difração de raios-x identificou-se a presença das fases grafite e ferrite na matriz. Continuou-se com uma análise metalográfica onde foi avaliada a microestrutura da grafite e da matriz. Esta análise conseguiu justificar diferentes escoamentos de calor entre os moldes e confirmar a presença de ferrite como fase predominante da matriz, para além da perlite e alguns carbonetos. Recorrendo à técnica microscopia electrónica de varrimento verificou-se a presença significativa de carbonetos de molibdénio, manganês e vanádio em ambos os moldes. Complementou-se com uma análise de dureza onde verificou-se que a zona na zona em contacto com o vidro e a zona de trás dos moldes têm durezas diferentes, sendo os valores mais elevados em contacto com o vidro. Por último, a análise dilatométrica evidenciou uma discrepância reduzida nos coeficientes de expansão térmica linear entre os moldes.

Palavras-chave: ferro fundido cinzento; contramolde; defeitos em vidro e análise metalográfica

Abstract

This dissertation follows the identification of a ribbon tear defect (visual defect characterized by a superficial tear in the region of the body or neck of the glass piece) in the produced items and aimed to identify the origin of this failure. For this purpose, a comparative study of a countermold from lot 06 (reference lot) and another from lot 07 was carried out, evaluating: the chemical composition, metallographic analysis, mechanical performance and thermal performance.

First, a thermographic analysis was carried out with the identification of 3 zones where the remaining tests were carried out. Then a chemical analysis was carried out, confirming a gray cast iron with a hypereutectic composition in both batches. Through an X-ray Diffraction analysis, the presence of the graphite and ferrite phases in the matrix was identified. This was followed by a metallographic analysis, where the microstructure of the graphite and the matrix was evaluated. This analysis was able to justify different heat flows between the molds and confirm the presence of ferrite as the predominant phase of the matrix, in addition to perlite and some carbides. Using the Scanning Electron Microscopy technique, a significant presence of molybdenum, manganese and vanadium carbides was revealed in both molds. The study was complemented with a hardness analysis, where we verified that the area in contact with the glass and the area behind the molds have different hardnesses, the highest values being in contact with the glass. Finally, the dilatometric analysis showed a minimal discrepancy in the coefficients of linear thermal expansion between the molds.

Keywords: Gray cast iron, blank molds, glass defects and metallographic analysis

Índice

Agradecimentos	IV
Resumo	V
Abstract.....	VI
Índice.....	VII
Lista de Tabelas	IX
Lista de Figuras.....	X
Nomenclatura	XII
Lista de Abreviaturas e Simbologia	XII
1 Introdução.....	13
1.1 Motivação.....	13
1.2 Objetivo	14
1.3 Estrutura do trabalho	14
1.4 Apresentação da empresa BA Glass	14
2 Estado da arte	16
2.1 Processo de fabrico automático de vidro oco	16
2.1.1 Moldação das embalagens de vidro	16
2.2 Defeitos em vidro	20
2.3 Contramoldes	23
2.3.1 Contramolde- Artigo 6802.....	24
2.4 Ferro fundido.....	25
2.4.1 Ferro fundido cinzento	29
2.4.2 Elementos de liga	32
2.4.3 Avaliação da microestrutura da grafite	34
2.4.4 Propriedades dos ferros fundidos cinzentos	37
3 Materiais e Métodos.....	40
3.1 Materiais	40
3.2 Métodos	46
4 Resultados Experimentais e Discussão	49
4.1 Análise Termográfica.....	49
4.2 Análise Química	50
4.3 Difração de Raios-X	56
4.4 Análise Metalográfica.....	58
4.5 Análise de dureza	73

4.6 Análise dilatométrica.....	75
5 Conclusões	77
6 Trabalho Futuro	77
7 Referências bibliográficas	78
Anexo A	81
Anexo B	82
Anexo C	83
Anexo D.....	84
Anexo E	85

Lista de Tabelas

Tabela 1- Dados em serviço de dois contramoldes artigo 6802 (lotes 06 e 07) OMCO, usados na BA Glass, Venda Nova	13
Tabela 2-Intervalos de viscosidade para as diferentes etapas e/ou processos de conformação [Adaptado de [2]]	17
Tabela 3- Defeitos de moldação [Adaptado de [2]]	20
Tabela 4-Possíveis causas do defeito gelha	22
Tabela 5- Composição química dos diferentes ferros fundidos	26
Tabela 6-Efeito dos elementos de liga no potencial de grafitização.....	32
Tabela 7- Tipos de grafite de acordo com a especificação ASTM-A247-19	34
Tabela 8- Distribuição grafite tipo VII de acordo com a especificação ASTM-A247-19	35
Tabela 9- Tamanho lamelas de grafite	36
Tabela 10- Dureza (HB) das diferentes microestruturas do ferro fundido cinzento.....	38
Tabela 11-Composição química dos moldes (lote 06 e lote 07) de acordo com certificados OMCO	40
Tabela 12- Microestrutura dos moldes (lote 06 e lote 07) de acordo com certificados OMCO	41
Tabela 13- Valores de dureza dos moldes (lote 06 e lote 07) de acordo com certificados OMCO.....	41
Tabela 14- Nomenclatura e dimensão das amostras retiradas das diferentes secções.	43
Tabela 15-Sumário de testes de caracterização química, estrutural, microestrutural, mecânica e térmica, realizados às amostras dos contramoldes, lotes 06 e 07	44
Tabela 16- Análise da composição química	50
Tabela 17-Carbono equivalente: pedido (BS Glass), dado (OMCO), analisado (RBS, PIXE)	53
Tabela 18- FRX.....	54
Tabela 19- RBS e PIXE.....	55
Tabela 20- Fases identificadas no ensaio DRX	56
Tabela 21- Análise grafite presente nas amostras da frente do lote 06	58
Tabela 22- Análise grafite presente nas amostras de trás do lote 06.....	58
Tabela 23-Análise grafite presente nas amostras da frente do lote 07	59
Tabela 24- Análise grafite presente nas amostras de trás do lote 07	59
Tabela 25-Valores de dureza solicitados no caderno de encargos e fornecidos pela OMCO.	73
Tabela 26- Valores de dureza lote 06.....	73
Tabela 27-Valores de dureza lote 07.	74
Tabela 28- Coeficiente de expansão térmica linear para diferentes ranges de temperatura	75

Lista de Figuras

Figura 1- Sociedade Barbosa & Almeida a BA Glass [Adaptado [(BA Glass)]]	15
Figura 2-Localização das unidades produtivas e de armazenagem de BA Glass (2017). [Adaptado [(BA Glass)]]	15
Figura 3- Processo global de fabrico automático de vidro oco. Sinalizado a vermelho a zona em estudo neste trabalho [Adaptado [1]]	16
Figura 4-Viscosidade em função da temperatura para as diferentes etapas do processo de conformação.	17
Figura 5-Variação do volume específico em função da temperatura. Identificação da temperatura de transição vítrea.	17
Figura 6-Passagem da massa vítrea do tanque de trabalho para os canais de distribuição (forehearth)	18
Figura 7- À esquerda etapas do processo de funcionamento de um feeder. [Adaptado de [3]. À direita feeder em funcionamento.....	18
Figura 8-Sistema de entrega da gota de vidro [Adaptado de [4]].....	19
Figura 9-Processo Prensado-Soprado	19
Figura 10-Processo Soprado-Soprado.....	19
Figura 11- Frasco de vidro de boca larga assinalado a vermelho o defeito gelha	21
Figura 12-Contramolde em ferro fundido, artigo 6802.....	23
Figura 13-Diagrama Ferro-Carbono – linha cheio – diagrama metaestável, linha tracejado – diagrama estável	25
Figura 14-Intervalo de composições de Carbono e Silício para vários ferros fundidos e aço	26
Figura 15- Formação de eutético estável Fe-C (curva II) e do eutético metaestável Fe-Fe ₃ C (curva I) de acordo com a taxa de arrefecimento.	27
Figura 16- Etapas do processo de obtenção dos tipos mais comuns de ferros fundidos comerciais.	28
Figura 17-Superfície de fractura do ferro fundido cinzento.	29
Figura 18- Comparação da capacidade de amortecimento de vibrações entre os aços; ferros fundidos dúcteis e maleáveis e ferros fundidos cinzentos.	29
Figura 19- Evolução da microestrutura do ferro fundido cinzento durante a solidificação.	31
Figura 20-Temperaturas de início de ambos os eutéticos estável e metaestável em função da quantidade de silício (wt%).	33
Figura 21-Teor de carbono em ambos os eutéticos: estável e metaestável (wt%) em função da quantidade de silício.	33
Figura 22- Tipos de grafite de acordo com a especificação ASTM-A247-19	34
Figura 23-Distribuição grafite tipo VII (100x) de acordo com a especificação ASTM-A247-19	35
Figura 24- Tamanho da grafite (100x) de acordo com a especificação ASTM-A247-19	36
Figura 25- Diminuição da resistência à tração com o aumento do carbono equivalente.....	37
Figura 26- Efeito do tamanho das lamelas de grafite na resistência à tração do ferro fundido cinzento.	37
Figura 27- Condutividade térmica dos diferentes microconstituintes do ferro fundido.	39
Figura 28- Desenho do contramolde com indicação das 3 secções obtidas	42
Figura 29-Identificação da zona da frente e trás numa secção.....	42

Figura 30-Etapas de preparação das amostras	46
Figura 31- Análise Termográficas dos contramoldes: (a) secção esquerda lote 06; (b) secção esquerda lote 07; (c) secção direita lote 06 e (d)secção direita lote 07	49
Figura 32- Localização do teor de carbono e silício referentes ao caderno de encargos, fornecidos pela OMCO e analisados por RBS e PIXE. Ambos os lotes estão fora 06 e 07.....	52
Figura 33- Localização do valor do carbono equivalente referente ao caderno de encargos, OMCO e analisados por RBS e PIXE.	53
Figura 34- Em cima, à esquerda, difratograma amostra S3F06 e à direita, difratograma amostra S3F07. Em baixo, à esquerda, difratograma amostra S3T06 e à direita ,difratograma amostra S3T07.	57
Figura 35-Imagem MEV amostra S1F06.....	60
Figura 36-Imagem MEV amostra S1F07	60
Figura 37-Imagem MEV amostra S2F06.....	60
Figura 38-Imagem MEV amostra S2F07	60
Figura 39-Imagem MEV amostra S3F06.....	60
Figura 40-Imagem MEV amostra S3F07	60
Figura 41-Imagem MEV S2T06	61
Figura 42-Imagem MEV S2T07	61
Figura 43-Imagem MEV S3T06	61
Figura 44-Imagem MEV S3T07	61
Figura 45-S1F06.....	65
Figura 46-S1F07.....	65
Figura 47-S2F06.....	65
Figura 48-S2F07.....	65
Figura 49-S3F06.....	65
Figura 50-S3F07.....	65
Figura 51-S2T06	66
Figura 52-S2T07	66
Figura 53-S3T06	66
Figura 54-S3T07	66
Figura 55-Identificação de carboneto de Mo.....	67
Figura 56-Identificação carboneto	69
Figura 57-Identificação carboneto	71
Figura 58- Curvas dilatométricas lote 06 e lote 07	75
Figura 59- Temperatura eutectóide em função do teor de elementos de liga	76
Figura 60-Caderno de encargos BA Glass.....	81
Figura 61-Desenho técnico contramolde 6802	82

Nomenclatura

Lista de Abreviaturas e Simbologia

BA- Barbosa Almeida

FRX- Fluorescência de Raios-X

RBS- Espectrometria de retrodispersão de Rutherford

PIXE- Emissão de Raios-X induzida por partículas

ASTM – American Society for Testing and Materials

1 Introdução

1.1 Motivação

O aparecimento sistemático do defeito *gelha*¹ numa peça de vidro oco (frasco de boca larga, obtido pela tecnologia de fabrico automático prensado-soprado) produzido na linha 24 da fábrica BA Glass, Venda Nova, Portugal, com a entrada em serviço de um novo conjunto de contramoldes em ferro fundido cinzento (artigo 6802, lote 07) motivou a presente tese de mestrado. Neste trabalho propõe-se uma análise das possíveis causas do *defeito gelha* associadas ao uso do referido conjunto de contramoldes, na óptica de Engenharia de Materiais.

Na Tabela 1 apresentam-se dados em serviço do contramolde em estudo (artigo 6802, lote 07) e de um contramolde (do mesmo fabricante) com rendimento de referência (artigo 6802, lote 06).

Tabela 1- Dados em serviço de dois contramoldes artigo 6802 (lotes 06 e 07) OMCO, usados na BA Glass, Venda Nova

Artigo 6802- Contramolde OMCO (frasco de boca larga)	Lote 06 (referência)	Lote 07 (estudo)
Fornecedor	OMCO	OMCO
Material	Ferro Fundido Cinzento 92,925% Fe -3,553% C	Ferro Fundido Cinzento 93,198% Fe -3,572% C
Linha de Produção/ Processo automático de Fabrico	24 Prensado-Soprado	24 Prensado-Soprado
Data de entrada em máquina	05.04.2017	23.11.2018
Data de saída de máquina	14.02.2019	24.11.2018
Produção (Horas) /contramolde	1504	16
Cadência (frascos/min)	178	177
Índice de mudança de fabrico (contabilizado 12 horas após o arranque da máquina)	65% (~83713,5 frascos)	37,29% (~47522 frascos)

Nota: O índice de mudança de fabrico esperado para a linha 24 é de ~ 70%.

¹ Defeito gelha- defeito visual caracterizado por um rasgão superficial na região do corpo ou pescoço da peça de vidro

1.2 Objetivo

Estudo comparativo dos lotes 06 e lote 07 de contramoldes artigo 6802 (OMCO), na perspetiva de: i) composição química, ii) análise metalográfica, iii) desempenho mecânico e iv) desempenho térmico, com o objetivo de identificar a origem da falha em serviço do lote 07.

1.3 Estrutura do trabalho

A presente dissertação encontra-se dividida em 6 capítulos.

No primeiro capítulo enquadra-se o tema. No segundo capítulo apresenta-se o estado da arte, onde é descrito o processo de fabrico automático de vidro, enfatizando-se a fase de moldação, e o material usado na construção do molde. No terceiro capítulo apresentam-se os materiais e métodos experimentais adotados na presente tese. No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais. No quinto capítulo indicam-se as principais conclusões e, por fim, no sexto capítulo são indicadas possíveis linhas para trabalho futuro.

1.4 Apresentação da empresa BA Glass

A empresa BA Glass foi fundada em 1912 por Raul da Silva Barbosa e Domingos de Almeida com a designação de Sociedade Barbosa & Almeida (empresa de fabrico automático e comercialização de vidro de embalagem). Iniciou a atividade em 1930, em Campanhã-Porto, com a fábrica de vidro de embalagem Barbosa & Almeida Lda. Desde essa altura, e até ao presente, tem acompanhado a evolução tecnológica no fabrico de vidro oco, tendo sofrido várias atualizações, de que se destacam (Figura 1):

1947- Pioneira na introdução de tecnologia automática de vidro oco em Portugal;

1965-Aquisição de uma terceira máquina para produção de vidro oco, aumentando a produção semanal em 8x a capacidade instalada;

1969-Início da laboração da nova unidade fabril de produção automática de vidro de embalagem - Avintes -Vila Nova de Gaia (com dois fornos regenerativos);

1971-Pioneira na instalação de uma máquina de secção independente de vidro oco (*máquina IS*) aumentando a capacidade produtiva;

1983-Reconversão de equipamentos instalados e introdução de novas tecnologias;

1993- Compra ao estado da empresa CIVE (localizada na Marinha Grande)

O processo de expansão do grupo ultrapassou as fronteiras nacionais exibindo hoje uma dimensão internacional (2001-Espanha; 2012-Polónia; 2016- Alemanha; 2017- Grécia, Bulgária e Roménia). Encontra-se

presente em 7 países, com um total de 12 fábricas de produção de vidro de embalagem (Figura 2). Em 2005 adoptou a designação BA Glass. (BA Glass)

1912	1947	1969	1993	1998
Constituição da sociedade Barbosa & Almeida	Tecnologia Automática	Início da laboração na unidade fabril de Avintes	Aquisição da CIVE	Início da laboração na unidade fabril de Villafranca de los Barros
				
1999	2008	2012	2016	2017
Aquisição da Vidriera Leonesa	Aquisição da Sotancro	Aquisição da Warta Glass	Aquisição da HNG Global Aquisição 25% da Anchor Glass	Aquisição da Yioula
				

Figura 1- Sociedade Barbosa & Almeida a BA Glass [Adaptado [(BA Glass)]]

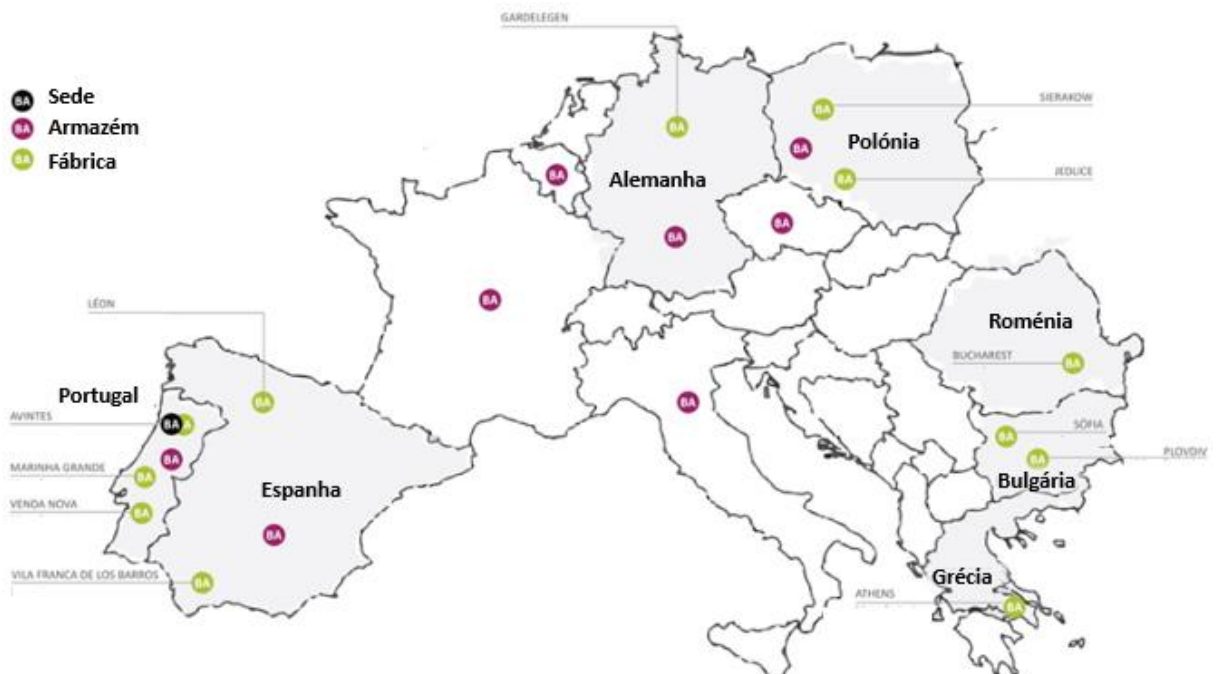


Figura 2-Localização das unidades produtivas e de armazenagem de BA Glass (2017). [Adaptado [(BA Glass)]]

2 Estado da arte

2.1 Processo de fabrico automático de vidro oco

O processo de fabrico automático de vidro oco (vidro de embalagem no presente estudo) encontra-se dividido em **6 etapas distintas** (Figura 3). A **primeira**, designada por *composição do vidro*, compreende a formulação da pasta (composição química do vidro) e o armazenamento, dosagem e mistura das matérias-primas que constituirão o *batch* a introduzir no forno. Segue-se (numa **segunda fase**) a *fusão do batch* (em forno regenerativo, numa gama de temperaturas situada entre 1400°C e 1500°C), a homogeneização e afinagem da pasta vítrea no interior do forno. Numa **terceira fase** tem-se a *moldação/conformação de vidro*, que no fabrico automático de vidro oco ocorre pelos processos *soprado-soprado* ou *prensado-soprado*. Após a moldação, (a **quarta fase**) o *recozimento e tratamentos de superfícies* proporciona o alívio das tensões mecânicas presentes no vidro e permite um acabamento superficial. No controlo de qualidade (numa **quinta fase**), os artigos de vidro são levados a máquinas de *inspeção automática* para deteção de eventuais defeitos (e eliminação dos artigos *não conformes* com o caderno de encargos do cliente). Por fim (a **sexta fase**), *os artigos* de vidro são *condicionados e expedidos*. (BA Glass)

A moldação da pasta de vidro (para originar embalagens) será descrita com algum detalhe, uma vez que é nesta etapa que surge o **defeito gelha**.

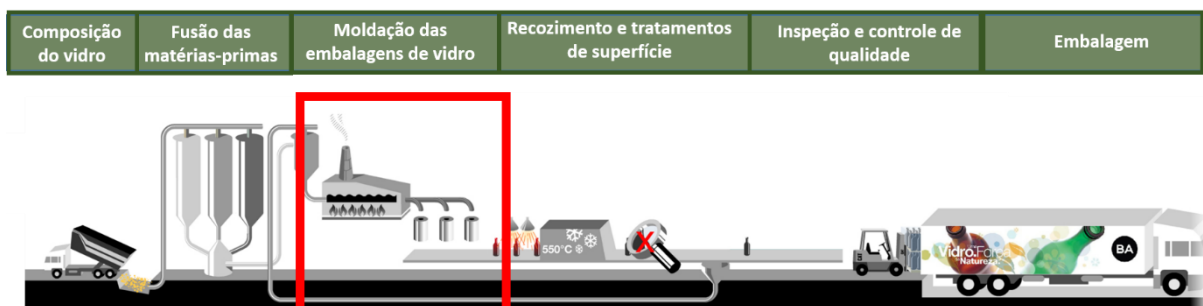


Figura 3- Processo global de fabrico automático de vidro oco. Sinalizado a vermelho a zona em estudo neste trabalho [Adaptado [BA Glass]]

2.1.1 Moldação das embalagens de vidro

O vidro oco é passível de ser conformado num intervalo de temperaturas relativamente amplo, por diversos processos (desde a soproagem manual aos processos automáticos prensado-soprado e soprado-soprado). É o comportamento viscoelástico da massa vítrea (acima de temperatura de transição vítrea (T_g)) que possibilita a conformação do vidro (Figuras 4 e 5). T_g separa exactamente a região de comportamento rígido da de comportamento viscoso.

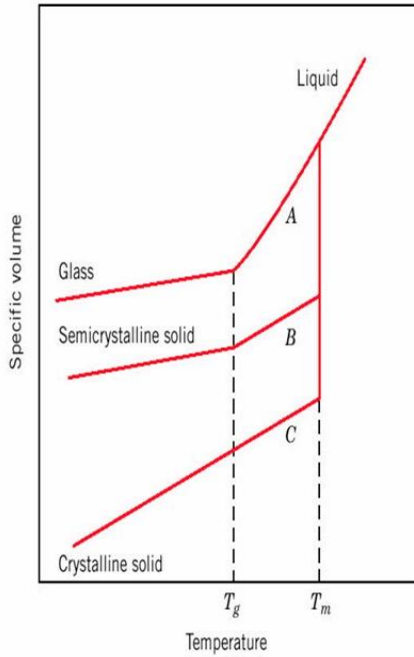


Figura 5-Varição do volume específico em função da temperatura. Identificação da temperatura de transição vítrea.

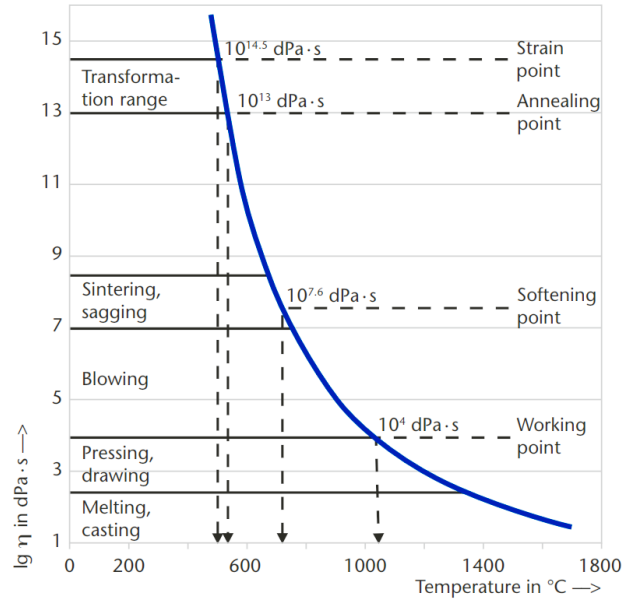


Figura 4-Viscosidade em função da temperatura para as diferentes etapas do processo de conformação.

O acondicionamento térmico da pasta vítrea na zona de trabalho é crítico para a eficiência da moldação, para a cadência do processo e, conseqüentemente, para o rendimento global do processo de fabrico automático. O intervalo de viscosidades em que o vidro pode ser moldado encontra-se compreendido entre $\sim 10^3$ e $\sim 10^7$ dPas, ilustrando-se na Tabela 2 alguns dos valores típicos de viscosidade. (Hollands, 1998)

Tabela 2-Intervalos de viscosidade para as diferentes etapas e/ou processos de conformação.

