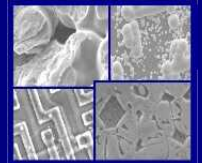




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

ESTUDO DA LIGA À BASE DE Zn-Al-Cu-Mg APLICADA NA FABRICAÇÃO DE JÓIAS FOLHADAS

Cristiane Fonseca Rick
Designer de Jóias

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

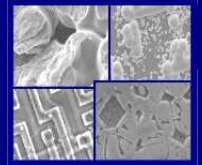
Porto Alegre, Julho de 2006.



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

ESTUDO DA LIGA À BASE DE Zn-Al-Cu-Mg APLICADA NA FABRICAÇÃO DE JÓIAS FOLHADAS

Cristiane Fonseca Rick

Designer de Jóias

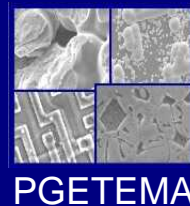
Orientadora: Prof^a.Dr^a. Eleani Maria da Costa

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais - PGETEMA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre, Julho de 2006.



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**
Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



ESTUDO DA LIGA À BASE DE Zn-Al-Cu-Mg APLICADA NA FABRICAÇÃO DE JÓIAS FOLHADAS

CANDIDATO: Cristiane Fonseca Rick

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de *MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS* e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós – Graduação em Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Prof^a. Dr^a. ELEANI MARIA DA COSTA – Orientadora

Faculdade de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da
PUCRS - PGETEMA

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. CARLOS ALBERTO MENDES MORAES

Faculdade de Engenharia
Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Área de Ciências Exatas e
Tecnológicas, Pós-Graduação e Pesquisa

Prof^a. Dr^a. BERENICE ANINA DEDAVID

Faculdade de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da
PUCRS – PGETEMA

AGRADECIMENTOS

- À Prof^ª. Dr^ª. Eleani Maria da Costa, Coordenadora e Professora do Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais, minha orientadora, pelo acompanhamento, dedicação, e principalmente pela paciência e compreensão nos meus momentos mais difíceis, que não foram poucos.
- Ao aluno de Iniciação Científica Felipe Dalla Vecchia, do Curso de Engenharia de Controle e Automação da PUCRS, por sua grande contribuição na realização dos experimentos.
- Aos funcionários da PUCRS, Nadia Amadeu – Secretária do PGETEMA e Sérgio Domingues Alegre – Técnico do LAMETT.
- Ao Centro de Microscopia e Microanálise – CEMM da PUCRS.
- À Profa. Berenice Anina Dedavid pelas considerações durante a apresentação do pré-projeto.
- À Qualitá Artefatos de Metais Ltda. por disponibilizar informações, materiais e infraestrutura que possibilitaram esta pesquisa.
- À Minas Zinco Ind. e Com. Ltda. por fornecer informações sobre as ligas desenvolvidas.
- Ao Professor César E. da Costa do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual do Estado de Santa Catarina – UDESC por tornar possível a realização das análises de DTA e Dilatometria.
- Ao Arno Kieling Steiger, funcionário do Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas- IPCT da PUCRS, pelo auxílio na efetuação das fotografias das peças folhadas.

- Às empresas que trabalhei durante o Mestrado, Artefatos de Metais Sebben, Ícaro Jóias, ULBRA e UCS e, às que trabalho atualmente UNIFRA – Centro Universitário Franciscano e Prefeitura Municipal de Santa Maria.
- Aos colegas de Mestrado, que sempre me incentivaram, em especial, Cenira Ramos e Gustavo Frainer Barbosa, que se tornaram meus grandes amigos.
- Aos colegas da UNIFRA, em especial, ao colega e amigo Jorge Barcelos.
- Aos alunos da UNIFRA, especialmente aos meus orientandos, que com muita compreensão souberam entender meus momentos de ausência.
- A todos os amigos, em especial a Marcelo e Giovana, Eva e Ted, Jane e Luiz Fernando, Ana Carla e Fernando, Dalvon e Vera, Lidiane e Renato, Márcia e Fernando, Ana Lúcia e José Newton, Gabriela e Cedenir, Silvana e Rogério, Clarice e Jorge, Gilcéia e Pedro, Gilnei.
- À minha família, Idéti e Paulo, Paulo Henrique, Duan, Mariana e ao meu esposo, Erwin Rick, pelo amor, pela amizade, pelo carinho, e por sempre terem acreditado e apoiado meus sonhos, tornando-os realidade.
- Enfim, a todos que de alguma forma me ajudaram a concretizar este trabalho e principalmente a Deus, meu muito obrigado.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 História da Jóia	3
2.1.1 Breve Histórico da Joalheria.....	3
2.1.2 Design e Joalheria.....	9
2.2 Principais Metais e Ligas Metálicas Utilizadas na Joalheria	10
2.2.1 Metais Preciosos e suas Ligas	11
2.2.1.1 Ouro	11
2.2.1.2 Prata.....	14
2.2.1.3 Platina e Metais do seu Grupo	15
2.2.2 Outros Metais Alternativos.....	16
2.2.2.1 Titânio.....	17
2.2.3 Principais Ligas Metálicas usadas para Jóias Folhados.....	19
2.2.3.1 Latão	19
2.2.3.2 Alpaca	19
2.2.3.3 Ligas à Base de Zinco	20
2.2.3.3.1 Classificação e Propriedades das Ligas à Base de Zinco.....	20

2.2.3.3.2 Microestruturas das Ligas à Base de Zinco.....	26
2.2.3.3.3 Influência dos Elementos que compõem as Ligas à Base de Zinco	29
2.2.3.3.4 Efeito das Impurezas nas Ligas à Base de Zinco.....	32
2.3 Processos de Fabricação de Jóias	33
2.3.1 Fundição.....	34
2.3.1.1 Fundição Sob Pressão	34
2.3.1.2 Fundição Centrífuga	40
2.3.1.3 Fundição em Cera Perdida.....	42
2.3.2 Processos de Conformação Mecânica	46
2.3.3 Soldagem	50
2.4 Tratamentos Superficiais.....	51
2.4.1 Revestimentos ou Folhação	51
2.4.2 Polimento	55
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	59
3.1 Análises dos Defeitos de Acabamento em Jóias Folhadas Confeccionadas com a Liga Comercial à base de Zn-Al-Cu-Mg e com Banho de Ouro e Prata...60	60
3.2 Caracterização da liga comercial à base de Zn-Al-Cu-Mg utilizada como matéria-prima para a confecção de Jóias Folhadas	60
3.3 Modificação composicional da liga comercial utilizada à base de Zn-Al-Cu-Mg e estudo de seus efeitos nas propriedades	63
3.4 Avaliação da capacidade de revestimento das ligas à base de Zn-Al-Cu-Mg modificadas	65
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	67
4.1 Principais defeitos de acabamento encontrados em Jóias Folhadas confeccionadas com a liga comercial à base de Zn-Al-Cu-Mg e com banho de Ouro e Prata.....	67

4.2 Características da liga comercial à base de Zn-Al-Cu-Mg utilizada como matéria-prima para a confecção de Jóias Folheadas.....	71
4.3 Características da liga à base de Zn-Al-Cu-Mg modificada por adição de Cobre e Magnésio.....	81
4.3.1 Liga Modificada pela Adição de Cobre.....	81
4.3.2 Liga Modificada pela Adição de Magnésio.....	85
4.4 Capacidade de revestimento da liga à base de Zn-Al-Cu-Mg com e sem modificação composicional.....	89
4.5 Principais resultados obtidos.....	94
5 CONCLUSÕES.....	95
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

RESUMO

Nos últimos anos, o setor Joalheiro vem demonstrando uma importância cada vez mais significativa no cenário econômico nacional e internacional. O Brasil aparece entre os maiores produtores de Jóias do mercado mundial, assim como, o Rio Grande do Sul entre os estados brasileiros, com destaque regional para o Município de Guaporé que têm mais de 100 fábricas, onde são produzidas peças em Folhado, Prata ou Ouro. Entretanto, vale enfatizar que a literatura disponível referente a estudos científicos voltados para o setor Joalheiro é escassa, particularmente em nível nacional.

Nesse contexto, esta pesquisa tem como objetivo principal investigar a liga à base de Zn-Al-Cu-Mg que recentemente tem sido aplicada na fabricação de jóias folheadas, com a finalidade de obter informações sobre suas propriedades de interesse aos processos de fabricação e de revestimento.

A metodologia experimental utilizada no desenvolvimento desse trabalho envolveu as seguintes etapas: análise dos defeitos de acabamento em semi-jóias folhadas com Ouro e Prata confeccionadas com a liga comercial à base de Zn-Al-Cu-Mg e determinação de suas características microestruturais e mecânicas; modificação composicional dessa liga pela adição extra de Cobre e Magnésio e estudo dos seus efeitos nas propriedades da mesma e por fim avaliação da capacidade de revestimento com Ouro da liga comercial e modificada pela adição de Cobre e Magnésio.

Este estudo mostra que variações composicionais da liga Zn-Al-Cu-Mg modifica de forma significativa a microestrutura da referida liga e conseqüentemente suas propriedades mecânicas, bem como sua capacidade de revestimento. As técnicas de caracterização utilizadas, CA-CCA (*Computer-Aided Cooling Curve*

Analysis), DTA (*Differential Thermal Analysis*), Dilatometria e Microscopias Óptica e Eletrônica de Varredura, foram fundamentais para entender melhor a influência da composição química na microestrutura e propriedades da liga à base de Zn-Al-Cu-Mg. Contudo, observou-se que um outro fator de grande influência na qualidade do revestimento dessa liga é o procedimento e qualidade de limpeza prévia efetuadas nas peças para o posterior folhamento.

ABSTRACT

The last years, the jewellery industrial sector is becoming of significance importance in the scenario of national and international economy. Brazil is one of the jewels biggest world producer, being the Rio Grande do Sul the leading among all Brazilian states, with a regional distinction for the city of Guaporé witch has more than a hundred jewel factories, where are produced gold and silver jewels and semi-jewels plated with gold and silver. In spite of it, there are very few literature related to scientific studies in the jewellery area, particularly nationwide.

In this context, this research has as a main aim to investigate the Zn-Al-Cu-Mg alloy that has recently applied in fabrication of jewel-plated in order to obtain information about the properties of interest to fabrication and plated processes.

The experimental methodology utilized in this work involved the following steps: analysis of superficial defects in gold and silver plated semi-jewel made with Zn-Al-Cu-Mg commercial alloy and as well as the determination of its microstructure and mechanical characteristics; compositional modification of this alloy by the addiction of extra Copper and Magnesium and study of their effects in the alloy properties; and as a final point the evaluation of gold plating capacity of the commercial alloy and the alloy modified with Copper and Magnesium.

This study demonstrated that composition variations modified considerably the microstructure of the alloy and consequently its mechanical properties, as well as this plating capacity. The employed characterization techniques CA-CCA (Computer-Aided Cooling Curve Analysis), DTA (Differential Thermal Analysis), Dilatometry and optical and scanning electron microcopies where of fundamental importance to better understand the influence of chemical composition on the microstructure and properties of the Zn-Al-Cu-Mg alloy. However, it was observed that another factor of

great influence in the quality of the superficial plated of this alloy is the procedure and quality of cleaning effectuated in the parts for posterior plating process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Trabalhos em Titânio da designer de jóias Xênia Spirópulos	18
Figura 02: Peças confeccionadas em Zamac	21
Figura 03: Diagrama de equilíbrio parcial Zinco-Alumínio	27
Figura 04: Diagrama de Equilíbrio Alumínio-Zinco, mostrando a transformação peritética	28
Figura 05: Imagem típica de uma microestrutura de liga Zamac. A região clara corresponde à fase η e a região lamelar corresponde às fases $\alpha+\eta$	29
Figura 06: Desenho esquemático de uma injetora de câmara quente	35
Figura 07: Exemplo de Junta Fria	37
Figura 08: Exemplo de Bolhas	38
Figura 09: Exemplo de Marcas de Fluxo	39
Figura 10: Exemplo de Problema de Empenamento em uma peça produzida por fundição sob pressão	40
Figura 11: Demonstração do molde de borracha utilizado para a fabricação de jóias folhadas pelo processo de fundição por centrifugação	41
Figura 12: Demonstração de peças (ainda ligadas aos canais de alimentação) obtidas pelo processo de fundição por centrifugação.....	42
Figura 13: Desenho esquemático das etapas do processo em cera perdida utilizando centrífugas	43
Figura 14: Fotografia dos modelos de cera	44

Figura 15: Fotografia dos modelos de cera montados em árvore	44
Figura 16: Fotografia ilustrando a etapa de revestimento	45
Figura 17: Fotografia ilustrando a etapa de separação das peças obtidas da árvore, no caso peças confeccionadas em Ouro	45
Figura 18: Lingotes de Ouro e Prata utilizados para posterior laminação	47
Figura 19: Fotografia de um laminador elétrico utilizado na indústria de joalheria	47
Figura 20: Pulseira em Ouro amarela, diamantes e madeira, onde o metal foi laminado e soldado	49
Figura 21: Gargantilha em Ouro branco, montagem em fios trefilados e pequenos quadrados estampados	49
Figura 22: Gargantilha em Ouro amarelo em estamparia	49
Figura 23: Máquina de Polimento	57
Figura 24: Máquina para Polimento com Tamboreador	57
Figura 25: Chicote com mandril de cabo flexível	58
Figura 26: Exemplo de defeito em uma jóia folhada confeccionada com a liga a base de Zn-Al-Cu-Mg, relacionado com a falta de preenchimento do molde ..	68
Figura 27: Exemplo de defeito de rebarbas em uma jóia folhadas confeccionada com a liga à base de Zn-Al-Cu-Mg	68
Figura 28: Exemplo de alta rugosidade superficial em uma jóia folhada confeccionada com a liga a base de Zn-Al-Cu-Mg e revestida com Prata ..	69
Figura 29: Exemplos de aparecimento de bolhas superficiais em uma jóias folhadas confeccionadas com a liga a base de Zn-Al-Cu-Mg e revestidas com Ouro	69
Figura 30: Imagens no microscópico eletrônico de uma bolha rompida (cortada Transversalmente), mostrando que o desprendimento do revestimento se deu entre a camada de Cobre e a liga base e não entre a camada de Prata e Cobre	70

Figura 31: Imagem no microscópico eletrônico de uma bolha rompida, mostrando que o desprendimento do revestimento se deu entre a camada de Cobre e a camada de Ouro	71
Figura 32: Identificação dos elementos químicos presentes nas regiões demarcadas por EDS 5 e EDS 6, respectivamente	71
Figura 33: Imagem no microscópico eletrônico da superfície de uma amostra com a presença de uma região escurecida e rugosa	72
Figura 34: Identificação dos elementos químicos presentes nas regiões demarcadas por EDS 2 e EDS 3, respectivamente	72
Figura 35: Imagem no microscópico óptico mostrando a microestrutura típica do lingote da liga Zn-Al-Cu-Zn comercial	73
Figura 36: Imagens no microscópico eletrônico de varredura mostrando a microestrutura típica do lingote da liga Zn-Al-Cu-Zn comercial em magnificações crescentes	73
Figura 37: Imagem no microscópico eletrônico de varredura mostrando a presença de precipitados contendo Ferro, Cromo e Manganês na região do eutético de Zn, Al, Cu e Mg	74
Figura 38: Curva de solidificação típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg comercial obtida pelo SAD 32	75
Figura 39: Curva térmica típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg comercial obtida por DTA	76
Figura 40: Curva dilatométrica para a liga Zn-Al-Cu-Mg comercial	77
Figura 41: Imagens no microscópico óptico mostrando a microestrutura típica do lingote da liga Zn-Al-Cu-Zn, referente a um lote que apresentou problemas na etapa de revestimento das jóias folhadas	78
Figura 42: Imagem obtida com o microscópico eletrônico de varredura mostrando a microestrutura lingote da liga Zn-Al-Cu-Zn, referente a um lote que apresentou problemas na etapa de revestimento das jóias folhadas	78

Figura 43: Imagem obtida com o microscópico eletrônico de varredura mostrando a presença de precipitados na região do eutético no lingote da liga Zn-Al-Cu-Zn, referente a um lote que apresentou problemas na etapa de revestimento das jóias folhadas, e o respectivo espectro de EDS realizado na região indicada pela seta	78
Figura 44: Curva de solidificação típica para o lingote da liga Zn-Al-Cu-Mg comercial obtida pelo SAD 32, referente a um lote que apresentou problemas na etapa de revestimento das jóias folhadas	79
Figura 45: Curva térmica típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg comercial obtida por DTA	80
Figura 46: Imagem do microscópico óptico mostrando a microestrutura típica do lingote da liga Zn-Al-Cu-Zn modificada pela adição de Cobre	81
Figura 47: Imagens no microscópico eletrônico de varredura mostrando a microestrutura típica da liga Zn-Al-Cu-Zn modificada pela adição de Cobre, em magnificações crescentes	82
Figura 48: Espectro de EDS correspondente à região indicada pela seta na microestrutura da Figura 47-d	82
Figura 49: Curva de solidificação típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição extra de Cobre, obtida pelo software SAD 2	83
Figura 50: Curva térmica típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição de Cobre obtida por DTA	83
Figura 51: Curva dilatométrica para a liga Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição de Cobre	84
Figura 52: Imagens do microscópico óptico mostrando a microestrutura típica da liga Zn-Al- Cu-Zn modificada pela adição de Magnésio	85
Figura 53: Imagens no microscópico eletrônico de varredura mostrando a microestrutura típica da liga Zn-Al-Cu-Zn com adição extra de Magnésio em magnificações crescentes	86
Figura 54: Curva de solidificação típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição extra de Magnésio, obtida pelo software SAD 32	87

Figura 55: Curva térmica típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição extra de Magnésio obtida por DTA	87
Figura 56: Curva dilatométrica para a liga Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição de Magnésio	88
Figura 57: Fotografia da amostra do lingote da liga de Zn-Al-Cu-Mg comercial revestida com Ouro	90
Figura 58: Fotografia da amostra do lingote da liga de Zn-Al-Cu-Mg comercial que apresentou problemas na empresa revestida com Ouro	91
Figura 59: Fotografia da amostra da liga de Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição extra de Cobre revestida com Ouro	92
Figura 60: Fotografia da amostra da liga de Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição extra de Magnésio revestida com Ouro	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Propriedades físicas e térmicas dos metais preciosos	11
Tabela 02: Títulos mais comuns do Ouro	13
Tabela 03: Coloração do Ouro conforme a liga utilizada	14
Tabela 04: Prata e suas ligas utilizadas em joalheria	15
Tabela 05: Diversas cores que podem ser obtidas por interferência ótica no Titânio em função da espessura da camada de óxido formada	18
Tabela 06: Composição química das ligas Zamac e ZA	23
Tabela 07: Composição química das ligas ZA	23
Tabela 08: Propriedades mecânicas das ligas Zamac e ZA	25
Tabela 09: Propriedades físicas e térmicas da liga Zamac 2	26
Tabela 10: Ligas de solda de Prata	50
Tabela 11: Formulações típicas para a deposição de Ouro para fins decorativos	53
Tabela 12: Formulações típicas para a deposição de Prata para fins decorativos	54

Tabela 13: Formulação típica para a inibição da formação de uma camada de Prata de baixa aderência por reação química	54
Tabela 14: Composição química da liga utilizada e da liga Zamac 2 padronizada	61
Tabela 15: Composição química das ligas à base de Zinco modificadas, da liga comercializada e da liga Zamac 2 padronizada	64
Tabela 16: Tabela resumo com os principais resultados obtidos com as técnicas de caracterização utilizadas e para as diferentes condições experimentais testadas	94

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da Joalheria acompanhou a evolução tecnológica dos materiais, considerando os contextos social, econômico e cultural.

A data exata em que o adorno confeccionado em ouro passou a ser considerado Jóia – símbolo de status, objeto valioso, associado à riqueza e prosperidade – não é precisa.

A Jóia por ser resultado de uma necessidade, dentro de um contexto histórico, econômico, social e cultural, também funciona como documento material do cotidiano, dos costumes e hábitos da humanidade, desde seu aparecimento. Podendo ser vinculada ao momento em que o homem deixa de usar os materiais que estão ao alcance de todos e passa a usar materiais raros de sua ou de outra região, buscando se diferenciar em seu grupo e/ou sociedade, o que resulta na busca de novos materiais.

Os primeiros seres humanos tiveram acesso a um número limitado de materiais naturais, como a pedra, a madeira, peles, argilas e outros. Com o tempo descobriram-se técnicas para a produção de novos materiais que possuíam propriedades superiores às dos produtos naturais. Materiais estes, que estão aliados ao desenvolvimento do conhecimento científico e tecnológico da humanidade. Entre os materiais mais utilizados na Joalheria pode-se destacar as ligas metálicas nobres, como Ouro, Prata, Platina e Titânio.

O setor Joalheiro durante inúmeras décadas foi voltado à fabricação de Jóias pelos métodos tradicionais de fundição e conformação. Porém, com o advento de novas técnicas e processos de fabricação desenvolvidos nessas últimas décadas, este setor voltou-se para a produção de peças que aliassem beleza e valor, buscando sempre redução de custos e competitividade num mercado cada vez

mais competitivo. Estes novos métodos de fabricação fixam-se na utilização de ligas com materiais que não sejam por natureza “nobres” e que mediante a tratamentos superficiais possam agregar também baixo custo de produção, leveza, riqueza em detalhes, beleza, valor, entre outros.

Nos últimos anos, o setor Joalheiro vem demonstrando uma importância cada vez mais significativa no cenário econômico nacional e internacional. O Brasil aparece entre os maiores produtores de Jóias do mercado mundial, assim como, o RS entre os estados brasileiros, com destaque regional para o Município de Guaporé que têm mais de 100 fábricas, onde são produzidas peças em Prata ou Ouro e Folhado.

Assim, vale enfatizar a importância da realização de estudos científicos voltados para o setor Joalheiro, para que o conhecimento adquirido sobre ligas metálicas seja registrado, conhecimento este, que na antiguidade era alcançado por métodos empíricos e passados de geração em geração, no qual os Ourives desempenhavam a função metalúrgica.

Levando em conta todos esses fatores, esta pesquisa tem como objetivo principal investigar a liga à base de Zn-Al-Cu-Mg que recentemente tem sido aplicada na fabricação de Jóias folheadas, com a finalidade de obter informações sobre a microestrutura formada e sua dependência com o teor dos elementos de liga cobre e magnésio, bem como demais propriedades de interesse aos processos de fabricação e de revestimento.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 História da Jóia

2.2.1 Breve Histórico da Joalheria

Na pré-história o homem se adornava com peças de materiais do seu meio ambiente (conchas, cascas e fibras, raízes, sementes...), destacando-se dentro do seu grupo. Mais tarde, iniciou o trabalho com metais como Ferro, Bronze, Prata e Ouro, assim começando de forma experimental conhecer as propriedades desses metais e buscando soluções técnicas para trabalhá-los.

A arte da joalheria é uma das mais antigas artes decorativas existentes: mais de sete mil anos se passaram desde que um ancestral do homem moderno resolveu utilizar conchas e sementes como adorno pessoal. As jóias, os metais preciosos e as gemas sempre vieram ao encontro dos mais intensos sentimentos humanos: a atração por materiais raros e belos, o desejo pelo embelezamento do corpo, o status e a superstição representada pelo poder atribuído a determinadas gemas. A história da joalheria no desenvolvimento da civilização humana compreende o trabalho, a criatividade e o talento de sucessivas gerações de artesãos ao desafio de transformar materiais preciosos em ornamentos pessoais de elevado valor artístico [PEDROSA, 2000].

Da Antigüidade vem o grande acervo de Jóias que possibilitou o estudo das Civilizações Egípcia, Grega, Etrusca, Romana, Suméria e Celtas. Aqui começa a história da Jóia, tendo destaque as Egípcias pela variedade e beleza.

As Jóias assumiram características do Cristianismo pela representação de Santos. Já os relevos trabalhados, mosaicos coloridos, desenhos abstratos, estilizados ou simbólicos são características das Jóias Bizantinas.

A Idade Média, época marcada pelo Feudalismo, pelas cruzadas, pela afirmação do poder e influência da Igreja Católica, pelas batalhas sangrentas, pelas pestes, pela inquisição, é chamada de “era da escuridão”, mas na qual a Joalheria foi iluminada pelo Ouro e pela Prata, pelas diversas Gemas – Safiras, Ametistas, Esmeraldas, Rubis, Pérolas – esmaltes coloridos e delicados camafeus.

No século XIV, desenvolvem-se Jóias que são pequenas esculturas tridimensionais esmaltadas, representando cenas Bíblicas, pequenos animais e composições florais. Com o Mercantilismo – século XVI, os países Europeus lançam-se aos mares em busca de riquezas. Vive-se o Renascimento, o florescimento das artes e ciências, o homem e o mundo tornam-se objetos de conhecimento. Pelos meados do século XVI, a corte espanhola, enriquecida pelo Mundo Novo – Ouro, Prata e Esmeraldas, é um exemplo da época de ostentação na Joalheria que a Europa viveu. Há grande unidade no estilo das jóias na Europa, dificultando às vezes, a identificação da nacionalidade das peças. Sem falar que os ourives mudavam de uma corte para outra, de acordo com as chances de patrocínio e o freqüente intercâmbio de idéias nas técnicas e estilos.

