TINTAS PARA FUNDIÇÃO

INTRODUÇÃO

As tintas aplicadas em moldes e machos em fundição atuam sobre as superfícies dos mesmos facilitando alcançar as qualidades desejadas nas peças fundidas. Elas quase sempre servem para proporcionar uma face de molde ou macho mais lisa e mais resistente à agressão representada pelo metal líquido, diminuindo a rugosidade nas peças fundidas e evitando eventuais reações decorrentes do contato direto da face do molde com o metal líquido ou seus produtos de oxidação. Em certas situações, no entanto, usam-se tintas cuja única função é condicionar a atmosfera do molde e que de modo algum evitam o contato direto do metal líquido com as faces do molde ou macho.

As tintas de fundição mais simples consistem, geralmente, de materiais sólidos em suspensão em algum meio de dispersão (veículo) líquido e, dependendo de sua viscosidade, são aplicadas sobre a superfície de moldes e machos por pincelamento, aspersão, imersão, lavagem ou espatulação.

Não se tem informação sobre o início do seu emprego. Os primeiros estudos sistemáticos relativos a tintas de fundição foram publicados a partir dos anos 1950. Nessa época apareceram as primeiras tintas comerciais à base de zirconita, que logo encontraram espaço na fundição de aços e ferros fundidos.

Até então, qualquer tinta para moldes ou machos era inteiramente preparada na própria fundição. As formulações de tintas constituíam parte importante do patrimônio técnico das fundições, sendo, portanto, tratadas com confidencialidade. Dependendo do tipo de ligante empregado para fixar a camada aplicada, o conjunto meio de dispersão / ligante podia enquadrar-se em uma das seguintes categorias:

- Soluções aguosas de dextrina, melaço, acúcares, amidos e resinas sintéticas
- Soluções alcoólicas de resinas naturais ou sintéticas
- Soluções de acetato de celulose em acetona
- Soluções aquosas de silicatos solúveis (de sódio ou de potássio).

Entretanto, a maioria das tintas empregadas pelas fundições até os anos 50 era constituída de suspensões ou soluções aquosas, de modo que as estufas para a secagem de machos e moldes pintados não eram itens raros dentre os equipamentos das fundições bem montadas. As tintas produzidas por empresas especializadas ofereciam graus de homogeneidade e níveis de qualidade dificeis de alcançar nos produtos "caseiros", de modo que, ainda que a um custo inicial maior, as fundições acabaram por abandonar a produção interna de tintas e incorporar o produto comercial em sua tecnologia.

A segunda metade do século vinte foi marcada pelo aparecimento de muitas novas famílias de ligantes para moldes e machos, o que obrigou a adequações e a novos desenvolvimentos de tintas para fundição. Por exemplo, a introdução do processo silicato-CO₂ conduziu ao emprego de tintas utilizando álcool como meio de dispersão.

A introdução, no início, dos anos 60, dos ligantes de moldes e machos a base de resinas sintéticas, trouxe novos desafios, principalmente para os fundidores de peças altamente seriadas em ferro fundido cinzento; nos 15 anos seguintes, parte desses problemas foi resolvida através do uso de silicatos hidratados de magnésio (talco), em combinação com pós de grafita e/ou coque calcinado.

Com a progressiva redução da espessura de parede dos fundidos e da seção dos machos, as tintas existentes no mercado tendem a atingir seu limite de aplicação, e começam a apresentar problemas com porosidades e bolhas de gases, motivando os desenvolvimentos mais recentes. Estes objetivam chegar a produtos com menor geração de gases, principalmente através de:

- 1. Elevada capacidade de isolamento térmico de modo a retardar a transferência de calor
- 2. Elevado grau de deformação a altas temperaturas.

FUNÇÕES DAS TINTAS PARA MOLDES E MACHOS

As *funções* das tintas modernas para fundição continuam as mesmas dos primórdios de sua utilização e estão resumidas a seguir:

Atuar sobre a superficie do macho ou molde, visando melhoria das características de

- Dureza
- Resistência a Friabilidade

Melhorar o aspecto do fundido quanto a

- Rugosidade
- Aderências
- Limpeza

Reduzir ou eliminar a ocorrência de defeitos superficiais tais como

- Veiamento
- Penetração
- Bolhas de gases
- Superficie com dobras
- Escamas
- Erosão
- Decorrentes de reações químicas superficiais entre metal e molde ou macho

Atuar sobre a microestrutura superficial do fundido, através de materiais metalurgicamente ativos, por exemplo:

- Telúrio
- Bismuto
- Estanho, etc

Pode-se dizer, de uma forma geral, que o emprego de tintas tem por objetivo a obtenção de uma superfície lisa e limpa no fundido, o que pode exigir também uma redução dos efeitos da expansão dos grãos de quartzo.