Tipo de conformação	Viscosidade [dPa s]
Queda da gota de vidro do canal de alimentação	$10^{3,3}-10^4$
Processo Soprado-Soprado	$10^{4,8}-10^6$
Prensado Prensado-Soprado	$10^{4,5}-10^{7,0}$
Saída da embalagem do molde	$10^{5,5}-10^{8,0}$

Imediatamente após o forno localiza-se o tanque de trabalho (~1220°C). Aqui a massa vítrea é distribuída pelos canais de distribuição (*forehearths*) onde é acondicionada termicamente (Figura 6). (Forming, 2002)

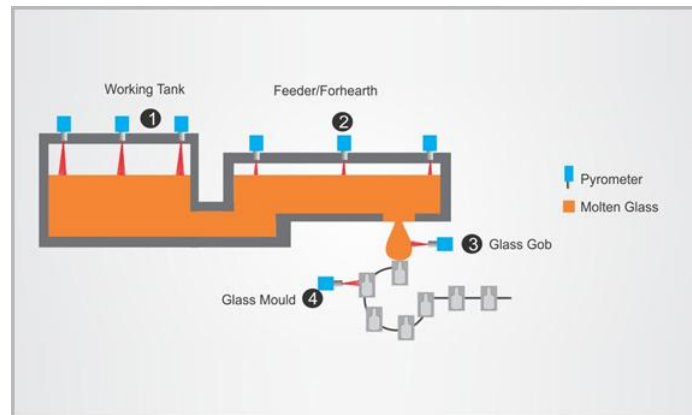


Figura 6-Passagem da massa vítrea do tanque de trabalho para os canais de distribuição (*forearth*)

Ao longo dos canais de distribuição localizam-se vários *feeders*. O *feeder* compreende um tubo refratário (ao longo do qual ocorre a homogeneização térmica da pasta vítrea) e um punção. Pela execução de movimentos verticais cadenciados/periódicos o punção obriga à expulsão de massa vítrea através de um orifício (de diâmetro regulável). À saída do orifício encontram-se tesouras responsáveis pelo corte da pasta e pela formação de gotas. O corte da gota é facilitado pelo arrefecimento do vidro fundido em contacto com as tesouras (pelo aumento da sua viscosidade com a diminuição da temperatura). Na Figura 7 ilustra-se um *feeder* em funcionamento. (Le Bourhis, 2014)

As gotas de vidro formadas nos *feeder* irão alimentar as máquinas I.S. Características como comprimento, forma e peso da gota (determinantes para o sucesso da moldação) são definidas pelo *feeder*. A sua velocidade de operação (isto é, o número de gotas que consegue produzir por minuto) é designada por cadência. Na produção dos **frascos de boca larga** a cadência utilizada é de ~ 177 gotas por minuto.

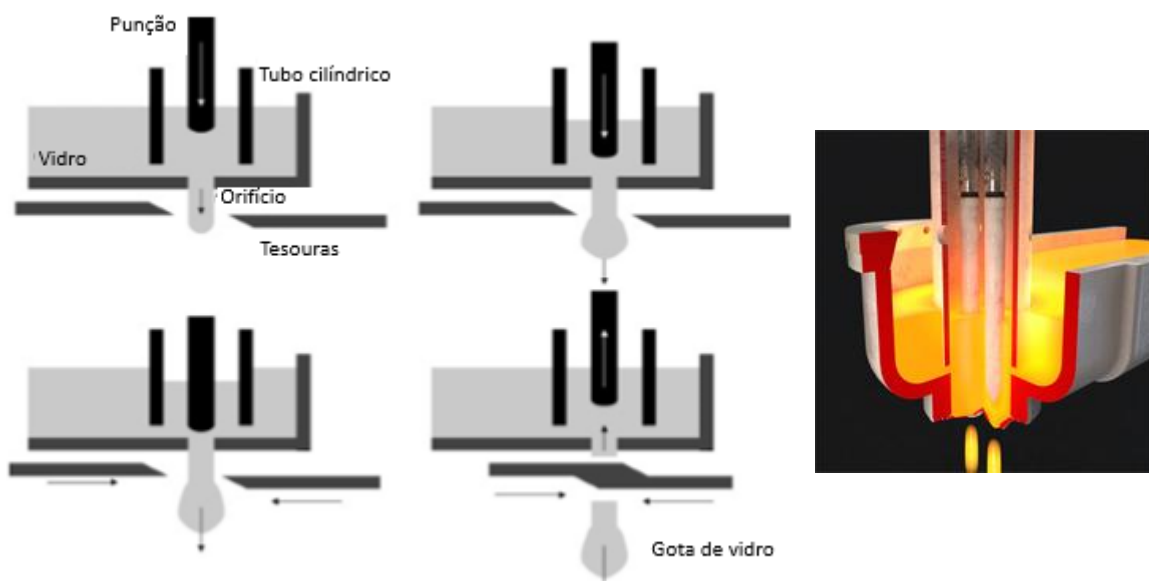


Figura 7- À esquerda etapas do processo de funcionamento de um feeder. À direita feeder em funcionamento.

Uma vez formada a gota, esta cai verticalmente, por ação da gravidade, sendo direcionada para a cavidade da máquina IS através de calhas e deflectores (Figura 8). Ao longo deste trajecto as calhas e os deflectores são lubrificadas com água e óleo, para redução de atrito.

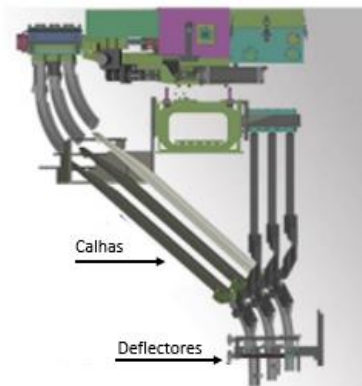


Figura 8-Sistema de entrega da gota de vidro.

As máquinas de moldação automáticas (IS machine) são compostas por 10 a 12 secções que operam de forma independente. A linha 24 é composta por 10 secções independentes. Em cada secção a moldação processa-se em 2 etapas: na primeira (etapa de principiar) é formado um esboço (ou *preliminar* ou *parison*) da peça de vidro e numa segunda etapa (etapa final) é conferida a forma final à peça. O processo *prensado-soprado* (Figura 9) diferencia-se do clássico soprado-soprado na fase inicial de conformação, onde o esboço é produzido por prensagem, em lugar de sopragem (Figura 10).(Kovačec, Pilipović, & Štefanić, 2010)

No processo *prensado-soprado*, a gota é introduzida no contramolde através de um funil, que é imediatamente removido e substituído por um tampão. O punção inicia então o seu movimento vertical, pressionando o vidro contra o tampão. Depois de o recobrir completamente, a massa vítrea ‘escorre’ pelas paredes do contramolde até à boquilha, esboçando a marisa da embalagem de vidro. O esboço (preso pela marisa) é então transferido até ao molde final, onde ocorrerá a conformação final da peça. O sopro final (no qual ar comprimido é injetado dentro do esboço) permite definir a forma final da peça. Após a abertura do molde, uma maxila segura a peça pela região da marisa e coloca-a sobre um tapete ventilado, que facilita o seu arrefecimento. (Sarwar & Armitage, 2003)

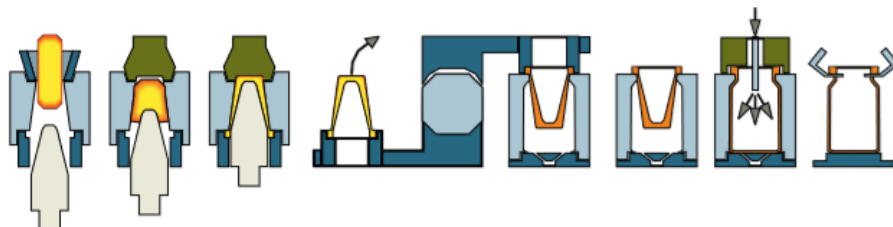


Figura 9-Processo Prensado-Soprado

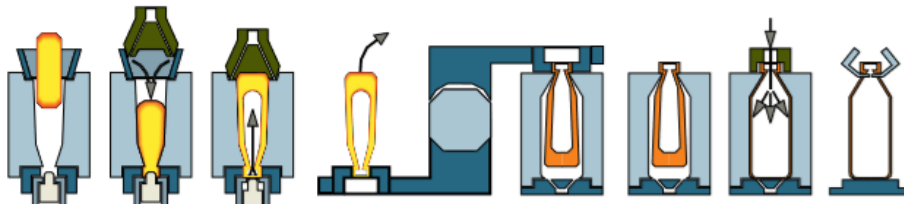


Figura 10-Processo Soprado-Soprado

2.2 Defeitos em vidro

O fabrico automático de vidro (oco e plano) tem sofrido ao longo das últimas décadas significativos avanços tecnológicos e melhorias de processo, que reduziram de forma considerável o número e o tipo de defeitos e não-conformidades nas peças. No entanto, surgem (ainda que esporadicamente) defeitos e/ou não-conformidades que podem comprometer o fabrico e/ou rentabilidade do processo.

Os principais defeitos em vidro classificam-se em:

- i) defeitos em massa ou de fusão,
- ii) **defeitos de moldação**,
- iii) defeitos de recozimento,
- iv) defeitos de armazenamento e
- v) defeitos em serviço.

Os **defeitos em massa** ou de **fusão** compreendem as heterogeneidades da massa vítrea, e as colorações indesejadas. Geralmente têm origem nas matérias-primas e/ou no forno de fusão (temperatura, desgaste de refractários, etc) e ocorrem numa etapa anterior à moldação. Todos os outros defeitos, uma vez que são de carácter físico, têm origem na fase de moldação ou fases posteriores de fabrico.

Os **defeitos de moldação** compreendem anomalias com origem na etapa de moldação (prensado-soprado no presente estudo) e dizem respeito à forma, distribuição, aspeto físico e superfície no vidro (Tabela 3).

Tabela 3- Defeitos de moldação]

Defeitos de moldação	
Defeitos de forma	Contraído, abaulado, ovalado, boca deformada, fundo deformado, flecha, conicidade.
Defeitos de distribuição	Enrugado, rebarba, costura, distribuição irregular, ondulação interna, distorção, descentrado, marca de tesoura, distorção ótica, esmagado, baloiçado.
Defeitos de aspeto e de superfície	Marca do molde, marca de ferramenta, incrustação, excêntrico, costura, arrugas horizontales, pele de laranja, manchas, gelha

Fissuras superficiais	Greta, petadura, cuarteado, concha, pegadura, arrancado, rozadura, desfondado, golpe.
------------------------------	---

Neste trabalho, o defeito em estudo é designado por *gelha* (*ribbon tears* na nomenclatura inglesa), e integra os defeitos de moldação. A *gelha* (Figura 11) é um defeito visual caracterizado por um rasgão superficial na região do corpo ou pescoço da peça de vidro, com origem na etapa de principiar (lado do contramolde).



Figura 11- Frasco de vidro de boca larga assinalado a vermelho o defeito *gelha*

Na origem deste **defeito (de moldação)** podem estar diversas causas (Tabela 4), nomeadamente:

- i) alimentador,
- ii) *set-up* máquina e operações e
- iii) **equipamento do molde.**

Uma vez que no presente estudo de caso todas as variáveis processuais associadas ao alimentador e ao *set-up* da máquina se mantiveram inalteradas do lote 06 para o lote 07 (onde se observou o defeito) é no equipamento do molde que recairá a análise do presente estudo, na perspectiva de Engenharia de Materiais.

Tabela 4-Possíveis causas do defeito gelha. Assinalado com uma cruz causas a excluir.

Causas do defeito		
Alimentador	Set-up da máquina e operações	Equipamento do molde
Vidro demasiado frio	Punção frio	Contramolde com sujidade
	Pressão excessiva do punção	Incorreta concordância entre o contramolde e o tampão
		Desgaste dos contramoldes
	Alinhamento incorreto	Flecha incorreta
	Arrefecimento excessivo do contramolde	Costura do contramolde incorreta
	Tempo de permanência no contramolde insuficiente	Contramolde não fecha devido a caixa da boquilha apertada
	Tempo de abertura do contramolde e saída do tampão em desconcordância.	Moldes de distintas matrizes, com diferente desempenho mecânico e/ou térmico

No que concerne ao equipamento dos moldes (Tabela 4) dado que o conjunto de contramoldes era novo quando entrou em máquina, o desgaste associado, sendo mínimo ou nulo não justifica a ocorrência do defeito. Restam assim como possíveis causas o **Design** (Incorreta concordância entre o contramolde e o tampão; Flecha incorreta; Costura do contramolde incorreta e Contramolde não fecha devido a caixa da boquilha apertada) e o **Material** utilizado na construção dos contramoldes (Moldes de distintas matrizes, com diferente desempenho mecânico e/ou térmico). Design e Material são especificados pela empresa BA Glass - caderno de encargos (Anexo A e Anexo B). O estudo das possíveis causas de erro e a análise de quanto o molde especificado pela BA Glass difere do contramolde fornecido pela empresa metalúrgica OMCO será o objetivo da presente análise. Neste sentido, o presente estudo debruçar-se-á sobre os Materiais no contramolde.

2.3 Contramoldes

Os contramoldes (Figura 12) são os componentes metálicos utilizados na indústria vidreira que permitem, na primeira fase de moldação (etapa de principiar) formar um *esboço* (ou *preliminar*) da peça de vidro a ser produzida. Para o sucesso desta operação é necessário que apresentem um bom acabamento superficial na área de contacto com o vidro. (Mashloosh, 2015) É igualmente importante que consigam proporcionar uma eficiente transferência de calor para que ocorra um rápido arrefecimento do vidro fundido (permitindo menores tempos de produção) assim como uma boa distribuição de temperaturas (evitando distorções mecânicas no vidro, nomeadamente assimetrias no perfil de relaxamento). (MANN, DÖLL, & KLEER, 1994)



Figura 12-Contramoldes em ferro fundido, artigo 6802

Uma vez que são exigidas grandes velocidades de produção na indústria do vidro de embalagem, estes moldes são sujeitos a ciclos térmicos de curta duração e grandes amplitudes térmicas (pois estão em contacto direto com a gota de vidro, que cai na cavidade moldante a uma temperatura da ordem de 1050 °C)). Destas condições de serviço resultam tensões mecânicas elevadas com problemas associados de fadiga, oxidação, corrosão, desgaste, fissuração e possível dificuldade de desmoldação. Como consequência, tem-se verificado a falha prematura destes componentes (o que implica frequentes reparações ou mesmo a sua substituição). Neste sentido, tem havido uma procura constante de novos materiais para o fabrico dos moldes que consigam suportar severas condições de serviço sem comprometer a sua funcionalidade. (Cingi, Arisoy, Başman, & Şeşen, 2002)

Atualmente os materiais base mais utilizados na construção dos moldes para a indústria vidreira são: o ferro fundido e o bronze alumínio, uma vez que apresentam um bom desempenho a alta temperatura a um baixo custo. Nos locais críticos de aquecimento ou onde ocorre maior contacto mecânico, os moldes são revestidos por ligas à base de Níquel (como o caso da *Colmonoy*) e de Cobalto (*Wallex*), recorrendo a diferentes processos como: i) a projeção térmica de alta velocidade, ii) o plasma por arco transferido e a iii) projeção térmica por chama. (Fernandes, Lopes, Cavaleiro, Ramalho, & Loureiro, 2011) Através da deposição destes revestimentos resistentes ao desgaste e oxidação a altas temperaturas pretende-se aumentar o tempo de vida útil dos moldes.

No corpo do molde é frequente a abertura de canais de arrefecimento, designados de *vertiflow* e *invertiflow*, para facilitar o escoamento de calor e prevenir o sobreaquecimento do molde. Os moldes são lubrificados com lubrificantes líquidos (à base de grafite) de forma a facilitar o processo de desmoldação das peças de vidro em linha de produção.

2.3.1 Contramolde- Artigo 6802

O material especificado pela empresa BA Glass para a produção do artigo **6802** foi o Ferro Fundido **GS 800**. O material especificado e o desenho técnico requeridos pela empresa BA Glass para a produção do artigo 6802 encontram-se em anexo (Anexo A-Caderno de encargos). Trata-se de um ferro fundido cinzento. Este ferro fundido apresenta uma camada de grafite lamelar refinada, seguida de uma estrutura de grafite grosseira. A matriz requerida é predominantemente ferrítica. Apresenta uma composição próxima da eutética. Segundo o caderno do projectista da empresa BA Glass a dilatação a 510°C deve ser de 0,0048mm por 1mm.

O design do contramolde é realizado de acordo com a peça de vidro a fabricar, mais especificamente com a cavidade que define o *esboço*. Conforme apresentado no desenho técnico dos contramoldes em estudo presente (Anexo B), estes são constituídos por *macho* e *fêmea*. A *fêmea* apresenta um rebaixo côncavo (flecha) de profundidade correspondente à altura do perfil de vidro na razão de 1,5/1000. A presença deste rebaixo tem como objetivo compensar o empeno que ocorre pela heterogeneidade térmica.

2.4 Ferro fundido

O termo ferro fundido identifica uma ampla família de ligas ferrosas com múltiplos componentes que solidificam através de uma reacção eutéctica. O ferro, carbono e silício são os elementos maioritários (designados por elementos de liga > 0.1%). Apresentam também elementos minoritários (<0.1%). Na figura 13 apresenta-se o diagrama de equilíbrio binário para os 2 elementos maioritários da liga -Fe-C. (Stefanescu, 1990)

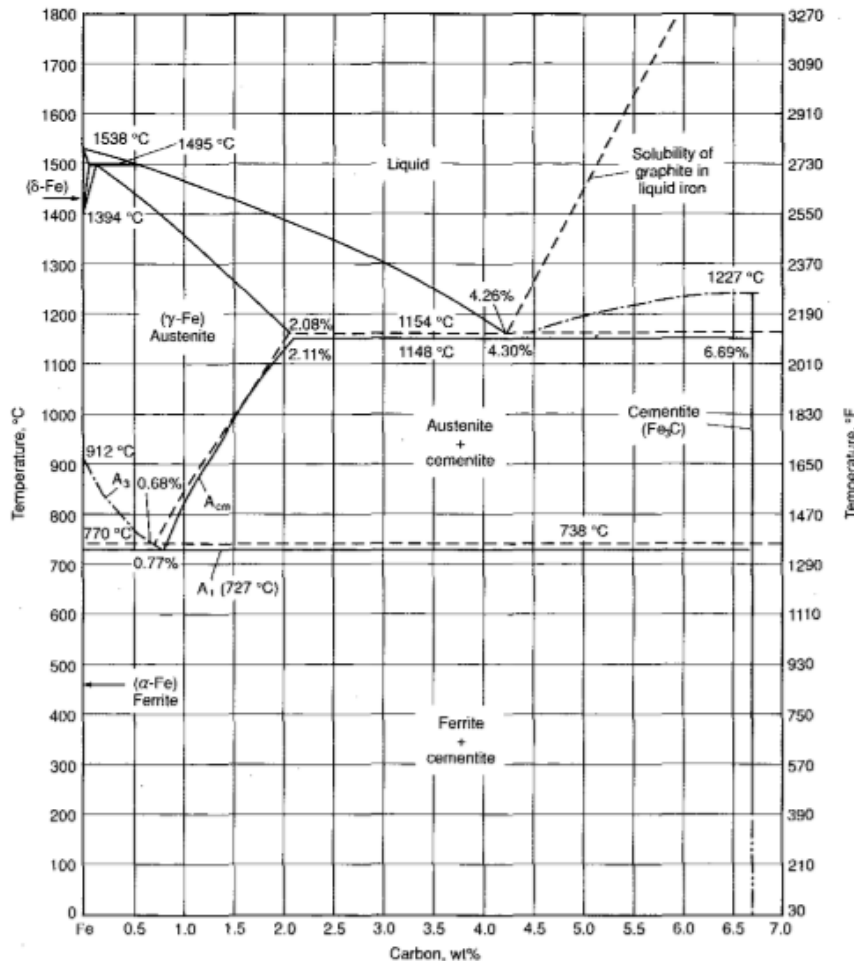


Figura 13-Diagrama Ferro-Carbono – linha cheio – diagrama metaestável, linha tracejado – diagrama estável

A figura 14 ilustra o intervalo de composições de carbono e silício dos ferros fundidos por comparação com a dos aços. (Elliott, 1988) Devido ao elevado teor em carbono (superior ao limite de solubilidade da austenite, ~2% C, representado na figura 14 pela linha inferior) a estrutura do ferro fundido exibe uma fase rica em carbono. (Stefanescu, 1990)

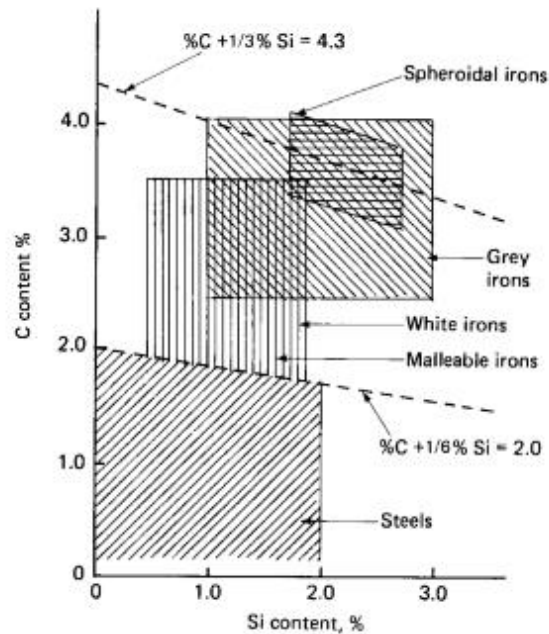


Figura 14-Intervalo de composições de Carbono e Silício para vários ferros fundidos e aço

De acordo com a composição química que apresentam é possível classificar os ferros fundidos em 4 tipos, como se ilustra na tabela 5.

Tabela 5- Composição química típica dos diferentes ferros fundidos

Tipo de ferro	Composição química (%)				
	C	Si	Mn	P	S
Ferro fundido cinzento	2,5 – 4,0	1,0 – 3,0	0,2 – 1,0	0,002 – 1,0	0,02-0,25
Ferro fundido branco	1,8-3,6	0,5 -1,9	0,25-0,8	0,06-0,2	0,06-0,18
Ferro fundido maleável	2,0-2,6	1,1-1,6	0,2-1,0	0,04-0,18	máx 0,18
Ferro fundido nodular	2,0-4,0	1,8-2,8	0,1-1,0	máx 0,03	máx 0,1

Dependendo da composição química, da velocidade de arrefecimento e do potencial de nucleação do líquido sobreaquecido, o ferro fundido pode solidificar de acordo com:

- i) o sistema Fe-Fe₃C (cementite), diagrama metastável (representado na **figura 13** pela linha contínua), ou
- ii) o sistema Fe-C (Grafite), diagrama estável (representado na **figura 13** pela linha descontínua).

Quando o sistema metastável é seguido, a fase rica em carbono é a cementite (carboneto de ferro); quando se segue o diagrama estável, a fase rica em carbono é a grafite. A cinética de nucleação da cementite é superior à da grafite (Figura 15) pela elevada afinidade entre o carbono e o ferro, dando origem ao carboneto

Fe₃C. Frequentemente, o líquido binário solidifica na forma de ledeburite (cementite e austenite), em lugar de grafite e austenite. Para se obter a composição eutética grafite e austenite é necessária uma taxa de arrefecimento muito lenta, que permita a formação de um *cluster* de átomos de carbono. (Singh, 2016)

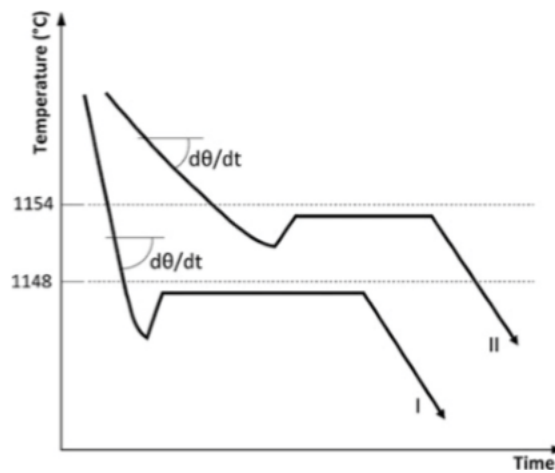


Figura 15- Formação de eutético estável Fe-C (curva II) e do eutético metaestável Fe-Fe₃C (curva I) de acordo com a taxa de arrefecimento.

A formação do eutético (termodinamicamente) estável (austenite-grafite) ou (termodinamicamente) metaestável (austenite-cementite) confere diferentes propriedades mecânicas ao ferro fundido, sendo que a cementite contribui para um aumento de dureza e resistência, enquanto a grafite contribui para a maquinabilidade, resistência ao desgaste, amortecimento e condutividade térmica, dependendo embora da morfologia que apresente. (Pero-Sanz Elorz, Fernández González, & Verdeja, 2018)

A figura 16 ilustra os tipos mais comuns de ferros fundidos comerciais, bem como do processo de fabrico necessário para a sua obtenção.