Nos séculos XVII e XVIII, vive-se o Absolutismo, a realeza e a nobreza esbanjam a opulência e o glamour do estilo Barroco. Os trajes são ricamente adornados, os decotes são extravagantes, os cabelos altos deixam as orelhas descobertas e os brincos retornam à moda, como os belos colares, os alfinetes de chapéu e gravatas, os broches, as correntes com cruzes, os braceletes, os anéis e as tiaras. As Jóias são feitas de Ouro e Prata, com Diamantes lapidados, pedras facetadas ou cabochões de Granadas, Cornalinas, Safiras, Esmeraldas, Rubis, Ametistas, Topázios, Turquesas e Opalas; Pérolas em formatos e tamanhos diversos; camafeus de Ônix e conchas; vidros coloridos lapidados, imitando as Gemas Naturais. O esmalte colorido complementa a decoração das Jóias volumosas, rebuscadas, orgânicas, que tem como tema as flores, folhagens, variados animais, laços, cupidos, cenas mitológicas ou religiosas, retratos e variados relicários.

No século XIX, grandes eventos e marcos da história da humanidade são vividos: após a Revolução Francesa (final do século XVIII), a Europa caminha para a Revolução Industrial. A Inglaterra é pioneira neste processo, a burguesia ocupa o seu espaço na sociedade e os primeiros passos para o capitalismo são dados. O século é caracterizado pelos grandes pensadores e ideologias socialistas e anarquistas, pela mecanização e produção em massa de artigos nas indústrias, pela divisão da sociedade em classes, onde surge o proletariado.

Na Inglaterra, com a coroação da Rainha Vitória (1837) e a industrialização, as Jóias refletem o momento em desenhos elaborados através de nós, laços, serpentes, galhos torcidos, inspirados muitas vezes na arquitetura barroca ou gótica, o enriquecimento do presente pela experiência do passado. O Romantismo e o Nacionalismo varrem a Europa, resgatando os estilos do campo, o folclore, os temas que deveriam ser imortalizados, a influência clássica, as descobertas arqueológicas, os antepassados – a memória.

Os Joalheiros na primeira metade do século XIX se inspiram no passado para criar suas peças – destaque dos artesões italianos. Na segunda metade do século XIX, o movimento *Arts and Crafts*, na Inglaterra (1860), busca a valorização dos produtos industrializados pelo *Design*. É o movimento que impulsionará o estilo Art Nouveau. Este movimento mostrou como as idéias e os temas do passado poderiam ser reinterpretados com enfoque moderno, uma “reação” à massificação e diversidade dos estilos que careciam de qualquer relação com a finalidade, imitações baratas e pretensiosas produzidas por máquinas. Junto à industrialização, a segunda maior influência na Joalheria e em todas as áreas do Design, no século XIX e XX, foi à rápida expansão de informações tecnológicas. As idéias se propagaram rapidamente em âmbito nacional e internacional. O período é de grande prosperidade. O movimento teve sua maior expressão nas artes decorativas, onde se destaca a Jóia, uma oportunidade para novas técnicas, altamente decorativas e freqüentemente opulentas. Como contribuição e influência, a Arte Japonesa teve papel marcante: simplicidade, afinidade com a natureza, delicadeza dos traços, cores vibrantes. É característico ao *Art Nouveau*: assimetria, curvas, movimento, paixão, sensibilidade, vitalidade, vigor da juventude, erotismo, sensualidade, transparência, mistério, fantasia, leveza.

Nas décadas de 1920 a 1940, a indústria passou por período de rápidas e importantes transformações, intensificando o trabalho de Design. Surgiram novas tecnologias e materiais como o plástico e o alumínio, que tiveram seu uso generalizado nos mais variados ramos industriais. A expansão de mídias como revistas ilustradas e o cinema contribuíram para o surgimento de outra importante área de atuação para os designers: a indústria de alta costura e moda. A indústria da moda passou a exercer um fascínio quase global e a alcançar praticamente todas as parcelas da população, tornando-se o elemento mais influente na imposição de um ritmo para as mudanças visíveis das formas e dos hábitos culturais. Inspirados nas formas aerodinâmicas aplicadas aos trens, automóveis e aviões, um grande número de objetos industrializados passou a sofrer o arredondamento e/ou alongamento assimétricos das formas. O estilo *Art Decó* surge com suas formas geométricas influenciadas pelo Cubismo, Futurismo, Construtivismo e o Racionalismo da Bauhaus. É o reflexo de um período entre guerras, de depressão econômica; é a era do jazz, de Coco Chanel, Elsa Schiaparelli e Henry Ford. Os novos materiais – baquelite, plásticos coloridos, cromados, aço, alumínio – símbolos de modernidade são combinados ao ouro, platina, diamantes, rubis, safiras, esmeraldas, pérolas, coral, opala, jade, ônix, lápis-lázuli e esmalte. As formas geométricas combinam com florais, temas egípcios, orientais (chineses e japoneses), de tribos africanas, formas de engrenagens, arranha-céus. Os grandes nomes na Joalheria são: *Cartier, Boucheron, Chaumet, Fouquet, Vever, Van Cleef & Arpels, Tiffany*.

Durante o entre - guerras, a Jóia vai de par com as mudanças econômicas e sociais que concorrem para modificar a aparência feminina. “O decote das mulheres não é uma caixa-forte”, proclama Mademoiselle Chanel, que joga sobre seus vestidos pretos as primeiras Jóias-fantasia de inspiração Bizantina. Paralelamente, sob o impulso de Louis Cartier, depois de sua colaboradora Jeanne Toussaint, a Joalheria de luxo recorre à Platina para a incrustação cada vez mais discreta das Gemas, então valorizadas em detrimento dos trabalhos de Ourivesaria [BAUDOT, 2002].

Ainda nos anos 40, os brincos tipo cliques são predominantes e após 40 anos de supremacia da Platina na Joalheria, o Ouro retorna em grande escala. É interessante observar que a transição da Platina para o Ouro coincide com a nova

década. Quando as pedras eram usadas, eram pequenas e de baixo custo, ou sintéticas. As Gemas coradas, de baixo valor comercial, eram as favoritas: Topázios, Águas-marinhas, Ametistas e Citrinos; isto possibilitava que tivessem tamanhos maiores.

A maneira com que as mulheres dos anos 50 se vestiam deu liberdade para o uso tanto de brincos, pendentes longos, como os brincos cliques menores. Após uma década de Ouro Amarelo e Rosa, o Branco volta triunfante. A Joalheria abandona as linhas severas e angulares do *Art Decó*, as formas volumosas dos anos 40 evoluem para as formas novas, leves, curvas e aerodinâmicas, que expressam a sensação de movimento. As fontes de inspiração são diversas, assim, como as formas de interpretá-las; orgânicas, abstratas, exóticas e as convencionais coexistiram passivamente para atender os diversos gostos femininos, que possuíam a chance de escolher o estilo que preferissem, após anos de uniformidade da moda durante a Guerra.

Nos Estados unidos, a criação da Jóia-fantasia vai desenvolver, sob a influência dos artesãos que abastecem o Cinema *Hollywoodiano*, um repertório de formas maravilhosas em sua originalidade [BAUDOT, 2002].

Os anos 60 e 70 são marcados pela *Pop Art*, pelo Abstracionismo e grande desenvolvimento tecnológico. As formas orgânicas e minimalistas, as texturas e as novas técnicas de fabricação e lapidação incrementam as Jóias. As formas mais despojadas e as mais glamourosas convivem em uma época de conflitos, questionamentos e protestos. A mulher ocupa mais espaço na sociedade – misturam formas e materiais: ora peças abstratas, em que são valorizados os materiais, o Ouro e as Gemas; ora peças figurativas, representando animais, dragões e flores.

A cultura indiana e do Oriente Médio são fontes de inspiração. A alta joalheria esbanja Ouro amarelo, Diamantes brancos e de cor, em lapidações brilhantes nos pavês, baguetes e trapézios; Esmeraldas, Safiras, Rubis, Ametistas, Pérolas, Corais, Lápis-lázuli, Cristais, Ônix em lapidação cabochão. Os grandes nomes da Joalheria são: Tiffany, Boucheron, Van Cleef & Arpels, Bulgari, Cartier, Mauboussin.

Os anos 80 refletem o momento em que a mulher é emancipada, que compra as suas Jóias, as combina com *jeans* e *T-shirts*. Nesta década, os brincos e

os anéis são acessórios fundamentais, indispensáveis para estar na moda. As mulheres usam Jóias pequenas ou grandes, largas, chatas ou abauladas, coloridas, enfim, um estilo eclético. Os grandes nomes da Joalheria são: Bulgari, Harry Winston, Tiffany, Damiani, Alfieri & St. John.

Nos anos 90, as novas exigências de mercado e o contraste da particularidade e a informalidade total das empresas Joalheiras, principalmente quanto a informações, fazem-nas defrontar com lacunas importantes na capacitação dos seus empreendedores e gestores em relação a outros setores, e aos objetivos estratégicos necessários a manutenção das empresas no futuro.

Neste século, começa-se alterar o modelo e a realidade do setor Joalheiro, em toda a sua cadeia produtiva e nos diversos tipos de produtos, com suas especificidades e empirismo, causado pelo perfil informal e muitas vezes, não mais familiar, porém, nem sempre particular, criaram ambientes únicos, e que provavelmente em nenhum outro setor pode-se observar. Essa realidade, em seu modelo próprio nas empresas, tem muito ainda a se desenvolver, observando a si mesmo e as metodologias de que necessita.

Atualmente, as propostas vão ao encontro à Jóia industrialmente projetada, que prioriza a beleza das Gemas e o brilho dos metais preciosos em Design que objetivavam a perfeita harmonia entre os materiais. As idéias geram turbilhões de novos conceitos e materiais na Joalheria, os Artistas Joalheiros buscam nas novas correntes artísticas as soluções para suas criações. Desde Jóias que utilizam materiais da mídia, como jornal e revistas, passando pelo minimalismo das Jóias com desenhos simples e escalas avantajadas, até Designers que pesquisam Joalheria de outros povos para criar as Jóias étnicas.

Outra possibilidade são as idéias que rejeitam os metais preciosos, para isso substituem as gemas tradicionais por Cristal e Quartzo, ou ainda, o Ouro e a Platina pela Prata, dessa forma construindo um panorama mais democrático para a Joalheria.

Outros materiais foram incorporados à Jóia, os artistas assimilaram as novas descobertas do mundo contemporâneo, como o aço, o alumínio, o plástico, a borracha entre outros materiais, naturais ou sintéticos.

Hoje, a joalheria mundial está voltada para o *design*, criativo, bem identificável e correspondente ao mercado consumidor crescente e ansioso por inovações, que prestigia a qualidade e o estilo diferenciado [PEDROSA, 2000].

2.1.2 Design e Joalheria

O design, a cada dia que passa, está se solidificando como ferramenta de competitividade para as empresas de todos os setores. No caso específico da Indústria de Jóias, o objetivo é de incentivar e implementar a prática do design no setor Joalheiro, elevando a competitividade das empresas, através da inovação bem sucedida, na gerência do risco e da complexidade.

Entretanto, ainda existe o mito de que o design é algo caro e inacessível, mas o reconhecimento internacional dos Designers Brasileiros, desenvolvendo produtos de qualidade, produzidos de acordo com os padrões mundiais e aliados à criatividade – que é a marca registrada dos mesmos, é uma necessidade, e sem dúvida, o caminho que está sendo percorrido por aqueles que querem crescer.

O casamento entre ciência social, tecnologia e arte aplicada nunca é uma tarefa fácil, mas a necessidade de inovação exige que ela seja tentada [BAXTER, 1998].

2.2 Principais Metais e Ligas Metálicas utilizadas na Joalheria

Na Joalheria são utilizados metais como o Ouro, Prata, Platina e Titânio, e para fins de revestimento para o setor de folhados o Latão, Alpaca e ligas à base de Zinco, especialmente as ligas denominadas Zamac.

Uma das características fundamentais dos metais para a indústria joalheira é a maleabilidade, ou seja, sua capacidade de aceitar a modelagem, ou suportar uma deformação significativa, sem romper a estrutura. Outra característica importante é a resiliência, que é sua capacidade de suportar uma força e voltar ao estado original sem deformar-se plasticamente (efeito mola). Portanto, os metais e suas ligas aplicados no setor joalheiro devem apresentar essas duas propriedades e também apresentar ponto de fusão relativamente baixo, que é particularmente importante quando os processos de fundição e soldagem são utilizados para produzir a Jóia.

Como comentado anteriormente, na Joalheria, trabalha-se basicamente com metais como Ouro, Prata, Platina e Titânio. Contudo, as ligas metálicas desses elementos podem exibir propriedades muito diferentes dos metais que deram origem às mesmas. As ligas mais resistentes à base de Ouro, Prata, Platina e Titânio são produzidas com material de alta qualidade e pureza e apresentam em geral elevado ponto de fusão, sendo necessário, uso de forno de indução, elétrico ou ainda o tradicional maçarico para fundição. Estas ligas oferecem a vantagem de suportar várias refusões, mantendo seu padrão qualificado, sem necessidade de correções composicionais através da adição de elementos de liga específicos, comum no caso de outras ligas. Existem diferentes tipos de ligas para cada processo de fabricação ou produto desejado, ou seja, fundição, estamparia ou correntaria; Ouro, Prata, ou Latão; mostruário, vitrines ou produção; soldas, banho e outros.

2.2.1 Metais Preciosos e suas Ligas

Os metais preciosos são em número de oito: Au, Ag, Pt e metais do seu grupo (Pd, Ir, Os, Ru, Rh) e são reconhecidos pelo seu valor inestimável em joalheria.

Na Tabela 1 apresentam-se algumas propriedades físicas e térmicas dos metais preciosos.

Tabela 01: Propriedades físicas e térmicas dos metais preciosos. [Metals Handbook, Vol. 2].

Propriedade	Valor para o Metal Indicado							
	Írídio	Ósmio	Ouro	Paládio	Platina	Prata	Ródio	Rutênio
Estrutura Cristalina	CFC	HCP	CFC	CFC	CFC	CFC	CFC	HCP
Densidade (g/cm ³) a 20°C	22,65	22,61	19,32	12,02	21,45	10,94	12,41	12,45
Ponto de Fusão (°C)	2447	3045	1064,4	1554	1769	961,9	1963	2310
Ponto de Ebulição (°C)	4500	5020	2808	2900	3800	2210	3700	4080
Resistividade Elétrica (μΩ.cm) a 0°C	4,71	8,12	2,06	9,93	9,85	1,59	4,33	6,80
Coefficiente de Expansão Térmica linear (μin/in/°C)	6,8	6,1	14,16	11,1	9,1	19,68	8,3	9,1
Calor Específico (KJ/kg.K) a 0°C	0,130	0,12973	0,130	0,245	0,132	0,234	-	-
Condutividade Térmica (W/m.K de 0 a 100°C)	147	-	300	76	71,1	418,68	-	-
Condutividade Elétrica (IACS)% a 20°C	-	-	73,4	16	-	108,4	-	-
Calor Latente de Fusão (KJ/kg)	-	-	62,762	-	113	104,2	-	-

2.2.1.1 Ouro

O Ouro fascina a humanidade desde a sua descoberta. De todos os metais, apenas ele reúne beleza, brilho, virtual indestrutibilidade e maleabilidade, podendo ser transformado em adornos preciosos. Sua bela cor amarela, a inalterabilidade química e a raridade fazem dele o metal precioso por excelência

sendo ele também, entre todos os metais, o conhecido há mais tempo, pois era empregado desde o século V AC.

As principais jazidas mundiais de Ouro encontram-se na África do Sul, URSS, Canadá, EUA, Austrália, Nova Zelândia, Nova Guiné, Gana, Colômbia, Filipinas, Zaire, México, Japão, Checoslováquia, América Central e Caribe, Peru, Coréia do Norte, China, Chile, Brasil e Venezuela.

Nobre, porém mole, o Ouro necessita de outros componentes para poder ser transformado em Jóia. A adição de outros metais é a responsável pela coloração do ouro. Sua cor varia conforme a proporção da liga Prata e/ou Cobre presente, e de acordo com o metal utilizado para endurecer a liga. Em Joalheria, o Ouro é geralmente empregado em liga com a Prata e Cobre (Ouro Amarelo), com Níquel (Ouro Branco), Paládio ou Platina.

A forma de expressar o teor do elemento majoritário e do elemento de liga, das ligas metálicas nobres na joalheria, é diferente dos demais setores industriais. Existem duas unidades de medida mais usadas para especificar a composição química da liga em termos de teor do elemento majoritário, como mostra a Tabela 2. Uma, é o Quilate (K), padrão subdividido em 24 unidades, de modo que, quando se diz Ouro 18K, é o mesmo que dizer que em uma quantidade desta liga existem 18 partes de Ouro, e o restante, 6 partes, de outro metal (normalmente Prata e/ou Cobre). O Ouro 24 é o puro, contendo apenas as impurezas residuais.

Outra maneira é considerar o metal puro como sendo de teor 1000 e, a partir dele, especificar sua participação na liga. O Ouro 750 tem 750 partes de Ouro para 250 partes de outros metais, e assim por diante. Essa especificação é utilizada para todos os metais, sendo que a primeira – Quilate é usada basicamente para o Ouro.

Também, é comum identificar a Jóia através do uso de contraste que é o carimbo estampado na mesma, contendo informações como a marca do fabricante, teor do metal, país de origem, etc [SALEM, 2000].

Cada elemento de liga que se adiciona ao Ouro produz um efeito diferente na cor do mesmo. Este efeito é mostrado abaixo:

- Prata: Com o aumento da proporção de Prata, o Ouro muda o tom de amarelo para amarelo-esverdeado e branco.
- Cobre: Com o aumento do conteúdo de cobre, ouro passa a ter uma aparência mais avermelhada.

- Níquel: Níquel tem o efeito de branquear Ouro. Os Ouros Brancos assim chamados têm seu conteúdo de Prata substituído por Níquel.

Essas variações são feitas para se obter diversas cores de Ouro (independente do quilate), que pode ser Ouro Branco; Ouro Verde (vários tipos); Ouro Vermelho; Ouro Rosa, etc. A Tabela 3 apresenta a variação da cor do Ouro conforme a adição de elementos de liga.

Tabela 02: Títulos mais comuns do Ouro [SALEM, 2000].

Nomenclatura do Ouro		
Quilate	Em Partes	Em Porcentagem em Peso
24 k	$\frac{24}{24}$ partes	Au 99,9 ou 99,99%
18 k	$\frac{18}{24}$ partes	Au 750 (75%)
14 k	$\frac{14}{24}$ partes	Au 580 (58,33%)
10 k	$\frac{10}{24}$ partes	Au 416 (41,67%)

O Mercúrio é prejudicial e pode danificar peças de Ouro irremediavelmente. Com o Mercúrio o Ouro forma uma série de ligas conhecidas como amálgamas. Em função disso, o Mercúrio é utilizado para realizar a purificação do Ouro, pois uma vez conseguida a amalgação quando se submete a liga ao calor o Mercúrio se volatiliza, se condensando e deixando livre o Ouro.

Tabela 03: Coloração do Ouro conforme a liga utilizada [SALEM, 2000].

Tipo de liga de Ouro	Coloração
Ouro + 2/3 de Prata + 1/3 de Cobre	Ouro Amarelo
Ouro +1/3 de Prata + 2/3 de Cobre	Ouro Rosa
Ouro + Prata + Zinco	Ouro Azul
Ouro + Prata + Ferro (ou aço)	Ouro Negro
Ouro + Cobre	Ouro Vermelho
Ouro + Paládio	Ouro Branco
Ouro + Prata	Ouro Verde

2.2.1.2 Prata

A Prata é um elemento químico puro e metálico que no estado natural apresenta-se branco e brilhante. Seu símbolo químico, Ag, deriva de *argentum* (prata, em latim). Dúctil e maleável, de fácil manipulação química e mecânica, a Prata é o metal de maior condutibilidade elétrica e calorífica. A Prata não oxida em contato com o ar, exceto quando ele contém gás sulfídrico, caso em que escurece. Quando polida, possui excelente capacidade de reflexão. De atividade química discreta, reage com os ácidos nítrico e sulfúrico, com o enxofre e com os derivados deste.

Mais dura que o Ouro e mais mole que o Cobre, a Prata em estado metálico tem amplo emprego nas artes e na indústria. É utilizada na produção de objetos de adorno, decoração e uso doméstico, e na fabricação de Jóias, medalhas e moedas.

Em Joalheria, é muito usada na preparação de ligas de Ouro. Em liga com o Cobre, que lhe confere maior dureza, é empregada na produção de moedas. Esta liga com Cobre é muito utilizada em Joalheria (4,2% da produção de prata vai para a aplicação em jóias e objetos de arte), por exemplo, usada para a fabricação de “bombas” para chimarrão (prata 600) devido a maior resistência.

A prata é um metal identificado pelo tom azul e muito maleável, tal como o ouro, é muito mole em estado puro. Na sua liga com o cobre, adquire uma maior dureza e resistência, mas também se torna mais oxidável [CODINA, 2000].

No século XIII, o rei de Portugal Dom Afonso II promulgou uma lei que punia severamente quem alterasse o teor da mistura da prata. Era em conformidade com essa lei a liga de prata que contivesse, no mínimo, 80% de prata pura em sua

composição. Esse termo, prata de lei, é usado, ainda hoje, para denominar os diversos tipos de ligas de prata, especialmente as chamadas “pratas baixas”, as ligas com teor inferior a 925 gramas de prata por mil gramas.

A Tabela 4 mostra as principais ligas de Prata utilizada em joalheria.

Na indústria a Prata é utilizada na fabricação de material de laboratório, como cápsulas, pinças e cadinhos, e para espelhar vidros e pratear utensílios. A partir do metal, produzem-se sais de prata para variadas aplicações, em especial na análise química, fotografia e radiografia.

Tabela 04: Prata e suas ligas utilizadas em joalheria [SALEM, 2000].

Tipo de Liga de Prata	Composição Química em Porcentagem em Peso
Ag 1000	100% Ag
Ag 950	95% Ag + 5% Cu
Ag 925	92,5% Ag + 7,5% Cu
Ag 910	91% Ag + 9% Cu
Ag 800	80% Ag + 20% Cu

2.2.1.3 Platina e Metais do seu Grupo

A Platina é um elemento químico encontrado em estado nativo em depósitos aluviais ou em rochas, quase sempre associada aos outros metais da família, como também ao Ouro e a Prata. Dos metais de seu grupo é a que apresenta o melhor conjunto de propriedades, sendo a mais usada. O paládio é o segundo metal de maior importância comercial e é o mais leve do grupo.

A Platina é um metal branco de brilho característico, muito pesado (densidade 21,4g/cm³), tenaz, muito maleável e dúctil, porém mais duro do que a Prata e o Ouro.

A Platina é muito resistente à ação dos reagentes, sendo, porém atacada pelos hidróxidos e peróxidos fundidos dos metais alcalinos. É muito usada na técnica dentária e em Joalheria, mais escassamente em galvanoplastia. Em virtude da resistência química e ao alto ponto de fusão (1770°C) é de alto valor na fabricação de numerosos utensílios e aparelhos de laboratório e indústria (cadinhos, cápsulas, retortas, fios, eletrodos, pesos de balanças, etc.).

A Platina é freqüentemente usada para fazer detalhes em Jóias finas. Além de seu valor intrínseco alto, a trabalhabilidade e a resistência que a Platina propicia, assegura resistência e confiança nas Jóias, e sua cor branca aumenta o brilho dos Diamantes.

Os metais Ródio, Rutênio, Ósmio e Irídio são utilizados como elementos de liga.

Os fabricantes usam a liga Pt-10Ir para quaisquer itens forjados em molde; em alguns exemplos, a liga Pt-5Ru pode ser usada. A adição de 15 e 20% em ligas de Irídio é indicada para algumas peças mais delicadas, tal como correntes pequenas.

A platina é um dos metais mais nobre usados na joalheria, bastante sofisticado e normalmente usado em peças mais caras. Dos metais nobres, a platina é a que alcança maior ponto de fusão, é muito resistente a reações químicas, não se corrói nem se mancha no ar e na água [VELOSO, 2003].

2.2.2 Outros Metais Alternativos

Uma tendência que vem se destacando na joalheria é o crescente uso de materiais alternativos com o intuito de valorizar o design e a identidade cultural. Dentre os metais alternativos pode-se destacar o uso do Alumínio, do Titânio e do Aço Inoxidável.

2.2.2.1 Titânio

O Titânio é um metal bastante leve e muito duro. Foi descoberto em 1791 por W. Gregor em pesquisas com a areia magnética. Não é encontrado em forma elementar, mas sim, ligado a outros metais e substâncias e nessa forma está amplamente distribuído na natureza. Não é facilmente atacado pelos ácidos e com o ácido nítrico forma-se o ácido titânico. O Titânio é muito empregado na indústria de pigmentos para tintas; construção de aeronaves; próteses dentárias e é parte integrante do processamento da celulose.

Há alguns anos, devido ao grande espectro de cores que possibilita, começou a ser empregado em objetos da Joalheria. Contudo é um metal que não pode ser facilmente soldado, pois a temperatura adequada para a soldagem está entre 1600 e 1800°C e tampouco fundido devido ao seu elevado ponto de fusão. O maior inconveniente para a fundição é a sua propriedade de se tornar altamente comburente em temperaturas elevadas, sendo que só pode ser fundido à vácuo. Dessa forma, é preferível trabalhar com o Titânio já industrializado. Usa-se para a soldagem do Titânio o processo TIG (*Tungsten Inert Gás*), que é um processo de soldagem à arco elétrico que utiliza gás argônio e eletrodo de tungstênio, logo, em peças de Joalheria sua solda é praticamente inviolável. Sua fixação costuma ser feita através de cravação, garras, rebites, parafusos, etc. É um material de difícil modelagem, mas pode-se conseguir certa deformação.

Como o Titânio, que é um metal bastante duro, e seu peso específico é a metade do da Prata, ou seja, comparando chapas ou fios da mesma espessura dos dois, a de Titânio terá a metade do peso. Além disto, devido a sua dureza e resistência, pode-se trabalhá-lo com espessuras bem inferiores as usadas em Prata ou Ouro, o que possibilita a obtenção de peças mais leves ainda.