A *composição* de uma moderna tinta para fundição tem os mesmos elementos *básicos* das primeiras tintas, compondo-se sempre de:

- uma ou mais *cargas minerais*, desde refratárias até altamente refratárias;
- *meio de dispersão* ou *veículo*;
- agentes de suspensão, em geral coloidais;
- ligantes com a função de fixadores

CARGAS MINERAIS

As cargas minerais mais empregadas nas formulações de tintas para fundição podem ser assim classificadas:

- 1. *Materiais carbonáceos*, tais como grafita e coque moído;
- 2. Silicatos, tais como silicato de zircônio e silicato de magnésio;
- 3. **Óxidos**, tais como, por exemplo, MgO, SiO₂ e Al₂O₃.

O quadro seguinte resume os materiais mais empregados como cargas minerais:

CARGAS MINERAIS PARA TINTAS (segundo VDG-Merkblatt R 150)				
Materiais carbonáceos	Silicatos	Óxidos		
Grafite Coque moído Negro de Fumo	Silicato de Alumínio Silicato de Cálcio Silicato de Magnésio Silicato de Zircônio	Quartzo Magnesita Rutilo Espinélios		

Além destes, que entram em formulações de tintas com diferentes graus de refratariedade, outros materiais são empregados com a finalidade de condicionar a atmosfera do molde em aplicações específicas. É o caso, por exemplo, do enxofre nas tintas para fundição de ligas de magnésio ou de ligas alumínio-magnésio.

As tintas formuladas com uma única carga mineral não são muito comuns atualmente e são empregadas quase que exclusivamente na fundição de aços. Todas os demais grupos de ligas exigem, cada vez mais, o emprego de combinações de cargas visando a obter propriedades bem definidas.

Nesse sentido, o grupo dos <u>silicatos com estrutura lamelar</u> desempenha uma importante função. A estrutura cristalina lamelar desses minerais propicia melhores propriedades na formulação de uma tinta para fundição, atribuíveis a três razões principais:

- 1. Na camada de tinta aplicada, as lamelas tendem a se dispor paralelamente à superfície pintada, de tal maneira que é possível um deslizamento entre elas. Afirma-se que, com isso, a camada de tinta retém uma certa deformabilidade, a ponto de não se romper, preservando a continuidade da camada, quando os grãos de quartzo da base sobre a qual está aplicada expande-se. Desse modo, em alguns casos, mesmo trincas na base poderiam permanecer encobertas.
- 2. Os minerais de estrutura lamelar proporcionam camadas de tinta bastante fechadas, que se constituem em eficientes barreiras contra a penetração do metal líquido. Isto é de especial relevância quando se considera que na solidificação dos ferros fundidos usuais, de baixo fósforo, a grafitização exerce pressões sobre o líquido eutético residual, altas o suficiente para faze-lo penetrar no molde/macho, mesmo através de poros muito finos da camada de tinta, principalmente nos pontos quentes das peças.
- 3. A disposição das lamelas em várias camadas paralelas à superfície pintada proporciona à película de tinta, após secagem, o alto poder de isolamento térmico característico desse tipo de estrutura. Com isso, o aquecimento do molde/macho dá-se de modo muito menos intenso e rápido, amenizando os efeitos da expansão do quartzo e reduzindo a velocidade de geração de gases.

Alguns dos minerais mais importantes e mais freqüentemente empregados estão relacionados nas tabelas de I a III.