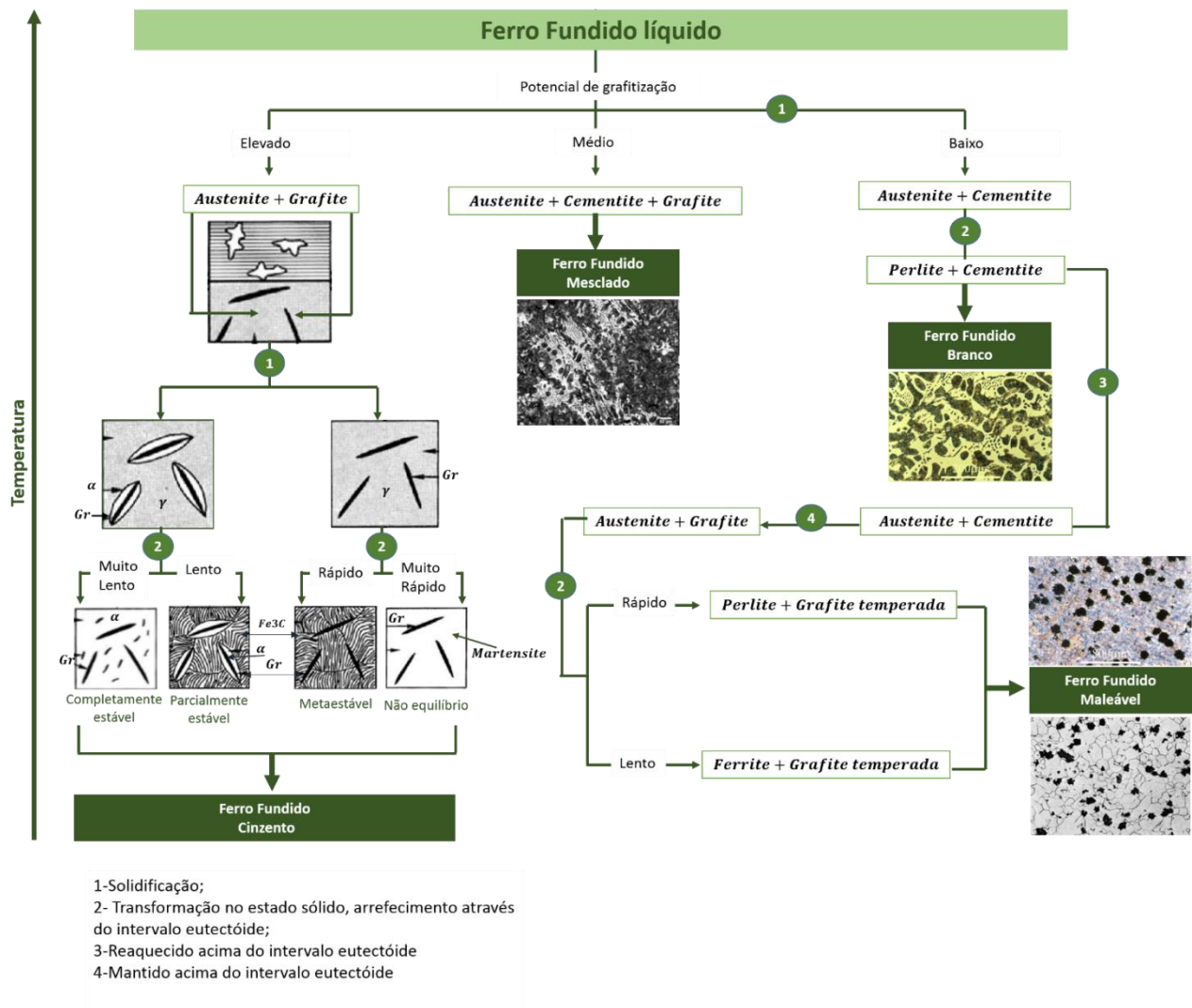


Figura 16- Etapas do processo de obtenção dos tipos mais comuns de ferros fundidos comerciais.

2.4.1 Ferro fundido cinzento

A característica microestrutural que diferencia os ferros fundidos cinzentos dos restantes ferros fundidos é a presença de grafite lamelar dispersa numa matriz ferrítica, resultado da solidificação em equilíbrio termodinâmico (Figura 13). Uma vez que a sua fractura ocorre ao longo das lamelas de grafite exibe cor cinzenta, conforme ilustrado na figura 17. (Pero-Sanz Elorz et al., 2018)



Figura 17-Superfície de fractura do ferro fundido cinzento.

Os **ferros fundidos cinzentos** são escolhidos em diversas aplicações industriais, uma vez que apresentam as seguintes **características**:

- **Baixo custo**: 20 a 40% inferior ao do aço;
- **Boa maquinabilidade**, atribuída à presença de grafite lamelar na matriz. A grafite lamelar origina descontinuidades na matriz metálica, reduzindo as forças de corte. A grafite lamelar atua também como lubrificante sólido durante a maquinagem, diminuindo a necessidade de uso de lubrificante. (de Sousa, Sales, & Machado, 2018);
- **Reduzida contração volúmica** durante a solidificação (cerca de 1% de contração linear), devido à baixa densidade. A densidade do ferro fundido situa-se entre $6,95 \text{ g/cm}^3$ e $7,35 \text{ g/cm}^3$, decrescendo com o teor em carbono (a grafite exibe uma densidade de $\sim 2,2 \text{ g/cm}^3$, e pode ocupar um volume entre 6 % a 7% do volume total); (Pero-Sanz Elorz et al., 2018)
- **Excelente capacidade de amortecimento de vibrações**;

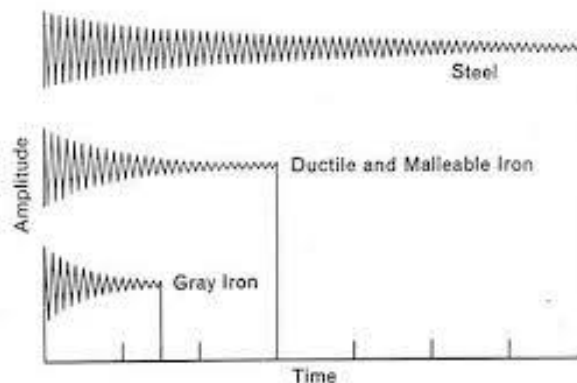


Figura 18- Comparação da capacidade de amortecimento de vibrações entre os aços; ferros fundidos dúcteis e maleáveis e ferros fundidos cinzentos.

- **Boa resistência ao desgaste mecânico;**
- **Resistência elevada à fadiga térmica;**

Com vista à obtenção destas propriedades é necessário que na selecção da composição da liga se tenham em consideração os três seguintes requerimentos estruturais básicos:

- i) **forma, tamanho e distribuição da grafite pretendidos;**
- ii) **estrutura livre de carbonetos, e**
- iii) **matriz.**

O ferro fundido cinzento apresenta um teor de carbono compreendido entre os 2,5% e os 4% e um teor de silício compreendido entre os 1% e os 3% (Tabela 5). A quantidade de fase rica em carbono aumenta com o teor em C. O potencial de grafitação do ferro, assim como a capacidade de serem fundidos, aumenta com os teores em carbono e silício. A resistência mecânica, porém, é inversamente afetada, o que se deve à promoção da fase ferrítica bem como ao engrossamento da perlite.

Através da equação do carbono equivalente [Equação 1] é possível estabelecer a influência combinada do carbono e silício na estrutura do ferro fundido. Onde % representa a composição ponderal.

$$\text{Carbono equivalente} = \%C + 0,3 \%Si + 0,33 \%P - 0,027 \% Mn + 0,4 \%S \quad \text{[Equação 1]}$$

Nos ferros fundidos cinzentos hipoeutéticos (i. e. com valores de carbono equivalente inferiores a 4,3%) a solidificação inicia-se com a formação de uma fase primária de austenite, cujo comprimento de grão depende da velocidade de arrefecimento. À medida que a temperatura diminui os grãos de austenite continuam a crescer e a fase líquida a enriquecer em carbono. Quando a temperatura eutética é atingida, a fase líquida dá origem a duas fases sólidas - grafite e austenite, que solidificam com uma frente de cristalização aproximadamente esférica. Quando toda a fase líquida se decompõe, as fases austenite primária e austenite eutética tornam-se contínuas e a microestrutura surge como uma dispersão de lamelas de grafite numa matriz austenítica.

No caso dos ferros fundidos cinzentos hipereutéticos (i.e. com um valor de carbono equivalente superior a 4,3%) a solidificação inicia-se com a precipitação de grafite primária. Este tipo de grafite cresce livremente no líquido dando origem a lamelas bem definidas e espessas. Quando se atinge a temperatura eutética a fase líquida decompõe-se em grafite e austenite, de forma análoga aos ferros fundidos hipoeutéticos. No final da solidificação a microestrutura é uma matriz austenítica com grafite dispersa.

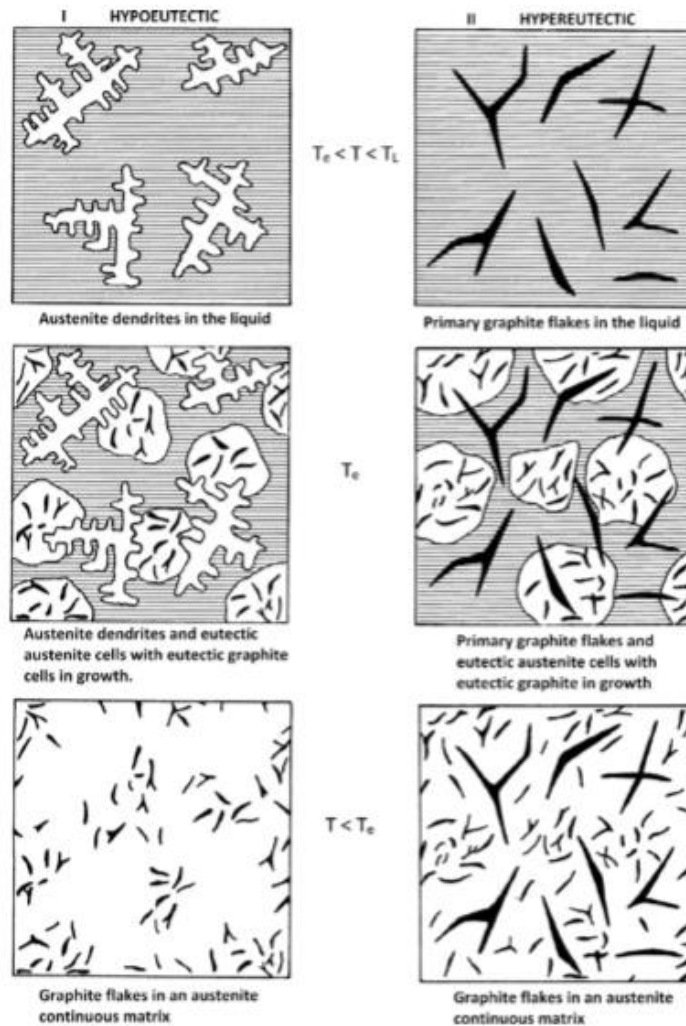


Figura 19- Evolução da microestrutura do ferro fundido cinzento durante a solidificação.

Quando o arrefecimento entre a temperatura eutética e a eutectóide é lento, (e porque o limite de solubilidade do carbono na austenite diminui) e o C é expelido da estrutura austenítica, combinando-se com outros elementos e precipitando sob a forma de grafite pro-eutectóide (em pequenas quantidades ou por vezes com morfologia Widmanstätten). Adicionalmente, pode ocorrer um processo de ferritização direta da austenite, pela difusão do carbono presente na austenite para os limites de grão da grafite (previamente solidificada), e transformando localmente a austenite em ferrite. Quando se atinge a temperatura eutectóide, a microestrutura será constituída por grafite pro-eutectóide, grafite eutectóide, ferrite (em pequenas quantidades) e austenite eutectóide. (Pero-Sanz Elorz et al., 2018) (Xian fei Ding, Li, Feng, Matthias, & Huang, 2017)

Quando o arrefecimento ocorre de acordo com o diagrama metaestável, a microestrutura final será ferrítica-perlítica. (Pluphrach, 2010)

2.4.2 Elementos de liga

Nos ferros fundidos cinzentos são adicionados novos elementos metálicos à liga Fe-C, com o intuito de melhorar as propriedades térmicas e/ou mecânicas de acordo com a aplicação desejada. Estes novos elementos metálicos influenciam o potencial de grafitação (i.e. a capacidade do ferro fundido para a formação da fase grafite), a estrutura e as propriedades finais da matriz. (Sheikholeslami & Boutorabi, 2012)

Os elementos de liga que favorecem a formação da grafite designam-se por elementos **grafitizantes**. Os elementos grafitizantes têm a capacidade de dissolver os embriões de Fe e C (essenciais na formação de cementite), pelo que retardam a formação da cementite e favorecem a precipitação de grafite. (J.R. Davis, 2001)

O papel (termodinâmica) de um terceiro elemento na solubilidade do carbono no sistema Fe-C-X (onde X representa o terceiro elemento) pode classificar-se da seguinte forma (Tabela 6)(Stefanescu, 2014):

- i) Elementos que **potenciam a grafitação** (papel positivo),
- ii) Elementos que **retardam a grafitação** (papel negativo)
- iii) elementos **neutros** na grafitação (papel neutro).

Tabela 6-Efeito dos elementos de liga no potencial de grafitação.

Potencial de grafitação				
	Positivo	Neutro	Negativo	
+	Carbono	Ferro	Manganês	-
	Estanho		Crómio	
	Fósforo		Molibdénio	
	Silício		Vanádio	
	Alumínio		Tungsténio	
	Cobre		Titânio	
	Níquel			

Os elementos **silício e alumínio** aumentam o potencial de grafitação nas reacções ternárias eutética e eutectóide. A temperatura de reacção eutética aumenta com o teor em Si (no diagrama estável), mas diminui no diagrama metaestável Fe-Fe₃C (Figura 20). Quanto mais acentuada for esta diferença de temperaturas, mais favorecido se torna o caminho termodinamicamente estável, favorecendo a precipitação de grafite em detrimento do carboneto de ferro. (Abbasi, Bazdar, & Halvae, 2007)

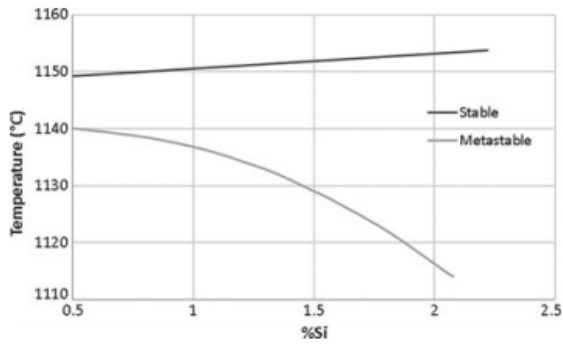


Figura 20-Temperaturas de início de ambos os eutéticos estável e metaestável em função da quantidade de silício (wt%).

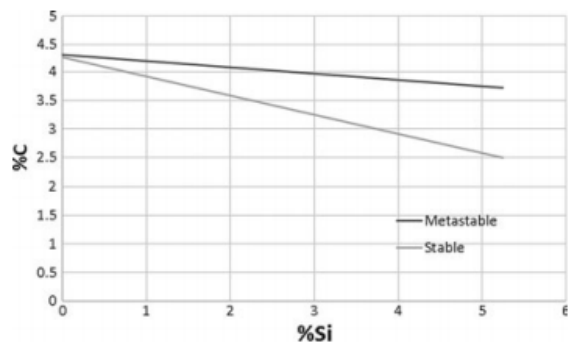


Figura 21-Teor de carbono em ambos os eutéticos: estável e metaestável (wt%) em função da quantidade de silício.

Por outro lado, Si (ou Al), fazem baixar o seu teor no eutético (em ambos os diagramas estável e metaestável, mas mais acentuadamente no diagrama estável, tal como se ilustra na figura 21).

Os elementos níquel, cobre e estanho aumentam o potencial de grafitação durante a reação eutética, mas baixam-no durante a reação eutectóide. À temperatura eutectóide ou inferior a presença de Ni, Cu ou Sn retarda a difusão do carbono, e promove a formação de uma matriz perlítica em detrimento da precipitação de grafite. A presença de níquel, cobre e estanho confere resistência e dureza mecânica. (Stoian, Bratu, Enescu, & Ungureanu, 2019)

Elementos como o molibdênio, cromo, vanádio, manganês, nióbio, titânio, zircônio e tungstênio têm, por sua vez, maior afinidade para o Fe, dando lugar à formação de carbonetos mais estáveis do que a cementite ou estabilizando a cementite num carboneto complexo. (Manuel, Llavona, Dioszegi, & Hernando, 2016) A presença destes elementos no líquido não favorece a nucleação da grafite, uma vez que os carbonetos são preferencialmente formados. (Xianfei Ding et al., 2018)

2.4.3 Avaliação da microestrutura da grafite

A microestrutura da grafite pode ser avaliada de acordo com a especificação ASTM-A247-19. Esta norma classifica a grafite em termos de: tipo, distribuição e tamanho. (ASTM A247 - 03A, 1998)

De acordo com a microestrutura a grafite classifica-se em 7 tipos distintos (Figura 22).

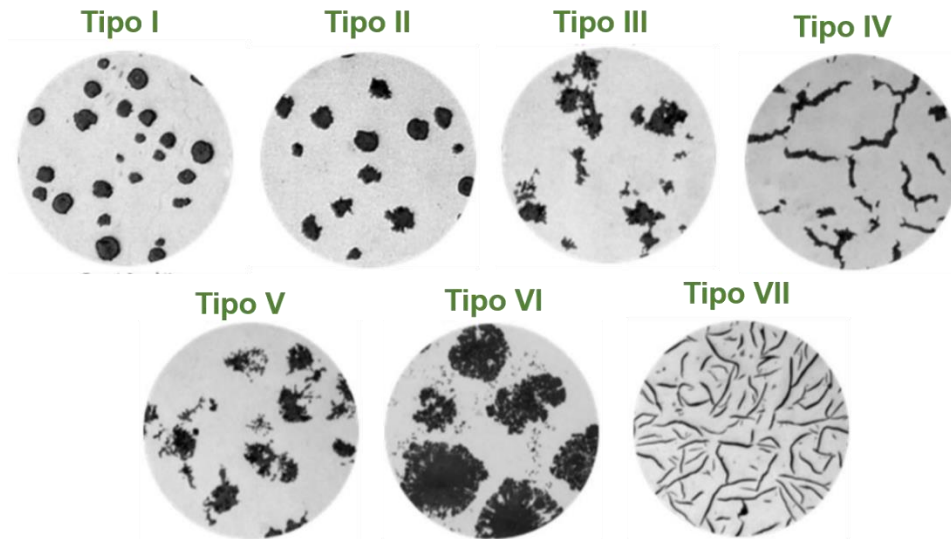


Figura 22- Tipos de grafite de acordo com a especificação ASTM-A247-19.

Tabela 7- Tipos de grafite de acordo com a especificação ASTM-A247-19

Tipo	Forma	Observações
I	Nodular	Formato de grafite em ferro fundido dúctil.
II	Nodular irregular	Formato de grafite em ferro fundido dúctil (não apresenta efeito adverso nas suas propriedades).
III	Irregular	Formato de grafite típico do ferro fundido maleável depois do recozimento. Alguns ferros fundidos maleáveis apresentam também partículas de grafite tipo I e II.
IV	Vermicular	Formato de grafite típico do ferro fundido com grafite compacta. A sua microestrutura é avaliada pela percentagem de tipos I e II observados.
V	Pontiaguda	Formato de grafite por vezes observado no ferro fundido dúctil, em conjunto com os tipos I e II.
VI	Explodida	Formato de grafite por vezes observado no ferro fundido dúctil, em conjunto com os tipos I e II.
VII	Lamelar	Formato de grafite típico dos ferros fundidos cinzentos.

É possível encontrar a grafite tipo VII distribuída na matriz de 5 formas diferentes (Figura 23).

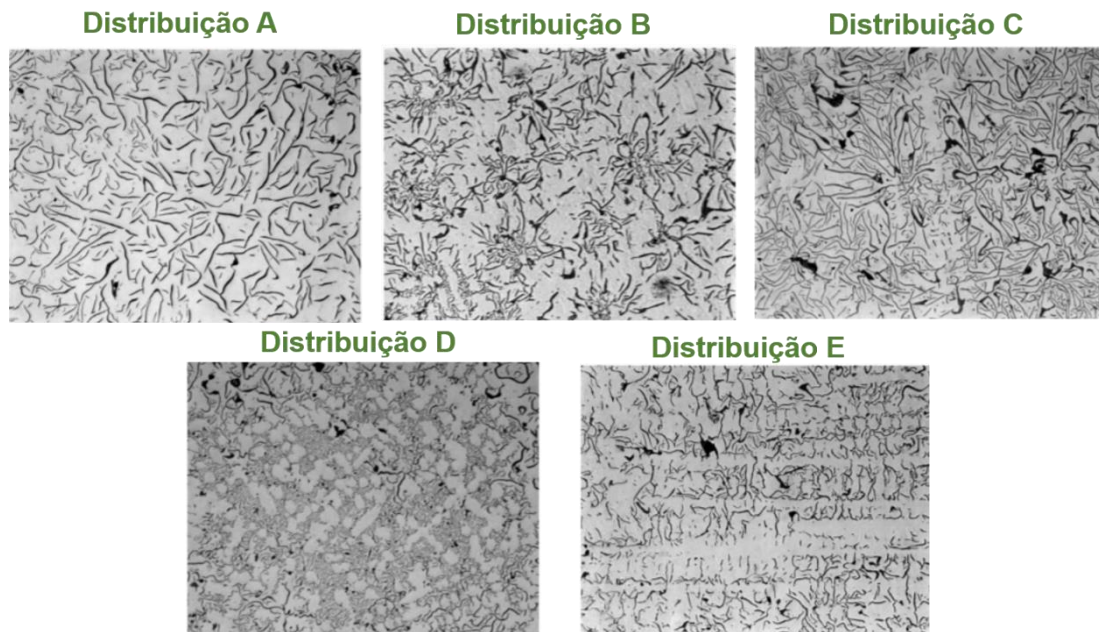


Figura 23-Distribuição grafite tipo VII (100x) de acordo com a especificação ASTM-A247-19 .

Tabela 8- Distribuição grafite tipo VII de acordo com a especificação ASTM-A247-19 .

Distribuição	Observações
A	Normalmente aparece em ferro fundido cinzento inoculado quando arrefecido a uma velocidade moderada. As lamelas de grafite orientam-se de forma aleatória e encontram-se uniformemente distribuídas, proporcionando em geral as melhores propriedades mecânicas.
B	Típica de ferros fundidos com uma composição próxima da eutética. Caracteriza-se por lamelas de grafite finas no centro, rodeadas por lamelas de grafite grossas (<i>rosette</i>). Está associada a baixas taxas de sobrearrefecimento durante a solidificação.
C	Presente em ferros fundidos cinzentos hipereutéticos como resultado da solidificação com um mínimo de sobrearrefecimento. São características desta distribuição folhas cinzentas grossas e longas.
D	Característico de ferros fundidos hipoeutéticos ou eutéticos que solidificam a elevadas taxas de arrefecimento. Apresenta grafite interdendrítica orientada de forma aleatória.
E	Promovido quer pelo baixo valor de carbono equivalente quer pela solidificação rápida. Apresenta grafite interdendrítica.

A grafite pode ser classificada em 8 classes distintas (Figura 24 e Tabela 9) de acordo com o tamanho que apresenta. (ASTM A247 - 03A, 1998)

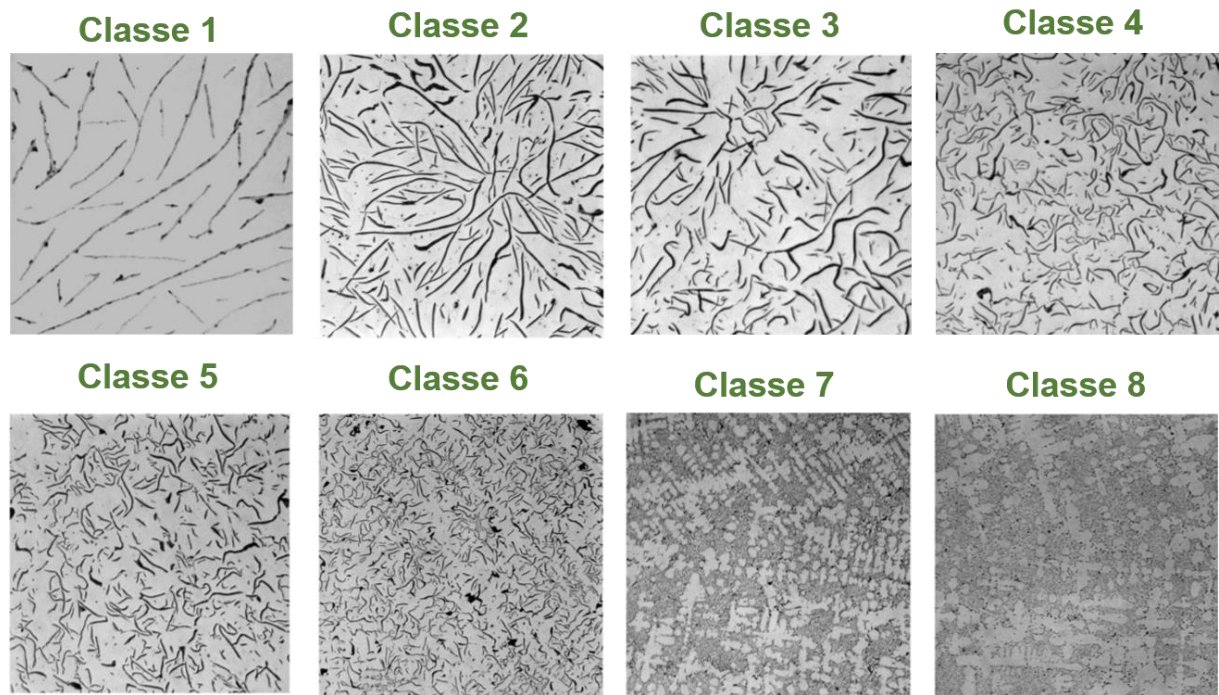


Figura 24- Tamanho da grafite (100x) de acordo com a especificação ASTM-A247-19.