A coloração do Titânio pode ser feita de duas formas:

- Por aquecimento (mais difícil de controlar);
- Por processo eletroquímico.

O "surgimento" de cores na superfície do Titânio ocorre devido à formação de certa espessura de óxidos sobre o mesmo. Na verdade as cores não estão presentes nos óxidos, elas resultam do fenômeno "Interferência Ótica". Existem duas superfícies paralelas, a de óxido e a do metal. A camada de óxido tem transparência

variável conforme sua espessura. A luz incide sobre a superfície atravessando a camada de óxido e atingindo a face refletiva do metal e é desviada de volta à superfície passando pela camada de óxido novamente. Esse mesmo efeito ótico pode ser facilmente observado (com menor intensidade) numa bolha de sabão, em manchas de olho sobre a água, conchas de madrepérola, asas de borboleta, escaravelhos, etc. [SALEM, 2000]. As diferenças na espessura nessa camada resultam em cores diversas como mostrado na Tabela 5. A Figura 1 mostra algumas jóias fabricadas em Titânio.

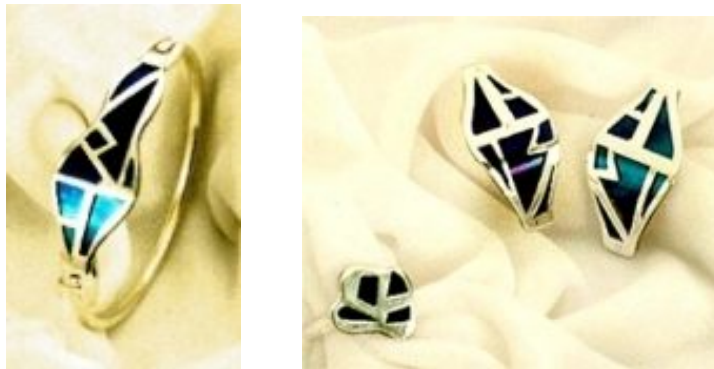


Figura 01: Trabalhos em Titânio da designer de jóias Xênia Spirópulos.

<http://www.joiabr.com.br/artigos/nov03.html>

Tabela 05: Diversas cores que podem ser obtidas por interferência ótica no Titânio em função da espessura da camada de óxido formada [SALEM, 2000].

Amarelo Pálido	Verde forte
Ouro palha	Verde pálido
Ouro amarronzado	Verde dourado
Roxo	Verde amarronzado
Azul arroxeadado	Rosa dourado
Azul profundo	Rosa pálido
Azul médio	Marron acinzentado
Azul pálido	Cinza opaco
Azul esverdeado	

2.2.3 Principais Ligas Metálicas Usadas Para Jóias Folhadas

2.2.3.1 Latão

Latão é uma liga de Cobre e Zinco, cuja proporção de Zinco varia entre 5 e 50% em peso. À medida que a proporção de Zinco aumenta, ocorrem as seguintes modificações:

- Diminuição da resistência da liga à corrosão de certos meios;
- Ligeiro aumento da resistência e tração da liga.

De modo geral, o Latão com até 36% de Zinco é empregado na fabricação de objetos ornamentais, ferragens, cartuchos de armas, carcaças de extintor de incêndio, roscas de lâmpadas, etc. Em Joalheria, esse tipo de Latão é usado na confecção de componentes de brincos, anéis, pulseiras e broches. Quando a proporção de Zinco ultrapassa 36%, o Latão é empregado sob forma de chapa para estampagem. O Latão também pode ser obtido com a liga de Cobre com Chumbo. Esse Latão é de alta usinabilidade e, portanto, serve para a confecção de pequenas peças, como tarraxas, garras e arrebites [SALEM, 2000].

2.2.3.2 Alpaca

A alpaca é uma liga metálica branca, constituída de Cobre, Zinco e Níquel, muito utilizada em Jóias Folhadas. É um metal dúctil e muito resistente à oxidação, mesmo em altas temperaturas. Apesar de sua tonalidade branca, distingue-se da Prata por ter uma coloração de tom amarelado.

A Alpaca é fácil de trabalhar e dobrar. Pode ser soldada com solda de Prata, solda de Estanho e outras soldas mais resistentes e oferece certa dificuldade para a laminação.

Há uma grande variedade de ligas de Alpaca em função dos teores dos seus componentes. Entre as mais comuns encontra-se a liga com a seguinte proporção: 65% de Cobre + 23% de Zinco + 12% de Níquel, cujo ponto de fusão é de 1110°C.

Em outras línguas, a Alpaca tem os seguintes nomes: “German Silver”, “Nichel Silver”, “Mailchort” e “Argentam” [SALEM, 2000].

2.2.3.3 Ligas à Base de Zinco

2.2.3.3.1 Classificação e Propriedades das Ligas à Base de Zinco

Em geral, as ligas de Zinco possuem baixo ponto de fusão e requerem relativamente baixa quantidade de calor para sua fusão, não sendo necessário fluxo de gás ou atmosferas protetoras. Estas ligas, também, não são poluidoras, questão que atualmente é tida como de importância fundamental para a proteção do meio ambiente.

As peças fundidas com ligas Zn-Al têm uma resistência à corrosão muito boa em ambientes moderados e severos, sendo que a microestrutura da liga pode afetar de forma significativa essa propriedade [GUERRERO, 2002; OSÓRIO, 2005]. Muitas das propriedades mecânicas das ligas de zinco são também fortemente influenciadas pelo processo de fabricação empregado [CHEN, 2005; ZHU, 2003]. Novos processos envolvendo fundição em estado semi-sólido, tixoforjamento, solidificação sob pressão (*squeeze casting*), entre outros têm sido também realizados com ligas de zinco [CHEN, 2003; CHEN, 2005; PURÇEK, 2005; ZHU, 2003; YANG, 2003].

As ligas de Zinco são usadas largamente nos processos de fundição sob pressão e fundição por gravidade. Estas ligas podem ser utilizadas em fundição sob pressão nos tipos *high-pressure* e *low-pressure*, fundição em molde de areia verde, moldes permanentes (moldes de aço e grafite), fundição contínua ou semi-contínua [Metals Handbook, Vol. 15].

Existem basicamente duas famílias de ligas de zinco para fundição, uma denominada zamac e outra denominada ligas ZA (ligas de Zinco-Alumínio). As ligas zamac foram desenvolvidas nos anos 20 para uso em fundição sob pressão, enquanto as ligas ZA foram desenvolvidas na década de 70 e inicialmente para uso em fundição por gravidade. Porém, na década de 80 as ligas ZA começaram a serem utilizadas também para fundição sob pressão. [www.nshoremfg.com/Media/ZINC_CASTING_ALLOYS.pdf].

Das ligas de Zinco, a família de ligas conhecidas comercialmente como ligas Zamac é a de maior utilização em joalheria. Zamac são ligas metálicas à base de Zinco, com adição de vários outros elementos de liga como Alumínio, Cobre,

Magnésio e, eventualmente, Antimônio. É muito bem empregado na fabricação de artefatos metálicos como as miniaturas de carro, acessórios de moda (como para calçados, bolsas e bijuterias), entre outros, como ilustra a Figura 2. Cada um dos elementos usados na confecção do Zamac possui propriedades que se completam quando fundidos. O resultado é um material fácil de ser trabalhado graças a sua baixa temperatura de fusão, que além de leve é resistente. Cada fabricante estabelece a porcentagem de cada um destes elementos, conforme suas necessidades, tornando-se assim difícil estabelecer um padrão. Mas se essas alterações forem feitas sem uma tecnologia correta, pode-se criar um material frágil.

Apesar de ser uma liga resistente, o Zamac pode ser facilmente cortado ou perfurado, fato que se torna um facilitador para quem busca praticidade e baixo custo no momento de produzir novos produtos.



Figura 02: Peças confeccionadas em Zamac.

O Zamac passou a ser usado na fabricação de peças de pequeno porte e utilitários, a partir do final do século XIX, substituindo o Chumbo que era muito popular entre estes segmentos da época. As primeiras peças confeccionadas em Zamac têm, hoje em dia, dificuldade de conservação, uma vez que facilmente podem apresentar rachaduras e problemas com sua pintura, devido às “misturas” erradas feitas no início de sua utilização.

Após a II Guerra Mundial, apareceram novas ligas com melhor qualidade. Passou nessa época a ser usado na confecção de miniaturas de carros. Por isso é pouco comum, hoje em dia, encontrar miniaturas com Zamac de má qualidade. Porém, no caso dos acessórios, que são

pequenas peças, normalmente não expostas a cargas elevadas, o maior problema encontrado está relacionado com acabamento das mesmas, pois o material mantém certa porosidade o que faz com que os banhos químicos não sejam suficientes para garantir um bom acabamento. Para melhor entender as propriedades das ligas Zamac é necessário conhecer as diferentes ligas à base de Zinco mais utilizadas comercialmente.

Dentre as ligas de zinco mais citadas na literatura são citadas abaixo as ligas mais utilizadas para fundição, sendo as mesmas separadas por famílias.

Ligas Zamac:

- Liga Zamac 2;
- Liga Zamac 3;
- Liga Zamac 5
- Liga Zamac 7.

Ligas de Zinco-Alumínio (ZA):

- Liga ZA-8;
- Liga ZA-12;
- Liga ZA-27.

A composição química das ligas à base de zinco mais comuns encontradas na literatura é mostrada nas Tabelas 06 e 07.

Além dessas ligas, outras ligas de zinco que apresentam propriedades especiais tais como superplasticidade, propriedades mecânicas e tribológicas superiores, têm sido mais recentemente estudadas, como as ligas de Zn-Al eutetóide [CASOLCO, 2003; ZHU, 1996; ZHU, 1999] e as ligas monotéticas de Zn-Al-Cu e de Zn-Al-Si ou Zn-Al-Cu-Si [PRASAD, 2003; SAVASKAN, 2003; SAVASKAN, 2005], respectivamente.

Pesquisas recentes também têm sido efetuadas para o desenvolvimento de materiais compósitos com matriz de ligas de zinco para aplicações em desgaste, os quais são reforçados com partículas cerâmicas [MEI, 2005; MODI, 2005]

Tabela 06: Composição química das ligas Zamac e ZA. [Metals Handbook, Vols. 2 e 15].

Liga	Composição, % em Peso							
Nome	Adições				Impurezas			
	Al	Cu	Mg	Zn	Fe máx	Pb máx	Cd máx	Sn máx
Peças Fundidas (ASTM B 86)								
Zamac 2	3,5–4,3	2,5–3,0	0,020-0,05	bal	0,100	0,005	0,004	0,003
Zamac 3	3,5–4,3	0,25 máx	0,020-0,05	Bal	0,100	0,005	0,004	0,003
Zamac 5	3,5–4,3	0,75-1,25	0,030-0,08	Bal	0,100	0,005	0,004	0,003
Zamac 7	3,5–4,3	0,25 máx	0,005-0,02	bal	0,075	0,003	0,002	0,001
Liga	Composição, % em Peso							
Nome	Adições				Impurezas			
	Al	Cu	Mg	Zn	Fe máx	Pb máx	Cd máx	Sn máx
Lingotes (ASTM B 240)								
Zamac 2	3,9–4,3	2,6–2,9	0,020-0,05	bal	0,100	0,005	0,004	0,003
Zamac 3	3,5–4,3	0,25 máx	0,020-0,05	Bal	0,100	0,005	0,004	0,003
Zamac 5	3,5–4,3	0,75-1,25	0,030-0,08	Bal	0,100	0,005	0,004	0,003
Zamac 7	3,5–4,3	0,25 máx	0,005-0,02	bal	0,075	0,003	0,002	0,001

Tabela 07: Composição química das ligas ZA. [Metals Handbook, Vols. 2 e 15].

Fundição (ASTM B791)								
Liga	Composição, % em Peso							
Nome	Adições				Impurezas			
	Al	Cu	Mg	Zn	Fe máx	Pb máx	Cd máx	Sn máx
ZA-8	8.0-8.8	0.8-1.3	0.015-0.030	bal	0.075	0.006	0.006	0.003
ZA-12	10.8-11.5	0.5-1.2	0.015-0.030	bal	0.075	0.006	0.006	0.003
ZA-27	25.0-28.8	2.0-2.5	0.010-0.020	bal	0.075	0.006	0.006	0.003

Como pode ser observado na Tabela 6, as Ligas Zamac possuem teor de Alumínio de aproximadamente 4 %, na qual pequenas quantidades de Magnésio e Cobre são adicionadas para conferir às ligas Zamac a melhor combinação de fundibilidade, estabilidade e propriedades mecânicas. Já as ligas ZA apresentam teor de alumínio superior, variando de 8 à 28,8% em peso, sendo que os dígitos numéricos contidos na nomenclatura indicam o percentual aproximado de alumínio presente.

As ligas zamac são de fácil usinagem e podem ser revestidas com facilidade por eletrodeposição. Os seus baixos pontos de fusão (~385°C) conferem

ao molde vida longa. Além disso, a grande fluidez dessas ligas facilita a obtenção de formatos complexos e de paredes finas. As ligas Zamac mais comuns são a Zamac 3 e Zamac 7. Os Zamac 3 e 5 fundem-se a uma temperatura de 385°C e o intervalo de solidificação é praticamente nulo, pois as composições estão próximas ao eutético zinco-alumínio.

As propriedades mecânicas das ligas à base de zinco mais comuns são mostradas na Tabela 8.

O **Zamac 2** apresenta a mais alta resistência à tração, resistência à fluência e dureza das ligas zamac hipoeutéticas. Entretanto, devido ao alto teor de cobre presente torna-se susceptível ao envelhecimento e a sofrer variações dimensionais com o tempo, o que causa uma diminuição na ductilidade na resistência ao impacto. É a única das ligas zamac que pode ser usada em fundição gravidade. A Tabela 9 apresenta algumas de suas propriedades físicas e térmicas.

O **Zamac 3** é das ligas de zinco a mais usada nos Estados Unidos, pois apresenta a melhor combinação de propriedades de resistência, fundibilidade, estabilidade dimensional, facilidade de acabamento e baixo custo.

Já os produtos fundidos confeccionados com **Zamac 5** são mais resistentes e mais duros que os confeccionados com Zamac 3. Contudo, há um decréscimo significativo na ductilidade.

O **Zamac 7** é uma versão de alta pureza da liga Zamac 3. Devido ao mais baixo teor de magnésio presente, esta liga apresenta melhor fundibilidade que a Zamac 3, possibilitando excelente reprodutibilidade de detalhes. Esta liga apresenta a mais alta ductilidade das ligas hipoeutéticas.

A liga **ZA-8** é usada freqüentemente para fundição em moldes permanentes (de aço), mas a mesma pode ser utilizada em moldes de grafite. Pode ser utilizada em molde de areia verde, porém isto não é freqüentemente encontrado. Apresenta qualidade de revestimento excelente, possuindo também reprodutibilidade de detalhes superficiais melhor de todas as ligas ZA. É a única das ligas hipereutéticas que pode ser utilizada em fundição sob pressão que se comporta como hipoeutética. Possui algumas propriedades equivalentes à liga Zamac 2, mas ela possui alta resistência à fadiga e à tração, é também mais estável dimensionalmente e tem densidade mais baixa. Apresenta excelente acabamento superficial e, portanto, excelente aparência. Transformações de fase e mudanças

microestruturais induzidas por tensões de tração foi estudada para a liga ZA-8 modificada pela adição de cobre ($ZnAl_7Cu_3$) por Zhu e colaboradores [ZHU, 2003] usando difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 08: Propriedades mecânicas das ligas Zamac e ZA. [Metals Handbook, Vol.2].

Liga de Zinco	Resistência à Tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento em 50 mm	Dureza (HB)	Resistência ao Impacto (J)*	Resistência à Fadiga (MPa)	Módulo de Young (MPa)
Zamac 3	283	-	10	82	58	47.6	-
Zamac 5	331	-	7	91	65	56.5	-
Zamac 7	283	-	13	80	58	-	-
ZA-8 (S)	248-276	200	1-2	80-90	20	-	85.5
ZA-8 (P)	221-255	207	1-2	85-90	-	51.8	85.5
ZA-8 (D)	372	290	6-10	95-110	42	-	-
ZA-12 (S)	276-317	207	1-3	90-105	25	103.5	83.0
ZA-12 (P)	310-345	207	1-3	90-105	-	-	83.0
ZA-12 (D)	400	317	4-7	95-115	28	-	-
ZA-27 (S)	400-440	365	3-6	110-120	47	172.5	75.2
ZA-27 (P)	421-427	365	1	110-120	-	-	75.2
ZA-27 (D)	421	365	1-3	105-125	-	-	-

D= Die Casting (Fundição sob pressão)

S= Sand Casting (Fundição em areia)

P= Permanent Casting (Fundição por gravidade em molde metálico)

***Determinada pelo ensaio Charpy**

Tabela 09: Propriedades físicas e térmicas da liga Zamac 2 [Metals Handbook, Vol. 2].

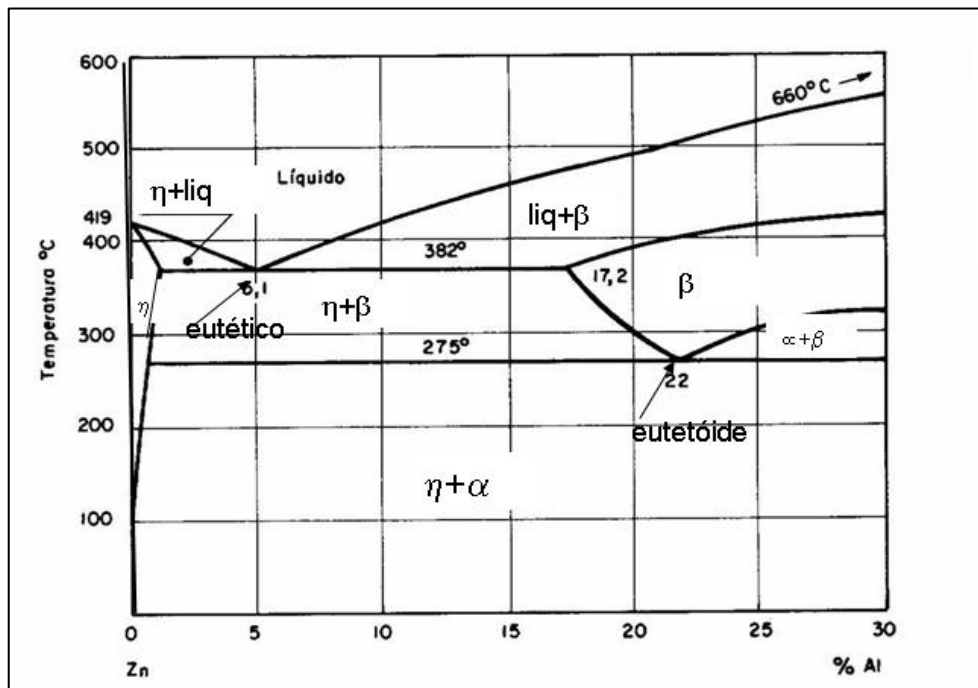
Propriedade	Valor
Densidade	6,6 g/cm ³
Variação Volumétrica na Solidificação	1,25% de contração
Temperatura <i>Liquidus</i>	390 °C
Temperatura <i>Solidus</i>	379 °C
Coefficiente de Expansão Térmica Linear	278 µm/m.K a 20-100°C
Calor Específico	0,419 KJ/Kg.K a 20-100°C
Condutividade Térmica	105,0 W/m.K
Condutividade Elétrica	25% IACS

A liga **ZA-12** é mais versátil que a liga ZA-8 e pode ser fundida em molde de areia verde ou moldes metálicos. Suas propriedades de tração são altas e sua ductilidade e resistência ao impacto são aceitáveis. É a liga mais apropriada para fundição em molde de grafite, sendo que suas propriedades de amortecimento são bem altas. Esta liga é ideal para a fundição por possuir menor densidade que todas as outras ligas de Zinco, exceto a liga ZA-27, e é recomendada para fundições que desejam combinar uma peça fundida de alta qualidade com alta performance. Possui qualidades de revestimento inferiores a liga ZA-8.

A liga **ZA-27** é uma liga de alto desempenho, oferecendo alta resistência e ductilidade. Apresenta excelente usinabilidade e apresenta propriedades promissoras para aplicações em que se necessita alta resistência ao desgaste. Apresenta baixa densidade.

2.2.3.3.2 Microestruturas das Ligas à Base de Zinco

As principais ligas de Zinco possuem teores de Alumínio em sua composição química que variam entre 3,5 a 28,8 %, sendo que as principais transformações físico-químicas podem ser descritas pelo Diagrama de Equilíbrio Zn-Al, mostrado na Figura 3.



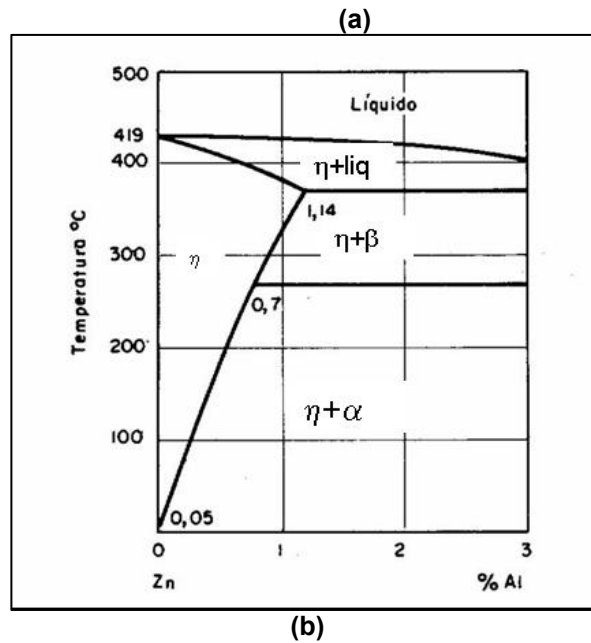


Figura 03: Diagrama de equilíbrio parcial Zinco-Alumínio [VOTORANTIM, 2003].

De acordo com diagrama de equilíbrio Al-Zn, o alumínio forma com o zinco uma transformação eutética a uma composição de 5,1% de Al à 382° C e uma transformação eutetóide à 22% de Al a 275° C. Um diagrama de equilíbrio mais completo, como o da Figura 4, mostra que há também a presença de uma transformação peritética que ocorre a 28,4% de Al a 443°C. Os elementos cobre e magnésio tendem a baixar a temperatura do eutético [MEI, 2005].

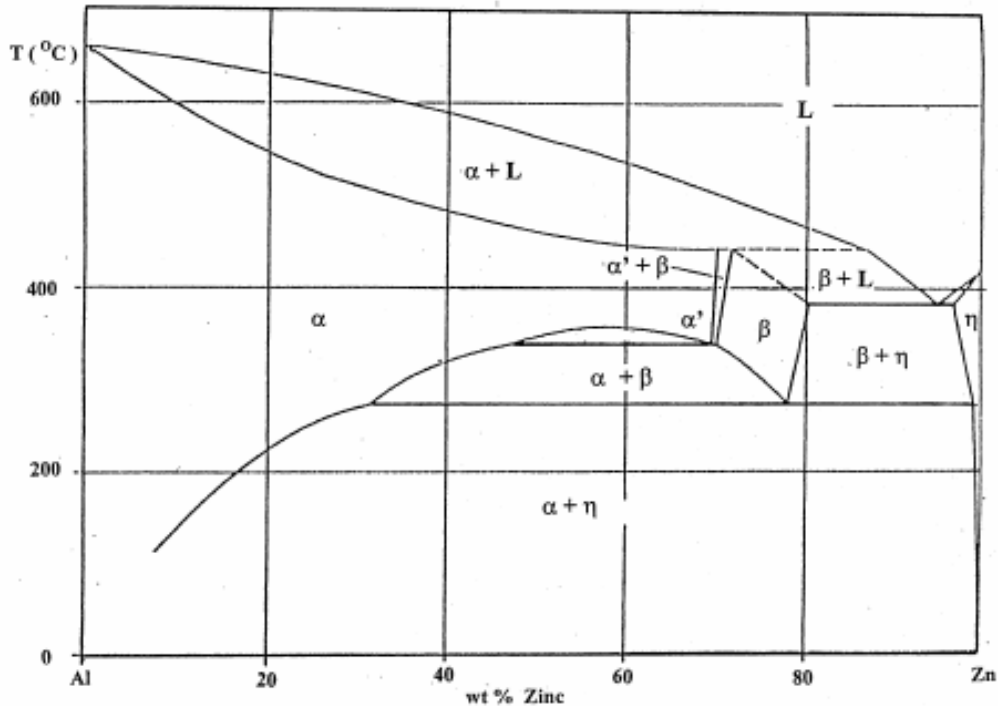


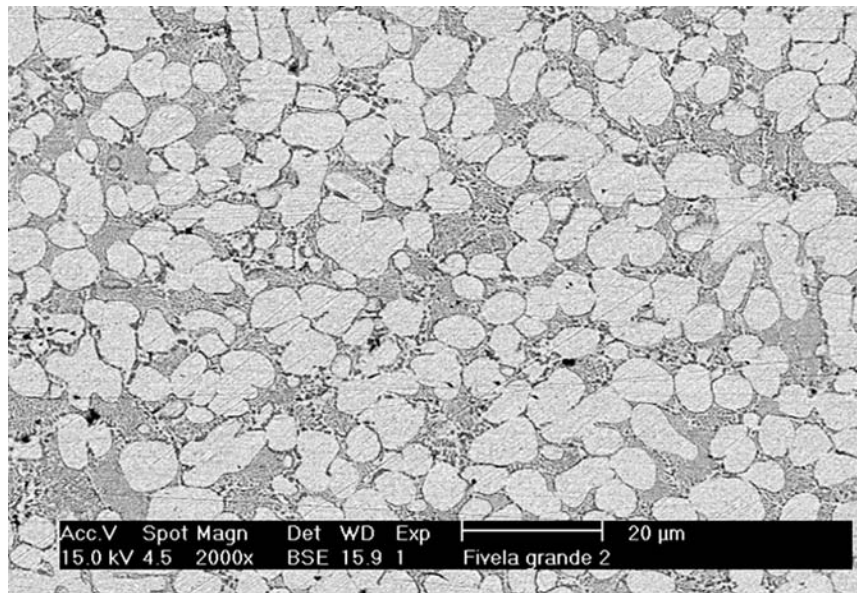
Figura 04: Diagrama de Equilíbrio Alumínio-Zinco, mostrando a transformação peritética [ZHU, 1999].