Tabela I – Materiais carbonáceos

Carga Mineral	Densidade	Ponto de Fusão	Formato de Grão	Composição
Grafite	aprox. 2,2	1.600 - 5.000 °C	irregular, angular-lamelar	70 % C
Coque	1.9 - 2	> 1.700 °C	irregular	90 % C

Tabela II – Silicatos de estrutura cristalina lamelar

Carga Mineral	Densidade	Ponto de Fusão, °C	Formato de Grão	Fórmula
Caulim	2,65	1.700	Lamelar	$Al_2[(OH)_4.Si_2O_5]$
Pirofilito	2,8	1.700	lamelar-angular	$Al_2[(OH)_2.Si_4O_{10}]$
Talco	2,8	1.000	Lamelar	$Mg_3[(OH)_4.Si_2O_5]$
Mica	2,85	900	Lamelar	$KAl_2[(OH)_2.AlSi_3O_{10}]$

Tabela III – Óxidos e silicatos de estrutura cristalina não lamelar

Carga Mineral	Densidade	Ponto de Fusão, °C	Formato de Grão	Fórmula
Zirconita	4,6	2.200	irregular-angular	ZrSiO ₄
Olivina	5,2	1.750	irregular-angular	Mg_2SiO_4
Mulita	3,16	1.600	irregular-angular	$3Al_2O_3.2SiO_2$
Chamote	2,6	1.700	Irregular	Al ₂ O ₃ .SiO ₂
Quartzo	2,6	1.700	Angular	SiO_2
Magnesita	3,6	2.800	Angular	MgO
Corundum	3,9	2.050	Irregular	Al_2O_3
Cromita	4,0	> 1.600	Irregular	Al ₂ O ₃ .Cr ₂ O ₃ FeO

A tabela IV relaciona os tipos de materiais refratários e os tipos de ligas metálicas em cuja fundição são empregados.

Tabela IV – Tipos de materiais refratários empregados como cargas minerais de tintas para fundição e seus principais campos de aplicação.

Carga Mineral	Aços	Ferros cinzentos e nodulares	Ligas de alumínio e magnésio	Ligas de cobre
Grafita	Não	Sim	Sim	Sim
Coque	Não	Sim	-	-
Caulim	Não	Sim	Sim	Não
Talco	Não	Sim	Sim	Não
Pirofilito	Sim	Sim	Sim	Sim
Zirconita	Sim	Sim	-	-
Olivina	Sim	Sim	-	-
Mulita	Sim	Sim	-	-
Magnesita	Sim	Sim	Sim	-
Corundum	Sim	Sim	Sim	-
Cromita	Sim	-	-	-

Na fundição de *aços*, devido às elevadas temperaturas de fusão e por motivos metalúrgicos, somente poucos materiais podem ser empregados.

A zirconita continua aqui com a maior importância. A olivina e a magnesita praticamente só são empregadas em aço ao manganês. A mulita está limitada a peças de pequeno peso. O corundum se apresenta como alternativa econômica para zirconita.

Aqui se pode ter bom desempenho de acabamento superficial com cromita, principalmente em peças de aço pesadas. Infelizmente, seu emprego generalizado é dificultado pelo preço deste material.

Na fundição de *ferros fundidos*, empregam-se praticamente todos os tipos de cargas minerais, varias delas, porém, só em pequenas quantidades de modo a conferir propriedades específicas aos produtos. Propositalmente também são empregados minerais com fases de ponto de fusão baixos. Estes têm como objetivo conferir à tinta a capacidade de deformar-se a altas temperaturas.

As *ligas não ferrosas*, tanto as pesadas quanto as leves, não requerem desempenhos tão elevados das cargas minerais. Nos *não ferrosos pesados* a evolução de gases proveniente da água de cristalização de alguns minerais é extremamente prejudicial. Estes, portanto, devem ser excluídos.

Nos fundidos de *alumínio* é muito importante o efeito desmoldante conferido pela carga mineral. Aqui, algumas combinações de cargas propiciam excelentes resultados. Além disso, o processo de macharia e moldagem tem

grande importância.

A *granulometria* da carga mineral constituinte da tinta, qualquer que seja o seu tipo, afeta a viscosidade, a tendência à decantação e a tendência ao fissuramento na secagem. Quanto maiores as partículas, maior a tendência à decantação e, quanto mais finas, maior a tendência ao fissuramento da camada aplicada na secagem. Assim, a granulometria dos sólidos em suspensão na tinta resultará de um compromisso entre essas duas tendências, considerada a densidade real do sólido. Como regra geral, um pó que passe totalmente pela peneira de 200 malhas por polegada (74 μm) e que não tenha mais que 50% (em peso) abaixo da peneira 325 (44 μm), proporciona tintas que são camadas suficientemente lisas para a maioria das aplicações e, ao mesmo tempo, não são particularmente suscetíveis de fissuramento por secagem (a não ser por formulação incorreta da tinta).