Tabela 9- Tamanho lamelas de grafite

Classe	Dimensão (µm)
1	≥640
2	320 a <640
3	160 a <320
4	80 a <160
5	40 a <80
6	20 a <40
7	10 a <20
8	<10

2.4.4 Propriedades dos ferros fundidos cinzentos

Para as propriedades físicas e mecânicas dos ferros fundidos cinzentos são determinantes o tamanho, a quantidade e a distribuição das lamelas de grafite, e as características da matriz que as contem. (Nakae & Shin, 2001)

Quando a dimensão das lamelas baixa (porque o teor de carbono equivalente baixa ou a taxa de arrefecimento aumenta) o ferro exibe maior resistência à tração, maior módulo de elasticidade e superfícies maquinadas com rugosidade inferior. Deste modo, as propriedades mecânicas dos ferros fundidos cinzentos são melhoradas com a diminuição da percentagem de grafite bem como com a diminuição do seu tamanho. No entanto, a condutividade térmica é favorecida pelo aumento da fração de grafite, bem como do tamanho das suas lamelas. Na figura 25 encontra-se representada a diminuição da resistência à tração com o aumento do carbono equivalente. (Noguchi & Shimizu, 1993)

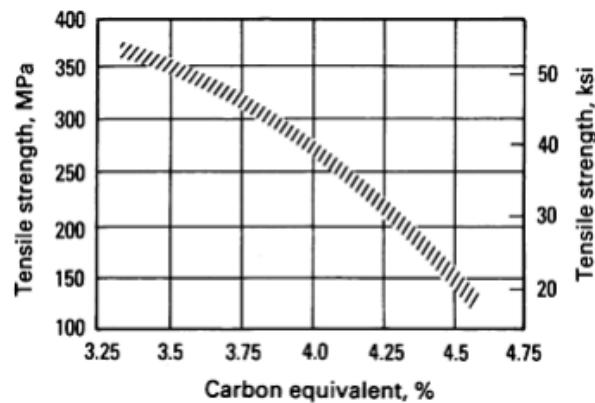


Figura 25- Diminuição da resistência à tração com o aumento do carbono equivalente.

Considerando velocidades de arrefecimento lentas e elevado teor em elementos grafitizantes no ferro fundido, destacando-se o Carbono e o Silício, obtêm-se lamelas de grafite de maior tamanho, uma matriz mais macia e conseqüentemente uma menor resistência mecânica. O efeito do tamanho da grafite na resistência mecânica deste tipo de ferro fundido encontra-se ilustrado na figura 26, onde se verifica que à medida que o comprimento das lamelas aumenta a resistência mecânica diminui.

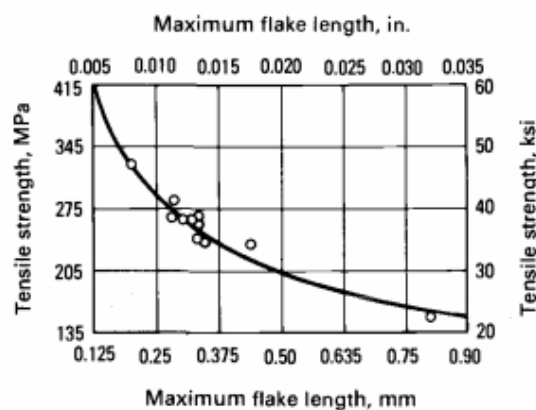


Figura 26- Efeito do tamanho das lamelas de grafite na resistência à tração do ferro fundido cinzento.

Através de elevadas velocidades de arrefecimento verifica-se um refinamento da microestrutura, isto é a obtenção de grafite e grão de menores dimensões, o que proporciona um aumento de dureza. A dureza resulta de um compromisso entre a fase macia grafite e a fase dura da matriz metálica.(Jabbari, Davami, & Varahram, 2012) Na Tabela 10 apresentam-se os valores típicos de dureza para as diferentes microestruturas que o ferro fundido cinzento pode apresentar.

Tabela 10- Dureza (HB) das diferentes microestruturas do ferro fundido cinzento.

Microestrutura	Dureza (HB)
Ferrite	75
Ferrite + grafite	110-140
Perlite	200
Perlite + grafite	200-260

Os ferros fundidos cinzentos apresentam baixa contração durante a solidificação (cerca de 1% de contração linear), devido à densidade que apresentam. A sua densidade varia entre $6,95 \text{ g/cm}^3$ e $7,35 \text{ g/cm}^3$, sendo menor com o aumento do teor em carbono, uma vez que a grafite apresenta uma densidade de cerca de $2,2 \text{ g/cm}^3$. Normalmente a grafite presente ocupa um volume compreendido entre os 6 % e 7 % do volume total. Devido à elevada diferença de coeficientes de expansão entre a grafite e a matriz metálica, a coesão que se estabelece entre ambos é praticamente inexistente, o que faz com que a grafite se solte facilmente da matriz.

Devido à grafite lamelar presente na matriz estes ferros caracterizam-se por apresentar boa maquinabilidade. A grafite lamelar origina descontinuidades na matriz metálica minimizando conseqüentemente as forças de corte. Atua também como lubrificante sólido durante a maquinagem, reduzindo a quantidade necessária de óleo de corte. No entanto, as lamelas de grafite atuam também como concentradores de tensões, fazendo com que o ferro apresente baixa tenacidade e ductilidade.

A condutividade térmica do ferro fundido é afetada pela quantidade e morfologia da grafite, pela presença de elementos de liga, pela matriz e pela temperatura. A grafite é fortemente anisotrópica, sendo bastante superior nos planos hexagonais em relação às restantes direções, particularmente ao longo do eixo c.(Holmgren, 2005)

No que diz respeito à morfologia da grafite verifica-se que, de entre as diferentes formas que a grafite pode exibir, a grafite lamelar é a que possui maior condutividade térmica, seguida da compacta e nodular.

Associado ao aumento do carbono equivalente tem-se um aumento da condutividade térmica, justificado pela maior fração de partículas de grafite no ferro fundido.

Existe um aumento de condutividade térmica em estruturas que apresentam lamelas de grafite de grandes dimensões (como o caso da distribuição A de grafite), devendo-se à maior fração de planos basais para o fluxo de calor. A presença de grafite com distribuição D diminui a condutividade térmica.

A seguinte tabela 27 exhibe os diferentes valores de condutividade térmica em função da temperatura para as diferentes fases presentes no ferro fundido.

	0-100°C	500°C	1000°C
Graphite, c axis ^{46,47*}	84		
Graphite, basal planes ^{46,47*}	293-419	84-126	42-63
Ferrite ^{46,48*}	71-80	42	29
Pearlite ^{44,49,50*}	50	44	
Cementite ^{44,49*}	7		

Figura 27- Condutividade térmica dos diferentes microconstituintes do ferro fundido.

De entre as diferentes fases, a grafite é a que possui maior condutividade térmica, seguida da ferrite, perlite e cementite, no entanto verifica-se um decréscimo no seu valor com o aumento da temperatura.

Em relação ao coeficiente de expansão térmica, este está relacionado essencialmente com a estrutura da matriz que o ferro fundido exhibe, no entanto é também afetado pela temperatura e estrutura da grafite. (Matsushita, Ghassemali, Saro, Elmquist, & Jarfors, 2015) Na gama de temperaturas de 0°C a 500°C apresenta um valor de cerca de 13µm/m °C e entre os 0°C e os 100°C um valor inferior de 10,5 µm/m °C. (Pero-Sanz Elorz et al., 2018) (Samuel & Viswanathan, 2008)(Samuel & Viswanathan, 2008)

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados dois contramoldes metálicos, em ferro fundido cinzento, do artigo 6802, fornecidos pela empresa metalomecânica **OMCO** (S.A. Bélgica):

- i) Lote 06 (contramolde referência)
- ii) Lote 07 (contramolde em estudo)

Os certificados fornecidos pela empresa metalomecânica OMCO (S.A. Bélgica) destas peças apresentam-se nas Tabelas 11 a 13 (composição química, microestrutura e dureza).

Tabela 11-Composição química dos moldes (lote 06 e lote 07) de acordo com certificados OMCO

Composição Química dos Contramoldes 6802			
Elemento (% em peso)	Lote 06 (referência)	Lote 07	Diferença (entre contramoldes 06 e 07)
Fe	Base	Base	-
C	3,553 (3,40-3,65)	3,572 (3,40-3,65)	0.50%
Si	1,993 (1,90-2,10)	1,990 (1,90-2,10)	0.15%
Mn	0,675 (0,50-0,70)	0,516 (0,50-0,70)	13.55%
Mo	0,557 (0,40-0,60)	0,533 (0,40-0,60)	4.30%
Ti	0,179 (0,15-0,25)	0,191 (0,15-0,25)	6.70%
V	0,118 (0,07-0,15)	0,106 (0,07-0,15)	10.17%
S	0,030 (0,02-0,08)	0,027 (0,02-0,08)	10.0%

NOTA: Método analítico e erro experimental não fornecidos pela OMCO (S.A. Bélgica).

Tabela 12- Microestrutura dos moldes (lote 06 e lote 07) de acordo com certificados OMCO





Microestrutura		
Localização no molde	Lote 06	Lote 07
	Tipo de grafite: VII Distribuição de grafite: D (100%) Tamanho de grafite: 8 Perlite: 0% Carbonetos: 0%	Tipo de grafite: VII Distribuição de grafite: D (100%) Tamanho de grafite: 7 Perlite: 0 % Carbonetos: 0 %
	Tipo de grafite: VII Distribuição de grafite: A (100%) Tamanho de grafite: 5 %Perlite: 7 %Carbonetos: 1	Tipo de grafite: VII Distribuição de grafite: D (90%) e A (10%) Tamanho de grafite: 5/6 %Perlite: 2 %Carbonetos: 1

Tabela 13- Valores de dureza dos moldes (lote 06 e lote 07) de acordo com certificados OMCO

Dureza (HBN)		
Localização no molde	Lote 06	Lote 07
	156 (130-170)	151 (130-170)
	131 (110-190)	156 (110-190)

Preparação de amostras metálicas

- **Secção transversal**

Para cada contramolde (lotes 06 e 07) prepararam-se 3 secções transversais (de 20 mm de espessura cada) (Figura 28). As secções transversais foram obtidas por corte (por serrote) seguido de fresagem (Núcleo de Oficinas, IST, Campus Alameda). Na Figura 28 indica-se o nível de cada secção transversal e na figura 29 a identificação da zona da frente e de trás de uma secção.

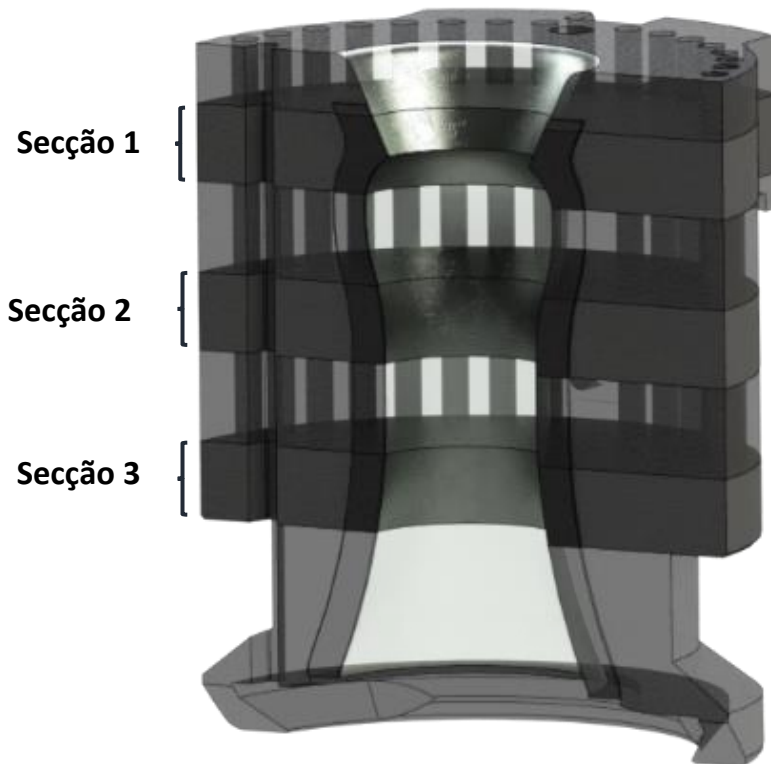


Figura 28- Desenho do contramolde com indicação das 3 secções obtidas

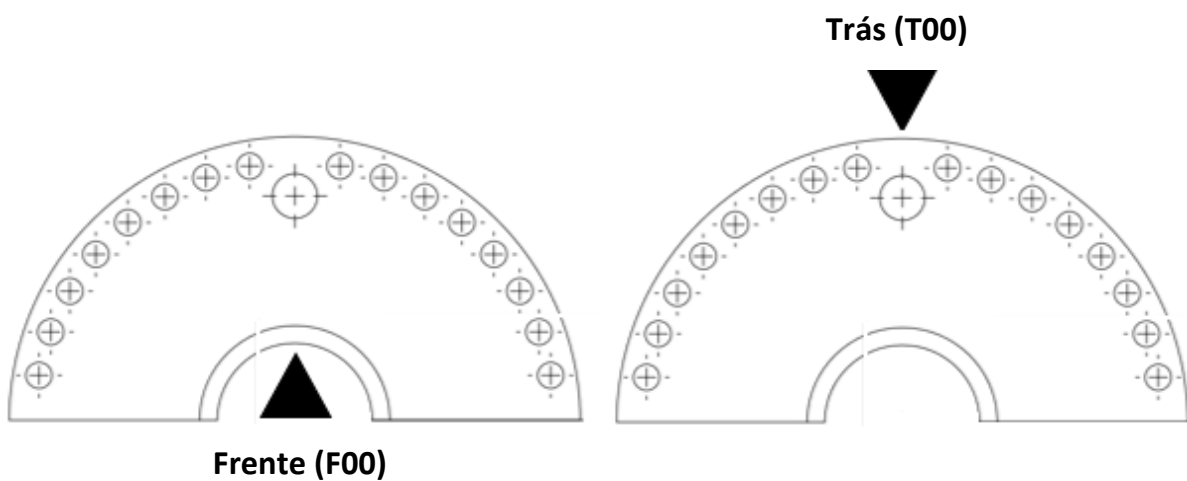


Figura 29-Identificação da zona da frente e trás numa secção

Para cada secção foram preparadas amostras de Frente (F00) e Trás (T00), de distintas dimensões, como se apresenta na Tabela 14 (Núcleo de Oficinas, IST, Campus Alameda). As amostras foram retiradas em cada secção (1, 2 e 3) por eletro-erosão por fio (WEDM, de acordo com a nomenclatura anglo-saxónica - Electrical discharge machining). Para o efeito recorreu-se ao equipamento Robofil 190, que utiliza um fio de latão com uma espessura de 0,25 mm e água desionizada como fluido dieléctrico.

Tabela 14- Nomenclatura e dimensão das amostras retiradas das diferentes secções.

Secção	Molde 06	Nomenclatura/ Dimensão (mm)	Molde 07	Nomenclatura/ Dimensão (mm)
Secção 1	Frente	S1F06 (∅ 47x10)	Frente	S1F07 (∅ 47x10)
	Molde 06	S1F06 (5x5x4)	Molde 07	S1F07 (5x5x4)
		S1F06 (20x20x20)		S1F07 (20x20x20)
Secção 2	Frente	S2F06 (20x20x20)	Frente	S2F07 (20x20x20)
	Molde 06	S2F06 (5x5x20)	Molde 07	S2F07 (5x5x20)
		Trás		S2T06 (20x20x20)
Secção 3	Frente	S3F06 (20x20x20)	Frente	S3F07 (20x20x20)
	Molde 06		Molde 07	
		Trás		S3T06 (20x20x20)
	Molde 06		Molde 07	

Nota: As amostras foram identificadas de acordo com a seguinte nomenclatura: **SXYZ**. A letra **S** representa a palavra secção e mantém-se constante para todas as amostras. **X** representa o número da secção da qual a amostra foi extraída, variando de 1 a 3 (n.º total de secções). **Y** diz respeito à localização da amostra dentro da secção, podendo ser F (Frente) ou T (Trás). A letra **Z** encontra-se relacionada com o número do lote do molde, 06 ou 07. A título de exemplo a amostra do molde do lote 06 referente à secção 1 zona da frente adota a nomenclatura: S1F06.

Na tabela 15 sumarizam-se as análises realizadas no presente trabalho.

Tabela 15-Sumário de testes de caracterização química, estrutural, microestrutural, mecânica e térmica, realizados às amostras dos contramoldes, lotes 06 e 07

Tipo de caracterização	Técnica experimental	Amostra Nomenclatura/dimensão (mm)	Nº de amostras analisadas (Nº ensaios em cada amostra)
Análise Química	FRX	S1F06 (∅ 47x10)	1 amostra/lote
	Instituto Pedro Nunes, Coimbra	S1F07 (∅ 47x10)	(1 ensaio)
		RBS e PIXE	S1F06 (5x5x4)
	CTN/IST, Sacavém	S1F07 (5x5x4)	(1 ensaio)
Análise Estrutural	DRX	S3F06 (20x20x20)	2 amostras/lote
	DEQ/IST, Lisboa	S3T06 (20x20x20)	(1 ensaio)
		S3F07 (20x20x20)	
		S3T07 (20x20x20)	
Análise Microestrutural	Microscopia ótica, SEM	S1F06 (20x20x20)	5 amostras/lote (vários varrimentos)
		S2F06 (20x20x20)	
		S2T06 (20x20x20)	
		S3F06 (20x20x20)	
		S3T06 (20x20x20)	
	DEQ/IST, Lisboa	S1F07 (20x20x20)	
		S2F07 (20x20x20)	
		S2T07 (20x20x20)	
		S3F07 (20x20x20)	
		S3T07 (20x20x20)	
Análise mecânica	Dureza	S1F06 (20x20x20)	5 amostras/lote
		S2F06 (20x20x20)	(6 indentações/amostra)

	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UPorto	S2T06 (20x20x20) S3F06 (20x20x20) S3T06 (20x20x20)	
		S1F07 (20x20x20) S2F07 (20x20x20) S2T07 (20x20x20) S3F07 (20x20x20) S3T07 (20x20x20)	
Análise Térmica	Dilatometria	S2F06 (5x5x20)	1 amostra/lote
	Departamento de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro	S2F07 (5x5x20)	(1 ensaio)
Análise Termográfica	BA Glass Venda Nova	1 contramolde/lote	1 contramolde/lote

- **Polimento das amostras**

O polimento foi realizado manualmente num equipamento Struers Rotopol-1, utilizando lixas de carboneto de silício de granulometrias sucessivamente inferiores (120, 220, 320, 600, 800, 1000, 2400 e 4000 μm) (Laboratório de Caracterização de Materiais, IST, Campus Alameda). O tempo de polimento em cada lixa foi de 2 minutos, para possibilitar a eliminação de riscos da lixa anterior e obter uma aparência espelhada. Recorreu-se também a panos RAM, com pasta de diamante de 6 μm e 1 μm . No final, para se obter um polimento ultrafino utilizou-se uma suspensão de sílica coloidal (OPS). Como forma de auxiliar o polimento, permitindo manter a planicidade das superfícies, as amostras foram montadas numa resina fenólica, conforme ilustrado na figura 30.

- **Contraste químico das amostras**

O ataque químico foi realizado com Nital 2% (2ml ácido nítrico e 98 ml de etanol). Nital permite a revelação da microestrutura através do escurecimento da perlite e realce das juntas de grão da ferrite (Laboratório de Caracterização de Materiais, IST, Campus Alameda). O ataque químico foi de 5 segundos. (Hollands, 1998)(Radzikowska & Foundry, 2018)



Figura 30-Etapas de preparação das amostras

3.2 Métodos

Termografia

Foi realizada uma análise termográfica aos contramoldes (lote 06 e 07), em condições de serviço, com recurso ao equipamento ThermaCAM T360 do fabricante FLIR SYSTEMS, que permite a aquisição de temperaturas entre os 0°C e os 1200°C, com precisão de $\pm 2\%$ (BA Glass, Venda Nova).

Com recurso ao software FLIR ResearchIR procedeu-se ao tratamento das imagens adquiridas pela câmara de forma a obter a variação de temperaturas ao longo do molde numa paleta de 20 cores evidenciando a zona onde foi lida a temperatura máxima.

Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química quantitativa elementar das amostras foi realizada por Fluorescência de Raios-X (Laboratório de ensaios, desgaste e materiais, Instituto Pedro Nunes, Coimbra). O ensaio foi realizado no equipamento WD-FRX Axios^{max} 4 kW com ampola de Ródio, recorrendo a retas de calibração obtidas com 26 padrões de diferentes tipos de ferro fundidos. Este método quantitativo tem a particularidade de ser rápido, preciso e não destrutivo. O erro experimental é de 10%.

Espectrometria de retrodispersão de Rutherford (RBS) e Emissão de Raios-X induzida por partículas (PIXE)

As medições do ensaio RBS foram realizadas no acelerador Van de Graaff (CTN/IST, Campus Bobadela).

As medições foram realizadas numa câmara pequena onde se encontravam instalados 3 detectores: um standard a 140°, e 2 detectores diodo-pin localizados simetricamente um em relação ao outro, ambos a 165° (detector 3 no mesmo lado do detector standard 2). Foram recolhidos espectros para 1.8 e 2 MeV ¹H⁺. Utilizou-se incidência normal no ensaio. Foram também realizados ensaios de Emissão de raio-X induzida por partículas (PIXE).

Os dados do ensaio RBS foram analisados com IBA DataFurnace NDF v10.0. O erro experimental de RBS e PIXE é de 5% do valor absoluto. Ambas as técnicas são analíticas e não destrutivas.

Difração de Raios-X

Para identificar as fases presentes nas amostras (contramoldes de ferro fundido) recorreu-se à técnica Difração de Raios-X (Centro de Química Estrutural, IST, Campus Alameda).

Utilizou-se um difractor D8 Advance, da Bruker com detector Linxeye xE. O gerador operou a 40kV e 40mA. A gama 2θ foi de 20° a 130° , o passo de 0,03 e o tempo de aquisição de 0.95s.

Os picos da Difração de Raios-X foram indexados com recurso às cartas PDF2-ICDD.

Microscopia ótica

Para a análise metalográfica recorreu-se a Microscopia ótica.

As imagens foram analisadas recorrendo ao programa de imagem *Image-J*.

Microscopia Eletrónica de Varrimento

Para a análise metalográfica usou-se Microscopia Eletrónica de Varrimento (MicroLab- Laboratório de Microscopia Eletrónica, IST, Alameda).

Utilizaram-se ambos os microscópios eletrónicos de varrimento: Hitachi S2400 (com detector EDS da Bruker) e JEOL 7001F (com detector EDS Oxford).

As imagens foram tratadas recorrendo ao programa de imagem *Image-J* e analisadas segundo a norma ASTM A247.

Dureza

Para a análise mecânica realizaram-se ensaios de Dureza Brinell (Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Porto).

Os ensaios de dureza foram realizados com o equipamento DuraVision, de acordo com a NP EN ISO 6506-1 (2009) (dureza Brinell para materiais metálicos extensível até um limite de 650 HBW).

Foram efetuadas medições de dureza em 5 amostras de cada molde respeitantes às secções 1, 2 e 3. Em cada amostra foram realizadas 6 indentações. Para o efeito, um penetrador esfera de metal duro (tungsténio) com diâmetro D foi pressionado contra a superfície da amostra e, uma vez removida a força de ensaio F , foi medido o diâmetro da impressão d deixada na superfície da amostra.

A dureza Brinell foi calculada através da seguinte equação:

$$HBW = 0,102 \frac{2F}{\pi D^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{d^2}{D^2}}\right)}, \text{ onde}$$

- F – Força de ensaio;
- D – Diâmetro da esfera;
- d – Diâmetro médio da impressão $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$ (d_1 e d_2 – diâmetros da impressão medidos em direção prependiculars entre si);

Nota: A constante $0,102 = \frac{1}{9,80665}$, onde 9,80665 corresponde ao factor de conversão de kgf para N.

Análise dilatométrica

Com o objetivo de quantificar as variações dimensionais das amostras de ferro fundido, quando submetidas a um ciclo de aquecimento definido, recorreu-se à análise dilatométrica (Departamento de Cerâmica e Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro).

As análises dilatométricas foram realizadas no dilatómetro BÄHR-Thermoanalyse GmbH, tipo DIL 801L, na gama de temperaturas 25°C aos 934,9°C, atmosfera de ensaio foi: ar e sistema de medição horizontal: alumina (até 1600°C em ar).

4 Resultados Experimentais e Discussão

4.1 Análise Termográfica

Para mapear a distribuição de temperaturas nos contramolde em serviço foi realizada uma análise termográfica. As imagens termogravimétricas tratadas com software FLIR ResearchIR podem observar-se na Figura 31.

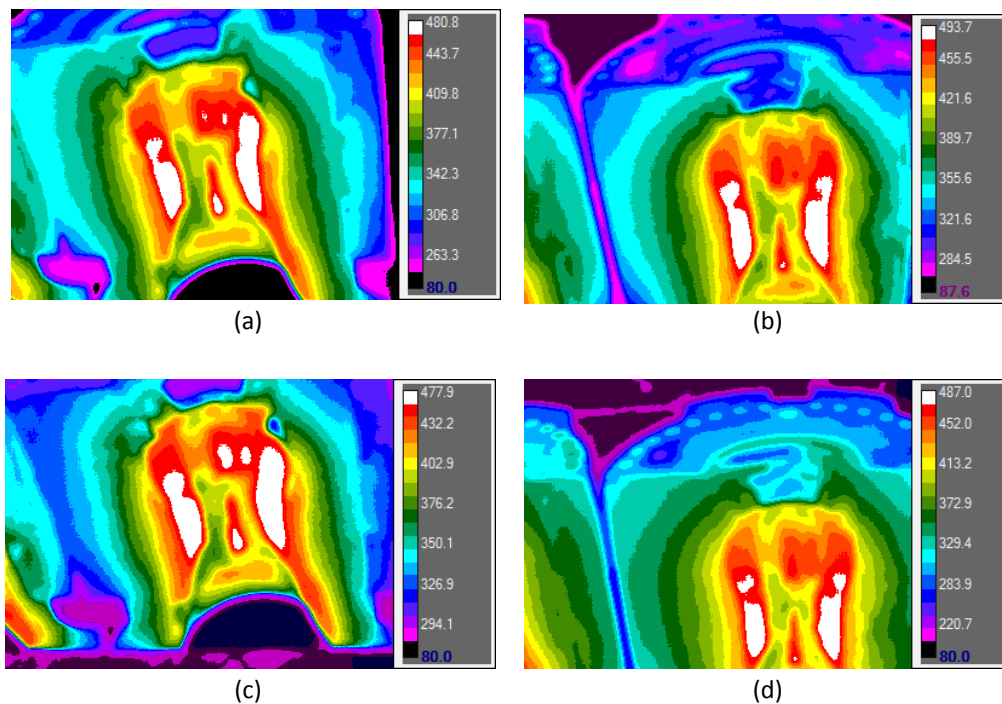


Figura 31- Análise Termográficas dos contramolde: (a) secção esquerda lote 06; (b) secção esquerda lote 07; (c) secção direita lote 06 e (d)secção direita lote 07

Através da análise termográfica observou-se que as zonas com maior gradiente de temperatura se encontram na cavidade do contramolde em contacto directo com o vidro - zona em contacto com o tampão e zona central do contramolde. Observou-se ainda um decréscimo radial nos valores da temperatura, mais acentuado no contramolde 06, em particular na secção direita deste (ver espessuras das zonas a verde em 06 e 07). Isto sugere que o escoamento de T não é tão eficaz no contramolde 07 relativamente a 06. Existirão alterações composicionais ou (micro)estruturais (ao nível dos materiais de construção do contramolde) que justifiquem este comportamento?