De acordo com diagrama da Figura 3, as ligas ZA-8, ZA-12 e ZA-27 são classificadas como ligas hipereutéticas, enquanto as ligas Zamac 2, Zamac 3, Zamac 5 e Zamac 7 são classificadas como ligas hipoeutéticas.

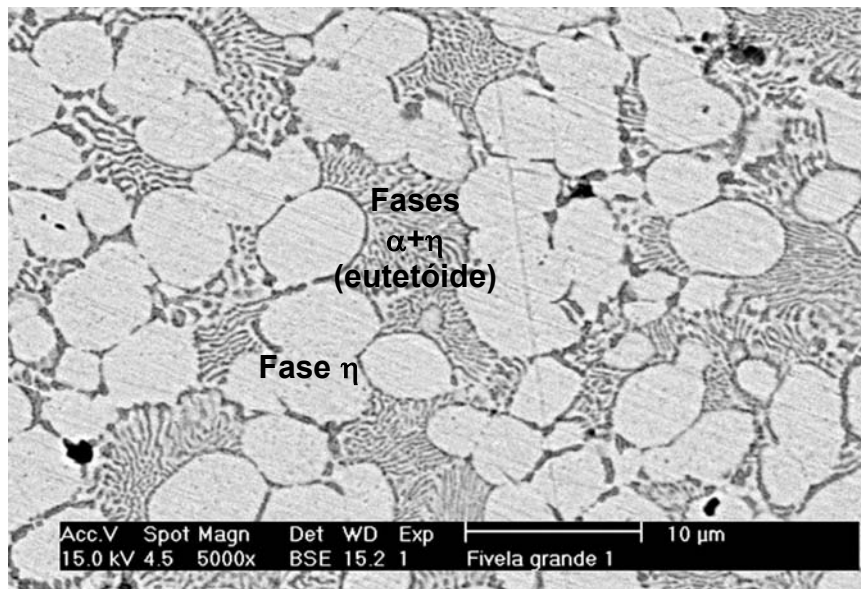
À medida que uma Liga Zamac (hipoeutética) típica resfria, observa-se a formação de cristais primários de uma fase rica em Zinco (fase η) com 98,86% Zn à 382° C que apresenta estrutura cristalina hexagonal. Abaixo desta temperatura, a fase η fica envolta por um eutético constituído por esta mesma fase e de uma segunda fase, de estrutura cúbica, denominada fase β . A fase β possui 22% de Alumínio e prevalece até a temperatura de 275° C quando sofre reação eutetóide, transformando-se em $\alpha + \eta$.

Nas ligas hipereutéticas ocorre uma maior segregação do soluto uma vez que o conteúdo de alumínio é maior.

A Figura 5 mostra imagens de microestruturas típicas de uma liga Zamac hipoeutética, obtidas por meio de microscopia eletrônica por varredura.



(a) Ampliação de 2000X.



(b) Ampliação de 5000X.

Figura 05: Imagem típica de uma microestrutura de liga Zamac. A região clara corresponde à fase η e a região lamelar corresponde às fases $\alpha+\eta$ [VOTORANTIM, 2003].

2.2.3.3.3 Influência dos Elementos que compõem as Ligas à Base de Zinco

As propriedades das ligas à base de zinco são bastante sensíveis à variações na sua composição química e ao nível de impurezas presentes [CASOLCO, 2003; CHEN, 2003; EL-KAIR, 2003; PRASAD, 2003; SAVASKAN, 2003; SAVASKAN, 2005; ZHU, 1996]. A composição química deve ser rigorosamente

controlada para evitar a corrosão intergranular, variações dimensionais e perdas nas propriedades mecânicas.

O superaquecimento pode levar a perda de alumínio e magnésio via oxidação. No caso de utilização de sucata, recomenda-se o seu uso na proporção de no máximo 40% para manter um balanço químico apropriado dos elementos.

Efeito do Alumínio:

- Aumenta a resistência mecânica,
- Aumenta a dureza da liga,
- Melhora a fluidez,
- Age como um refinador de grãos,
- Reduz a ação corrosiva do Zinco líquido sobre as partes de Aço da máquina e das ferramentas de injeção.

O controle do teor de alumínio é importante, podendo a levar a alguns problemas como os citados abaixo:

- Se o teor do alumínio for superior a 4,3%, a liga aproxima-se do ponto eutético (a 5% de alumínio), reduzindo sua resistência ao choque mecânico. Nessas condições a liga é frágil, podendo fissurar facilmente.

- Se o teor de alumínio for inferior a 3,5%, a liga perde resistência e dureza, decrescendo também sua fundibilidade (necessidade de aumento da temperatura para manter a mesma fluidez e conseqüentemente aumenta a tendência de ataque ao molde), o que torna difícil a obtenção de peças de formato complexo e de paredes finas, além de provocar fragilidade à quente e menor estabilidade dimensional.

O efeito da adição de diferentes teores de alumínio na microestrutura, resistência à tração e resistência ao desgaste de das ligas de zinco contendo 8, 12 e 27 % em peso de Alumínio foi estudado por Al-Khair e colaboradores [AL-KHAIR, 2004]. Esses autores observaram um aumento na dureza e na resistência, mas em compensação uma redução na ductilidade com o aumento do teor de alumínio presente. O aumento na resistência foi atribuído a diferenças na microestrutura promovida pelos diferentes teores de alumínio presentes. Por exemplo, a liga com 8% de alumínio apresenta uma microestrutura constituída de dendritas grosseiras ricas em Zn e colônias das fases eutetóides ($\infty+\eta$), enquanto que a liga com 12% de

alumínio apresenta dendritas mais finas ricas em Zn e uma quantidade maior de colônias das fases eutetóides ($\infty+\eta$). Já a liga com 27% de alumínio apresenta dendritas ricas em ∞ - Alumínio circundadas por colônias das fases eutetóides ($\infty+\eta$).

Efeito do Magnésio:

O Magnésio é adicionado para diminuir a susceptibilidade de formação de corrosão intergranular, pois, sendo mais eletronegativo que o zinco e associando-se ao eutético do Chumbo, Cádmio e Estanho nos contornos dos grãos reduzem a diferença de potencial entre o Zinco e o eutético.

A quantidade aceitável não deve exceder muito o limite de 0,06% pois o excesso deste metal diminui a fluidez, aumenta a dureza, diminui o alongamento e tende a provocar “fragilidade à quente” na peça fundida.

Efeitos da adição de Magnésio (2%) e de elementos terras raras (0,8%) na microestrutura semi-sólida (460 °C) da liga de zinco ZA27 foi investigada por Chen e colaboradores [CHEN, 2003]. Os resultados mostraram que a adição desses elementos diminuiu o tamanho das partículas da fase primária e aumenta a uniformidade do tamanho dessas partículas, mas não muda a morfologia das mesmas. A adição de Magnésio diminui o intervalo de solidificação e aumenta a distância entre as partículas.

Efeito do Cobre:

A adição de Cobre nas ligas de Zinco aumenta a resistência à corrosão, a resistência mecânica e a dureza da liga. Quanto presente em quantidades de aproximadamente 1% o Cobre permanece em solução sólida e em concentrações acima de 1% precipita como uma fase metaestável na região interdendrítica (composto intermetálico CuZn_4) [Metals Handbook, Vol. 9; SHU, 1999 e 2003]. Zhu and co-authors [ZHU, 2003] observaram que para uma liga de Zn-Al eutetóide a presença de cobre forma o composto CuZn_4 (ϵ -phase) na temperatura eutética (377°C) através de uma reação ternária ($L \rightarrow \alpha + \eta + \epsilon$). A temperaturas mais baixas, 268°C, forma-se uma fase ternária conhecida como $\text{Al}_4\text{Cu}_3\text{Zn}$ (fase T') resultante da transformação $\alpha + \epsilon \rightarrow \eta + T'$. A formação de fases contendo cobre pode reduzir o teor de cobre contido em solução sólida na matriz e então reduzir o efeito de endurecimento. Além disso, as partículas contendo cobre são bem mais duras que a

matriz, o que pode levar a fragilização da liga quando submetida a processos de conformação mecânica [MEI, 2005].

Para a liga Zamac 5, o teor de cobre não deve exceder a 1,25%, pois acima deste valor a liga torna-se instável por ficar sujeita ao “envelhecimento”, reduzindo sensivelmente sua resistência ao choque. Um teor de cobre acima de 0,6% já começa a provocar o fenômeno da precipitação, o qual afeta a estabilidade dimensional da peça [GOMES, 1976].

2.2.3.3.4 Efeito das Impurezas nas Ligas à Base de Zinco

As impurezas Chumbo, Cádmiio, Estanho e Ferro estão invariavelmente associadas ao minério de Zinco e, dessa forma permanece em certa quantidade no metal Zinco. Entretanto, desde que mantidas dentro dos limites especificados, é possível obter um metal de alta qualidade, adequado à fabricação de ligas por fundição sob pressão. Essas impurezas são metais de alta densidade e baixo ponto de fusão. Praticamente não formam solução sólida com o Zinco, criando, porém, eutético com o Zinco de muito baixo ponto de fusão.

Portanto, se as impurezas Chumbo, Cádmiio e Estanho estiverem presentes na liga, serão as últimas a se solidificarem, segregando-se nos contornos dos grãos. Essa rede de metais, relativamente mais nobres que o Zinco, ao longo dos contornos dos grãos de Zinco (que contém também Alumínio ligado) são eletroquimicamente ativo e tendo o Zinco (fases) potencial diferente e estando adjacente ao contorno do grão, reage, dando origem à corrosão intergranular. A corrosão intergranular, nesse caso, inicia na superfície da peça fundida, penetrando, com o decorrer do tempo, cada vez mais profundamente e seguindo os contornos dos grãos, até que toda a peça seja corroída.

O Chumbo aparece na região interdendrítica na forma de pequenas bolinhas esféricas. Devido à baixa dureza as estas bolinhas podem ser facilmente removidas durante o polimento do material para realização da micrografia, deixando pequenos buracos na microestrutura do material.

Outros metais provocam efeito semelhante, tais como o Índio, Tálío, Bismuto e outros. Mas usualmente não estão presentes como impurezas.

O Chumbo, o Estanho e particularmente o Cádmiio, acima dos teores especificados, provocam também “fragilidade à quente” na peça fundida.

O Ferro é um elemento indesejável nas ligas de Zinco para fundição sob pressão, porém pequenos teores (de até 0,1%) têm pouca influência nas propriedades mecânicas e nas características de envelhecimento. Com um teor de ferro mais elevado, os compostos intermediários Ferro-alumínio (FeAl_3 e Fe_2Al_5) se formam e se não retirados na escorificação do banho no cadinho, segregam na peça fundida e criam os chamados “pontos duros”, causadores de dificuldades na usinagem.

A contaminação causada durante a fusão pelos fornos que são utilizados para fundir outros materiais, como Cobre e Alumínio, deve ser observada e controlada com as ligas de Zinco. Como comentado anteriormente, a máxima quantidade a ser refundida em uma carga no forno não deve exceder 40% da mesma, para assim garantir as propriedades das ligas.

2.3 Processos de Fabricação de Jóias

O processo de fundição mais usado em Joalheria para a produção de peças é o de cera perdida, tanto para metais de alto ponto de fusão –ligas de metais nobres e latão, como para os metais de baixo ponto de fusão - liga de estanho-chumbo [SALEM, 2000]. Contudo, o processo de fundição sob pressão tem sido amplamente utilizado na indústria de folheados, especialmente para a produção de peças com ligas à base de zinco.

A seguir são descritos brevemente os principais processos de fabricação envolvidos na produção de jóias, tais como: processos de fundição sob pressão, centrífuga e em cera perdida, processos de conformação mecânica (laminação, trefilação e estampagem), soldagem e revestimento.

2.3.1 Fundição

2.3.1.1 Fundição Sob Pressão

Este processo pertence à família dos processos que utilizam moldes permanentes, no qual a liga metálica líquida contida em um recipiente chamado de câmara de injeção é forçada sob alta pressão a preencher rapidamente a cavidade de um molde metálico (refrigerado ou não) devidamente fechado. Após o término da solidificação do metal, o molde se abre para a extração da peça. Esse processo confere alta produtividade e obtenção de peças de geometria complexa com um ótimo acabamento superficial.

Existem dois tipos de equipamentos que são utilizados neste processo, os quais são comumente chamados de “Injetoras de câmara quente” e “Injetoras de câmara fria”. As injetoras de câmara quente são usadas para metais de baixo ponto de fusão e para peças que requerem pressões de injeção baixas (Ex. Zinco, Estanho e Chumbo e mais recentemente Magnésio), já para metais de maior ponto de fusão e pressões de injeção maiores utiliza-se injetoras de câmara fria.

Nas injetoras de câmara quente, o forno juntamente com a câmara de injeção estão acoplados à injetora, formando um só conjunto. No interior de um forno aquecido por resistências elétricas, estão submersos no metal líquido o pistão e a câmara de injeção (*Gooseneck*). Quando o pistão está retraído, o metal líquido “entra” na câmara de injeção através de orifícios preenchendo toda sua cavidade, a medida que o pistão é acionado, estes orifícios são bloqueados confinando determinado volume de metal líquido, que por sua vez, é forçado a percorrer toda a extensão da câmara e preencher a cavidade do molde. Um desenho esquemático de uma injetora de câmara quente é mostrado na Figura 6.

No caso de injetoras de câmara fria existem dois tipos de equipamentos: vertical e horizontal.

Nas injetoras de câmara fria vertical ao contrário do equipamento de câmara quente, o forno está dissociado da injetora. É chamado de vertical em função de o pistão injetor estar na posição vertical e o grupo de fechamento na posição

horizontal. O metal líquido é despejado dentro da câmara de injeção (posição vertical) tendo em sua base o contra pistão que mantém o orifício de acesso a cavidade do molde bloqueado. À medida que o pistão é acionado, o contra pistão desce desbloqueando o orifício de acesso pelo qual o metal líquido é forçado a passar e preencher toda a cavidade do molde. Terminada a injeção, o pistão recua liberando o contra pistão que sobe e bloqueia novamente o orifício.

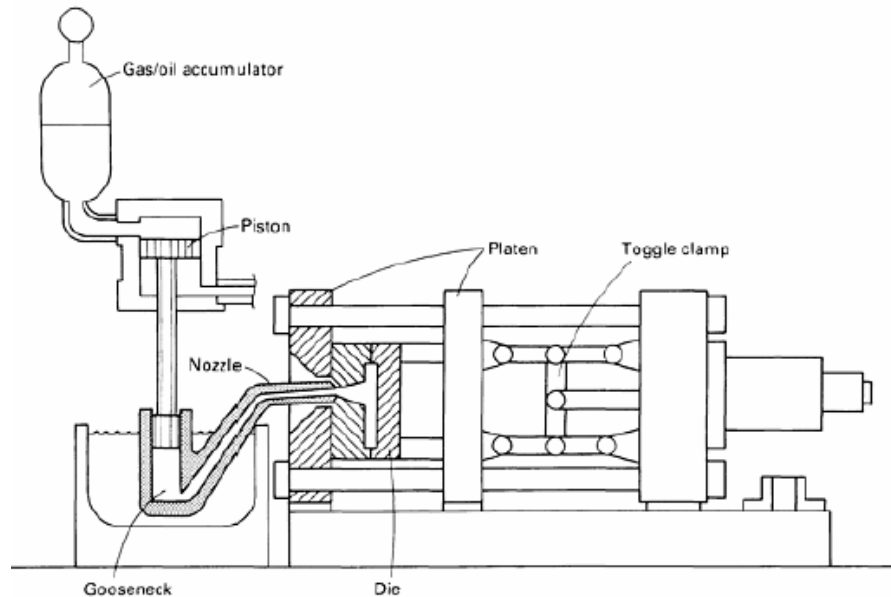


Figura 06: Desenho esquemático de uma injetora de câmara quente [Metals Handbook, Vol. 15].

Nas injetoras de câmara fria horizontal o dispositivo de injeção (pistão) está na posição horizontal enquanto o grupo de fechamento na posição vertical. Este equipamento é o mais usado mundialmente e tem sofrido constantes melhorias. O metal líquido é vazado para a câmara de injeção por um orifício e o pistão é acionado forçando o metal líquido a preencher toda a cavidade do molde.

As vantagens do uso de ligas de Zinco no processo de injeção são inúmeras, tais como:

- Alta produtividade ao processo,
- Obtenção de peças com alta precisão dimensional,
- Não requerem refino, desgaseificação e desoxidação,
- Processo pouco poluente,

- Reduz custos de usinagem e montagem (menor caminho entre metal e peça acabada),
- Conferem longa vida útil ao molde,
- Pressões de injeção relativamente baixas,
- Elevada fundibilidade, permitindo a obtenção de peças de formatos complexos,
- São susceptíveis a diversos tratamentos de superfície,
- Possuem boa resistência mecânica.

Apesar de todas as vantagens enumeradas acima, o processo de fundição sob pressão é pouco usado na fabricação de jóias folhadas devido ao elevado custo das máquinas injetoras.

Os principais problemas ou defeitos encontrados em produtos confeccionados com Zamac produzidos pelo processo de fundição sob pressão são: junta fria, porosidades, trincas, chupagens e rechupe, bolhas, marcas de fluxo, falta de preenchimento, empenamento e rebarbas.

Salienta-se que muitos desses problemas são encontrados também em peças fabricadas por fundição por centrifugação e por outros processos de fundição.

Junta Fria: A junta fria diminui a resistência mecânica, já que proporciona o aparecimento de trincas, conforme mostrado na Figura 7. As principais causas são:

- Encontro de frentes de metal líquido semi-sólidas;
- Presença de resíduos (graxa e desmoldantes arrastados pelo metal líquido) encontrados no percurso das frentes;
- Temperaturas muito baixas do molde podem dificultar a extração da peça e obrigam a utilização de desmoldantes;
- Se não controlados, os respingos formam juntas frias.



Figura 07: Exemplo de Junta Fria [CD DeZign, IZA].

Porosidades: São vazios (descontinuidades) localizados no interior das peças injetadas. Favorecem a surgimento de trincas e podem provocar vazamento de fluídos (sob pressão) quando em uso. As principais causas são:

- Turbilhonamento durante a alimentação (variações na velocidade do pistão, curso do pistão, alta velocidade da 1ª fase);
- Obstrução ou insuficiência das saídas de gases do molde;
- Mau dimensionamento das bolsas;
- Encontro do fluxo de metal líquido durante a alimentação.

Trincas: São descontinuidades no produto. As principais causas são:

- Ocasionadas geralmente em virtude do “colamento” da peça ao molde durante a abertura ou extração;
- Junta fria;
- Porosidades;
- Segregação de impurezas.

Chupagens e Rechupes: São descontinuidades metálicas formadas pela contração do metal no momento de sua solidificação. Ocorrem preferencialmente nos locais de última solidificação (maior quantidade de calor). Pode-se prevenir esta ocorrência, controlando-se a direção de solidificação e com o uso de dispositivo multiplicador. Chupagens são contrações que surgem a partir da superfície da peça, enquanto que nos rechupes estes vazios formados pela contração são internos.

Bolhas: São descontinuidades metálicas formadas pelo aprisionamento de gases durante a solidificação (ver Figura 8). As principais causas são:

- Temperatura excessivamente alta;
- Presença de materiais estranhos no molde (umidade, graxa, etc);
- Obstrução das saídas de gases;
- Direção do fluxo de metal líquido;
- Injeção de ar.



Figura 08: Exemplo de Bolhas [CD DeZign, IZA]

Marcas de Fluxo: São causadas pela solidificação prematura do metal com a parede do molde no momento da injeção. As marcas seguem o sentido do fluxo de metal líquido, como mostra a Figura 9.



Figura 09: Exemplo de Marcas de Fluxo [CD DeZign, IZA].

Falta de Preenchimento: Como o próprio nome diz, este defeito é oriundo da falta de material durante a injeção. As principais causas são:

- Baixa velocidade de injeção;
- Baixa pressão de injeção;
- Volume alimentado insuficiente.

Empenamento: São deformações físicas nas peças, como a mostrada na Figura 10. As principais causas são:

- Colamento;
- Desigualdade dos pinos extratores;
- Temperatura do molde excessivamente alta;
- Tempo de ciclo insuficiente;
- Temperatura do metal.



Figura 10: Exemplo de Problema de Empenamento em uma peça produzida por fundição sob pressão [CD DeZign, IZA].

Rebarbas: Este material pode vazar pela linha de partição do molde. Considerado como defeito, se o quesito decorativo for importante e quando a operação de rebarbação é insuficiente. A principal causa é excesso de metal injetado.

2.3.1.2 Fundição Centrífuga

Este talvez seja o processo mais comum à fabricação de jóias folhadas e bijuterias. Com ele é que são produzidas as bases, brincos e acessórios para montagem de bijuterias. O processo de fabricação é muito simples e econômico, e os materiais empregados são de baixo valor agregado, o que faz com que o preço final seja muito baixo, tornando-o o processo de maior penetração no mercado. É neste processo onde se encontra também o maior número de fabricantes inescrupulosos, que ao utilizarem materiais de baixa qualidade (chumbo, antimônio, etc.) colocam a saúde das pessoas em risco.

Este processo funciona da seguinte forma. Depois de obtido o modelo da peça que se deseja produzir, faz-se a disposição de uma série delas, sobre um disco

de borracha, em forma de círculo na periferia do disco, e cobre-se com outro disco de borracha. O “sanduíche” então é vulcanizado, e depois cortado onde também são feitos os canais de alimentação, onde se obtém então o molde dos fundidos, como mostra a Figura 11.

O molde é então colocado em um equipamento que funciona girando o disco em alta velocidade, onde se vaza o metal líquido no centro do disco que pelo efeito da centrifugação é empurrado para a periferia onde se encontram as peças (ver Figura 12). Após a solidificação, as peças são separadas dos canais de alimentação, é feita uma rebarbação. Este processo além de ser relativamente muito simples é também muito produtivo, uma vez que os moldes são usados muitas vezes.



Figura 11: Demonstração do molde de borracha utilizado para a fabricação de jóias folhadas pelo processo de fundição por centrifugação [www.francanametal.com.br].



Figura 12: Demonstração de peças (ainda ligadas aos canais de alimentação) obtidas pelo processo de fundição por centrifugação [www.francanametall.com.br].

2.3.1.3 Fundição em Cera Perdida

Nesse processo, um modelo de cera é transformado em metal. De forma bastante simples, um objeto em cera que é revestido por um refratário à base de gesso ou silicato, e após um determinado tempo de aquecimento em forno, a cera é removida (cera perdida), obtendo-se em seu interior um vazio com o formato do modelo, onde será vazado o metal. Esses refratários devem ter uma resistência suficiente para suportar a pressão do metal a altas temperaturas, em canais bastante delicados. O ar contido dentro do molde não permite a entrada espontânea do metal, o que implica em técnicas específicas de projeto do molde e vazamento.

Antigamente, este processo costumava ser feito com moldagem em areia. A superfície da peça copiava a textura de areia e a fundição freqüentemente continha falha, o que prejudicava os aspectos estéticos da peça produzida. Esse processo é usado ainda hoje para fundição de objetos maiores em bronze.

Uma evolução desse processo é a fundição com refratários à base de gesso, em centrífugas, onde o vazamento do metal é feito por pressão do mesmo sobre a superfície empurrando o ar para dentro dos poros do gesso. Para isso, usa-se um molde em silicone, feito a partir de uma matriz de metal, onde se injeta e reproduz o modelo em cera. A Figura 13 apresenta um desenho esquemático das

etapas desse processo. As Figuras 14 a 16 ilustram algumas das etapas do processo de cera perdida aplicadas à fabricação de jóias.