MEIOS DE DISPERSÃO (VEÍCULOS)

Os veículos são líquidos que servem de meios de dispersão das cargas minerais, permitindo sua aplicação sobre as superfícies dos moldes e machos.

Procura-se, sempre que possível, principalmente em atividades de moldagem ou macharia altamente seriadas, utilizar a água como veículo. Mas os álcoois industriais, com predominância do isopropanol (principalmente na Europa), exercem um papel muito importante nesse campo.

Os solventes clorados (cloro-carbono e fluor-cloro-carbono) não são mais utilizados nas aplicações comuns, pois representam ameaças à saúde e ao meio ambiente. Entretanto, devido ao seu baixo ponto de ebulição, ainda são empregados na moldagem a vácuo.

A tabela V apresenta uma visão das propriedades mais importantes dos solventes.

Tabela V -	- Meios de	dispersão	(veículos) de maior	anlicação	em tintas i	para fundição
I unciu 1	TILCIOS GC	dispersuo	(I CICUIOS	, ac maior	apiicação	CIII tilitus	pai a iunaição

VEÍCULO	Ponto de ebulição °C	Peso específico	Ponto de fulgor °C	Limite de exposição	Índice de saponificação	Código de periculosidade
Água	100	1,0	-	-	-	-
Metanol	64	0,79	6,5	200	6,3	В
Etanol	78	<u>0,80</u>	12	1000	8,3	В
Isopropanol	80	0,79	12	400	105	В
Isobutanol	107	0,80	28	100	25	В
Benzina técnica	80/100	0,70	-20	500	303	A 1
Acetona	56	0,79	-19	1000	2,1	В
Cloreto de metileno	40	1,33	-	200	1,8	-
1-1-1 Tricloroetano	74	1,32	-	200	2,4	-
Triclorofluoroetano	<u>47,6</u>	1,58	-	1000	1,3	-

AGENTES DE SUSPENSÃO

Esses materiais têm a finalidade de eliminar ou retardar a sedimentação das partículas minerais suspensas no veículo ou meio de dispersão. Para essa finalidade empregam-se, em geral, materiais que, através de inchamento ou formação de colóides no meio de dispersão, estabelecem uma estrutura que sustenta as partículas minerais (tixotropia). Ao mesmo tempo, devido à absorção do meio dispersor com conseqüente inchamento, eles evitam que aquele líquido penetre a uma profundidade excessiva na base (molde ou macho) sobre a qual a tinta é aplicada. Estes materiais devem também, se possível, propiciar a formação de uma camada uniforme de tinta.

Os agentes de suspensão de menor custo são as bentonitas sódicas, pelas propriedades tixotrópicas que apresenta

quando em suspensão aquosa. Alguns materiais orgânicos, como certos colóides derivados de algas marinhas (alginatos) e derivados de celulose (por exemplo, carboximetilcelulose) também encontram aplicação em tintas de fundição como agentes de suspensão.

O tipo e a quantidade de agente de suspensão utilizado influenciam marcadamente a viscosidade dinâmica da suspensão e, portanto, seu comportamento na fundição.

Em muitos casos os agentes de suspensão também possuem propriedades de fixação. Por exemplo, todas as argilas têm bom poder de fixação a elevadas temperaturas.

LIGANTES / FIXADORES

A fixação das partículas de carga mineral sobre moldes e machos ocorre com a ajuda de aglomerantes. Estes podem ser de origem orgânica ou inorgânica. Na prática, ambos os tipos são empregados.

Os fixadores devem prover a adesão das partículas da tinta à sua base de aplicação e, ao mesmo tempo, a coesão mútua entre as partículas da camada.

É importante que na fixação, que normalmente ocorre com a eliminação do dispersante, não ocorra migração do ligante para a superfície da tinta, pois, nesse caso, a resistência da tinta na sua base de aplicação ficaria enfraquecida, o que poderia facilitar / aumentar o lascamento da camada em aquecimento brusco (choque térmico) com o contacto com o metal.

Superficies de tinta muito duras, que não soltam quando atritadas, podem ser indício de forte migração de aglomerante.