Relativamente à leitura da temperatura, observou-se um valor inferior (na ordem dos 10°C) no contramolde 06, comparativamente ao contramolde 07, o que se encontra dentro do erro experimental. Porém, o posicionamento da câmara termográfica (aquando a aquisição das imagens) poderá interferir com a aquisição dos valores de temperatura.

A distribuição de temperaturas permitiu a identificação de 3 zonas distintas, que viriam a ser seleccionadas para a realização de ensaios de análise química, metalográfica, mecânica e térmica da presente dissertação.

4.2 Análise Química

Tabela 16- Análise da composição química

Elementos (% em peso)	Caderno de Encargos BA Glass	Certificados OMCO		FRX		RBS e PIXE	
	Lotes 06 e 07	Lote 06	Lote 07	Lote 06	Lote 07	Lote 06	Lote 07
Fe	Base 92,927	Base 92,925	Base 93,198	Base (95,969-C)	Base (96,371-C)	90,515	90,469
C	3,57 ± 0,08	3,553 (3,40-3,65)	3,572 (3,40-3,65)	*	*	4,841± 0,121	4,889±0,122
Si	2,00 ± 0,10	1,993 (1,90-2,10)	1,990 (1,90-2,10)	2,226 ± 0,223	2,309 ± 0,231	3,156±0,079	3,155±0,079
Mn	0,60 ± 0,10	0,675 (0,50-0,70)	0,516 (0,50-0,70)	0,631 ± 0,063	0,536 ± 0,054	0,579±0,014	0,579±0,014
Mo	0,53 ± 0,08	0,557 (0,40-0,60)	0,533 (0,40-0,60)	0,548 ± 0,055	0,439 ± 0,044	0,505±0,013	0,505±0,013
Cu	0,00 ± 0,50	-	-	0,212 ± 0,021	0,064 ± 0,006	-	-
Ti	0,22 ± 0,03	0,179 (0,15-0,25)	0,191 (0,15-0,25)	0,164 ± 0,016	0,172 ± 0,017	0,168±0,004	0,168±0,004
Ni	0,00 ± 0,50	-	-	0,136 ± 0,014	0,045 ± 0,005	-	-
Cr	0,00 ± 0,20	-	-	0,114 ± 0,011	0,064 ± 0,006	0,091± 0,002	0,091± 0,002
V	0,12 ± 0,03	0,118 (0,07-0,15)	0,106 (0,07-0,15)	0,108 ± 0,011	0,083 ± 0,008	0,089±0,002	0,089±0,002

S	0,033 ± 0,027	0,030 (0,02-0,08)	0,027 (0,02-0,08)	0,052 ± 0,005	0,035 ± 0,0035	-	-
P	0,00 ± 0,20	-	-	0,050 ± 0,005	0,051 ± 0,005	0,054±0,001	0,054± 0,001
Zn	-	-	-	0,041 ± 0,004	0,002 ± 0,0002	-	-
Al	-	-	-	0,016 ± 0,002	0,013 ± 0,001	-	-
Mg	-	-	-	0,011 ± 0,001	0,001 ± 0,0001	-	-
Co	-	-	-	0,009± 0,0009	0,001 ± 0,0001	-	-
Sn	-	-	-	0,005 ± 0,0005	0,005 ± 0,0005	-	-
Nb	-	-	-	0,005 ± 0,0005	0,005 ± 0,0005	-	-
Sb	-	-	-	0,003 ± 0,0003	0,003 ± 0,0003	-	-
As	-	-	-	0,002 ± 0,0002	0,002 ± 0,0002	-	-
Zr	-	-	-	0,002 ± 0,0002	0,002 ± 0,0002	-	-
Pb	-	-	-	0,001 ± 0,0001	0,001 ± 0,0001	-	-

De acordo com a composição química (fornecida e das análises), a liga metálica usada para o fabrico dos contramoldes lote 06 e 07 é um ferro fundido cinzento (como se ilustra na figura 32). Os valores do Carbono e Silício para o ensaio de RBS e PIXE foram colocados no limite máximo possível para o que é considerado ferro fundido. Verifica-se que os teores de Ferro e Carbono para os lotes 06 e 07 são praticamente coincidentes.

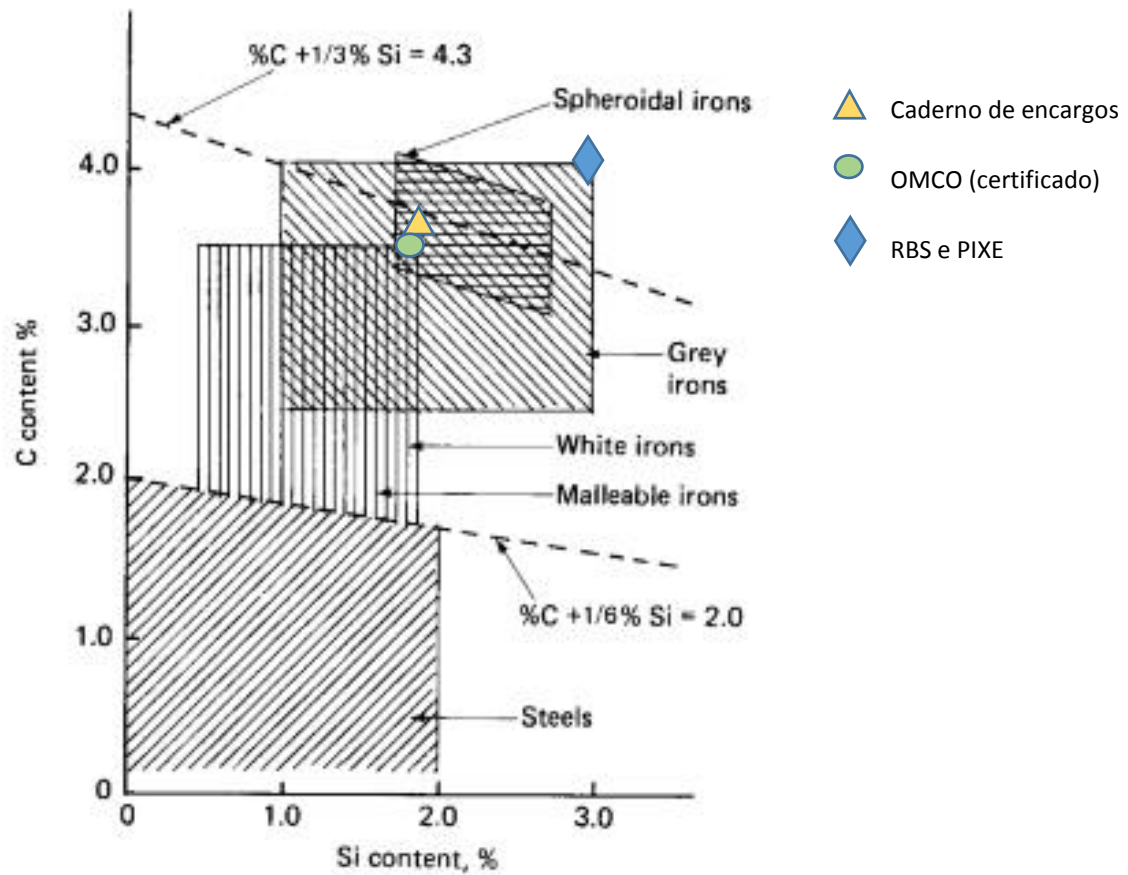


Figura 32- Localização do teor de carbono e silício referentes ao caderno de encargos, fornecidos pela OMCO e analisados por RBS e PIXE. Ambos os lotes estão fora 06 e 07.

Os teores de Fe e C foram determinados pelas técnicas RBS e Pixe, e apresentam os valores registrados na Tabela 16. Para ambos os contramoldes, o teor em C é superior ao especificado pelo caderno de encargos e superior ao indicado nos certificados fornecidos pela OMCO.

A determinação destes valores permitiu a obtenção do valor do carbono equivalente (Tabela 17) com base nas equações [1] e [2] específicas para ferros fundidos.

$$\text{Carbono equivalente} = \%C + \frac{\%Si}{3} + \frac{\%P}{3} \quad [\text{Equação 1}]$$

$$\text{Carbono equivalente} = \%C + 0,3 \%Si + 0,33 \%P - 0,027 \%Mn + 0,4 \%S \quad [\text{Equação 2}]$$

Tabela 17-Carbono equivalente: pedido (BS Glass), dado (OMCO), analisado (RBS, PIXE)

	BA Glass		OMCO		RBS e PIXE	
	06	07	06	07	06	07
Equação 1	4,24	4,24	4,21	4,24	5,91±0,148	5,96±0,149
Equação 2	4,17	4,17	4,14	4,17	5,79±0,145	5,84±0,146

Segundo o resultado obtido pela fórmula do carbono equivalente o solicitado pela BA Glass seria um ferro fundido com uma composição hipoeutectica, isto é, um valor de carbono equivalente inferior a 4,3%. Os certificados da OMCO confirmam a presença deste tipo de composição, porém segundo o analisado (RBS e PIXE), ambos os lotes evidenciam uma composição hipereutética, isto é, um valor de carbono equivalente superior a 4,3%. Analisando o efeito do carbono equivalente nas propriedades mecânicas, em concreto na resistência à tração, verifica-se que com o aumento do mesmo se tem um decréscimo no valor desta propriedade.

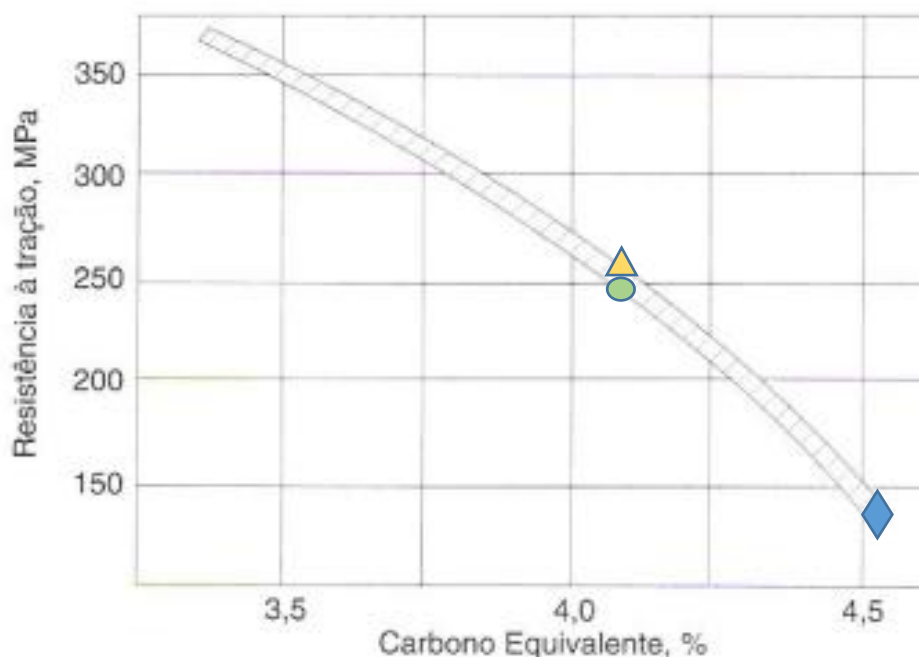


Figura 33- Localização do valor do carbono equivalente referente ao caderno de encargos, OMCO e analisados por RBS e PIXE.

A análise química dos contramoldes 6802 fornecida pela metalúrgica OMCO satisfaz os requisitos impostos no caderno de encargos da empresa BA Glass (Tabela 16), com exceção do elemento Ti (cujo teor de 0,179 wt%, lote 06, não se encontra no intervalo pedido pela BA Glass de 0,19 – 0,25 wt%).

Para confirmar a análise química fornecida pela metalúrgica OMCO realizou-se um conjunto de análises químicas aos contramoldes (06 e 07) por Fluorescência de Raios-X (FRX) e por RBS e PIXE, cujos resultados se apresentam na Tabela 16.

Relativamente a FRX, como esta técnica não permite a quantificação do teor em carbono na liga (devido ao seu baixo número atômico, apresentando assim um baixo rendimento experimental), restringe-se comparação aos restantes elementos da liga presentes. Dentro do erro experimental de FRX (de 10%) observaram-se as seguintes concordâncias/discrepâncias, relativamente aos valores indicados pelo fornecedor OMCO:

Tabela 18- FRX

	Lote 06	Lote 07
Elementos concordantes	Mn, Mo, Ti, V, S	Mn, Mo, Ti, V, S
Elementos em excesso	Si	Si
Elementos em <i>deficit</i>	×	×
Elementos não especificados por OMCO	Cu, Ni, Cr, P, Zn, Al, Mg, Co, Sn, Nb, Sb, As, Zr, Pb	Cu, Ni, Cr, P, Zn, Al, Mg, Co, Sn, Nb, Sb, As, Zr, Pb

Para ambos os contramolde (06 e 07), o único elemento químico encontrado fora do intervalo especificado nos certificados OMCO é o elemento - Si (cujo teor de 2,226 wt%, lote 06 e 2,309 %wt, lote 07, não se encontra no intervalo de 1,90- 2,10 wt%). No entanto, elementos como Cu, Ni, Cr, P, Zn, Al, Mg, Co, Sn, Nb, Sb, As, Zr, Pb foram também observados (não estando presentes no referido certificado OMCO).

Comparando os resultados da FRX para ambos os contramoldes verifica-se que o número de elementos detectatos é o mesmo. No lote 06 observou-se maior quantidade dos elementos: Mo, Cu, Ni, Cr, V, S, Zn, Mg e Co. Os restantes elementos: Si, Mn, Ti, P, Al, Sn, Nb, Sb, As, Zr, Pb, estão em concordância.

RBS e PIXE permitem a determinação da análise química global das amostras (Tabela 16). Dentro do erro experimental de RBS e PIXE (de 5%) a análise química obtida confirma os resultados de FRX para ambos os contramoldes (06 e 07). Também aqui se observou um valor superior para Si (3.156 % wt e 3,155 % wt em 06 e 07, respetivamente). No entanto (e de acordo com os certificados OMCO) não foram observados os elementos Zn, Al, Mg, Co, Sn, Nb, Sb, As, Zr, Pb (não exigidos pelo caderno de encargos de BA Glass). Assim e resumindo, por PIXE e RBS observou-se:

Tabela 19- RBS e PIXE

	Lote 06	Lote 07
Elementos concordantes	Mn, Mo, Ti	Mn, Mo, Ti
Elementos em excesso	Si, Cr, P	Si, Cr, P
Elementos em <i>deficit</i>	×	×
Elementos não especificados por OMCO	Zn, Al, Mg, Co, Sn, Nb, Sb, As, Zr, Pb	Zn, Al, Mg, Co, Sn, Nb, Sb, As, Zr, Pb

Desta forma, neste trabalho vamos descartar a presença (eventual) dos elementos Zn, Al, Mg, Co, Sn, Nb, Sb, As, Zr, Pb, não observados por uma técnica experimental de elevada precisão e limite de detecção (RBS e PIXE).

No lote 06, a soma dos elementos grafitizantes (Sn, P, Si, Al, Cu e Ni) representa 2,645% do peso total da liga. No lote 07, corresponde a 2,487%. É então expectável que o lote 06 por ter maior teor em elementos grafitizantes apresente maior teor em grafite.

No que diz respeito à % em peso dos elementos não grafitizantes (Mn, Cr, Mo e V) observa-se que estes no lote 06 representam 1,401% do peso total da liga, e 1,122% no lote 07. Os elementos Cr, Mo e V além de diminuir o potencial de grafitação (em ambas as reações- eutética e eutectóide) apresentam maior apetência para formar carbonetos mistos do tipo (FeX)_nC, sendo expectável a presença de maior quantidade de carbonetos deste tipo no lote 06, bem como a presença de maior quantidade da fase perlite.

Uma vez que o elemento S tende a combinar-se com o ferro, formando um sulfureto que se deposita nas fronteiras do grão, tendo como consequência uma diminuição na resistência mecânica do ferro é importante verificar se o seu teor é contrabalançado com o teor do Mn. De acordo com a equação 3 e dado que o teor de S no lote 06 é de 0,052%, para que este elemento não tenha um papel nocivo, o teor de Mn deve ser superior a 0,2384%. Seguindo o mesmo raciocínio, no lote 07, o teor de Mn deve ser superior a 0,2095%, uma vez que o teor de S neste lote é de 0,035%. É expectável que o S esteja combinado com o Mn na forma de sulfuretos de manganês (MnS) e que o restante Mn, enquanto elemento carborígeno esteja combinado com o C. (Gundlach, Meyer, & Winardi, 2015)

$$\text{Mn\%} = 1.7 (\text{S\%}) + 0.3\%$$

[Equação3]

A presença do elemento Mg pode provocar ainda alteração da forma da grafite. Pressupõem-se que o efeito de refinamento da estrutura da grafite do elemento seja similar em ambos os moldes, uma vez que se encontra presente em proporções idênticas.

4.3 Difração de Raios X

O ensaio de difração de raios-x foi realizado nas amostras S3F06, S3T06, S3F07 e S3T07 previamente polidas, com intuito de identificar as fases presentes (Tabela 20).

Tabela 20- Fases identificadas no ensaio DRX

Amostras	Fases identificadas
S3F06	Grafite + Ferrite
S3T06	Grafite + Ferrite
S3F07	Grafite + Ferrite
S3T07	Grafite + Ferrite

A análise dos difratogramas evidenciou a presença da fase ferrite (α -Fe) através da presença dos seus 5 picos de intensidade máxima, localizados por ordem decrescente de intensidade nas seguintes posições em 2θ : 44,673°; 82,333°; 65,021°; 116,38° e 98,945°. Uma vez que o varrimento foi realizado entre 20° a 130° não se encontra presente o pico de menor intensidade da ferrite, que estaria localizado a 137,13°. A presença de um pico a uma posição em 2θ de 26,381°, correspondendo ao pico de intensidade máxima da grafite, permitiu concluir a existência desta fase.

Não foi evidenciada a presença da fase metaestável cementite (Fe₃C), porém não se exclui a existência da mesma, uma vez que os seus picos coincidem com os da ferrite.

Não foi possível determinar a que fase correspondente ao pico localizado a 40° presente nas 4 amostras ensaiadas.

Comparando ambos os moldes no que diz respeito às fases presentes através da técnica difração de raios-X, não se observaram quaisquer diferenças.

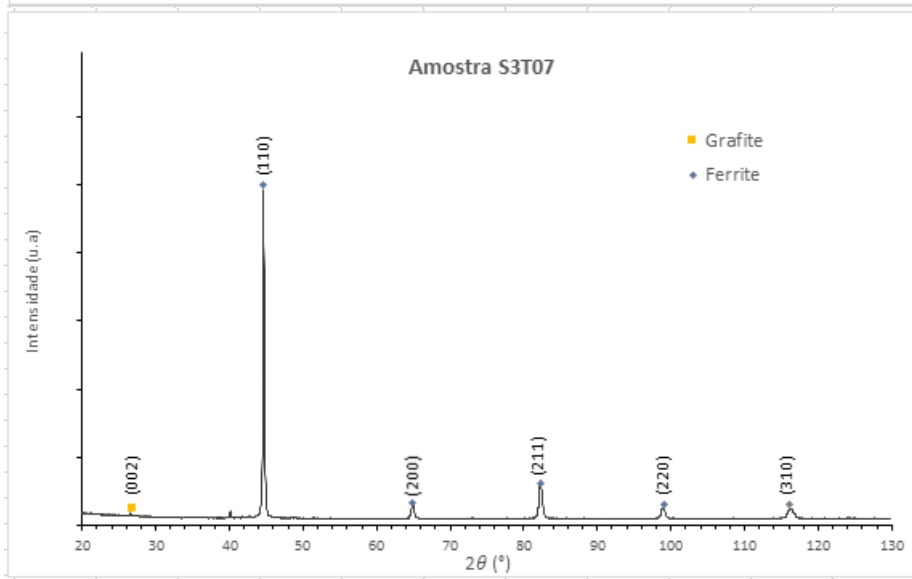
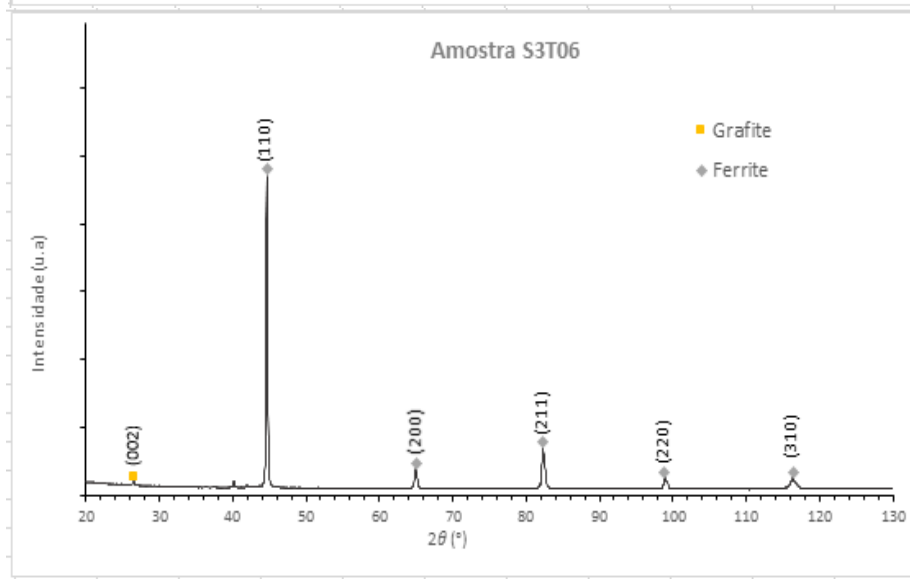
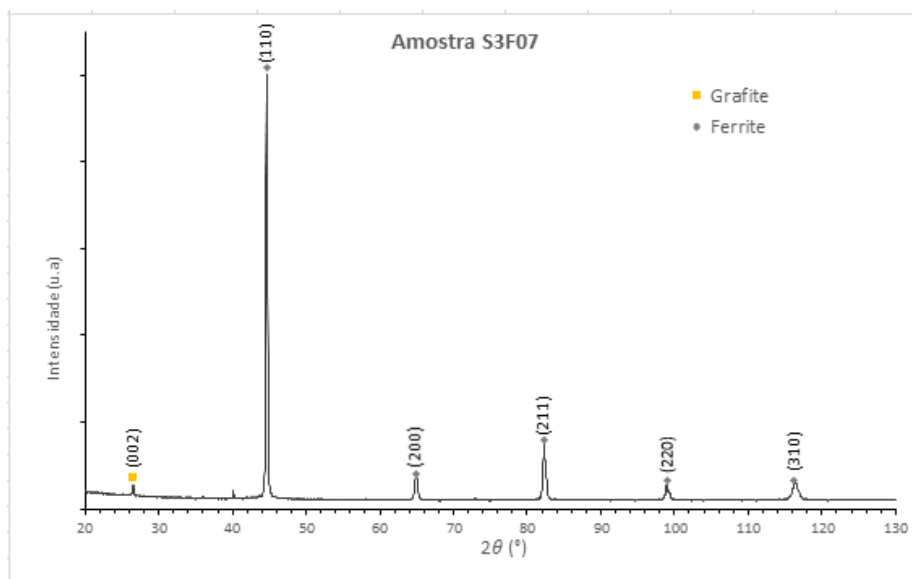
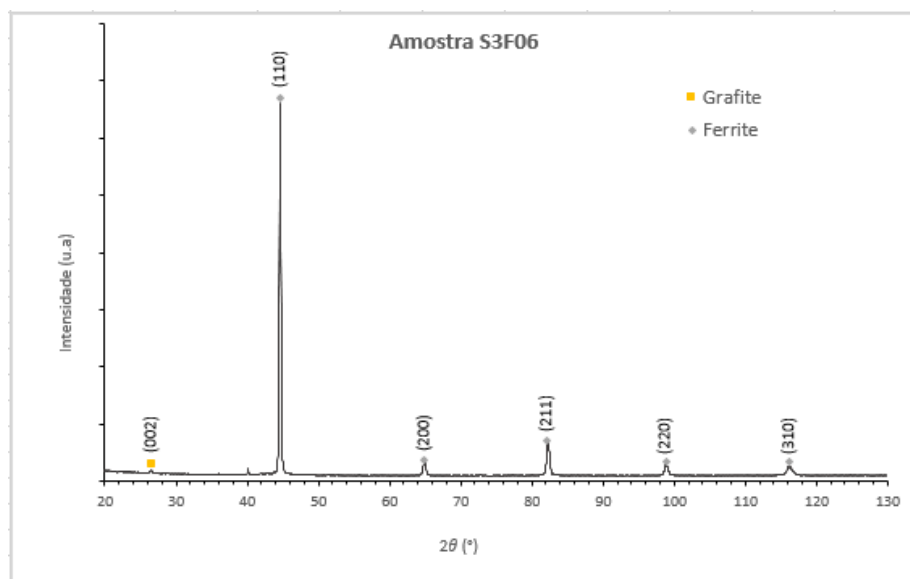


Figura 34- Em cima, à esquerda, difratograma amostra S3F06 e à direita, difratograma amostra S3F07. Em baixo, à esquerda, difratograma amostra S3T06 e à direita, difratograma amostra S3T07.