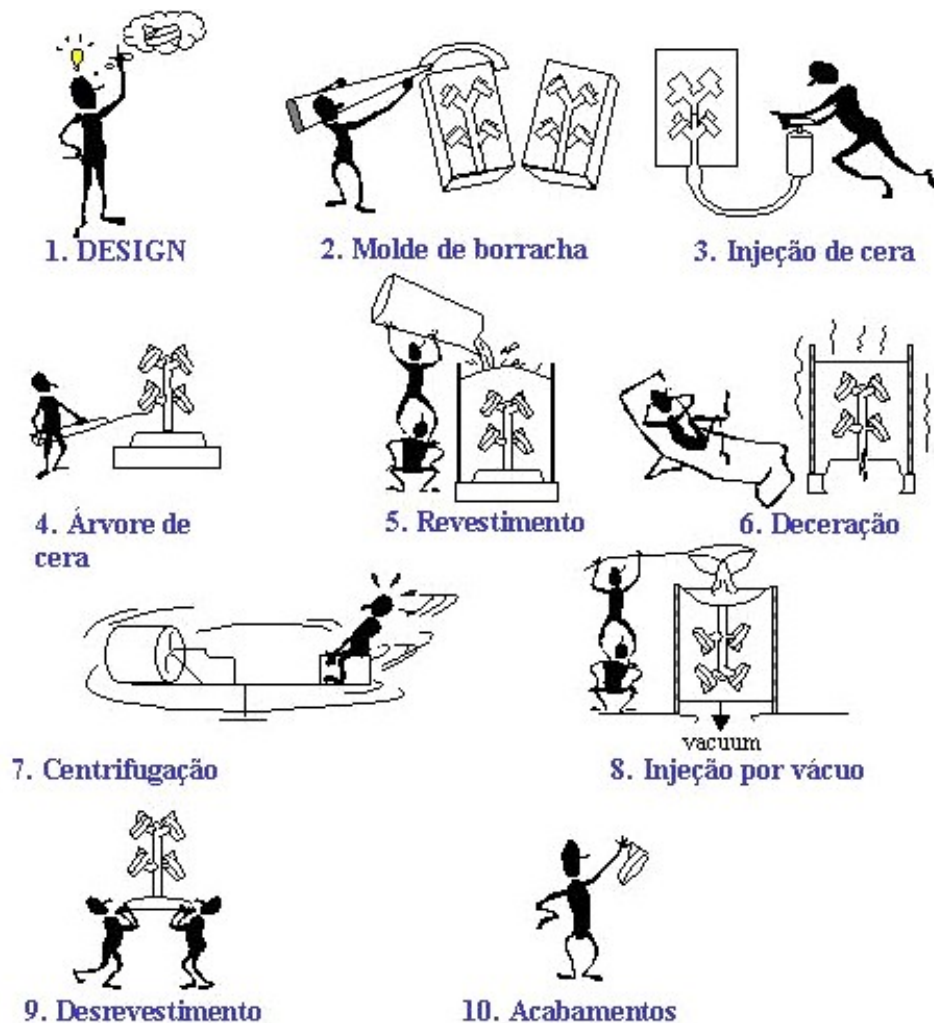


Figura 13: Desenho esquemático das etapas do processo em cera perdida utilizando centrífugas [Hoben Internacional].

Dos processos existentes, o da centrífuga é o mais recomendado, não somente pela precisão da operação e controle da pressão de vazamento, mas também pela quantidade maior de material que pode ser fundido [SALEM, 2000].

Embora simples, a centrífuga, é um processo com o qual é difícil se conseguir uma boa qualidade, pois se trabalha com um fluxo de ar no momento da fundição, o que é o fator de formação de óxidos indesejáveis. Diferente da centrífuga, em que, com a pressão, o ar é empurrado quase instantaneamente para dentro dos poros do revestimento, na sucção, quando o metal é vazado, existe um

tempo para que o ar aprisionado seja sugado. Durante esse tempo o metal não pode solidificar e isso implica em temperaturas maiores tanto do tubo, como do metal, causando falhas.



Figura 14: Fotografia dos modelos de cera [Hoben Internacional].



Figura 15: Fotografia dos modelos de cera montados em árvore [Hoben Internacional].



Figura 16: Fotografia ilustrando a etapa de revestimento [Hoben Internacional].



Figura 17: Fotografia ilustrando a etapa de separação das peças obtidas da árvore, no caso peças confeccionadas em Ouro [Hoben Internacional].

As Jóias são objeto de adorno, onde não se exige muito da resistência do material; porém nas peças em que essa resistência é um fator crítico, como no caso de garras que suportam gemas, ou superfícies de espessura limite (incidindo em menor custo) essas falhas devem ser evitadas a qualquer preço.

Quando se trata do processo a vácuo, utilizam-se as vantagens da centrífuga dentro de uma câmara de vácuo, na ausência de ar, ou em uma atmosfera de gás inerte para algumas ligas de ouro branco. O metal é fundido por indução, sem a presença de chama e com temperatura controlada à laser.

Somando-se aperfeiçoamentos dos estágios anteriores (inclusão de cera por sucção) e posteriores (tecnologias de acabamento) ao ato da fundição, tornaram a indústria capaz de produzir com produtos de alta qualidade a custos baixos [SALEM, 2000].

Ao longo do tempo vêm se introduzindo outras técnicas, além da fundição de metais e ligas metálicas de alto ponto de fusão, que também é usada em Jóias em ouro. Começou-se a utilizar a fundição para metais e ligas metálicas de baixo fusão (ex: liga de Estanho-chumbo), chegando ao uso do ABS que é um tipo de plástico metalizado para receber os banhos de Ouro ou outro metal nobre.

2.3.2 Processos de Conformação Mecânica

Os processos de conformação mecânica mais comuns utilizados em joalheria para a fabricação de peças em ouro e prata são laminação, estampagem e trefilação.

O processo de laminação consiste em passar o lingote (como o da Figura 18), várias vezes, entre rolos de Aço denominados cilindros laminadores, à medida que se ajusta a distância entre eles, de forma a comprimir o metal no sentido da espessura e aumentá-lo no sentido do comprimento, até a forma desejada, a espessura que se necessita trabalhar é atingida. Esse processo diminui gradativamente a maleabilidade do metal fazendo-se necessário restabelecê-la com o tratamento térmico de recozimento [SALEM, 2000].



Figura 18: Lingotes de Ouro e Prata utilizados para posterior laminação [SALEM, 2000].

O laminador utilizado na indústria de Jóias é uma máquina que consiste em dois rolos de Aço, de movimento controlado por um sistema de engrenagens, cuja distância entre eles é ajustável por um sistema de mancais. O acionamento pode ser manual, através de manivelas. Neste caso, o melhor é aquele que trabalha com duas, permitindo um melhor equilíbrio para quem os aciona, além de demandar um esforço menor. Para o iniciante, ou mesmo para quem não tem um trabalho de grande produção, este é o laminador aconselhável, não somente pelo preço muito menor, segurança e recursos que pode oferecer como permitir laminar uma chapa somente até onde deseja laminar um lado mais que o outro, provocando uma deformação controlada. A Figura 19 mostra a fotografia de um laminador elétrico para a indústria de joalheria.

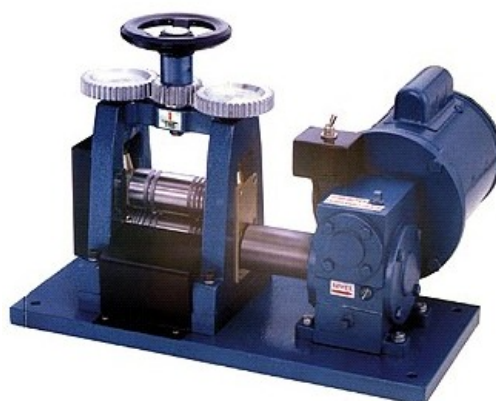


Figura 19: Fotografia de um laminador elétrico utilizado na indústria de joalheria [SALEM, 2000].

Os rolos para laminar chapa são lisos, e os de fio contêm sulcos por onde se lamina a barra. Porém, mais comum é o rolo misto, metade chapa e metade fio e que, às vezes, contém também um sulco em apenas um rolo para se fazer meia-cana.

Metais como Ouro 10, 12, 14, 18 e 24K; Prata 925 e 500, bem como Platina, Titânio e suas ligas, assim como quase todos os materiais metálicos podem chegar a uma espessura mínima de 0,05 mm.

Na trefilação o metal é trefilado em uma fieira com a forma desejada, até a medida necessária, a partir da barra ou fio sai quadrado do laminador. As fieiras são placas de Aço, com furos calibrados e retificados com várias medidas, que são usadas em ordem descendente de tamanho. As fieiras podem ser redondas, quadradas, triangulares, retangulares, meia-cana, mas a mais usada, é a redonda. [SALEM, 2000]. É o processo mais utilizado para a obtenção de fios para a fabricação de correntes.

A estamparia é realizada com prensas e ferramentas desenvolvidas para a fabricação de Jóias. O processo de estampagem, como o próprio nome já diz, resume-se a impor a uma chapa de metal um determinado formato conferido pelo uso de um macho e/ou uma matriz adequados. O processo em si consiste em utilizar um macho com o formato que se deseja na face e prensar (utilizando prensas excêntrica, hidráulicas ou de fricção) sobre a chapa metálica, de forma a deformar a mesma imprimindo o formato da face do macho na peça.

O processo de estampo é destinado principalmente à produção em larga escala especialmente utilizado para a fabricação de medalhas e pingentes, mas também pode ser feito para pequenas séries. O maior entrave para produção de pequenas séries é o custo da matriz e/ou macho para se produzir um estampo personalizado. Porém, se já se possui um macho com um desenho que se deseja reproduzir este custo cai bastante.

As Figuras 20, 21 e 22 mostram peças fabricadas por processos de conformação mecânica.



Figura 20: Pulseira em ouro amarelo, diamantes e madeira, onde o metal foi laminado e soldado [www.joiabr.com.br].



Figura 21: Gargantilha em ouro branco, fabricada em fios trefilados e pequenos quadrados estampados [www.joiabr.com.br]



Figura 22: Gargantilha em ouro amarelo fabricada por estampagem [www.joiabr.com.br].

2.3.3 Soldagem

Em joalheria a solda geralmente se dá pela união de dois ou mais objetos de metal, através de outro metal cujo ponto de fusão, normalmente, é inferior, e que, ao fundir, por capilaridade, é atraído para a junção. A “liga” formada nessas superfícies torna todo conjunto um único corpo. [SALEM, 2000]. A soldagem na presença do oxigênio da atmosfera a altas temperaturas reage com o metal, formando óxidos que impedem ou dificultam o processo, além de danificar a superfície, produzindo manchas, buracos, etc. Para que a solda apresente qualidade deve-se levar em conta fundamentalmente a capilaridade, a limpeza e a oxidação do material em questão (fluxo, chama e aquecimento).

No caso do Titânio, que é um dos metais da família do Alumínio, Nióbio e Tântalo, o processo de soldagem é um pouco mais difícil, devido à formação de óxido. Por esta razão utiliza-se somente solda mecânica, ou ainda, solda elétrica em atmosfera carregada de argônio, mas o acabamento resultante desse processo não é muito adequado à Joalheria.

Usam-se diferentes tipos de ligas metálicas para a solda que fundem a temperaturas diferentes, para que se possam fazer várias soldas numa mesma peça, sem que uma interfira na outra. Inicia-se com uma solda de ponto de fusão maior e segue-se uma ordem descendente, para que a anterior não volte a fundir.

As soldas com material de ponto de fusão muito alto só são usadas na Prata 925 ou 1000 e se a peça a ser executada for muito complexa e assim exigir. Ao começar um trabalho faz-se uma previsão de quantas etapas de soldagem serão necessárias e, só então, escolhe-se por onde começar, utilizando as soldas fraca, média e forte como mostra a Tabela 10 [SALEM, 2000].

Tabela 10: Ligas de solda de Prata (% em peso) [SALEM, 2000].

Composição Química da Liga Forte	Composição Química da Liga Média	Composição Química da Liga Fraca
75% Ag	70% Ag	62,5% Ag
22% Cu	20% Cu	15,5% Latão
3% Cd	10% Cd	9,5% Cu
-	-	12,5% Cd

2.4 Tratamentos Superficiais

2.4.1 Revestimento ou Folhação

Os principais processos utilizados para revestimento com fins decorativos são processos químicos e processos eletroquímicos (galvanoplastia). Quase todas as peças de bijuterias, todas folheadas e muitas jóias têm um recobrimento eletrolítico mais conhecido como banho ou folheação. O termo galvanoplastia tem sua origem em Luigi Galvani (1737 – 1798) e é uma das aplicações da eletrólise. As peças a serem recobertas ficam no catodo, pois o revestimento se dá através da redução das cargas metálicas positivas que estão suspensas na solução do banho (daí vem o nome banho, uma vez que esta solução é líquida) quando uma corrente elétrica é estabelecida.

Muitos podem ser os tipos de banhos ou eletrólitos utilizados na Joalheria para a fabricação de jóias folheadas. Podem-se citar banhos à base de Ouro, Prata, Platina, Ródio, Cobre, Níquel, Cromo, Grafite, Latão, e outros tipos de metais, sempre respeitando as características de cada material e sua superfície. Contudo, os mais usuais são ouro, prata, platina e ródio.

Quando se aplicam finas camadas do metal Ouro sobre uma peça metálica, este deve ser antecedido pelo polimento e perfeita limpeza da peça. Um bom banho deve ser seguido de todas as etapas do processo, tanto as que antecedem, como as que finalizam a peça em questão, prevendo possíveis efeitos indesejáveis sobre a superfície, além de avaliar e definir a espessura de camada aconselhável, pois só assim a peça será previamente preparada para o banho final. Com esse tipo de solução é possível alcançar alto brilho sem necessidade de etapas posteriores de polimento. Em função do elevado custo do Ouro, os banhos contêm quantidades muito pequenas desse elemento, cerca de 0,4-0,8 g/L de Ouro, o que torna crítico o controle dos parâmetros do processo, tais como concentração do eletrólito, pH, níveis de impurezas, temperatura, densidade de corrente, etc... A espessura da camada depositada em Ouro é um compromisso entre custo e qualidade. É possível obter diferentes cores e acabamentos. A deposição de Ouro para fins decorativos consiste dos seguintes principais componentes:

- Fonte de Ouro;
- Agente complexante para o Ouro;
- Sal condutor para auxiliar o processo de condução;
- Metal ou liga metálica para conferir cor ou dureza desejada.

Historicamente, a fonte de ouro foi cianeto de ouro, o agente complexante cianeto de potássio ou sódio, os sais condutores foram cianetos, fosfatos, carbonato e hidróxidos.

A Tabela 11 apresenta as formulações típicas para a deposição de Ouro. Esse tipo de formulação leva a um depósito de uma fina camada de Ouro, o qual é geralmente efetuada sobre uma camada de níquel, cobre ou paládio. Um tempo de 2 a 4 minutos de deposição leva à formação de uma camada de Ouro de 0,05 a 0,1 μ m de espessura.

A douração se aplica nos seguintes materiais: Aço, alumínio, bronze, cobre, latão e zinco.

A deposição com Prata tem sido uma alternativa ao Ouro em função do mais baixo custo. A primeira patente que tratou da eletrodeposição de Prata data de 1840, na qual a deposição desse elemento era realizada a partir de uma solução de cianeto. Esse tipo de solução é ainda utilizado e serve tanto para fins decorativos como para fins funcionais, como no caso da indústria de eletrônica [Metals Handbook, Vol. 5]. A Tabela 12 apresenta as formulações típicas para a deposição de prata.

Âodos de Prata são facilmente solúveis nas soluções de cianeto, de forma que a concentração de Prata é mantida por dissolução do ânodo na solução de cianeto, mas ocasionalmente pequenas quantidades de sal de Prata são adicionadas. A Prata tem tendência a formar um filme de baixa aderência devido à reação química do metal base com os íons de Prata da solução antes do processo eletroquímico ser iniciado. Tal reação pode ser evitada por adição de uma etapa extra no processo que constem um inibidor da reação (ver Tabela 13). Ânodo de aço inoxidável deve ser usado nessa solução para evitar o aumento da concentração de Prata na solução.

Tabela 11: Formulações típicas para a deposição de ouro para fins decorativos [Metals Handbook, Vol. 5].

Componente ou Parâmetro	Tipo de eletrodeposição em ouro						
	Ouro 24K	Ouro 18K	Ouro Hamilton*	Ouro Branco	Ouro Rosa	Ouro Verde	Barrel Flash
Ouro na forma de Cianeto de Potássio e Ouro g/L	2	1.6	1.25	0.4	4.1	2	0.8
Cianeto livre de Potássio g/L	7.5	7.5	7.5	15	3.75	7.5	7.5
Fosfato de Potássio II g/L	15-30	15-30	15-30	15-30	-	15-30	60-90
Hidróxido de Sódio g/L	-	-	-	-	15	--	-
Carbonato de Sódio g/L	-	-	-	-	30	-	-
Níquel na forma de Cianeto de Potássio e Níquel g/L	-	0.15-1.5	0.3	1.1	-	-	0.3
Cobre na forma de Cianeto de potássio e Cobre g/L	-	-	1.5	-	-	-	-
Prata na forma de Cianeto de Potássio e Prata g/L	-	-	-	-	-	200	-
Temperatura °C	60-70	60-70	65-70	-	65-82	54-65	49-60
Densidade de Corrente A/dm ²	1-4	1-4	1-3	-	2-5.5	1-2	0.5-10

* *Hamilton é um termo aplicado ao Ouro Branco, Rosa, Verde e Marrom (esta denominação está praticamente em desuso).*

Como o Ouro, a Platina é um metal precioso muito adequado para banhos galvânicos. Tem grande vantagem sobre o Ouro devido sua maior dureza, produzindo uma camada de muito maior resistência.

O Ródio é amplamente utilizado na Joalheria em banhos eletrolíticos, geralmente em peças de Ouro Branco ou Prata. O Ródio é um metal prateado, macio e maleável pertencente ao grupo da Platina (Platina, Paládio, Irídio, Ósmio, Ródio, Rutênio). O Ródio foi descoberto em 1804 por W.H. Wollaston que trabalhava em Londres em pesquisas de purificação da Platina metálica. O nome do metal (do grego "rhodon" que significa rosa) se dá devido à cor avermelhada de seus compostos de cloreto (RhCl₃). O banho de Ródio não altera o tipo de acabamento dado à Jóia, seja polido ou fosco, sendo, portanto a última etapa no processo de confecção.

Tabela 12: Formulações típicas para a deposição de Prata para fins decorativos [Metals Handbook, Vol. 5].

Componente ou Parâmetro	Banho tipo <i>Rack</i>	Banho tipo <i>Barrel</i>
Prata na forma de $KAg(CN)_2$ g/L	15-40	5-20
Cianeto de Potássio (livre) g/L	12-120	25-75
Carbonato de Potássio (mínimo) g/L	15	15
Temperatura °C	20-30	20-30
Densidade de Corrente A/dm ²	0.5-4.0	0.5-4.0

Tabela 13: Formulação típica para a inibição da formação de uma camada de Prata de baixa aderência por reação química. [Metals Handbook, Vol. 5].

Componente ou parâmetro	Valor
Prata na forma de $KAg(CN)_2$ g/L	1.0-2.0
Cianeto de Potássio (livre) g/L	80-100
Carbonato de Potássio (mínimo) g/L	15
Temperatura °C	15-25
Densidade de Corrente A/dm ²	0.5-1.0

Algumas gemas não sofrem alterações durante o banho, diferentemente de Pérolas, Âmbares, Turquesas, dentre outras, que não são resistentes ao calor. Pedras ou peças coladas também não resistem durante o banho. Após a peça ser banhada ela não pode sofrer ações de polimentos, lixas, fogo, com o risco de afetar a camada do banho depositada na peça.

Os produtos de Zinco para eletrodeposição devem ser submetidos a uma limpeza com solvente, limpeza alcalina (*soak*) e limpeza alcalina eletrolítica.

Nas peças de liga à base de Zinco (Zamac), existe uma preparação que antecede o banho. Logo que as mesmas são retiradas das árvores e revisadas, são levadas para a máquina com *chips* e pó para desbaste, este processo necessita de sete a oito horas, depois são lavadas e vão para outra máquina com porcelana e sabão para dar brilho, esta etapa leva 2 horas, após as peças são novamente revisadas e vão para o estoque.

A preparação da superfície das peças em Zinco envolve o polimento mecânico, desengraxamento, limpeza alcalina e limpeza ácida.

As peças de Zamac produzidas pela Qualitá Artefatos de Metais Ltda. seguem as seguintes etapas para serem banhadas com Ouro ou Prata:

1. São amarradas em correntes e são passadas na máquina vibradora com porcelana e sabão para a remoção da oxidação das mesmas;
2. Depois é aplicado um desengraxante aquecido à 50°C a base de soda e metacilicato, são lavadas, ativadas à base de ácido sulfúrico e fosfórico tensoativo, lavadas e colocadas no cobre alcalino, de 15 a 20 minutos, à 50°C;
3. Repetindo parte do processo, são lavadas, ativadas, lavadas novamente e colocadas no cobre ácido por 10 minutos;
4. Novamente são lavadas, ativadas, lavadas e colocadas no banho de antialérgico, à 50°C, por 3 minutos;
5. Logo, são lavadas, ativadas, lavadas e vão para o pré-mil, à 50°C, por 3 segundos;
6. Depois as peças vão para a centrífuga de 50 a 65°C para secar.
7. As peças são desengraxadas, lavadas, ativadas, lavadas novamente e vão para a folhação;
8. São lavadas e colocadas na água fervendo para a cura da folhação, por 10 minutos, na água fervendo;
9. Concluindo, recebem a cor final e são lavadas;
10. Por último, vão para a centrífuga para serem secas.

2.4.2 Polimento

O acabamento de um trabalho começa quando se pesa os metais para fazer a liga. A fundição bem feita desempenha um papel fundamental no resultado final. Os processos de fundição, laminação, trefilação, corte e soldagem também determinam o resultado final. Todos os problemas mais comumente ocorridos no acabamento final, como buracos, porosidades, e manchas, podem ser evitados se, nas etapas preliminares, forem tomados os devidos cuidados [SALEM, 2000].

Nesse contexto, o processo de polimento final tem como objetivo remover irregularidades superficiais para conferir embelezamento às peças, especialmente

aplicado em peças confeccionadas em ouro e prata. O polimento consiste numa seqüência de ações abrasivas em ordem decrescente de tamanho de grão, até um grão tão fino que a superfície se torne um espelho, refletindo de maneira uniforme a luz que incide sobre ela. Para o polimento são utilizados lixas, massa de polir e chicote.

A lixa mais adequada é a lixa d'água, encontrada em granulações que vão de 80 a 600 ou 1000, estes números indicam a quantidade de grãos por determinada área, portanto, quanto maior o número, maior a quantidade de grãos por área, ou seja, menor o seu tamanho. Assim, a lixa 1000 é a mais fina e a 80 a mais grossa. Pode-se usar a lixa dobrada sobre a lima, de maneira que se possam executar os mesmos movimentos de acabamento em ambos os casos.

Usam-se as lixas para tirar as marcas da lima, sendo que os números 180 ou 240 são os mais indicados para iniciar o processo, passando-se depois para 360, 400 e posteriormente, 600. Só muda-se de lixa quando desaparecerem as marcas (riscos) da lixa anterior. Dependendo da intenção de acabamento, deve-se ou não avançar nesse processo. Para alcançar o polimento “espelho” deve-se avançar no mínimo para a lixa 600, mas se desejado uma textura ou escovado, avança-se até a granulação correspondente.

O polimento final produz um risco tão fino, que não é possível vê-lo a olho nú. Neste caso é aconselhável usar a lixa em todas as direções, e não apenas em uma. Os grãos mais finos, entre 1000 e 2500, normalmente são mais bem aproveitados em massas gordurosas que são aplicadas as escovas de polir (de pano ou pêlo) usados em motor de alta rotação. Popularmente, existem várias opções da massa grossa – 1000, e da massa fina ou rouge – 2000.

O polimento é feito girando a peça em contato com a escova, para que ela não seja desgastada em apenas uma direção. Ao terminar de polir com a massa grossa é muito importante que todos os grãos desta massa sejam totalmente retirados. Para dissolver a massa gordurosa, usa-se uma solução quente de água, sabão de coco e algumas gotas de amoníaco [SALEM, 2000].

As Figuras 23 e 24 mostram máquinas de polimento comerciais utilizadas em joalheria.

Nos casos de polimento de peças mais elaboradas, correntes e peças de fio, deve-se seguir orientação específica a cada tipo de produto.



Figura 23: Máquina de Polimento [SALEM, 2000].

O Chicote, mostrado na Figura 25, é um mandril acoplado a um cabo flexível, cuja velocidade é controlada por um pedal (como o de uma máquina de costura) e é um dos equipamentos mais utilizados pelo Joalheiro, ao lado do maçarico e das ferramentas da bancada. Além de furar (com brocas cilíndricas), recortar (discos de corte), ele também serve para dar acabamento. Para este fim tem-se uma infinidade de acessórios como esmeris, suporte de lixas, feltros de polimento para serem usados com abrasivos, silicones abrasivos de várias granas que, tanto podem substituir as lixas, como as massas de polir.

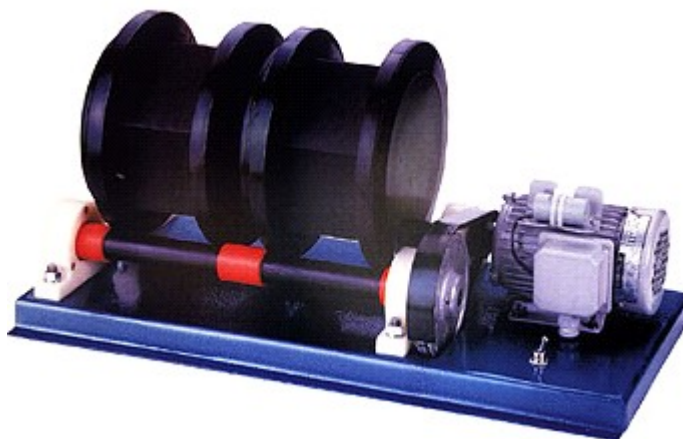


Figura 24: Máquina para Polimento com tamboreador [SALEM, 2000].



Figura 25: Chicote com mandril de cabo flexível [SALEM, 2000].

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental utilizada no desenvolvimento desse trabalho envolveu as seguintes etapas:

- Análise dos defeitos de acabamento em Jóias confeccionadas com a liga comercial à base de Zn-Al-Cu-Mg e folhadas com banho de Ouro e Prata;
- Caracterização da liga comercial à base de Zn-Al-Cu-Mg utilizada como matéria-prima para a confecção de Jóias folhadas;
- Modificação composicional da liga comercial à base de Zn-Al-Cu-Mg e estudo do seu efeito nas propriedades da mesma;
- Avaliação da capacidade de revestimento com Ouro da liga à base de Zn-Al-Cu-Mg modificada.

As peças jóias folhadas e os lingotes da liga à base de Zn-Al-Cu-Mg utilizadas como matéria-prima foram doados pela empresa Qualitá Artefatos de Metais Ltda., situada no Município de Guaporé-RS. Além disso, a referida empresa forneceu informações sobre o seu processo de fabricação e disponibilizou sua infra-estrutura para a realização do revestimento das amostras com ouro.