RESUMO DOS TIPOS DE TINTAS

É possível agrupar os tipos de tintas conforme indicado a seguir (Bartsch):

1) Tintas refratárias a altamente refratárias, com refratários de textura granular e angular.

Vantagens: Normalmente não são reativas com óxidos, muitas vezes têm baixo volume de gases.

Desvantagens: Não têm atuação contra efeitos de expansão do quartzo.

2) Tintas com minerais de estrutura lamelar e eventual reação endotérmica. Por ocasião da expansão do quartzo, as lamelas podem deslizar umas sobre as outras, mantendo cobertas eventuais trincas ocorridas na base sobre a qual foram aplicadas. Uma reação endotérmica, por exemplo, por dissociação de carbonatos, propicia maior rapidez na formação de um filme sólido do metal.

Desvantagens: Elevada evolução de gases e possíveis defeitos por liberação de água de cristalização, com oxidação de componentes do banho metálico. Seu ponto de fusão limita o universo de aplicação.

3) Tintas que combinam diferentes minerais de modo a propiciar deformação a elevadas temperaturas. Ocorrem diferentes fases de amolecimento.

Desvantagens: Reativa com óxidos e escorias do banho de metal.

4) Tintas termicamente isolantes, obtidas com o emprego de minerais com baixa condutividade térmica. Retardam a transmissão de calor do metal para o interior do molde/macho, amenizando ou eliminando os efeitos das tensões causadas pelas expansão do quartzo. Em temperaturas elevadas formam-se fases sinterizadas.

Desvantagem: Requerem camadas muito espessas para funcionar adequadamente.

CARACTERÍSTICAS DAS TINTAS DE FUNDIÇÃO - CONTROLE

Na formulação de uma tinta de fundição, devem ser levados em conta, além dos característicos de composição, certas características físicas que determinarão o seu modo de aplicação, o seu desempenho comportamento durante a secagem e o seu desempenho durante o vazamento e solidificação da peça fundida.

A *viscosidade* é a característica física mais importante de uma tinta de fundição, porque regula a tendência à decantação dos materiais sólidos, a tendência ao fissuramento da camada aplicada durante a secagem e determina qual o método de aplicação mais conveniente (aspersão, imersão, lavagem, pincelamento, espatulação).

A medida da viscosidade pode ser feita diretamente, com um viscosímetro tipo Stormer ou Brookfield, por exemplo, ou indiretamente, através de medidas de *consistência* e *densidade* da suspensão. A consistência é determinada pelo tempo de escoamento da tinta através do bocal de um copo com formas e dimensões padronizadas (por exemplo, o copo conforme Recomendação CEMP-073). Usando a equação de calibração do bico utilizado,

$$v = a + \frac{t}{b}$$

converte-se o valor do tempo, t, de escoamento (em segundos) em viscosidade cinemática, v, (centi Stokes).

bico Nº	a	В
2	-9,53472	3,658
3	-12,0057	1,06
4	-4,09459	0,37
5	3,807453	0,161
6	20,34091	0,088
7	8,104167	0,048
8	-14,8276	0,029

O produto da viscosidade cinemática pela densidade (determinada com densímetro de imersão) fornece o valor da viscosidade dinâmica procurado.

Para pequenos acertos de composição da tinta, de modo a bem adapta-la ao método de aplicação escolhido, é suficiente o controle através da medida de densidade da suspensão, já que a ação corretiva neste caso envolve apenas o grau de diluição.

Normalmente, tintas de veículo aquoso com densidades entre 1,16 e 1,25 g/cm³ podem ser aplicadas por aspersão; entre 1,21 e 1,35 g/cm³ devem ser aplicadas por imersão ou lavagem e as tintas com densidades entre 1,32 e 1,53 g/cm³ requerem aplicação por pincelamento. É claro que esses limites não são rígidos, pois dependem da densidade do material sólido em suspensão.