4.4 Análise Metalográfica

A análise metalográfica aos moldes 06 e 07 realizou-se por microscopia óptica e electrónica, tendo sido avaliada a microestrutura da grafite e da matriz.

- **Avaliação da microestrutura da grafite**

A avaliação da microestrutura da grafite foi efetuada através de uma comparação visual com a norma ASTM A247, onde se classifica a grafite no que diz respeito ao seu tipo, distribuição e tamanho. Para que esta comparação visual fosse possível, as imagens foram obtidas com uma ampliação de 100x, tendo-se recorrido à técnica Microscopia Electrónica de Varrimento (utilizando eletrões retrodifundidos). Através do programa *Image J* foi também possível quantificar a grafite presente (conforme exemplificado no Anexo E).

A preparação das amostras apenas incluiu a etapa de polimento descrita em **Preparação das amostras metálicas**.

As microestruturas referentes ao lote 06 e lote 07 encontram-se presentes da figura 35 à 44 e os resultados sumarizados nas tabelas 21,22,23 e 24, respetivamente.

Tabela 21- Análise grafite presente nas amostras da frente do lote 06

Amostra	Tipo, distribuição e tamanho	Fração de grafite (%)
S1F06	VII D8	~10
S2F06	VII D7	~15
S3F06	VII D7	~20

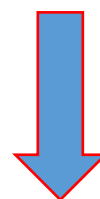


Tabela 22- Análise grafite presente nas amostras de trás do lote 06

Amostra	Tipo, distribuição e tamanho	Fração de grafite (%)
S2T06	~ 70% VII A3, 30% VII D7	~18
S3T06	~ 50% VII A3, 50% VII D7	~19

constante

Tabela 23-Análise grafite presente nas amostras da frente do lote 07

Amostra	Tipo, distribuição e tamanho	Fração de grafite (%)
S1F07	VII D7	~29
S2F07	VII D7	~27
S3F07	VII D7	~23

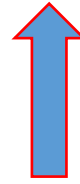


Tabela 24- Análise grafite presente nas amostras de trás do lote 07

Amostra	Tipo, distribuição e tamanho	Fração de grafite (%)
S2T07	~12% VII A5, 88% VII D7	~19
S3T07	~12% VII A6, 88% VII D8	~13



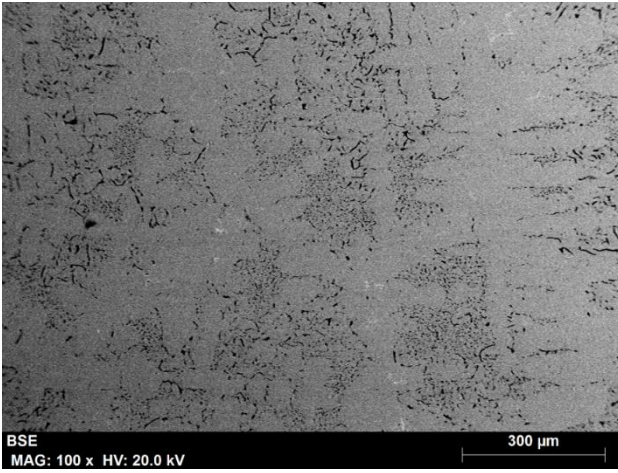


Figura 35-Imagem MEV amostra S1F06

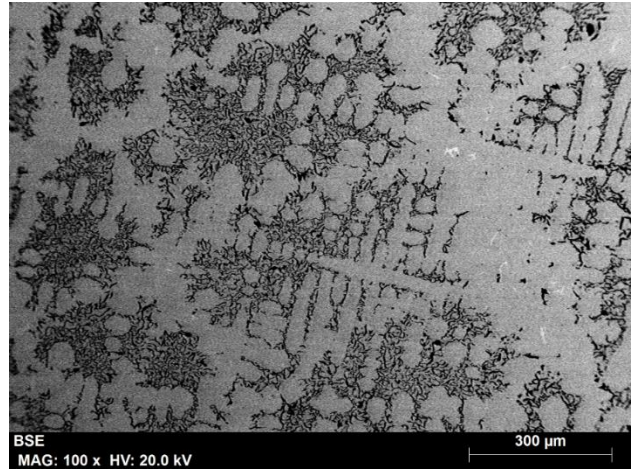


Figura 36-Imagem MEV amostra S1F07

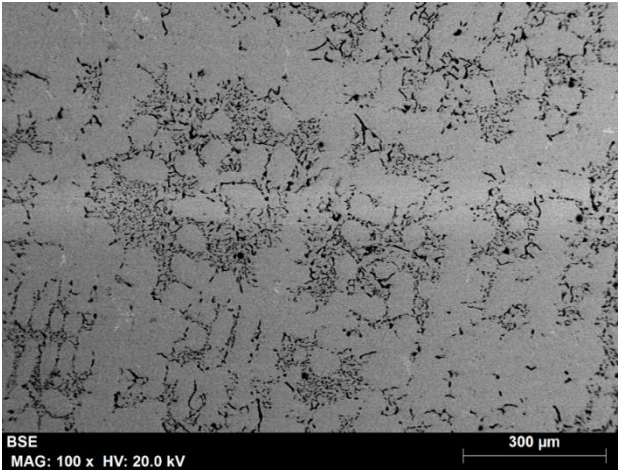


Figura 37-Imagem MEV amostra S2F06

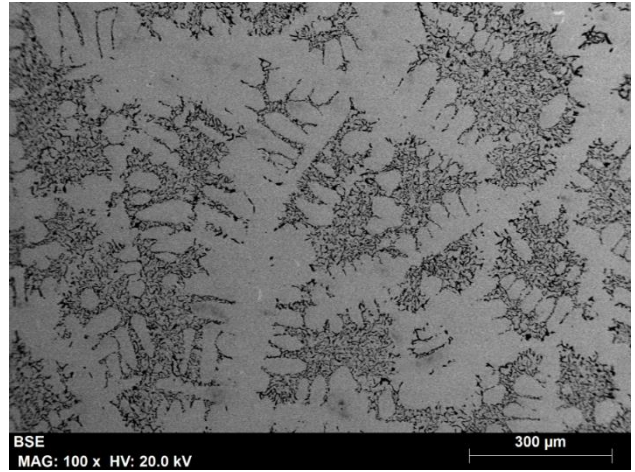


Figura 38-Imagem MEV amostra S2F07

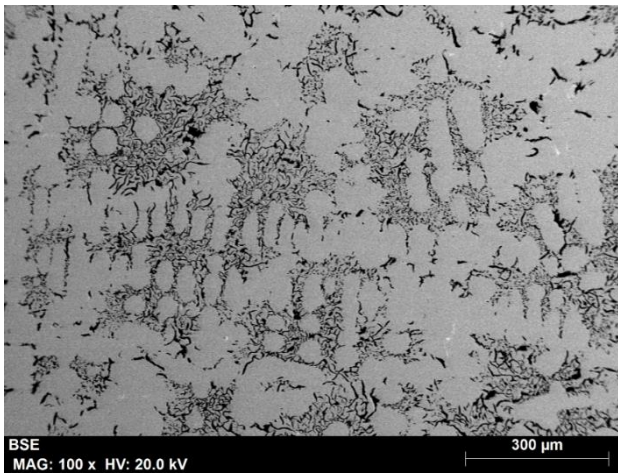


Figura 39-Imagem MEV amostra S3F06

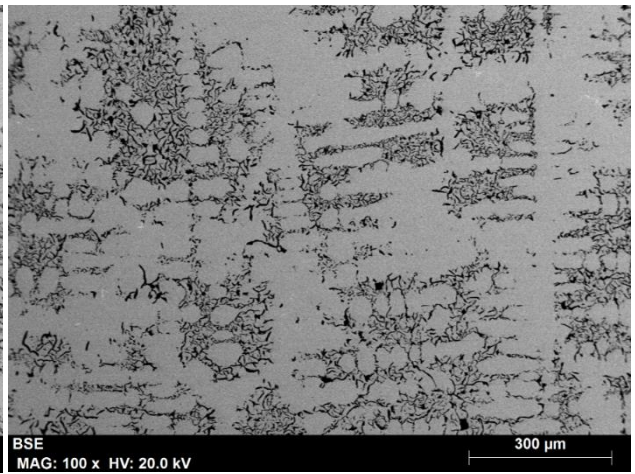


Figura 40-Imagem MEV amostra S3F07

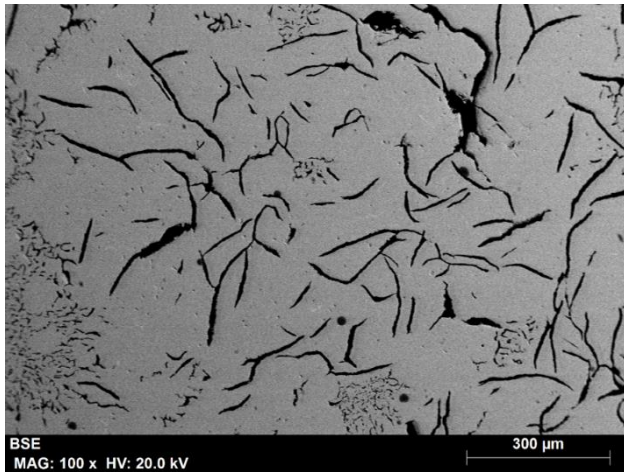


Figura 41-Imagem MEV S2T06

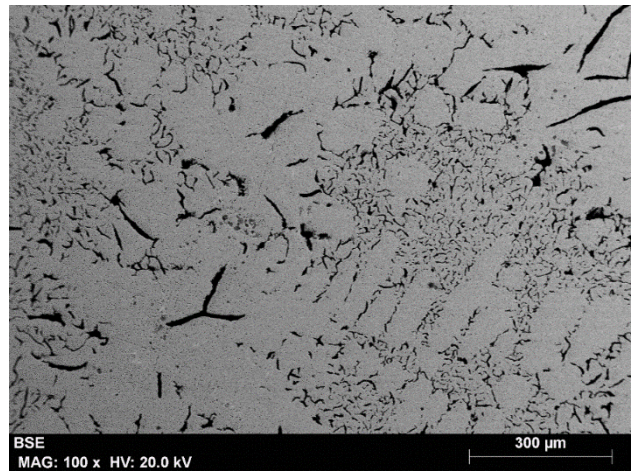


Figura 42-Imagem MEV S2T07

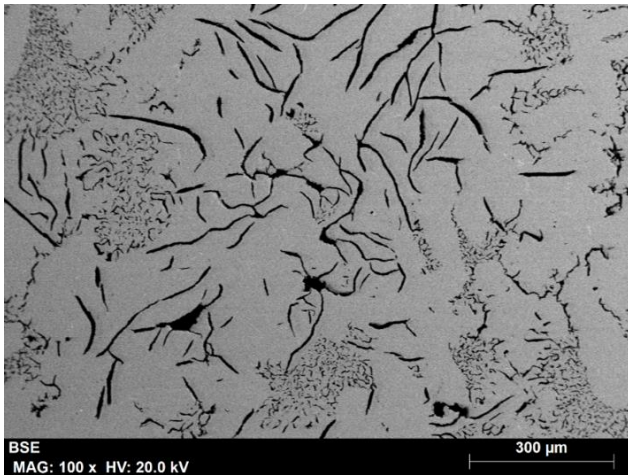


Figura 43-Imagem MEV S3T06

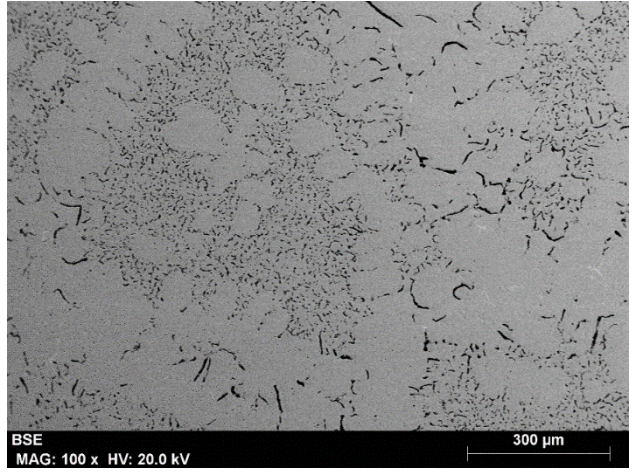


Figura 44-Imagem MEV S3T07

A análise metalográfica das amostras 06 e 07 apresentam uma diferença significativa. Enquanto no contramolde 06, frente, o teor em grafite cresce (para o dobro) à medida que se desce ao longo do perfil do molde (de S1 para S2 e S3), no contramolde 07 (frente) o teor em grafite decresce ($S1 > S2 > S3$). Este perfil metalográfico pode contribuir para um distinto escoamento de calor entre os 2 contramoldes.

No que diz respeito ao lote 06, verificou-se que as amostras: S1F06 (Figura 35), S2F06 (Figura 37) e S3F06 (Figura 39), correspondentes à zona do molde em contacto com o vidro, apresentam grafite com aspeto lamelar interdendritica orientada de forma aleatória correspondente ao tipo VII e distribuição D. Em relação ao tamanho das lamelas presentes observou-se que a S1F06 se insere na classe 8 (lamelas de grafite com dimensão $<10 \mu\text{m}$) e as restantes, S2F06 e S3F06, na classe 7 (lamelas de grafite com dimensão compreendida entre 10 a $<20 \mu\text{m}$). Analisando a fração de grafite presente verifica-se que a S1F06 apresenta $\sim 10\%$, a S2F06 $\sim 15\%$ e a S3F06 $\sim 20\%$.

No que concerne à zona de trás do molde (lote 06), observou-se que ambas as amostras: S2T06 e S3T06 exibem grafite com aspeto lamelar correspondente ao tipo VII, distribuída na matriz de duas formas distintas: A (orientada de forma aleatória e uniformemente distribuída) e D (interdendritica orientada de forma aleatória). Diferem na proporção destas distribuições, sendo que a amostra S2T06 apresenta $\sim 70\%$ de grafite com distribuição A e 30% de grafite com distribuição D e amostra S3T06 apresenta $\sim 50\%$ de grafite com distribuição A e 50% de grafite com distribuição D. Em ambas as amostras associada à distribuição A tem-se uma dimensão lamelar de classe 3 (lamelas de grafite com dimensão compreendida entre 160 a $<320 \mu\text{m}$) e associada à distribuição D uma dimensão lamelar de classe 7. A fração de grafite presente na amostra S2T06 é de $\sim 18\%$ e na amostra S3T06 é de $\sim 19\%$.

Em relação ao lote 07, observou-se que a zona da frente (S1F07, S2F07 e S3F07) apresenta o mesmo tipo, distribuição e tamanho de grafite do que o lote 06, com exceção da S1F07 que apresenta um tamanho lamelar superior ao observado na S1F06. Verifica-se que a fração de grafite presente (S1F07 $\sim 29\%$, S2F07 $\sim 27\%$ e S3F07 $\sim 23\%$) é superior face à do lote 06.

A zona de trás (lote 07) apresenta o mesmo tipo e distribuição de grafite da observada no lote 06. Diferem na proporção desta distribuição bem como no tamanho das lamelas, havendo maior % de grafite tipo D no lote 07 associada a um tamanho menor (S2T07 $\sim 12\%$ de grafite com distribuição A e de tamanho correspondente à classe 5 e $\sim 88\%$ de grafite com distribuição D e de tamanho correspondente à classe 7; S3T07 $\sim 12\%$ de grafite com distribuição A e de tamanho correspondente à classe 6 (lamelas de grafite com dimensão compreendida entre 20 a $<40 \mu\text{m}$) e $\sim 88\%$ de grafite com distribuição D e de tamanho correspondente à classe 8). A fração de grafite presente é idêntica à do lote 06, havendo um ligeiro decréscimo na S2T07 (S2T07 $\sim 19\%$ e S3T07 $\sim 13\%$).

A microestrutura da grafite exibida em ambos os moldes encontra-se de acordo com o solicitado no caderno de encargos da BA Glass, com exceção do tamanho lamelar exibido na zona de trás dos moldes, sendo inferior no caso do lote 07.

Os certificados da OMCO encontram-se de acordo com o solicitado no caderno de encargos, no entanto diferem em relação ao medido. Para o lote 06,

i) Lote 06:

Discrepâncias: Evidência de distribuição D

Observa-se que ambos os moldes apresentam grafite tipo VII (lamelar), característica dos ferros fundidos cinzentos.

Na zona em contacto com o vidro ambos os contramoldes evidenciam grafite interdendritica orientada de forma aleatória. Este tipo de distribuição está associada a ferros fundidos hipoeutéticos ou eutéticos que solidificam a elevadas taxas de arrefecimento. (Lerner, 2003) No entanto, o teor em carbono equivalente calculado de acordo com as equações [1] e [2] de ~5,8 e 5,9 respectivamente, previa um ferro fundido hipereutético.

Seria também interessante conhecer o percurso de arrefecimento do molde (na empresa OMCO) e desenvolver um modelo para a sua solidificação tendo em conta a presença de elementos carborígenos, num trabalho futuro. Para já, sabe-se que variáveis processuais como velocidade de arrefecimento, tratamento térmico e tratamento de inoculação poderão produzir uma microestrutura hipoeutética quando a composição da liga previa uma microestrutura hípereutética.

Em relação ao tamanho lamelar, a única diferença reside na secção 1, verificando-se que o lote 06 apresenta uma grafite mais refinada, sendo previsto um maior valor de dureza associada a esta amostra. É o tipo de grafite recomendável nesta zona do molde para o fabrico de vidro, uma vez que esta grafite mais refinada confere-lhe um bom acabamento superficial. Será expectável que associada a esta microestrutura refinada estejam valores de dureza elevados.

- **Caracterização da matriz**

Com o intuito de analisar qualitativa e quantitativamente as fases presentes na matriz, as amostras foram contrastadas com o reagente Nital (sensível à orientação cristalográfica dos grãos de perlite), conforme descrito em Preparação das amostras. De seguida foram observadas e fotografadas no microscópio ótico.

Analisando as microestruturas das amostras foi possível confirmar que a fase predominante na matriz é a fase ferrítica (zona clara), estando também presente a perlite (zona escura) e alguns carbonetos, cuja composição será avaliada com recurso ao EDS.

Comparando os dois moldes em estudo verifica-se que nas amostras observadas existe maior fração da fase perlítica no lote 06.

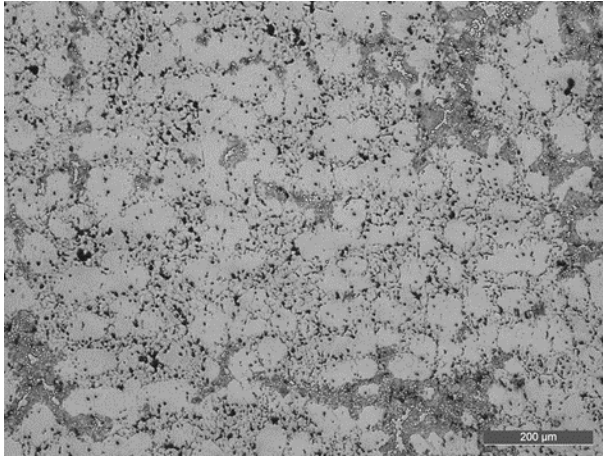


Figura 45-S1F06

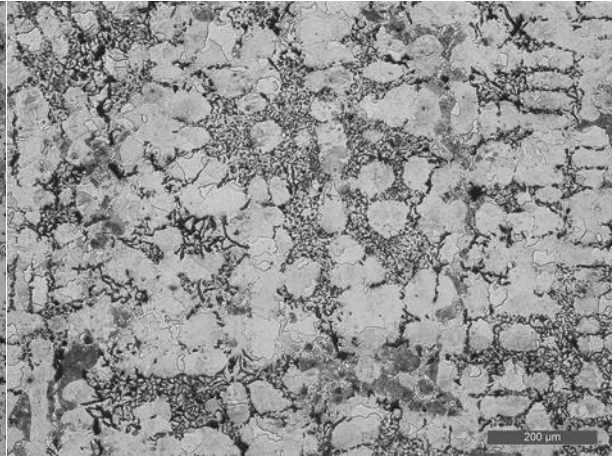


Figura 46-S1F07

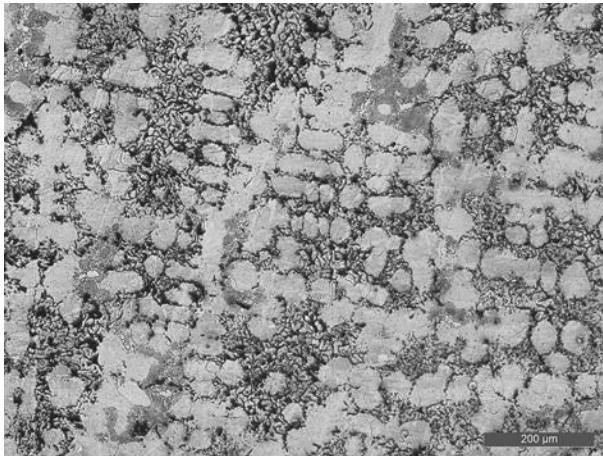


Figura 47-S2F06

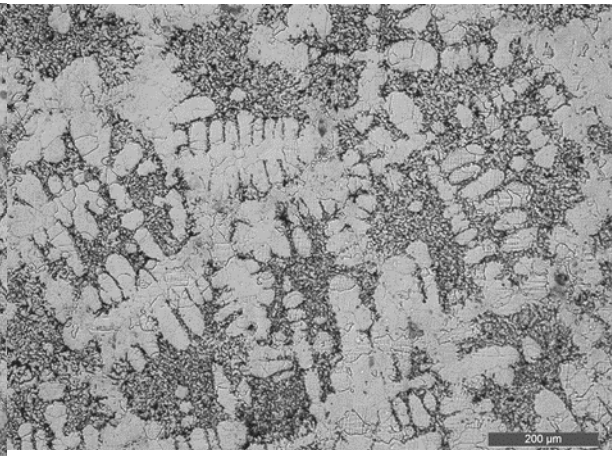


Figura 48-S2F07

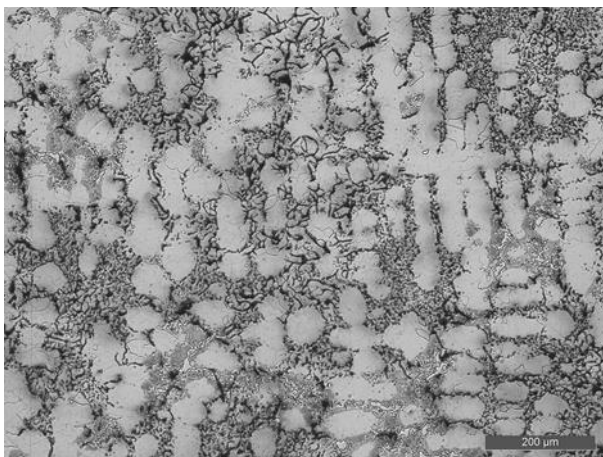


Figura 49-S3F06

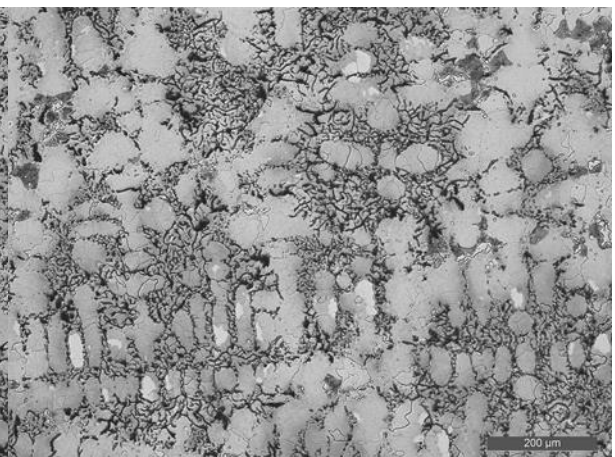


Figura 50-S3F07

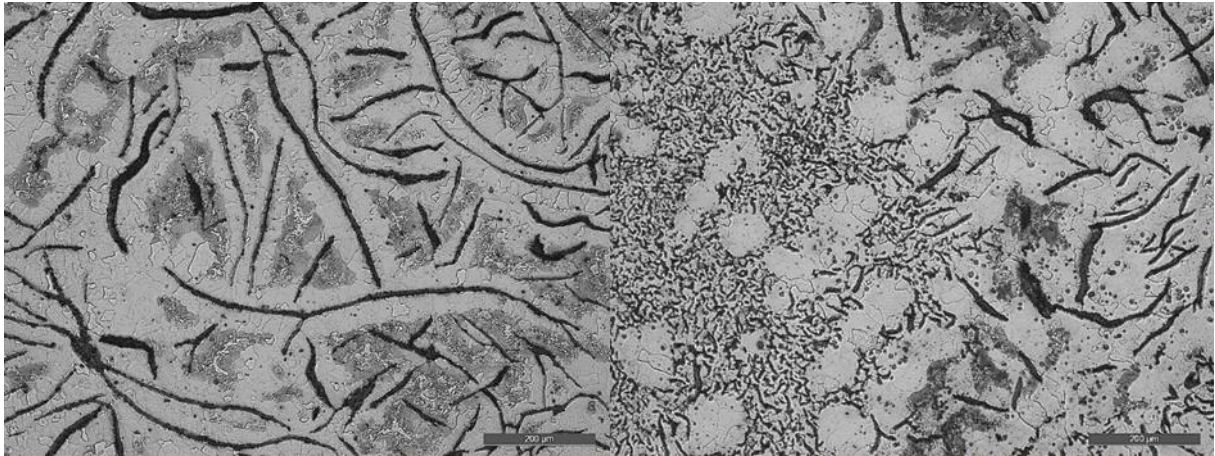


Figura 51-S2T06

Figura 52-S2T07

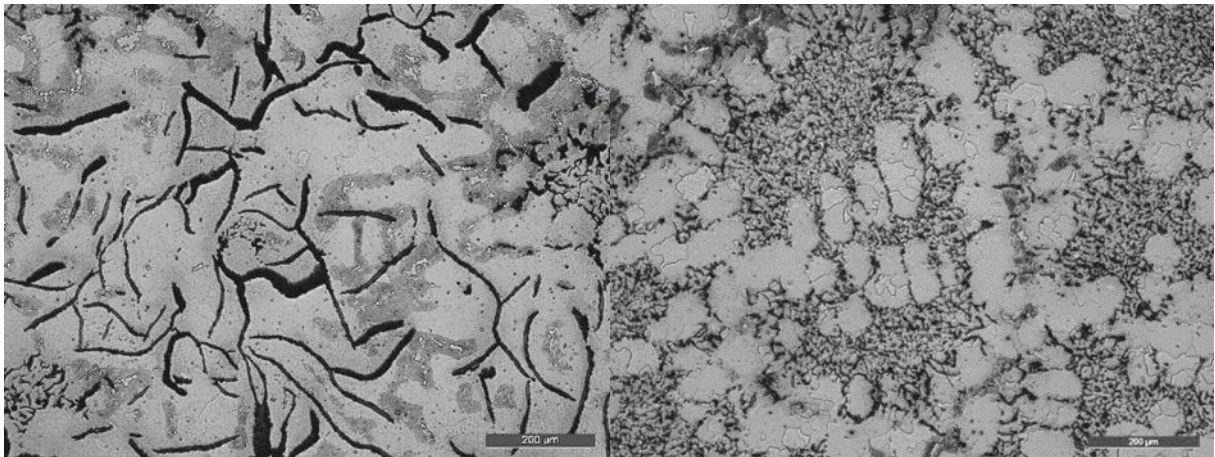


Figura 53-S3T06

Figura 54-S3T07

Identificação dos carbonetos

Como intuito de identificar os carbonetos presentes nas amostras recorreu-se à técnica MEV com EDS.