3.1 Análise dos defeitos de acabamento em jóias folhadas confeccionadas com a liga comercial à base de Zn-Al-Cu-Mg e com banho de ouro e prata

Inicialmente, foi realizado o levantamento dos defeitos mais comuns encontrados em peças de jóias folhadas com ouro e prata, na sua forma final, as quais foram fabricadas pelo processo de fundição por centrifugação. As análises foram efetuadas visualmente e em alguns casos com o uso de microscopia óptica e eletrônica de varredura. A análise por EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), no microscópio eletrônico, foi realizada em regiões das peças que possuíam falhas com o intuito de obter informações sobre a composição química. A Análise via microscopia eletrônica de varredura (MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura) foi efetuada no CEMM - Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise da PUCRS.

3.2 Caracterização da liga comercial à base de Zn-Al-Cu-Mg utilizada como matéria-prima para a confecção de jóias folhadas

A liga comercial à base de Zn-Al-Cu-Mg, conhecida como ZA8 ou Zamac ZAP, foi desenvolvida pela Votorantin Metais SA. para o mercado nacional e é amplamente utilizada na fabricação dos mais variados tipos de produtos, sendo que recentemente teve seu uso ampliado na indústria de joalheria no setor de folheados. Em função dessa característica é difícil a obtenção de informações na literatura sobre as propriedades da referida liga, o que justifica a realização de um estudo mais detalhado sobre as principais características da mesma.

A Tabela 12 apresenta a composição química da liga em questão, fornecida pelo fabricante. Como forma de análise inicial, foi comparada a composição química das ligas à base de zinco com a que está sendo estudada com a finalidade de identificar uma liga padronizada de composição semelhante. A liga identificada como sendo a mais parecida em termos de composição química foi a liga Zamac 2, como mostra a Tabela 14. Pode-se observar que a liga desenvolvida pela Votorantin possui um acréscimo na quantidade de magnésio em relação à liga Zamac 2.

O estudo da formação de precipitados formados durante a solidificação de ligas metálicas é de fundamental importância para entender e otimizar as propriedades do material. Informações sobre as características de solidificação e microestruturais da liga comercial foram obtidas pelo método CA-CCA (*Computer-Aided Cooling Curve Analysis*), DTA (*Diferencial Thermal Analysis*), Dilatometria e por Microscopias Óptica e Eletrônica de Varredura, respectivamente. A identificação da composição química das fases presentes foi obtida por raios-x com o uso do MEV no modo EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

Tabela 14: Composição química da liga utilizada e da liga Zamac 2 padronizada.

Liga	Elemento (% em peso)			
	Al	Cu	Mg	Zn
Zamac ZAP (comercializada) ¹	3,50 a 4,20	2,60 a 3,10	0,45 a 0,65	Bal
Lingote de Zamac ZAP utilizado ²	3,78	2,90	0,46	Bal
Zamac 2 (padronizada) ²	3,50 a 4,50	2,50 a 3,00	0,02 a 0,05	Bal

¹ A composição química foi fornecida pela Minas Zinco Ind. e Com. Ltda para a Qualidade Artefatos de Metais Ltda

² Metals Handbook, ASM, Vol. 2.

Para a obtenção das curvas de solidificação típicas da liga pelo método CA-CCA foi utilizado um sistema de aquisição de dados (conversor A/D de 12 bits) e o software SAD 32 (Sistema de Aquisição de Dados) que foi desenvolvido pelo Laboratório de Medições Mecânicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e disponível no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos - LAMETT do Departamento de Engenharia Mecânica e Mecatrônica da PUCRS. Para tal, a liga foi vazada em copos de areia, chamados *tec-tips*, cujo termopar, tipo K e encapsulado com cerâmica, encontrava-se localizado no centro dos mesmos. O sistema foi

previamente calibrado com alumínio puro. A temperatura de vazamento foi de aproximadamente 100°C acima da temperatura da linha liquidus.

As análises via DTA (*Differential Thermal Analysis*), usando um equipamento da Netzsch STA 449C, e Dilatometria, usando um equipamento da Netzsch DIL 402C, foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Joinville - UDESC. A taxa de aquecimento utilizada em ambos os casos foi de 5°C/min. Para o DTA as amostras foram aquecidas até 450°C, ou seja, acima da linha liquidus e resfriadas naturalmente dentro do próprio equipamento. Já para a Dilatometria as amostras foram aquecidas até 320°C, sendo, portanto limitada a obter informações sobre as transformações que ocorrem no estado sólido do material, limitação esta imposta pelo risco de contaminação do equipamento pela volatilização do zinco.

O DTA é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra em questão e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos à mesma programação controlada de temperatura. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc.

Já a Dilatometria é a técnica na qual a mudança nas dimensões de uma amostra é medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação controlada. A representação das curvas dilatométricas é feita colocando a expansão térmica (DL / L_0) nas ordenadas e o tempo ou a temperatura nas abscissas. Dentre as inúmeras aplicações da dilatométrica destacam-se:

determinação de coeficientes de expansão térmica, determinação de densidades, informações sobre transformações de fase, informações sobre evolução das etapas de sinterização, entre outras.

Para análise da microestrutura, as amostras foram preparadas usando técnicas metalográficas convencionais. O ataque químico das amostras foi realizado com o reagente Nital 5% (5% de ácido nítrico em álcool), durante alguns segundos e em seguida foram enxaguadas em água corrente, seguida de álcool e secas em ar aquecido.

Foi realizado o ensaio de dureza Brinell para obter informações sobre propriedades mecânicas da referida liga, utilizando esfera de 5 mm e conseqüente carga de 250 Kg. Os valores foram obtidos a partir da média de três penetrações efetuadas.

3.3 Modificação composicional da liga comercial utilizada à base de Zn-Al-Cu-Mg e estudo de seus efeitos nas propriedades

Foram realizadas modificações na composição química da liga comercial com a finalidade de avaliar os efeitos de variações composicionais na capacidade de revestimento da mesma, características microestruturais e propriedades mecânicas. Os elementos que tiveram suas composições alteradas foram o Cobre e o Magnésio. A alteração foi feita realizando-se a adição destes elementos, sendo que o Cobre foi adicionado em teores de aproximadamente 1% em peso e o Magnésio em teores de aproximadamente 0,5%. Na prática industrial há reaproveitamento de sucata (na empresa parceira deste trabalho a sucata corresponde à aproximadamente 30% da carga total), sendo que o Cobre é utilizado como revestimento em uma camada intermediária entre a liga base e a camada de Ouro, o que pode levar a um enriquecimento deste elemento no processo de fabricação das jóias folhadas. Já o Magnésio pode ser perdido por oxidação em função das refusões que são realizadas, tendo o seu teor reduzido durante o processo industrial. A Tabela 15

reúne informações sobre a composição química da liga modificada, da liga comercializada e da liga Zamac 2 padronizada.

Tabela 15: Composição química das ligas à base de Zinco modificadas, da liga comercializada e da liga Zamac 2 padronizada.

Liga	Elemento (% em peso)			
	Al	Cu	Mg	Zn
Zamac ZAP (modificada com adição de Cu)*	3,78	3,9	0,46	Bal
Zamac ZAP (modificada com adição de Mg)*	3,78	2,9	0,96	Bal
Lingote de Zamac ZAP utilizado ¹	3,78	2,90	0,46	Bal
Zamac 2 (padronizada) ²	3,50 a 4,50	2,50 a 3,00	0,02 a 0,05	Bal

* refere-se à composição nominal

¹ A composição química foi fornecida pela Minas Zinco Ind. e Com. Ltda para a Qualitá Artefatos de Metais Ltda

² Metals Handbook, ASM, Vol. 2.

O procedimento experimental utilizado para obter informações sobre as características de solidificação e microestruturais foram os mesmos utilizados para a liga utilizada como matéria-prima, o qual foi descrito no item anterior (3.2).

3.4 Avaliação da capacidade de revestimento das ligas à base de Zn-Al-Cu-Mg modificadas

A fim de verificar a influência de alterações composicionais na capacidade de revestimento da liga, amostras do lingote comercializado, de um lingote comercializado que apresentou problemas prévios de revestimento na empresa e das amostras com adição extra de Cobre e Magnésio foram submetidas ao processo eletrolítico de folhamento com ouro. Para tal, utilizou-se duas amostras para cada condição, as quais foram amarradas previamente em correntes. O processo de revestimento foi realizado pela Qualitá Artefatos de Metais Ltda e efetuado simultaneamente em todas as amostras, o qual consistiu das seguintes principais etapas:

1. Remoção mecânica do óxido superficial e polimento utilizando máquina vibradora com *chips* de porcelana e sabão;
2. Desengraxamento, utilizando-se de desengraxante à base de soda e metasilicato, aquecido a 50°C;
3. Limpeza;
4. Ativação com solução à base de ácido sulfúrico e ácido fosfórico tensoativo;
5. Limpeza;
6. Imersão em solução de Cobre alcalino, por 15 a 20 minutos, a 50°C;
7. Limpeza e ativação com solução à base de ácido sulfúrico e ácido fosfórico tensoativo, seguido de nova lavagem;
8. Imersão em solução de Cobre ácido por 10 minutos;
9. Limpeza e ativação com solução à base de ácido sulfúrico e ácido fosfórico tensoativo, seguido de nova lavagem;
10. Imersão no banho de antialérgico, a 50°C, por 3 minutos;
11. Limpeza e ativação com solução à base de ácido sulfúrico e ácido fosfórico tensoativo, seguido de nova lavagem;
12. Efetuação do pré-mil a 50°C, por 3 segundos;

13. Secagem em centrífuga a uma temperatura de 50 a 65°C;
14. Limpeza e ativação com solução à base de ácido sulfúrico e ácido fosfórico tensoativo, seguido de nova lavagem;
15. Folhação com Ouro;
16. Limpeza e imersão em água fervendo para a cura da folhação, por 10 minutos;
17. Folhação de acabamento para conferir a cor final seguido de lavagem;
18. Secagem das peças em centrífuga.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Principais Defeitos de Acabamento Encontrados em Jóias Folhadas Confeccionadas com a Liga Comercial à Base de Zn-Al-Cu-Mg e com Banho de Ouro e Prata.

As Figuras seguintes (Figuras 26 a 29) ilustram os principais problemas superficiais encontrados em peças prontas de jóias folhadas com ouro e prata fabricadas pelo processo de fundição por centrifugação pela empresa Qualitá Artefatos de Metais Ltda., situada no Município de Guaporé-RS, os quais são causadores de refugo de peças acabadas. Os defeitos de falta de preenchimento do molde e presença de rebarbas estão relacionados com problemas de ajustes dos parâmetros do processo de fundição por centrifugação. Já a presença de defeitos superficiais, como os das Figuras 28 e 29, é bastante comum no setor joalheiro e estes se encontram na sua maioria presentes tanto em peças folhadas em Ouro como Prata. A dificuldade encontrada nesse setor para solucionar esses problemas leva com que os *Designers* optem por projetar peças carregadas em detalhe superficial a fim de esconder esses defeitos, proporcionando assim um menor rejeito de peças.

Na Figura 30 pode ser visualizada a secção de uma peça revestida com Prata com falha no revestimento (presença de bolhas), observada no microscópio eletrônico de varredura. As imagens mostram com bastante clareza que nesse caso ocorreu o desprendimento do revestimento a partir da primeira camada depositada que é de Cobre (anterior à camada de Ouro).



Figura 26: Exemplo de defeito em uma jóia folhada confeccionada com a liga a base de Zn-Al-Cu-Mg, relacionado com a falta de preenchimento do molde.

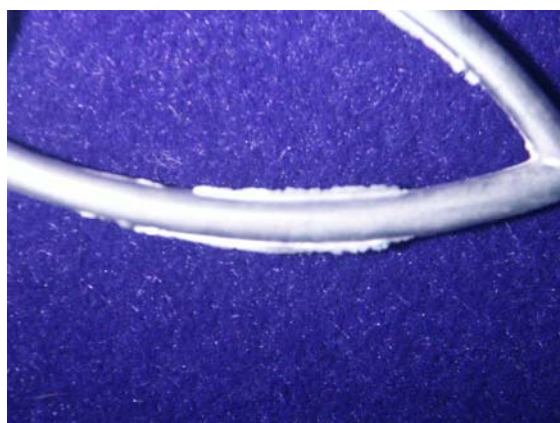


Figura 27: Exemplo de defeito de rebarbas em uma jóia folhada confeccionada com a liga à base de Zn-Al-Cu-Mg.

A Figura 31 corresponde à micrografia de uma peça revestida com ouro que continha bolhas. Nesse caso, a bolha foi cuidadosamente rompida a fim de verificar se o rompimento do revestimento se deu na camada de cobre ou ouro através da identificação dos elementos químicos presentes nessa região. A Figura 32 apresenta os EDSs correspondentes à região da bolha, em que pode-se identificar a presença de traços de Cádmiio e Silício, além dos elementos típicos presentes na liga e no revestimento. Observa-se que o desprendimento do revestimento se deu nesse caso entre a camada de cobre e a camada de prata e em algumas regiões na matriz de zamac e a camada de cobre, porém, ficaram traços do Cobre no Zamac, indicando que houve alguma interação entre os dois materiais.



Figura 28: Exemplo de alta rugosidade superficial em uma jóia folhada confeccionada com a liga a base de Zn-Al-Cu-Mg e revestida com Prata.

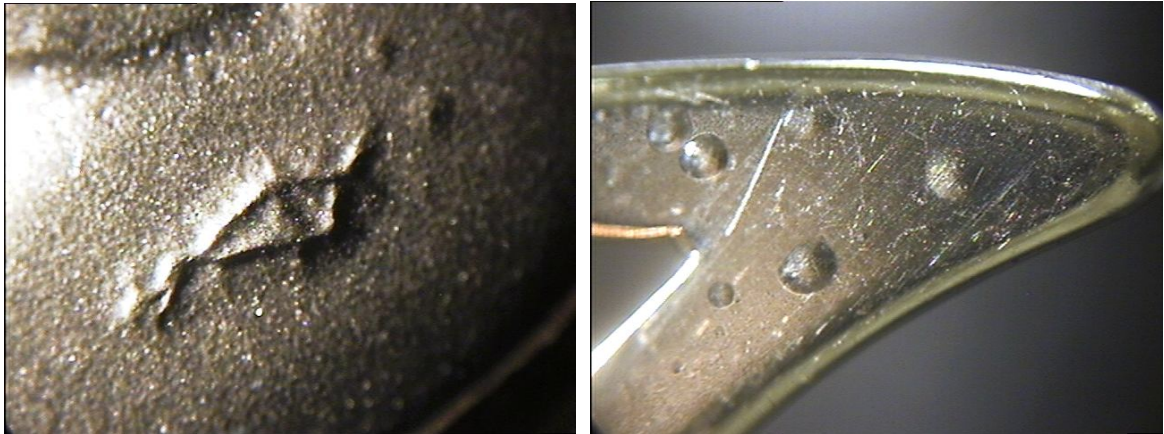


Figura 29: Exemplos de aparecimento de bolhas superficiais em uma jóia folhada confeccionada com a liga a base de Zn-Al-Cu-Mg e revestidas com Ouro.

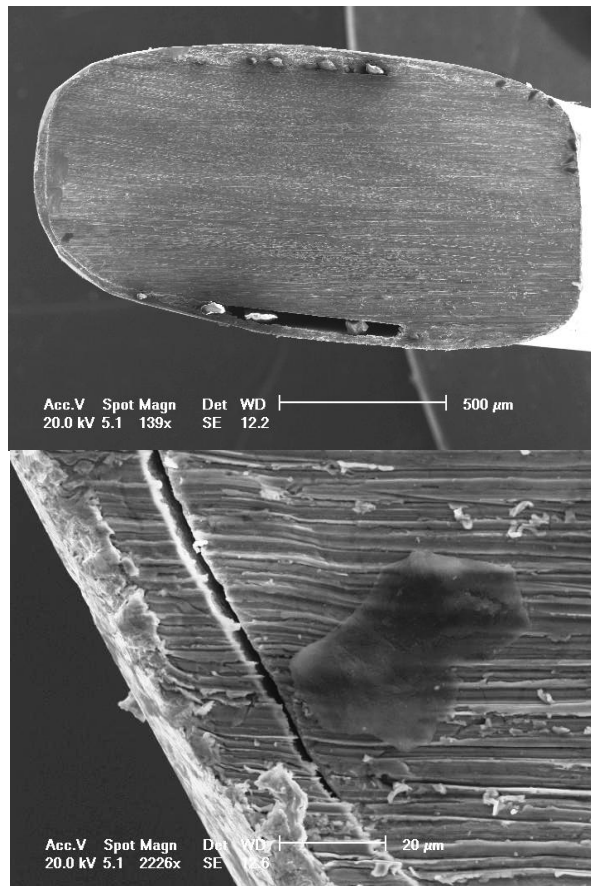


Figura 30: Imagens no microscópico eletrônico de uma bolha rompida (cortada transversalmente), mostrando que o desprendimento do revestimento se deu entre a camada de Cobre e a liga base e não entre a camada de Prata e Cobre.

Uma das amostras analisadas apresentava na superfície uma grande região escurecida e rugosa, sem ruptura de revestimento, como mostra a Figura 33. Nessa região observou-se também a presença de Cádmiio (ver Figura 34), o mesmo é um elemento contaminante encontrado com muita frequência em ambientes de fabricação de jóias. O elemento Cádmiio é utilizado com frequência em joalherias para a fabricação de solda, com o intuito de baixar seu ponto de fusão.

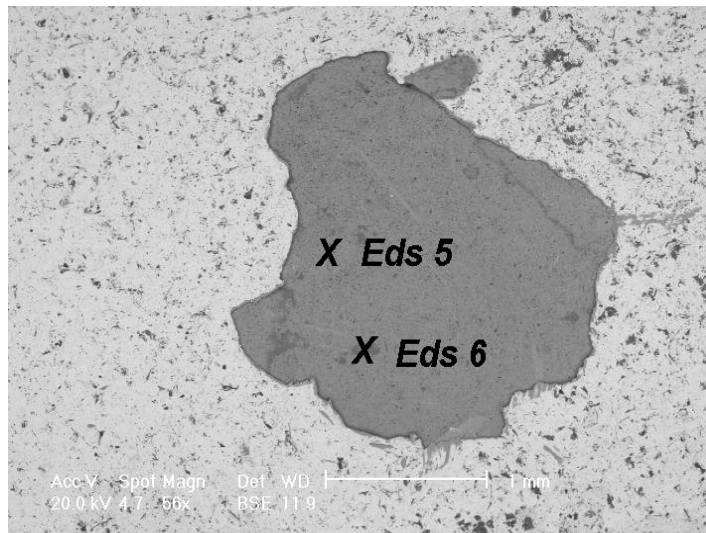


Figura 31: Imagem no microscópio eletrônico de uma bolha rompida, mostrando que o desprendimento do revestimento se deu entre a camada de Cobre e a camada de Ouro.

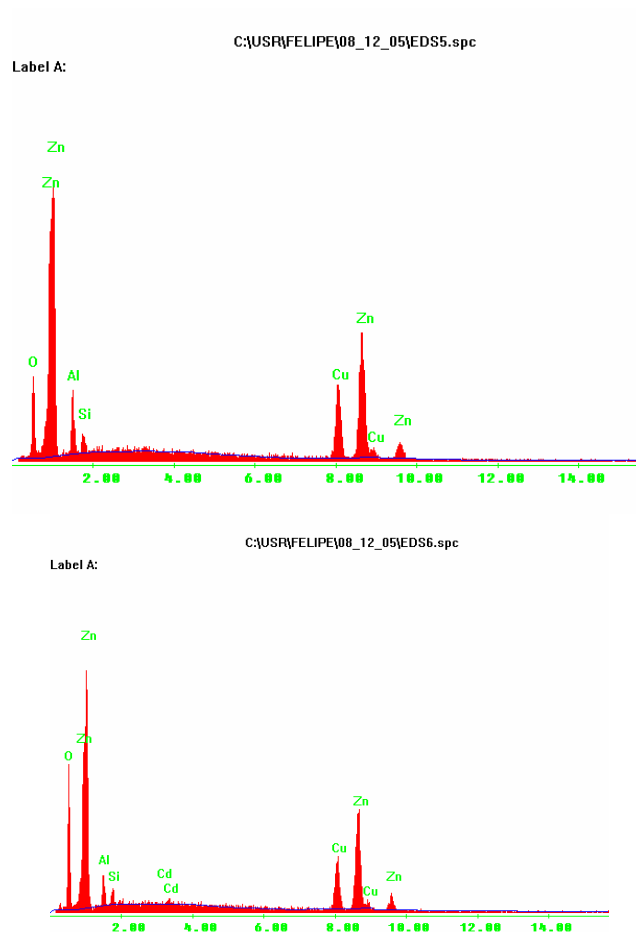


Figura 32: Identificação dos elementos químicos presentes nas regiões demarcadas por EDS 5 e EDS 6 na Figura 31, respectivamente.

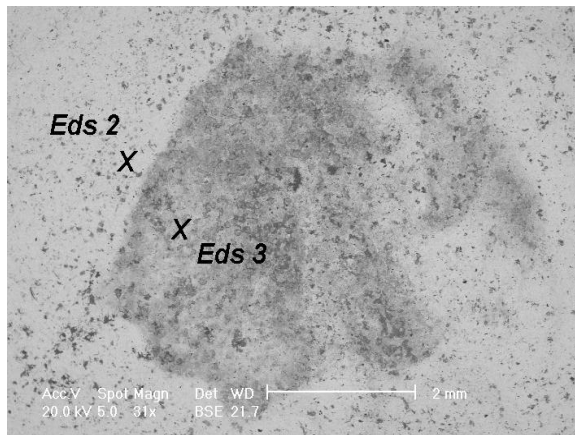


Figura 33: Imagem no microscópico eletrônico da superfície de uma amostra com a presença de uma região escurecida e rugosa.

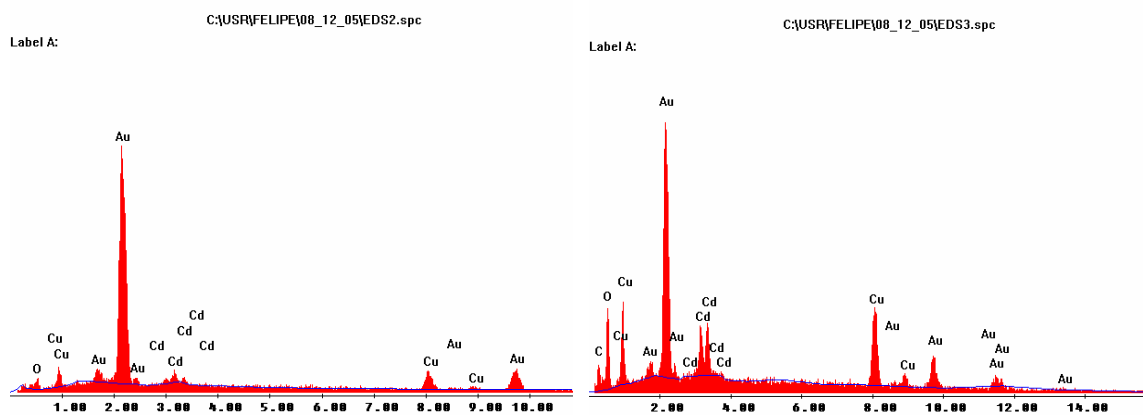


Figura 34: Identificação dos elementos químicos presentes nas regiões demarcadas por EDS 2 e EDS 3 na Figura 33, respectivamente.

4.2 Características da Liga Comercial à Base de Zn-Al-Cu-Mg Utilizada como Matéria-Prima para a Confeção de Jóias Folheadas

As Figuras 35 e 36 apresentam imagens da microestrutura típica do lingote da liga de Zn-Al-Cu-Mg comercial.

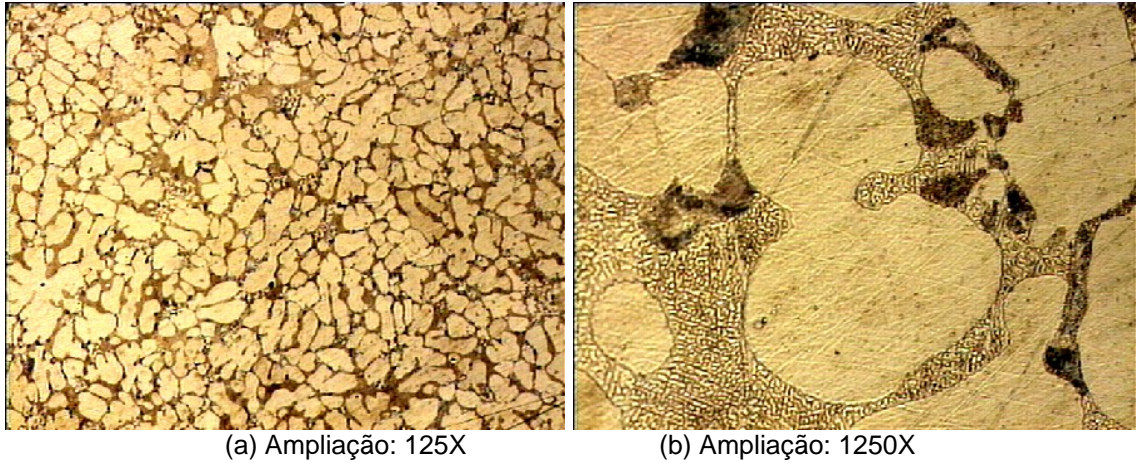


Figura 35: Imagens no microscópio óptico mostrando a microestrutura típica do lingote da liga Zn-Al-Cu-Zn comercial.