É claro que a composição de uma tinta afeta diretamente sua propriedades de viscosidade e, por conseqüência, seu comportamento. Em estudo realizado no IPT sobre tintas para fundição formuladas com cargas minerais de zirconita, olivina, magnesita, pirofilito e cromita, tendo bentonita sódica como agente de suspensão e dextrina como ligante fixador, obtiveram-se experimentalmente correlações entre viscosidade e composição do seguinte tipo:

$$v = \frac{B}{\alpha \times R_V \times \left(\frac{A_L}{R_V}\right)^{\beta}} \qquad e \qquad \eta = \frac{B}{\gamma \times R_V \times \left(\frac{A_L}{R_V}\right)^{\delta}}$$

onde:

v = viscosidade cinemática, Stokes

 η = viscosidade dinâmica, poise

B = teor de bentonita

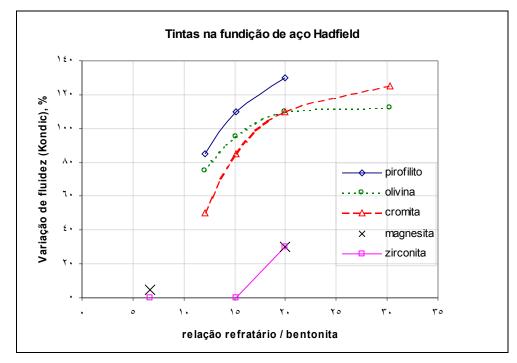
 R_V = teor de refratário (carga mineral) dividido pela densidade real do refratário A_L = água livre na tinta = água total – água ligada à bentonita

 α , β , γ , δ = coeficientes experimentais

Por exemplo, para a tinta de <u>olivina</u>, os coeficientes α , β , γ e δ encontrados experimentalmente estão inseridos nas equações abaixo:

$$v = \frac{B}{0,0426 \times R_V \times \left(\frac{A_L}{R_V}\right)^{1,4752}} \qquad e \qquad \eta = \frac{B}{0,0235 \times R_V \times \left(\frac{A_L}{R_V}\right)^{1,647}}$$

A camada pintada pode exercer grande influência sobre a <u>fluidez do metal</u>, efeito importante raramente estudado e pouco documentado na literatura técnica. Estudo efetuado no IPT mostrou que, dependendo da formulação da tinta, podem ser obtidas enormes melhorias na fluidez do metal no caso específico de fundição de aço ao manganês tipo Hadfield (12 a 14% Mn). Como os maiores aumentos de fluidez observados ocorreram para tintas de pirofilito, que é um mineral com estrutura lamelar, é possível que parte dessa melhoria seja devida a um efeito de isolamento térmico propiciado pela camada de tinta.



EVOLUÇÃO DAS TINTAS - TINTAS PARA FINALIDADES ESPECÍFICAS

Alguns fabricantes vêm dando ênfase maior ao desenvolvimento de tintas que apresentem possibilidade de deformar-se a temperaturas elevadas, o que exige a presença de fases com pontos de amolecimento inferiores às temperaturas que prevalecem na interface metal-molde.

Além da necessidade de contínuo desenvolvimento de novas tintas para acompanhar a evolução dos novos sistemas ligantes de moldagem e macharia, existe um campo de desenvolvimento à parte, que é o de tintas para o processo lost-foam, onde, além de uma função estrutural, a porosidade da camada pintada deve regular a passagem de gás na face do molde e, dessa forma, controlar a velocidade de enchimento do molde pelo metal líquido.

Outros desenvolvimentos na área de tintas para fundição são motivados pela necessidade de substituição de materiais. O esgotamento de algumas reservas de zirconita e o conseqüente encarecimento dessa matéria-prima de largo uso até recentemente o momento, constitui um exemplo marcante: hoje a zirconita é raramente empregada na fundição de ferros fundidos cinzentos, tendo sido substituída por outras cargas minerais.

BIBLIOGRAFIA

- BROSCH, C. D. e LO RÉ, V. M. A. "Areias de Fundição e Materiais de Moldagem". <u>Boletim nº 54</u>, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 1965.
- MIDDLETON, J. M. e McILROY, P. G. Mould paints and washes for steelfoundry use. <u>The British Foundryman</u>, **53**:429, out. 1960.
- BETTS, B. P. e KONDIC, V. Effects of mould dressings on casting fluidity of some alloys. <u>The British Foundryman</u>, **54**:1, jan. 1961.
- CAVALLANTE, F. L. e MARIOTTO, C. L. Influência das características físicas de tintas para fundição de aços sobre seu comportamento. <u>Metalurgia</u>, **23**(120):851-62, nov. 1967.
- BARTSCH, D. Nível tecnológico de tintas para fundição e seu desenvolvimento futuro. Palestra proferida por ocasião da entrega do prêmio ABIFA-Crios 1990, nov. 1990.