AMOSTRA S2T06

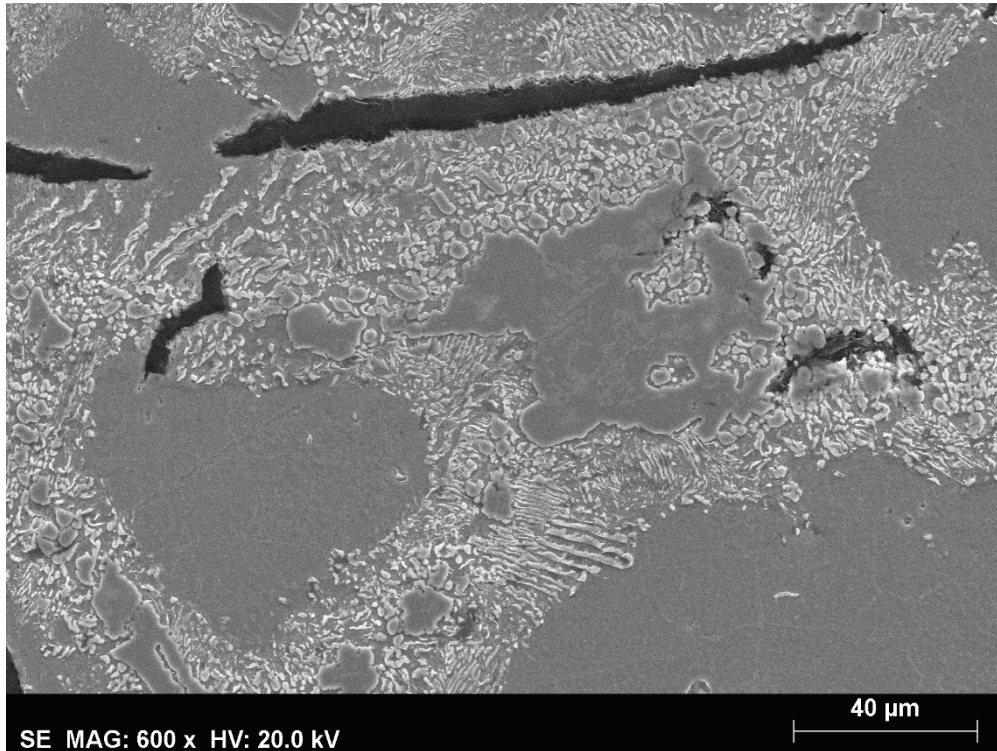
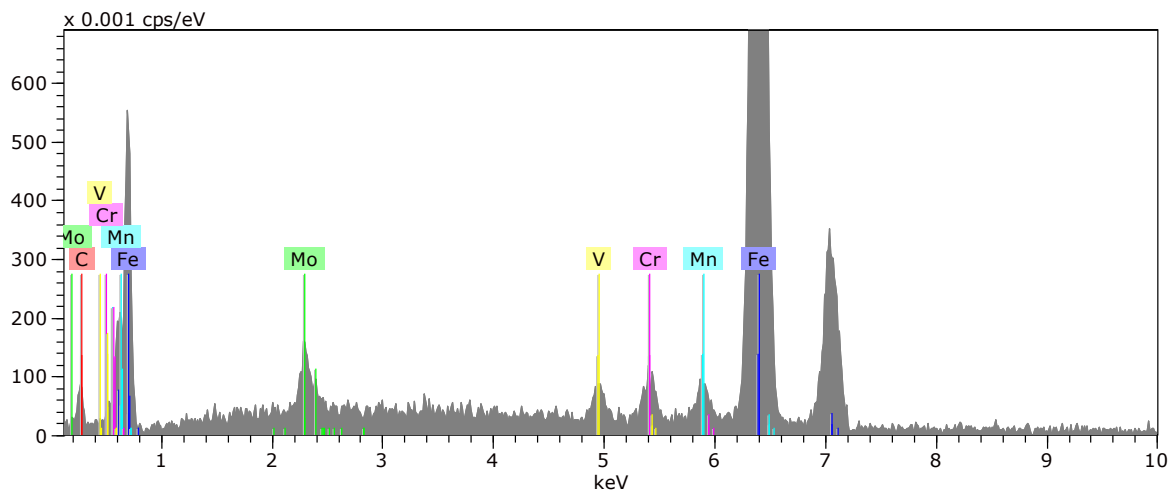


Figura 55-Identificação de carboneto de Mo

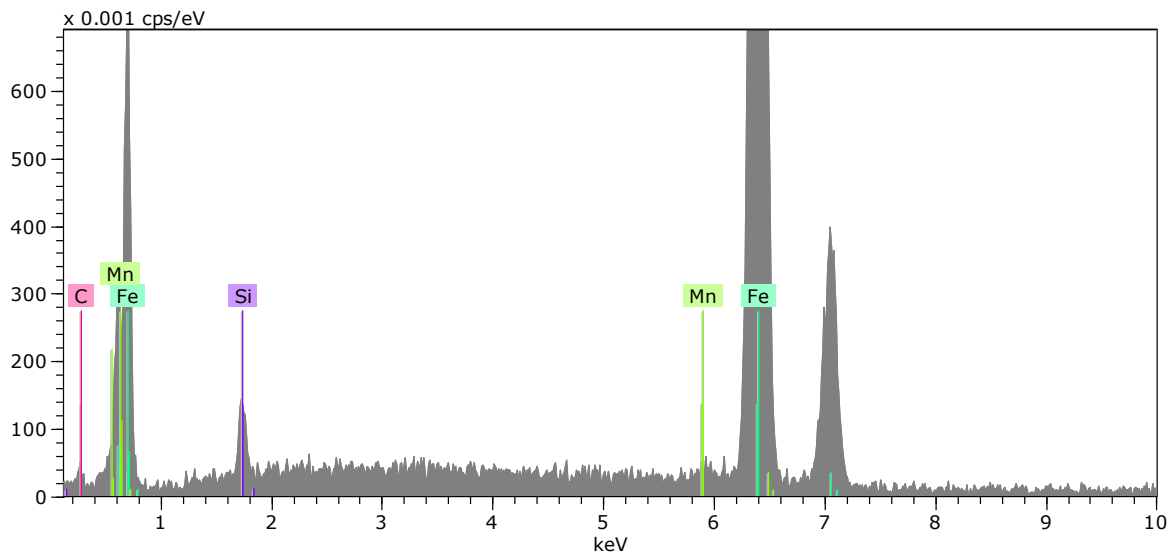


Composição química carboneto HV:20.0kV

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	6.89	4.89	19.45	2.50
V	23	K-series	1.44	1.02	0.96	0.11
Cr	24	K-series	1.80	1.28	1.17	0.12

Mn 25 K-series	1.92	1.36	1.19	0.14
Fe 26 K-series	124.90	88.64	75.83	3.47
Mo 42 L-series	3.96	2.81	1.40	0.25

 Total: 140.92 100.00 100.00



Composição química ferrite

HV:20.0kV

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	4.00	2.51	10.59	1.93
Si	14	K-series	1.87	1.17	2.12	0.16
Mn	25	K-series	0.83	0.52	0.48	0.10
Fe	26	K-series	152.43	95.79	86.81	4.23

 Total: 159.13 100.00 100.00

AMOSTRA S2T07

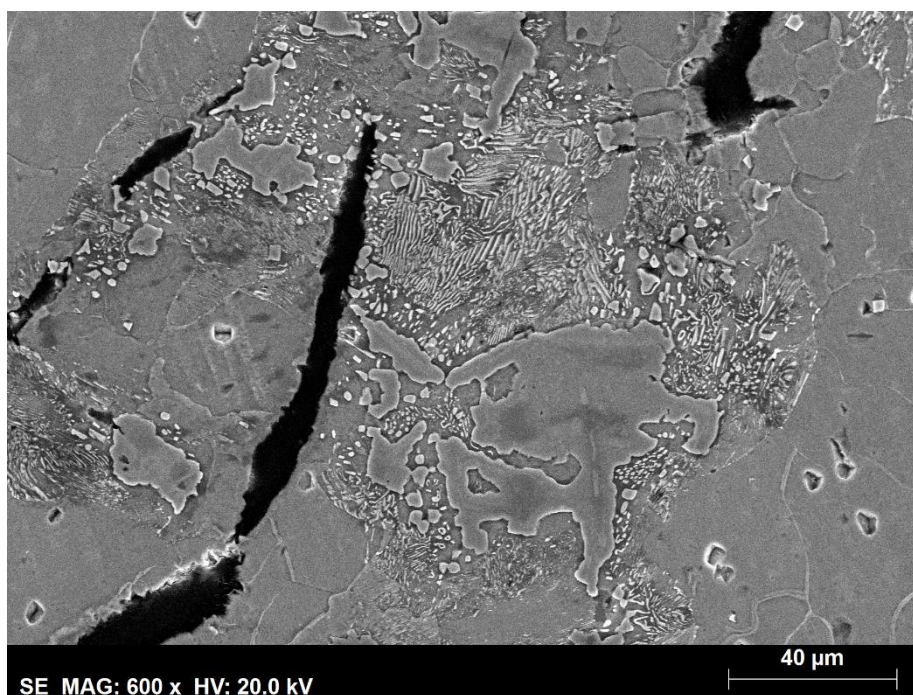
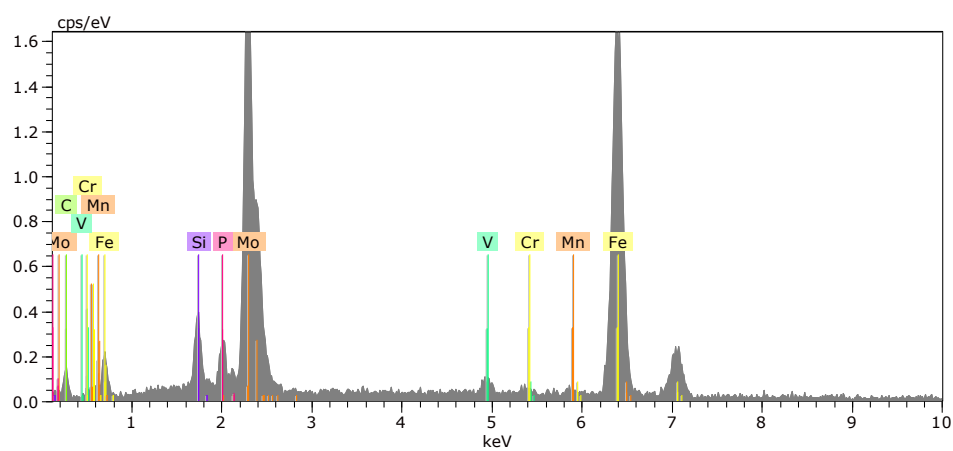


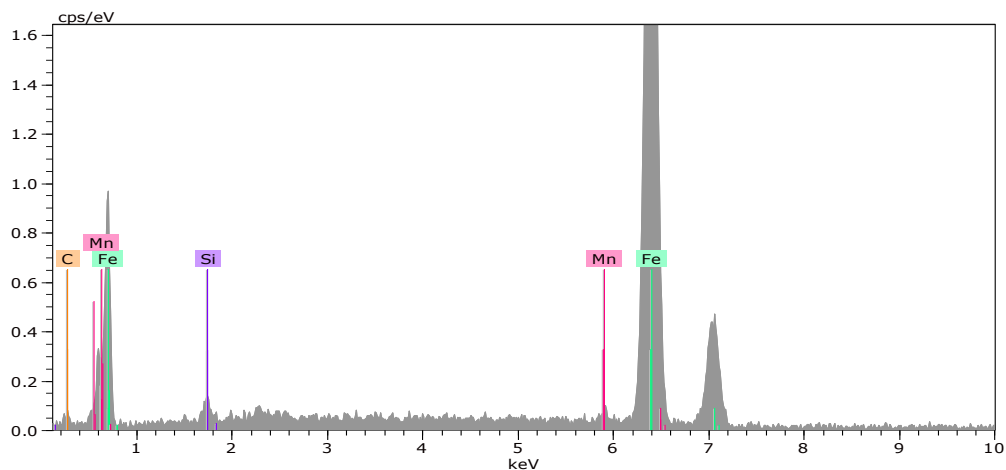
Figura 56-Identificação carboneto



Composição química carboneto

HV:20.0kV

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	12.95	8.94	34.19	4.28
Si	14	K-series	2.91	2.01	3.28	0.20
P	15	K-series	1.19	0.82	1.22	0.11
V	23	K-series	1.71	1.18	1.06	0.13
Cr	24	K-series	0.75	0.52	0.46	0.09
Mn	25	K-series	0.93	0.64	0.54	0.11
Fe	26	K-series	76.32	52.67	43.34	2.21
Mo	42	L-series	48.13	33.22	15.91	1.83
Total:			144.89	100.00	100.00	

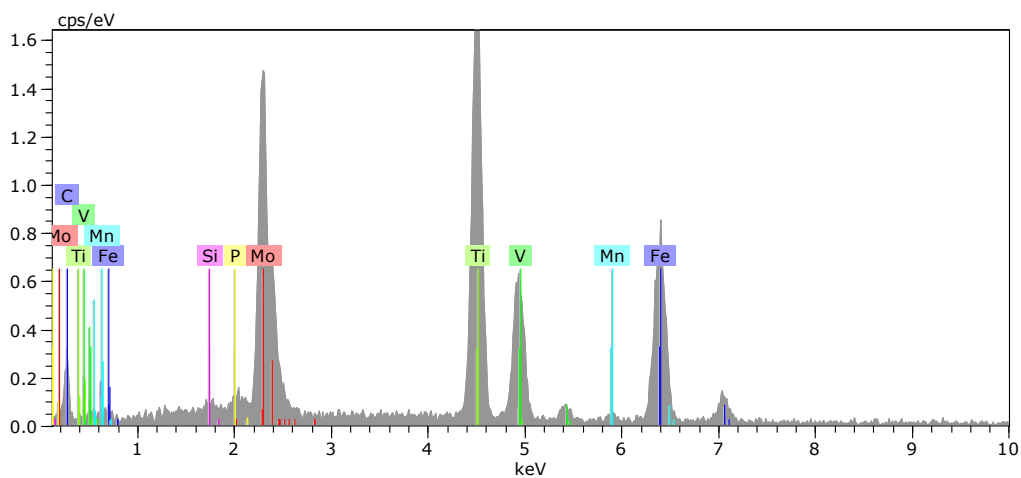


Composição química ferrite

HV:20.0kV

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	4.76	3.11	12.92	2.31
Si	14	K-series	0.69	0.45	0.80	0.10
Mn	25	K-series	0.99	0.65	0.59	0.12
Fe	26	K-series	146.86	95.80	85.69	4.12

Total: 153.31 100.00 100.00



Carboneto de Titânio

HV:20.0kV

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	17.92	12.97	41.91	5.09
Si	14	K-series	0.16	0.11	0.16	0.05
P	15	K-series	0.01	0.01	0.01	0.03
Ti	22	K-series	43.17	31.25	25.33	1.34
V	23	K-series	9.79	7.09	5.40	0.40
Mn	25	K-series	0.88	0.64	0.45	0.11
Fe	26	K-series	35.02	25.35	17.62	1.15
Mo	42	L-series	31.18	22.57	9.13	1.23

Total:

138.13

100.00

100.00

AMOSTRA S1F07

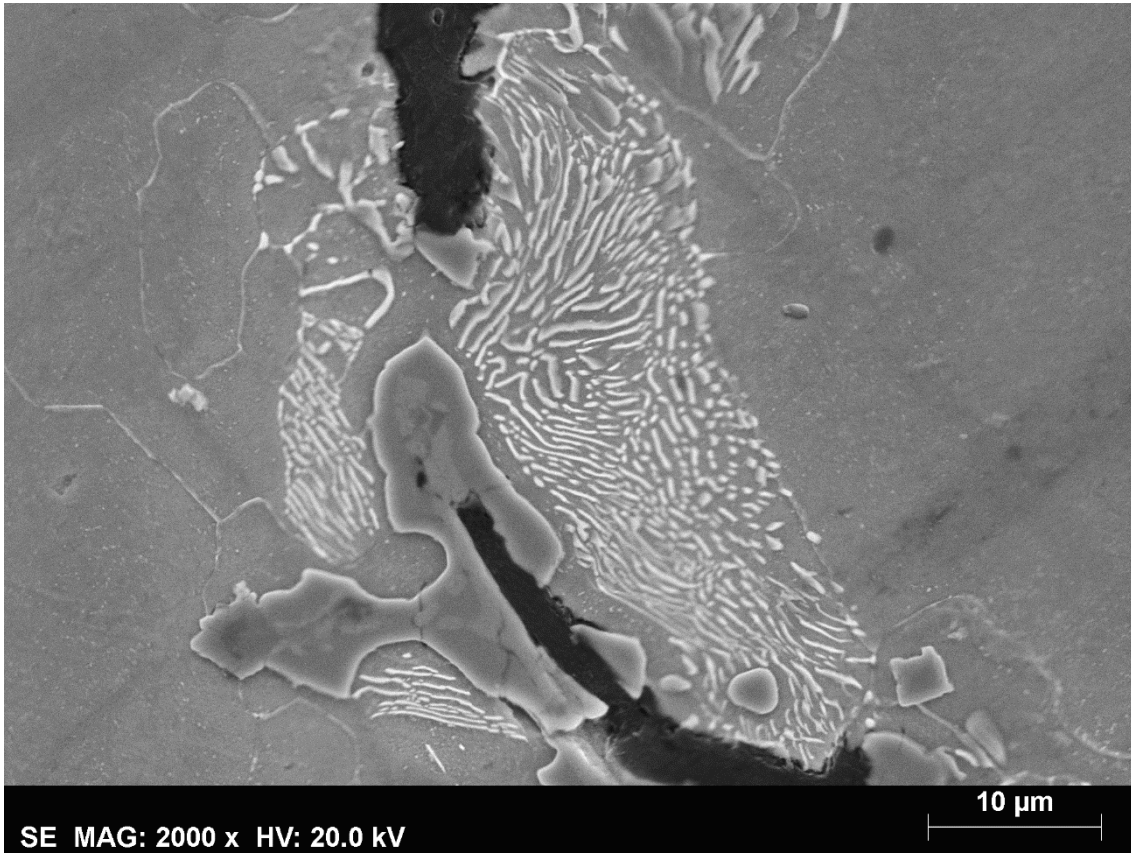
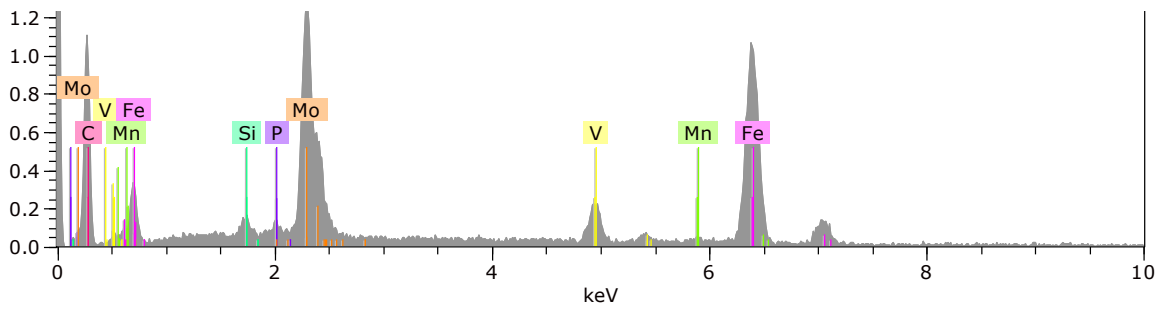
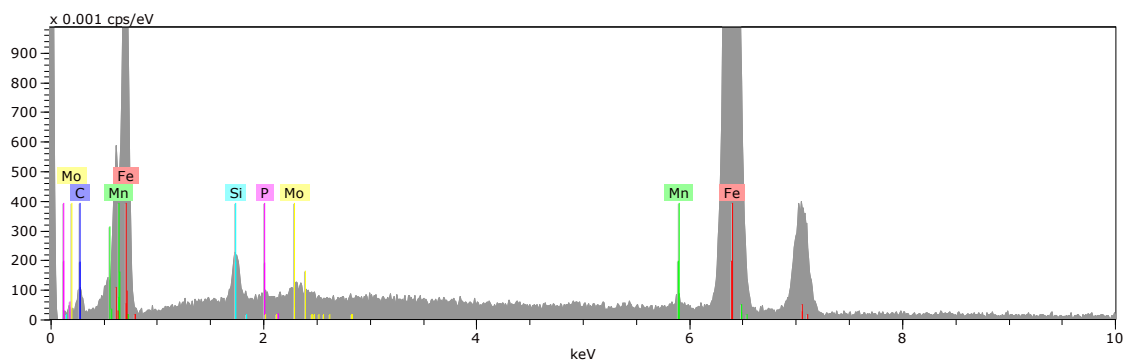


Figura 57-Identificação carboneto



Composição química carboneto HV:20.0kV

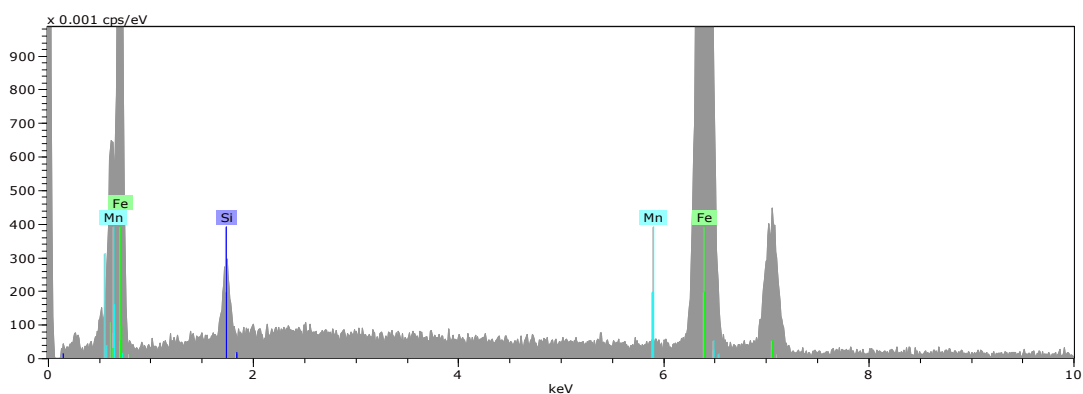
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	56.53	45.36	81.51	9.59
Si	14	K-series	0.76	0.61	0.47	0.08
P	15	K-series	0.09	0.07	0.05	0.04
V	23	K-series	4.05	3.25	1.38	0.18
Mn	25	K-series	0.70	0.57	0.22	0.08
Fe	26	K-series	39.28	31.52	12.18	1.17
Mo	42	L-series	23.22	18.63	4.19	0.90
Total:			124.64	100.00	100.00	



Composição química perlite

HV:20.0kV

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
C	6	K-series	6.06	5.21	20.22	1.70
Si	14	K-series	1.29	1.11	1.84	0.10
P	15	K-series	0.18	0.16	0.24	0.04
Mn	25	K-series	0.74	0.64	0.54	0.07
Fe	26	K-series	106.95	91.93	76.70	2.91
Mo	42	L-series	1.12	0.96	0.47	0.09
Total:			116.35	100.00	100.00	



Composição química ferrite

HV:20.0kV

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Si	14	K-series	1.66	1.75	3.42	0.13
Mn	25	K-series	0.26	0.27	0.27	0.05
Fe	26	K-series	92.83	97.97	96.30	2.56
Total:			94.75	100.00	100.00	

4.5 Análise de dureza

Tabela 25-Valores de dureza solicitados no caderno de encargos e fornecidos pela OMCO.