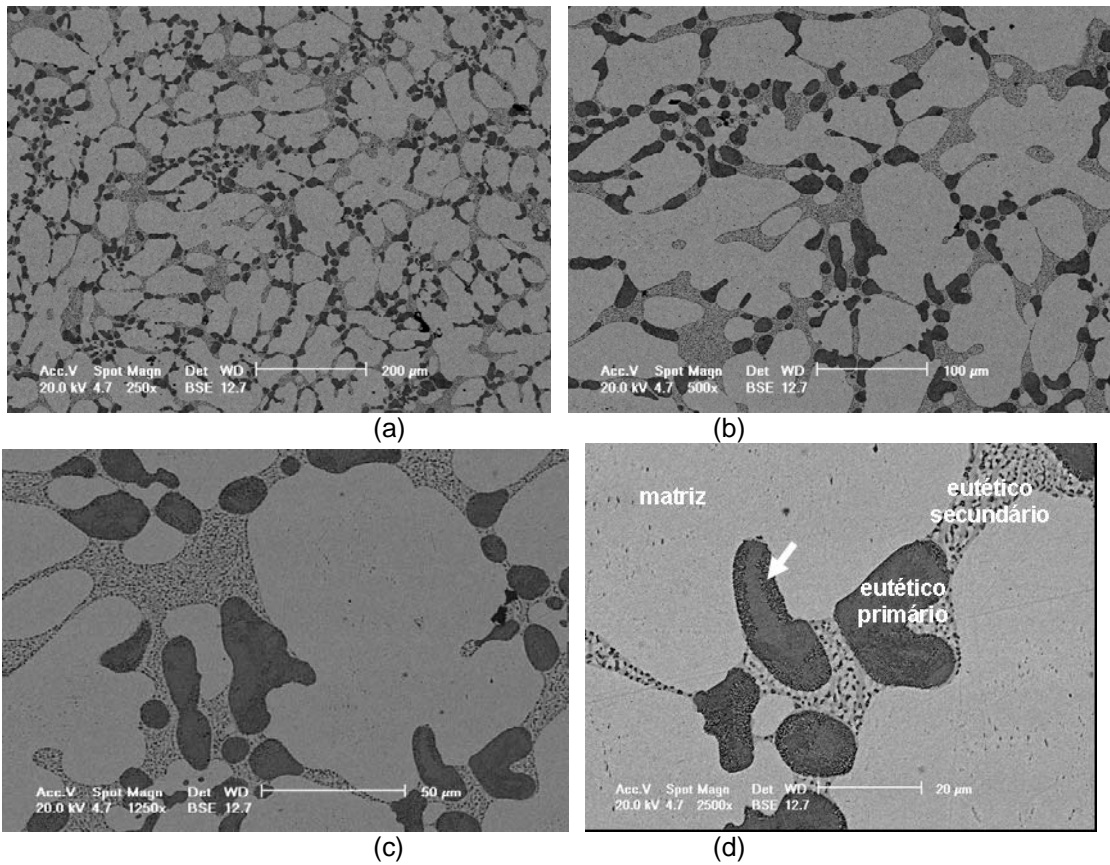


Figura 36: Imagens no microscópio eletrônico de varredura mostrando a microestrutura típica do lingote da liga Zn-Al-Cu-Zn comercial em magnificações crescentes.

A matriz corresponde à solução sólida rica em Zn (dendritas de η -Zn) e observa-se a formação de duas estruturas eutéticas, uma contendo basicamente Zn e Al (eutético primário) e outra contendo Zn, Al, Cu e Mg (eutético secundário), como identificado por EDS. Um quarto tipo de fase precipitada presente em pequena quantidade, contendo Zn e Cu, foi identificada na região interdendrítica. Este precipitado está provavelmente associado ao composto intermetálico $ZnCu_4$, o qual tem sido relatado na literatura para ligas de Zn-Al que contém Cobre em sua composição [ZHU, 1999 e 2003].

Ocasionalmente, observou-se outro tipo de precipitado presente na região do eutético que contém Zn, Al, Cu e Mg, como mostra a Figura 37. O EDS efetuado no precipitado indicou a presença dos elementos Alumínio, Ferro, Cromo e Manganês. Esse tipo de precipitado está provavelmente associado à presença de impurezas.

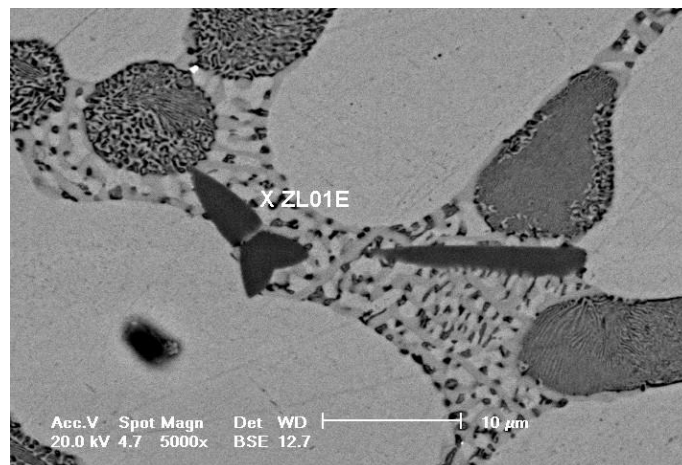


Figura 37: Imagem no microscópico eletrônico de varredura mostrando a presença de precipitados escuros na região do eutético secundário contendo Ferro, Cromo e Manganês na região do eutético de Zn, Al, Cu e Mg.

A Figura 38 apresenta a sua curva de solidificação típica para a liga de Zn-Al-Cu-Mg comercial. As temperaturas registradas para o início e o final da solidificação foram de aproximadamente 388 e 340°C, respectivamente. A liga Zamac 2 apresenta um intervalo de solidificação bem mais estreito (390-379°C) que o da liga em questão, o que confere uma diferença de aproximadamente 39°C no intervalo de solidificação entre as mesmas, indicando que há formação de fases a mais baixa temperatura, o que está em concordância com os estudos realizados por Mei e colaboradores [MEI, 2005]. Contudo, pode-se observar que

não há diferença significativa na temperatura de início da solidificação entre as ligas. A análise da curva de resfriamento evidencia a presença de quatro picos característicos, indicados por setas na Figura 38, o que está em concordância microestrutura que apresenta quatro principais tipos de fases precipitadas. A fase primária forma-se a 388°C, a fase CuZn_4 a 374°C, o eutético primário a 369°C e o eutético secundário a 348°C.

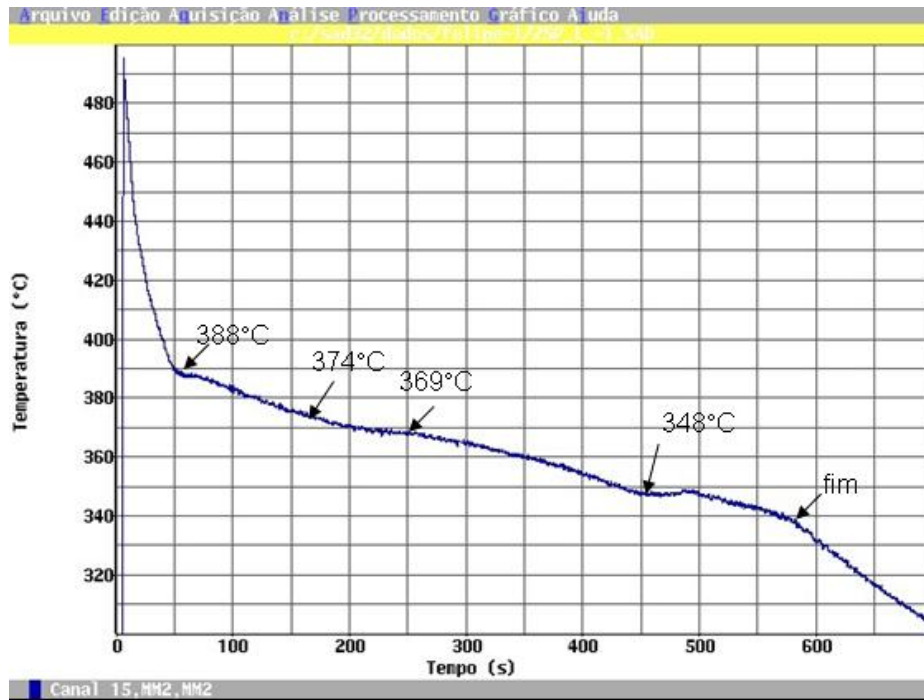


Figura 38: Curva de solidificação típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg comercial obtida pelo SAD 32.

A Figura 39 apresenta a curva de análise térmica obtida por DTA, onde se pode observar a presença de quatro picos característicos, durante a solidificação, referentes a transformações de fase com presença de estado líquido e uma quarta transformação de fase em estado sólido, que corresponde provavelmente à transformação eutetóide. A transformação eutetóide ocorre nesse caso a aproximadamente 285° C, enquanto segundo o diagrama de fases binário Zn-Al essa transformação ocorre a 275° C. Na microestrutura as fases eutetóides ($\eta+\alpha$) estão provavelmente associadas com a transformação do eutético primário, onde se podem observar duas regiões distintas em termos de espessura de lamelas como indicado pela seta na Figura 36d. Pode-se observar que os picos e/ou vales presentes na análise térmica durante o aquecimento e resfriamento da liga não

são coincidentes. Isso se deve ao fato que os processos envolvidos na dissolução do soluto que ocorre no aquecimento e na rejeição do soluto no resfriamento são distintos.

De acordo com a análise térmica a fase primária forma-se a 388°C, a fase CuZn₄ a 375°C, o eutético primário a 362°C e o eutético secundário a 336°C. Estas temperaturas estão muito próximas das registradas nas curvas de resfriamento obtidas pelo método CA-CCA.

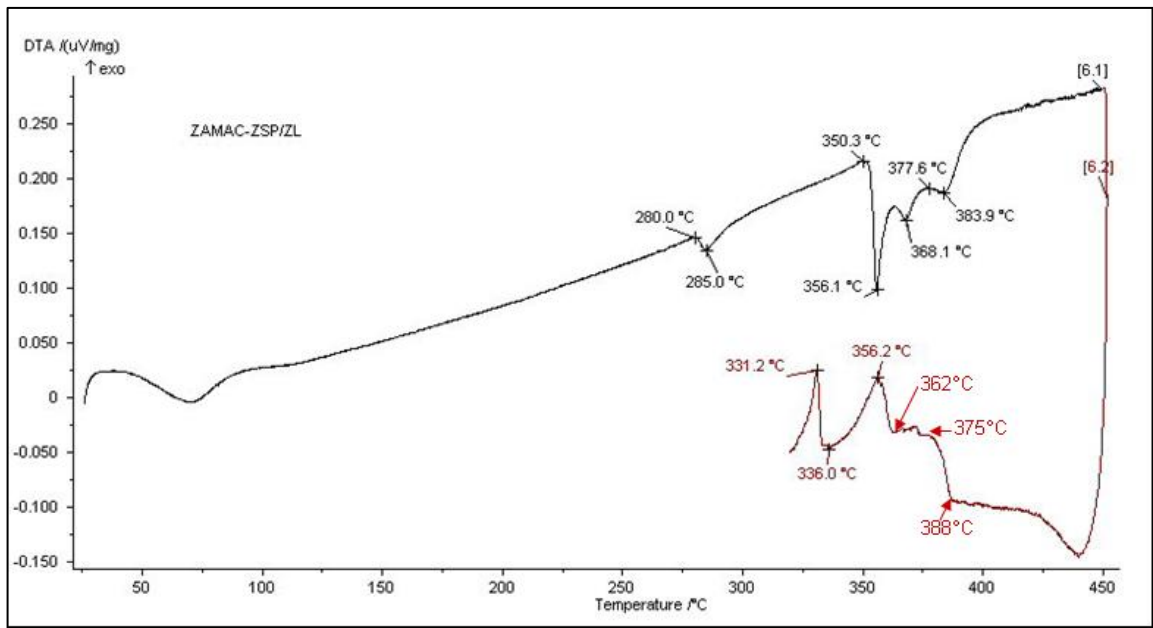


Figura 39: Curva térmica típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg comercial obtida por DTA.

A Figura 40 mostra a variação volumétrica exibida pela liga comercial em função da temperatura obtida por Dilatometria. Pode-se observar a presença de um pico muito pronunciado a uma temperatura próxima do eutetóide (285° C). Outras variações volumétricas em estado sólido estão presentes e devem ser melhor investigadas em futuros trabalhos.

A dureza medida na liga de Zn-Al-Cu-Mg comercial, refundida e solidificada em molde de areia (*tec-tips*) foi de 112 HB. O valor da dureza tabelada para a liga Zamac 2 relatado na literatura é de 100 HB [Metals Handbook, Vol. 2].

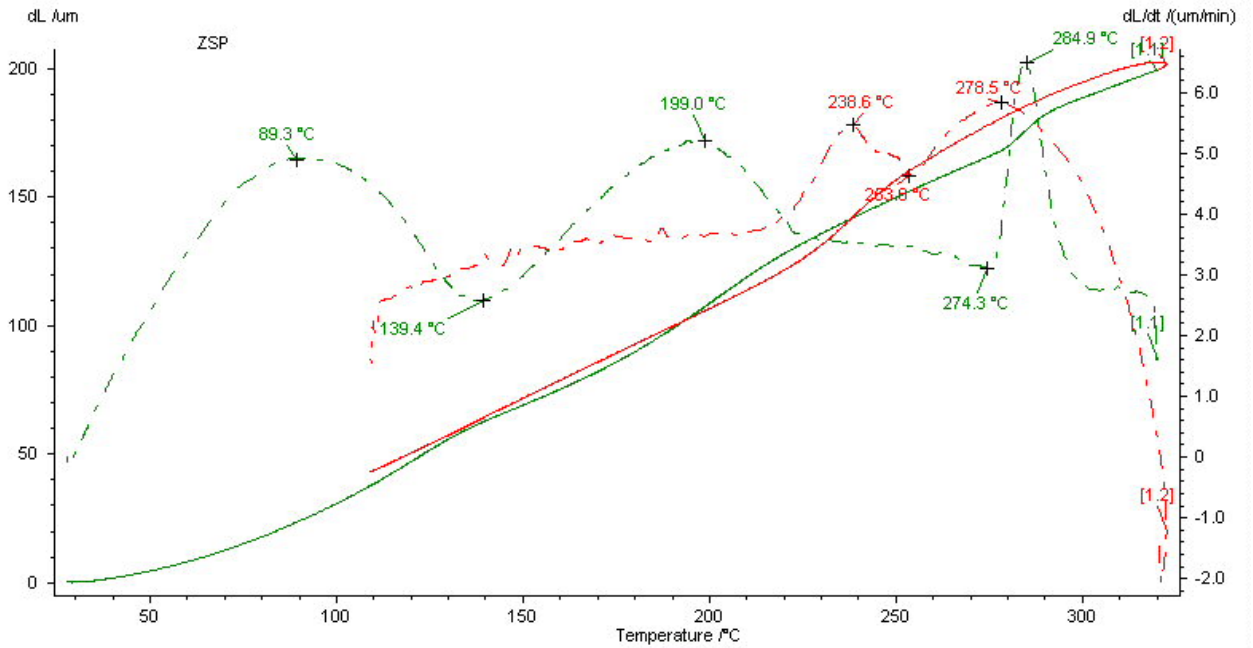
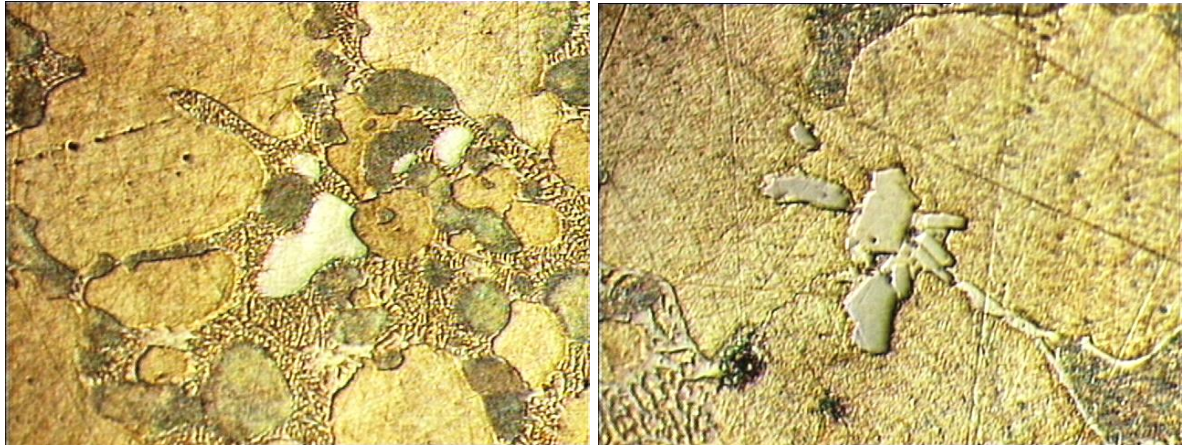


Figura 40: Curva dilatométrica para a liga Zn-Al-Cu-Mg comercial.

A empresa parceira, além de fornecer amostras de Zamac que estava sendo utilizado em sua linha de produção, forneceu também amostras de um lingote da liga de Zn-Al-Cu-Mg comercial, cujo lote apresentou sérios problemas na etapa de revestimento. As Figuras 41 e 42 apresentam a microestrutura do lingote da liga de Zn-Al-Cu-Mg comercial referente ao lote que apresentou problema. Em geral, pode-se observar que a microestrutura é muito semelhante a da liga comercial. Entretanto, constatou-se a presença em quantidade significativa dos precipitados escuros (ver Figura 43-a), cujo EDS (Figura 43-b) realizado no precipitado indicou a presença de Al, Fe, Cr e Mn oriundos de provável contaminação no processo de fabricação do lingote.



(a) Ampliação: 500X

(b) Ampliação: 1250X

Figura 41: Imagens no microscópio óptico mostrando a microestrutura típica do lingote da liga Zn-Al-Cu-Zn, referente a um lote que apresentou problemas na etapa de revestimento das jóias folhadas.

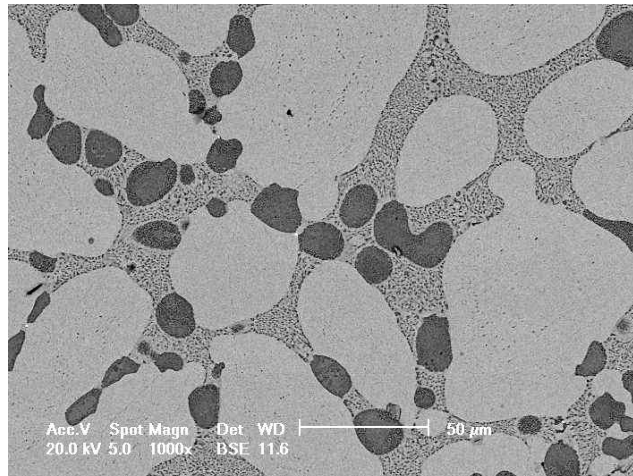
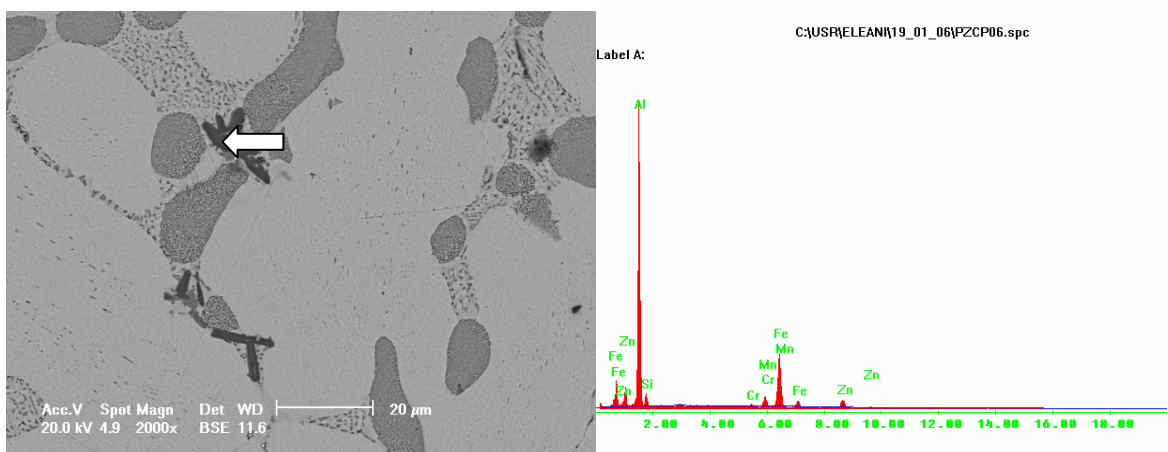


Figura 42: Imagem obtida com o microscópio eletrônico de varredura mostrando a microestrutura lingote da liga Zn-Al-Cu-Zn, referente a um lote que apresentou problemas na etapa de revestimento das jóias folhadas.



(a)

(b)

Figura 43: Imagem obtida com o microscópio eletrônico de varredura mostrando a presença de precipitados na região do eutético no lingote da liga Zn-Al-Cu-Zn, referente a um lote que apresentou problemas na etapa de revestimento das jóias folhadas (a), e o respectivo espectro de EDS (b) realizado na região indicada pela seta.

A Figura 44 apresenta a sua curva de solidificação para o lingote de Zn-Al-Cu-Mg comercial, cujo lote apresentou problemas na etapa de revestimento. As temperaturas registradas para o início e o final da solidificação foram de 390°C e 340°C, respectivamente, não diferindo significativamente da encontrada para o outro lingote. Contudo, a análise da curva de resfriamento evidencia a presença de apenas três picos característicos e a energia liberada em cada um desses eventos é bem diferente. Salienta-se que se observa um maior pronunciamento no último pico. A provável fase ausente é a de Cobre (CuZn_4).

De acordo com a curva de resfriamento, a fase primária forma-se a 390°C, o eutético primário a 369°C e o eutético secundário a 348°C.

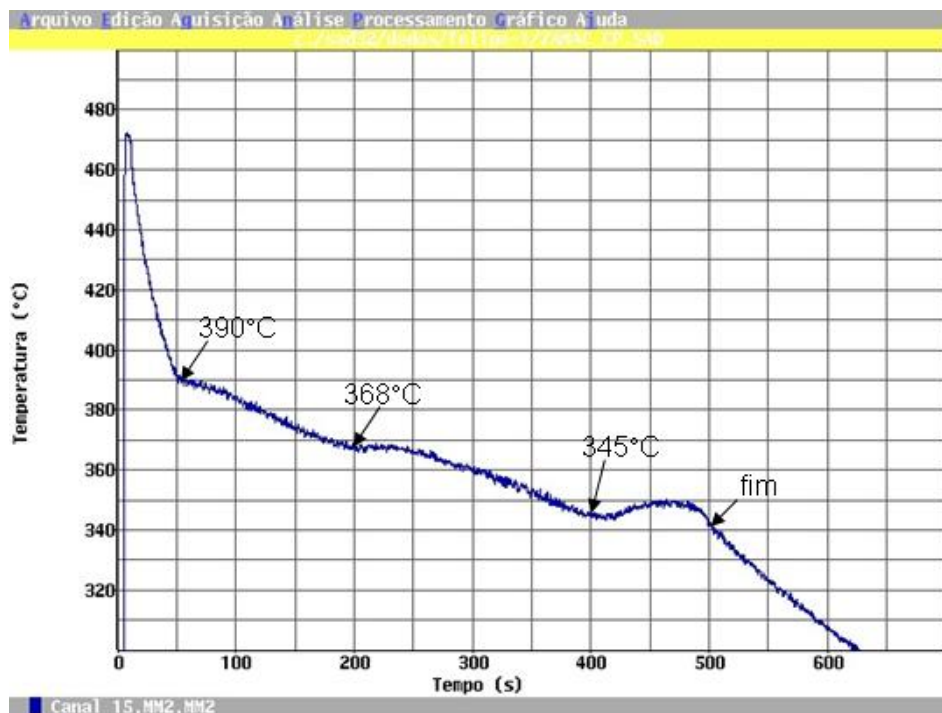


Figura 44: Curva de solidificação típica para o lingote da liga Zn-Al-Cu-Mg comercial obtida pelo SAD 32, referente a um lote que apresentou problemas na etapa de revestimento das jóias folhadas.

A Figura 45 apresenta a curva de análise térmica obtida por DTA, onde se pode observar a presença de quatro picos característicos referentes a transformações de fase com presença de estado líquido e uma quarta transformação de fase em estado sólido, que corresponde provavelmente à transformação eutetóide. A transformação eutetóide ocorre nesse caso a aproximadamente 287° C.

De acordo com a análise térmica a fase primária forma-se a 388°C, o eutético primário a 364°C e o eutético secundário a 334°C. Estas temperaturas estão muito próximas das registradas nas curvas de resfriamento obtidas pelo método CA-CCA.