Dureza (HB)					
Localização no molde	Caderno de Encargos	Certificados OMCO			
	Lotes 06 e 07	Lote 06	Lote 07	Min	Max
	165 ± 15	156	151	130	170
	145 ± 10	131	156	110	190

Ao analisar o caderno de encargos da empresa BA Glass verificou-se que (conforme a tabela 25), foi requisitado um valor de dureza para a zona em contacto com o vidro compreendido entre os 150 HB e os 180 HB e para a zona das costas entre os 135 HB e os 155 HB.

Comparando estes valores com os emitidos nos certificados fornecidos pela metalúrgica OMCO verifica-se que existe concordância na zona em contacto com o vidro e discrepância na zona das costas. Sendo que para o lote 06 o valor nas costas é de 131 HB, inferior ao especificado e para o lote 07 é de 156 HB, superior ao especificado.

Para confirmar a análise de dureza fornecida pela metalúrgica OMCO realizou-se uma análise de dureza aos contramoldes (06 e 07) conforme apresentado nas tabelas 26 e 27.

- **Lote 06**

Tabela 26- Valores de dureza lote 06.

	Dureza (HBW)						Média
	Medições						
Amostra	1	2	3	4	5	6	
S1F06	151	149	149	150	151	148	149,50 ± 1,21
S2F06	150	147	148	146	146	145	147,00 ± 1,79
S2T06	133	120	125	127	124	122	125,17 ± 4,54
S3F06	141	147	143	146	148	146	145,17 ± 2,64
S3T06	125	115	125	118	138	130	125,17 ± 8,28

- **Lote 07**

Tabela 27-Valores de dureza lote 07.

	Dureza (HBW)						Média
	Medições						
Amostra	1	2	3	4	5	6	
S1F07	141	141	142	140	141	141	141,00 ± 0,63
S2F07	146	144	145	144	142	140	143,50 ± 2,17
S2T07	124	115	114	125	122	135	122,50 ± 7,66
S3F07	140	141	140	142	142	142	141,17 ± 0,98
S3T07	137	140	138	136	141	139	138,50 ± 1,87

A análise dos valores de dureza permitiu verificar que em ambos os moldes as zonas em contacto com o vidro (S1F06, S2F06, S3F06, S1F07, S2F07, S3F07) são as que apresentam maiores valores de dureza, tal como requerido pela empresa BA Glass, uma vez que são as zonas dos moldes que apresentam uma microestrutura mais refinada. No caso do lote 06 o valor médio referente à S1F06 foi de 149,50 HBW, da S2F06 foi de 147 HBW e o da S3F06 de 145,17 HBW, não se verificando uma grande disparidade de valores entre as secções. No que diz respeito ao lote 07, observou-se que o valor médio referente à S1F07 foi de 141 HBW, da S2F07 foi de 143,50 HBW e o da S3F07 de 141,17 HBW, sendo também valores semelhantes. Evidencia-se um decréscimo de valores de dureza das secções da frente do lote 07 em relação às do lote 06.

Os valores de dureza apresentados nos certificados da empresa de fundição referentes à zona em análise são de 156 HBW para lote 06 e 151 HBW para o lote 07. Estes valores encontram-se dentro do especificado no caderno de encargos de 165 ± 15 HBW. No entanto diferem dos valores medidos, sendo estes últimos inferiores, não se encontrando dentro do limite especificado. As discrepâncias entre os valores de dureza podem estar relacionadas com o facto de tanto no caderno de encargo como nos certificados aparecer um único valor de dureza que consideram representativo desta região do molde, ao passo que nesta análise foram consideradas duas regiões a cotas diferentes no molde, podendo não coincidir a zona de medição. Associado a este decréscimo de dureza face ao estabelecido podem resultar defeitos de acabamento superficial no vidro.

No que diz respeito às costas dos moldes, observa-se uma maior disparidade entre os valores de dureza, estando associada à não uniformidade da microestrutura nesta zona do molde. No caso do lote 06 o valor médio referente à S2T06 foi de 125,17 HBW e o da S3T06 de 125,17 HBW. Em relação ao lote 07 o valor médio referente à S2T07 foi de 122,50 HBW e o da S3TC06 de 138,50 HBW. Este último valor de dureza está associado ao refinamento da microestrutura observado nesta zona.

4.6 Análise dilatométrica

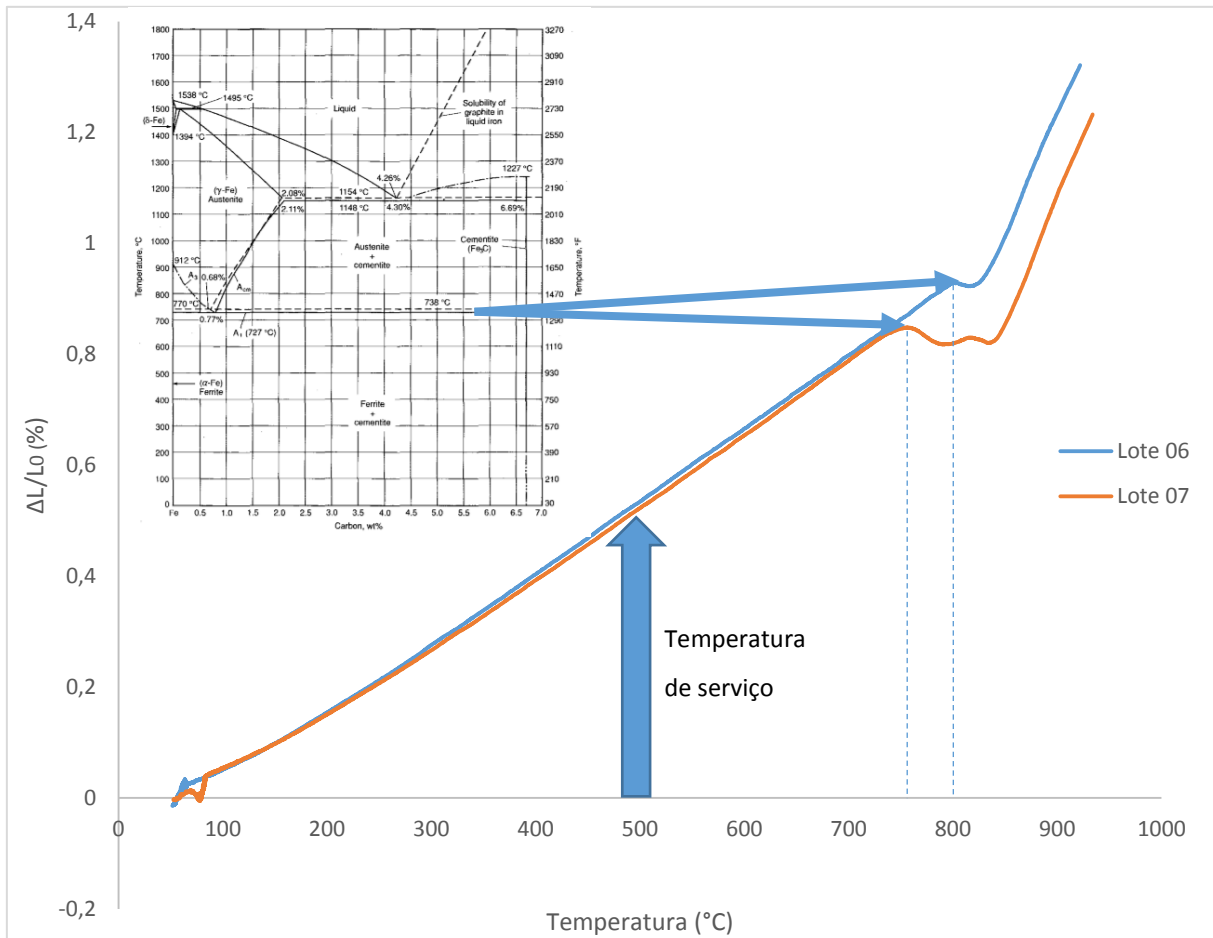


Figura 58- Curvas dilatométricas lote 06 e lote 07

Tabela 28- Coeficiente de expansão térmica linear para diferentes ranges de temperatura

Coeficiente de expansão térmica linear		
Intervalo de temperatura (°C)	Lote 06 ($10^{-7} \cdot 1/K$)	Lote 07 ($10^{-7} \cdot 1/K$)
100 - 400	115,05	112,80
300 - 500	130,18	128,40
400 - 600	131,23	130,43

Com base nos resultados de FRX os teores mais elevados em Cr e V na amostra 06 podem justificar uma temperatura de reação eutectóide mais elevada. O Zn difere também na composição das duas amostras e poderá ter algum efeito nas temperaturas da reação eutectóide (porém não encontramos qualquer referência a este elemento na literatura que possa identificar o papel que desempenha).

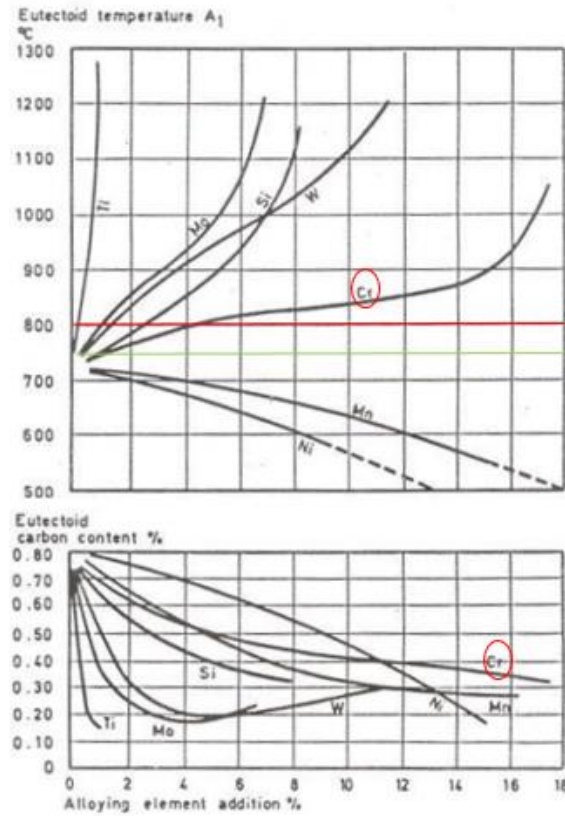


Figura 59- Temperatura eutectóide em função do teor de elementos de liga

A observação das curvas dilatométricas permite verificar uma diminuição na temperatura da reação eutectóide para a liga 07 em relação ao lote 06. A reação eutectóide no contramolde 07 ocorre uma temperatura ~50°C inferior à temperatura observada no contramolde 06. O afastamento das temperaturas para a situação de equilíbrio termodinâmico e equilíbrio metaestável aumenta com o teor em Si.

5 Conclusões

Das diferentes análises efetuadas concluímos que termograficamente os moldes foram divididos em 3 zonas. Quimicamente a composição dos 2 moldes é ferro fundido cinzento com composição hipereutética. Na análise de Difração de Raios-X não foi identificada qualquer diferença entre os moldes. Na análise metalográfica, verificou-se diferenças entre os moldes, tendo o contramolde 06, na zona da frente, crescido em teor de grafite à medida que se desce ao longo do perfil do molde (de S1 para S2 e S3) e o contramolde 07 (frente) decrescido em teor de grafite ($S1 > S2 > S3$), o que justifica diferentes escoamentos de calor entre os moldes. Confirmou-se a presença de ferrite como fase predominante da matriz, encontrando-se também presente a perlite e alguns carbonetos. Com a técnica microscopia electrónica de varrimento verificou-se a presença significativa de carbonetos de molibdénio, manganês e vanádio em ambos os moldes e também de titânio no molde 07. Os valores de dureza confirmam a presença de uma microestrutura mais refinada na zona da frente (zona em contacto com o vidro) através de valores mais elevados. Na zona de trás dos moldes verificou-se uma maior disparidade entre os valores de dureza, estando associada à não uniformidade da microestrutura nesta zona. Da análise dilatométrica concluiu-se que o lote 06 apresenta um coeficiente de expansão térmica linear ligeiramente superior ao lote 07.

O conjunto destes dados não permitiu justificar o defeito gelha, ficando em aberto a possibilidade de ter outra origem, nomeadamente mecânica ou térmica.

6 Trabalho Futuro

De seguida são feitas algumas sugestões para trabalho a desenvolver que visam complementar o trabalho realizado.

Seria importante a realização de ensaios de condutividade térmica, uma vez que existem diferenças metalográficas que podem justificar discrepâncias no valor desta propriedade, nomeadamente o tamanho das lamelas nas costas do molde 07 e a presença de carbonetos.

Igualmente importante seria a confirmação das dimensões dos moldes, nomeadamente verificando se se encontram em conformidade com o desenho técnico.

7 Referências bibliográficas

“BA Glass.” [Online]. Available: <http://www.bavidro.com/pt/>.

Abbasi, H. R., Bazdar, M., & Halvae, A. (2007). Effect of phosphorus as an alloying element on microstructure and mechanical properties of pearlitic gray cast iron. *Materials Science and Engineering A*, 444(1–2), 314–317. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.108>

ASTM A247 - 03A. (1998). Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite in Iron Castings 1. *American Society for Testing and Materials*, 67(Reapproved), 3–4. <https://doi.org/10.1520/A0247-10.2>

Cingi, M., Arisoy, F., Başman, G., & Şeşen, K. (2002). The effects of metallurgical structures of different alloyed glass mold cast irons on the mold performance. *Materials Letters*, 55(6), 360–363. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00393-2](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00393-2)

de Sousa, J. A. G., Sales, W. F., & Machado, A. R. (2018). A review on the machining of cast irons. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 94(9–12), 4073–4092. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-1140-1>

Ding, X. fei, Li, X. zheng, Feng, Q., Matthias, W., & Huang, S. yao. (2017). Microstructure evolution in grey cast iron during directional solidification. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 24(8), 884–890. <https://doi.org/10.1007/s12613-017-1474-6>

Ding, X., Li, X., Huang, H., Matthias, W., Huang, S., & Feng, Q. (2018). *Effect of Mo addition on as-cast microstructures and properties of grey cast irons. Materials Science and Engineering A* (Vol. 718). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.095>

Elliott, R. (1988). An introduction to cast irons. *Cast Iron Technology*, 1–45. <https://doi.org/10.1016/b978-0-408-01512-7.50004-5>

Fernandes, F., Lopes, B., Cavaleiro, A., Ramalho, A., & Loureiro, A. (2011). Effect of arc current on microstructure and wear characteristics of a Ni-based coating deposited by PTA on gray cast iron. *Surface and Coatings Technology*, 205(16), 4094–4106. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.008>

Forming, G. (2002). Forehearths of the future. *Glass International*, 25(3), 13.

Gundlach, R., Meyer, M., & Winardi, L. (2015). Influence of Mn and S on the properties of cast iron Part III - Testing and analysis. *International Journal of Metalcasting*, 9(2), 69–82. <https://doi.org/10.1007/BF03355617>

Hollands, L. (1998). *The glass-to metal interface during container forming processes*. Retrieved from <http://etheses.whiterose.ac.uk/2984/>

Holmgren, D. (2005). Review of thermal conductivity of cast iron. *International Journal of Cast Metals Research*, 18(6), 331–345. <https://doi.org/10.1179/136404605225023153>

- J.R. Davis. (2001). *Alloying Understand The Basic*. [https://doi.org/10.1016/S1877-1823\(09\)70027-X](https://doi.org/10.1016/S1877-1823(09)70027-X)
- Jabbari, M., Davami, P., & Varahram, N. (2012). Numerical modeling and experimental validation of microstructure in gray cast iron. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 19(10), 908–914. <https://doi.org/10.1007/s12613-012-0646-7>
- Kovačec, M., Pilipović, A., & Štefanić, N. (2010). Improving the quality of glass containers production with plunger process control. *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 3(4), 304–310. <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2011.02.003>
- Le Bourhis, E. (2014). *Glass: Mechanics and Technology: Second Edition*. *Glass: Mechanics and Technology: Second Edition* (Vol. 9783527337). <https://doi.org/10.1002/9783527679461>
- Lerner, Y. (2003). Titanium in the rapidly cooled hypereutectic gray iron. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 12(2), 141–146. <https://doi.org/10.1361/105994903770343277>
- MANN, P., DÖLL, W., & KLEER, G. (1994). Glass in contact with mould materials for container production. *Glass Science and Technology (Frankfurt)*, 68(12), 389–399.
- Manuel, J., Llavona, A., Dioszegi, A., & Hernando, J. C. (2016). *Materials and Manufacturing Engineering Jose Manuel Amieva Llavona Attila Dioszegi, Juan Carlos Hernando and Manuel Rendueles de la Vega 2016*.
- Mashloosh, K. M. (2015). Wear resistance of different types of cast iron used in glass blow mould. *Diyala Journal of Engineering Sciences*, 08(03), 1–21.
- Matsushita, T., Ghassemali, E., Saro, A. G., Elmquist, L., & Jarfors, A. E. W. (2015). On thermal expansion and density of CGI and SGI cast irons. *Metals*, 5(2), 1000–1019. <https://doi.org/10.3390/met5021000>
- Navarro, J. El Vidrio. J. M. F. Navarro, El vidrio, Tercera ed. Madrid: ARTEGRAF, S.A., 2003.
- Nakae, H., & Shin, H. (2001). Effect of graphite morphology on tensile properties of flake graphite cast iron. *Materials Transactions*, 42(7), 1428–1434. <https://doi.org/10.2320/matertrans.42.1428>
- Noguchi, T., & Shimizu, K. (1993). Accurate Evaluation of the Mechanical Properties of Grey Cast Iron. *Cast Metals*, 6(3), 146–152. <https://doi.org/10.1080/09534962.1993.11819141>
- Pero-Sanz Elorz, J. A., Fernández González, D., & Verdeja, L. F. (2018). *Physical Metallurgy of Cast Irons*. *Physical Metallurgy of Cast Irons*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-97313-5>
- Pluphrach, G. (2010). Study of the effect of solidification on graphite flakes microstructure and mechanical properties of an ASTM A-48 gray cast iron using steel molds. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 32(6), 613–618.
- Radzikowska, J. M., & Foundry, T. (2018). Metallography and Microstructures of Cast Iron[1]. *Cast Iron Science and Technology*, 379–398. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v01a.a0006342>
- Samuel, C., & Viswanathan, S. (2008). Transformation kinetics and ferrite-pearlite ratios in a 65-45-12 ductile

iron. *International Journal of Metalcasting*, 2(4), 55–63. <https://doi.org/10.1007/bf03355436>

Sarwar, M., & Armitage, A. W. (2003). Tooling requirements for glass container production for the narrow neck press and blow process. *Journal of Materials Processing Technology*, 139(1–3 SPEC), 160–163. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00214-0](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00214-0)

Sheikholeslami, M., & Boutorabi, S. M. A. (2012). A research on the calculation of graphitization ability of gray cast irons. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 9(4), 28–33.

Singh, R. (2016). Cast Iron. *Applied Welding Engineering*, 65–81. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804176-5.00007-4>

Stefanescu, D. M. (1990). ASM Handbook, Volume 1: Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys: Compacted Graphite Iron. *Metals Handbook*, 1(January 1990), 56–70. <https://doi.org/10.1361/asmhba0001>

Stefanescu, D. M. (2014). Thermodynamic Properties of Iron-Base Alloys, (February). <https://doi.org/10.1361/asmhba0005190>

Stoian, E. V., Bratu, V., Enescu, C. M., & Ungureanu, D. N. (2019). Researches Regarding the Influence of Alloying Elements on the Mechanical Properties of Lamellar Graphite Cast Iron. *Scientific Bulletin of Valahia University - Materials and Mechanics*, 16(15), 11–16. <https://doi.org/10.1515/bsmm-2018-0012>

Anexo A

<u>No. 96 IRON</u>		
CHEMICAL COMPOSITION		
	TARGET	RANGE
TOTAL CARBON	3.57%	± 0.08%
MANGANESE	0.60%	± 0.10%
SILICON	2.00%	± 0.10%
SULPHUR	0.033%	± 0.027%
PHOSPHORUS	0.00%	± 0.20%
CHROMIUM	0.00%	± 0.20%
NICKEL	0.00%	± 0.50%
MOLYBDENUM	0.53%	± 0.08%
VANADIUM	0.12%	± 0.03%
TITANIUM	0.22%	± 0.03%
COPPER	0.00%	± 0.50%
IRON	BASE	
CARBON EQUIVELANT	4.23%	± 0.07%

CARBON EQUIVALENT = TOTAL CARBON + (SILICON+PHOSPHORUS)/3

HARDNESS: 145 ± 10 HB on the back of the casting

METALLOGRAPHY:

AT THE GLASS CONTACT SURFACE:

GRAPHITE TYPE A/D: Size 6 to 8

MATRIX STRUCTURE: 85% Ferrite minimum
15% Pearlite maximum

PRIMARY CARBIDES: None wanted

1" (25 mm) BELOW THE GLASS CONTACT SURFACE:

GRAPHITE TYPE A/D: Size 4 to 5

MATRIX STRUCTURE: 85% Ferrite minimum
15% Pearlite maximum

PRIMARY CARBIDES: None wanted / Trace Permitted.

ANNEALING PROCESS: To be determined by the supplier.

WELDED SURFACE HARDNESS: 25 to 30 HRC except mold and blank outside diameters and backs to be 35 to 45 HRC.

ALL MOLD EQUIPMENT WITH WELDED SURFACES TO BE STRESS RELIEVED PER MO-4175 AFTER WELDING.



BHK, REV. 16 APRIL 2007, RDR

CHKD: _____ APPD: _____

GS-800

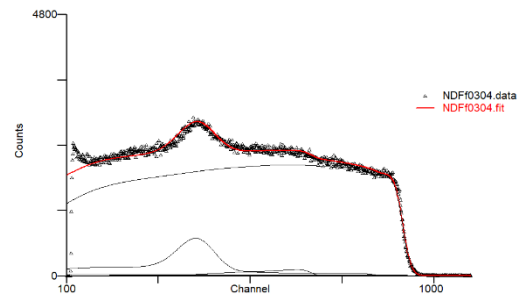
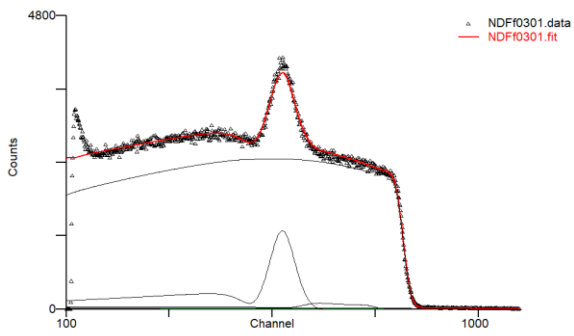
Anexo C

Amostra Lote 07

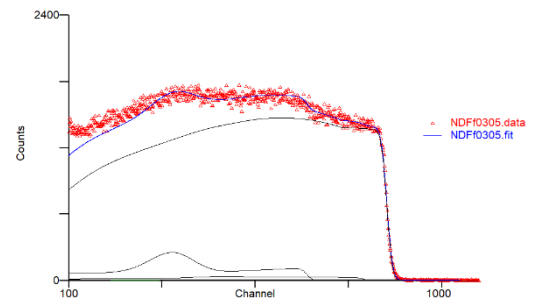
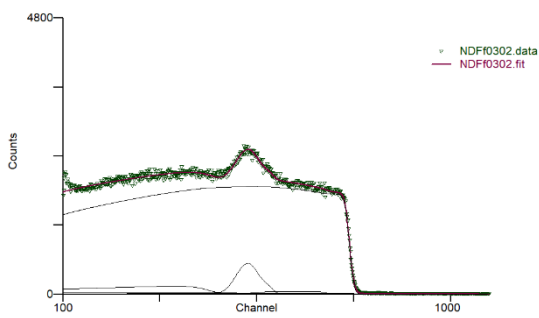
Espectros a 1.8 MeV

Espectros a 2 MeV

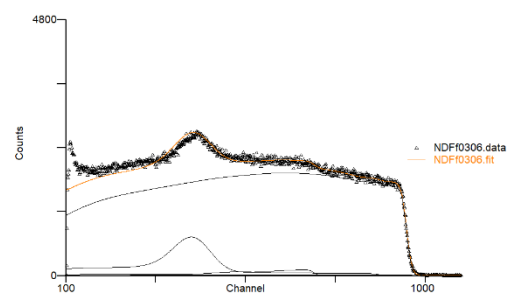
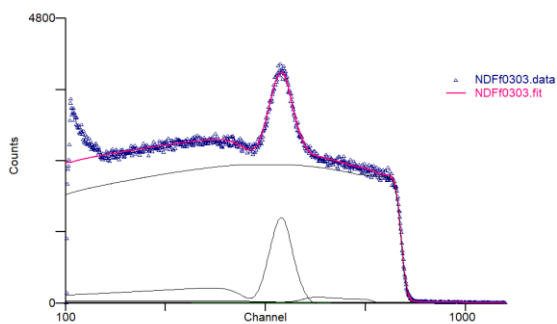
Detector 1



Detector 2



Detector 3



Anexo D

Condições ensaio de dureza segundo NP EN ISO 6506-1 (2009)

Material	Dureza Brinell HBW	Relação Força/Diâmetro $0,102 \times \frac{F}{D^2} \text{ N/mm}^2$
Ferro Fundido	<140	10
	≥140	30

Tabela X- Relação $0,102 \times \frac{F}{D^2}$

Nos ensaios de ferro fundido, o diâmetro nominal da esfera deve ser igual a 2,5mm, 5mm ou 10mm, tendo sido utilizada a esfera de menor diâmetro.

Símbolo de dureza	Diâmetro da esfera D (mm)	Relação Força/Diâmetro $0,102 \times \frac{F}{D^2} \text{ N/mm}^2$	Valor nominal da força de ensaio F	
HBW 2,5/187,5	2,5	30	1,839	kN
HBW 2,5/62,5	2,5	10	612,9	N

Anexo E

Determinação fração de grafite

Image J

1.º Subtract Background

2.º Enhance Contrast

3.º Threshold

Exemplo de determinação para amostra **S2F07**.