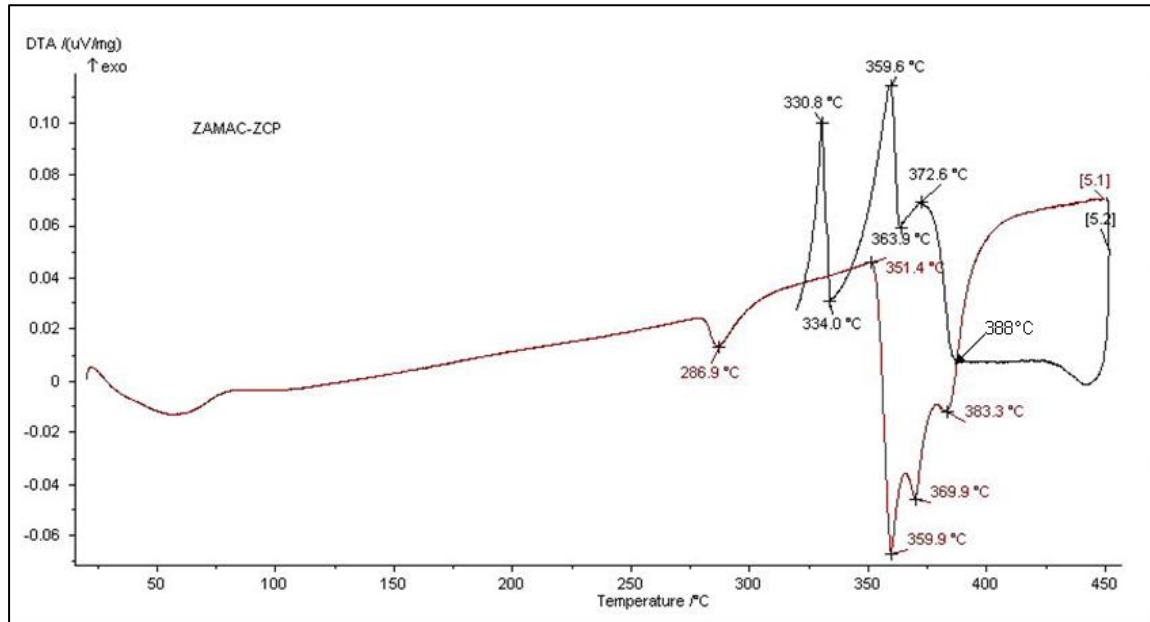


Figura 45: Curva térmica típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg , referente a um lote que apresentou problemas na etapa de revestimento das jóias folhadas obtida por DTA.

A dureza medida no lingote da liga de Zn-Al-Cu-Mg comercial, refundida e solidificada em molde de areia (*tec-tips*) foi de 129 HB, ou pouco superior ao valor encontrado para o lingote que não apresentou problemas (112 HB).

Os resultados das análises da microestrutura e curva de resfriamento, bem como das medidas de dureza, indicam que o lingote que apresentou problemas na etapa de revestimento apresenta composição distinta, sendo que a provável causa foi à contaminação do processo de fabricação do mesmo. Esta contaminação possivelmente ocorreu na etapa de fundição para a produção dos lingotes, observando que, devido aos elementos que são encontrados nos “EDS’s”, a contaminação provavelmente fora obtida a partir de um aço inoxidável.

4.3 Características da Liga à Base de Zn-Al-Cu-Mg Modificada por Adição de Cobre e Magnésio

4.3.1 Liga Modificada pela Adição de Cobre

As Figuras 46 e 47 apresentam a microestrutura típica da liga de Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição de extra de Cobre.

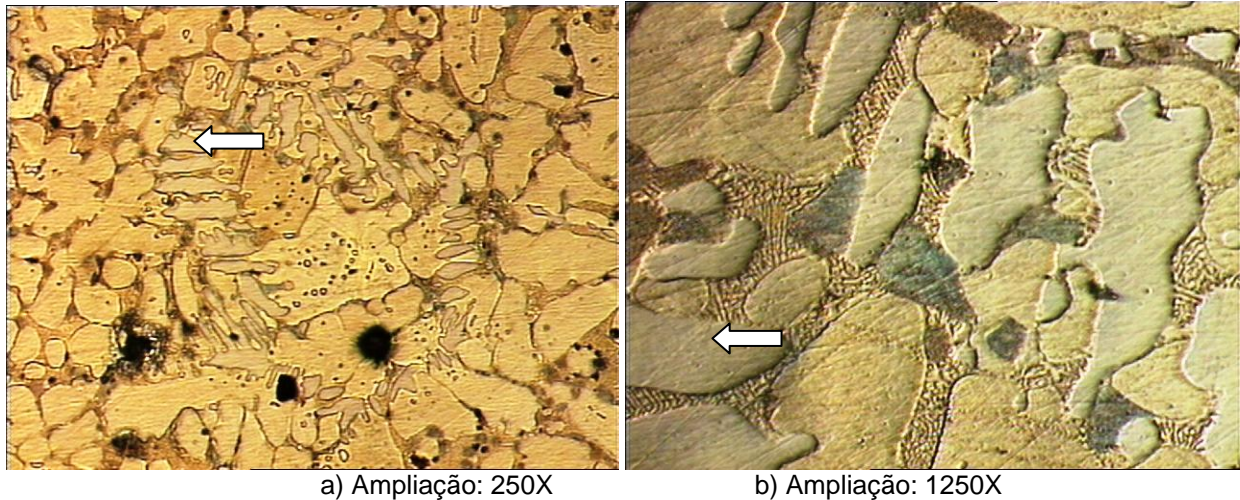


Figura 46: Imagem do microscópio óptico mostrando a microestrutura típica do lingote da liga Zn-Al-Cu-Zn modificada pela adição de cobre.

Em geral, observou-se que a microestrutura é semelhante a da liga comercial. Entretanto, constatou-se a presença em quantidade significativa dos precipitados claros na região interdendrítica (indicado por setas nas Figuras 46-b e 47-d), cujo EDS (Figura 48) realizado no precipitado indicou a presença de cobre, além do zinco indicando referir-se ao composto intermetálico $ZnCu_4$.

A Figura 49 apresenta a sua curva de solidificação típica para a liga de Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição de cobre. As temperaturas registradas para o início e o final da solidificação foram de 387°C e 340°C, respectivamente. A análise da curva de resfriamento evidencia a presença de quatro picos característicos, o que está em concordância microestrutura que apresenta quatro principais tipos de fases precipitadas (solução sólida rica em Zn (dendritas de η -Zn), eutético primário de Zn e Al e o eutético secundário de Zn, Al, Cu e Mg e o provável composto intermetálico $ZnCu_4$), contudo as energias liberadas em cada um desses eventos são diferentes. A presença do cobre promove uma atenuação em todos os picos presentes na curva de resfriamento. De acordo com a curva de resfriamento, a fase primária forma-se a

387°C, a fase CuZn₄ a 375°C, o eutético primário a 368°C e o eutético secundário a 352°C.

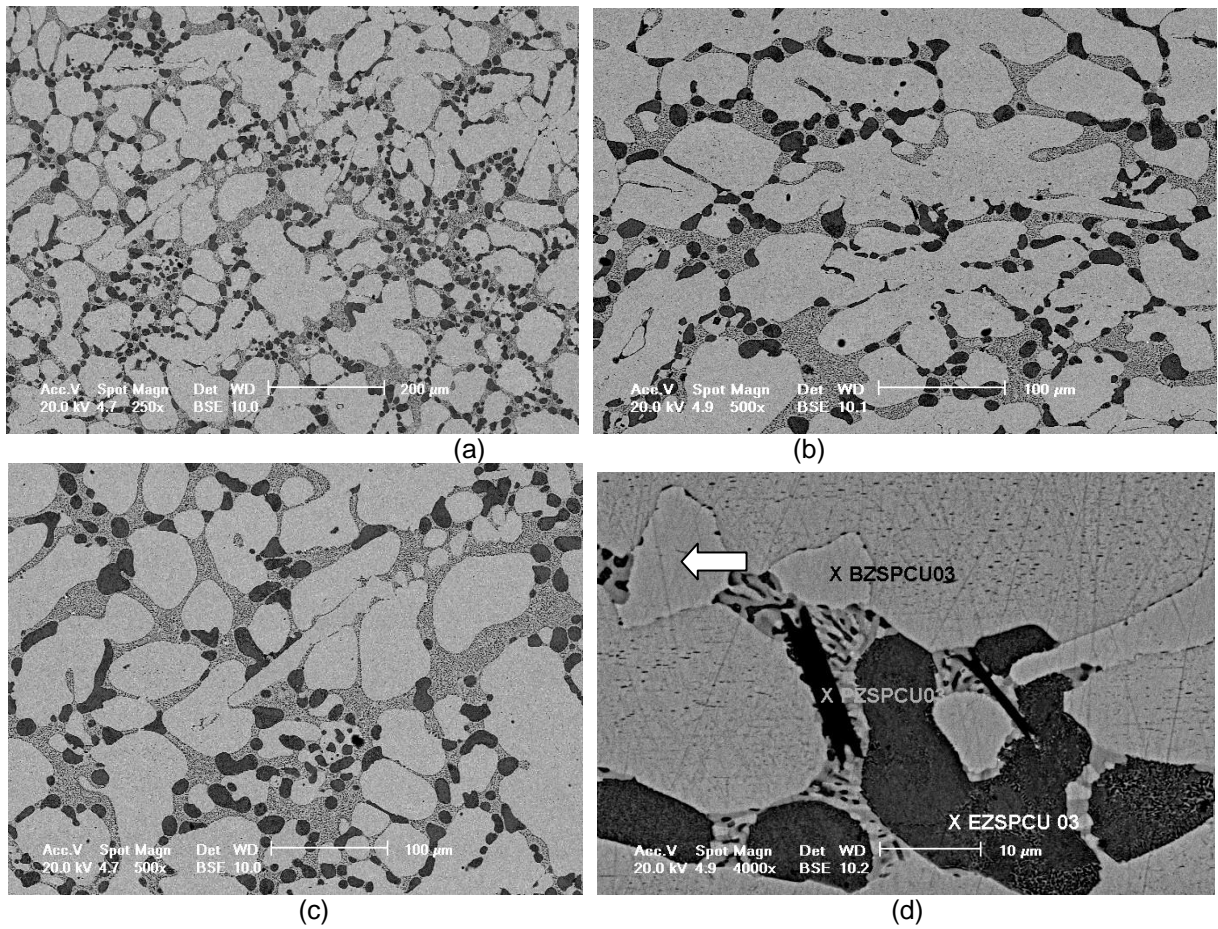


Figura 47: Imagens no microscópio eletrônico de varredura mostrando a microestrutura típica da liga Zn-Al-Cu-Zn modificada pela adição de Cobre, em magnificações crescentes.

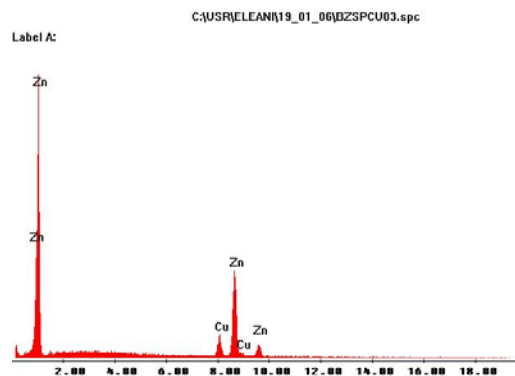


Figura 48: Espectro de EDS correspondente à região indicada pela seta na microestrutura da Figura 47-d.

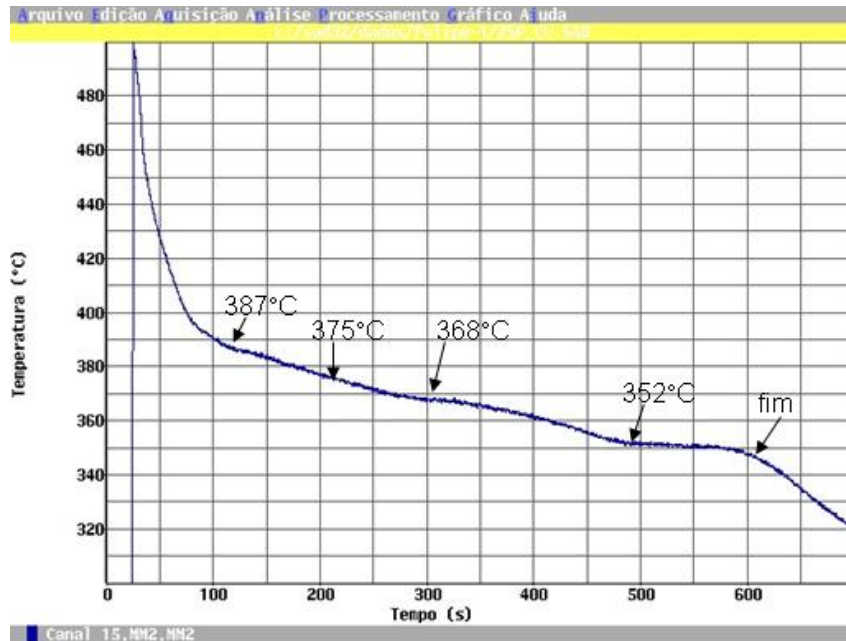


Figura 49: Curva de solidificação típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição extra de cobre, obtida pelo software SAD 2.

A Figura 50 apresenta a curva térmica obtida por DTA, onde se pode observar a presença de três picos característicos referentes a transformações de fase com presença de estado líquido e uma quarta transformação de fase em estado sólido, que corresponde provavelmente à transformação eutetóide. A transformação eutetóide ocorre nesse caso a aproximadamente 285° C.

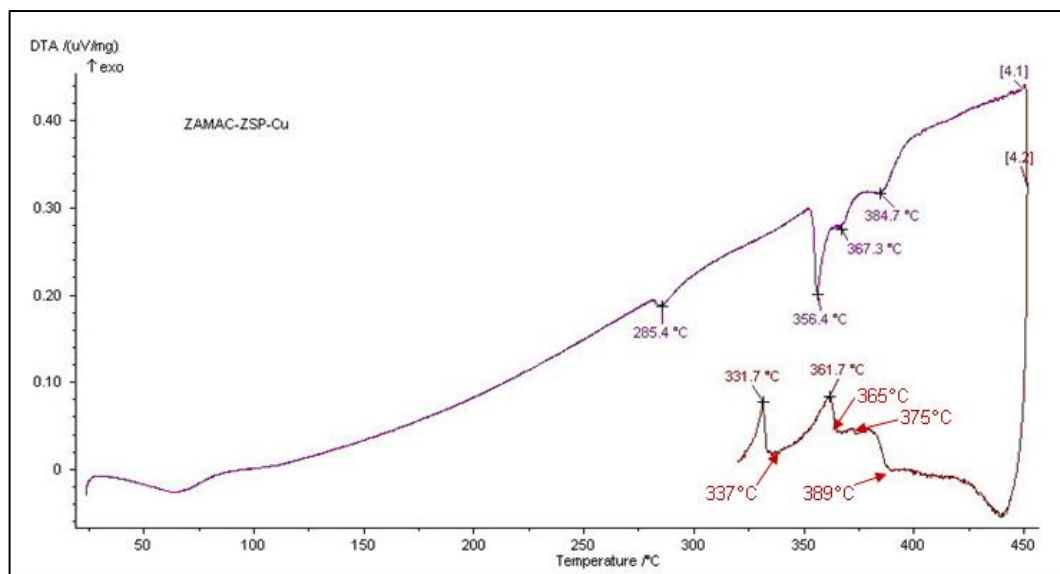


Figura 50: Curva térmica típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição de Cobre obtida por DTA.

De acordo com a análise térmica a fase primária forma-se a 389°C, a fase CuZn₄ a 375°C, o eutético primário a 365°C e o eutético secundário a 337°C. Estas temperaturas estão muito próximas das registradas nas curvas de resfriamento obtidas pelo método CA-CCA.

A Figura 51 mostra a variação volumétrica exibida pela liga modificada pela adição de Cobre em função da temperatura obtida por Dilatometria. Pode-se observar a presença de um pico muito característico a uma temperatura próxima do eutetóide (281° C).

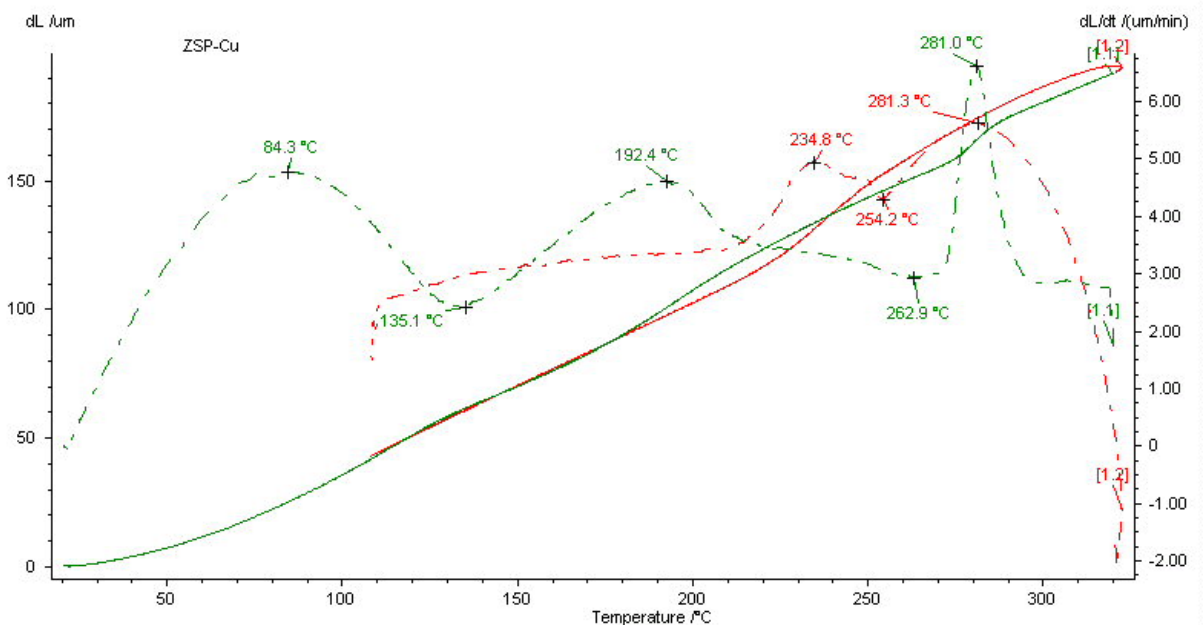
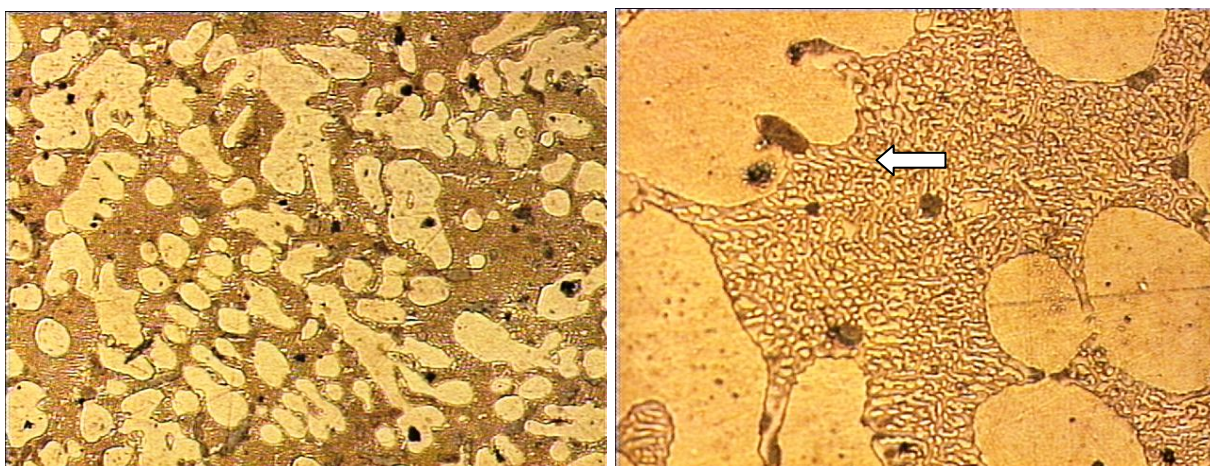


Figura 51: Curva dilatométrica para a liga Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição de Cobre.

A dureza medida na liga de Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição de Cobre, refundida e solidificada em molde de areia (*tec-tips*) foi de 131 HB, apresentando um aumento na dureza em relação ao lingote (112 HB).

4.3.2 Liga Modificada pela Adição de Magnésio

As Figuras 52 e 53 apresentam a microestrutura típica do lingote da liga de Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição de magnésio.



a) Ampliação: 250X

b) Ampliação: 2500X

Figura 52: Imagens do microscópio óptico mostrando a microestrutura típica da liga Zn-Al-Cu-Zn modificada pela adição de Magnésio.

Em geral, observou-se que a microestrutura é semelhante a da liga comercial. Entretanto, constatou-se que a estrutura eutética primária, indicada por setas nas Figuras 52-b e 53-d, é mais refinada e está presente em maior quantidade em relação à matriz e ao eutético secundário. A análise de EDS realizada nessa região eutética indicou a presença de magnésio em maior quantidade. Nesse caso o Magnésio diminuiu a quantidade do eutético secundário.

A Figura 54 apresenta a sua curva de solidificação típica para a liga de Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição de magnésio. As temperaturas registradas para o início e o final da solidificação foram de 377 e 335°C, respectivamente. A análise da curva de resfriamento evidencia a presença de três picos característicos, o que está em concordância com a microestrutura que apresenta três principais tipos de fases precipitadas (solução sólida rica em Zn (dendritas de η -Zn), eutético primário de Zn e Al e o eutético secundário de Zn, Al, Cu e Mg), contudo as energias liberadas em cada um desses eventos são diferentes. A presença do magnésio promove especialmente uma atenuação e prolongamento do último pico presente na curva de resfriamento e aparentemente suprime a formação do composto intermetálico CuZn_4 .

De acordo com curva de resfriamento a fase primária forma-se a 377°C, o eutético primário a 350°C e o eutético secundário a 346°C.

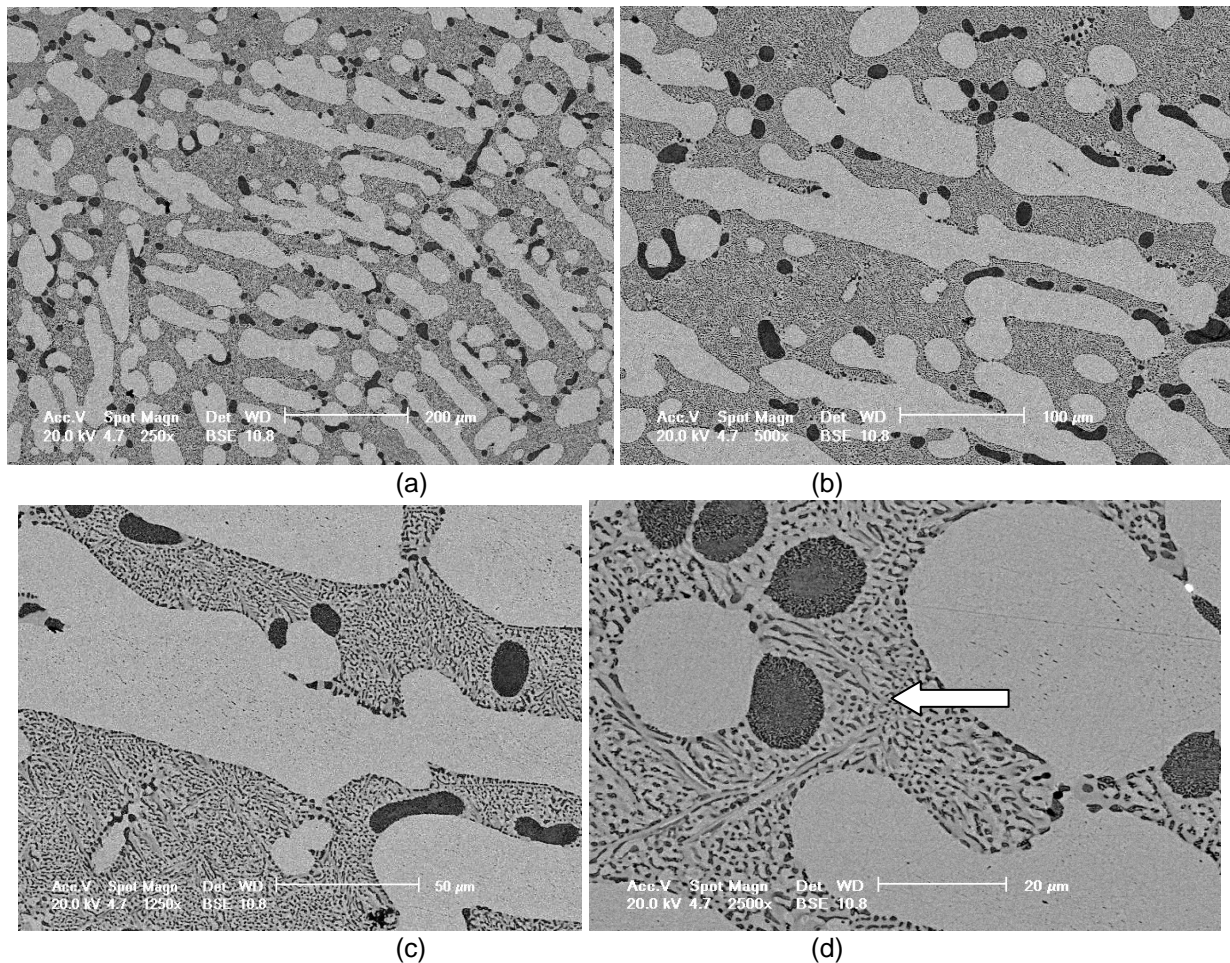


Figura 53: Imagens no microscópio eletrônico de varredura mostrando a microestrutura típica da liga Zn-Al-Cu-Zn com adição extra de Magnésio em magnificações crescentes.

A Figura 55 apresenta a curva térmica obtida por DTA, onde se pode observar a presença de três picos característicos referentes a transformações de fase com presença de estado líquido e uma quarta transformação de fase em estado sólido, que corresponde provavelmente à transformação eutetóide. A transformação eutetóide ocorre nesse caso a aproximadamente 285° C.

De acordo com a análise térmica a fase primária forma-se a 379°C, o eutético primário a 353°C e o eutético secundário a 335°C. Estas temperaturas estão muito próximas das registradas nas curvas de resfriamento obtidas pelo método CA-CCA.

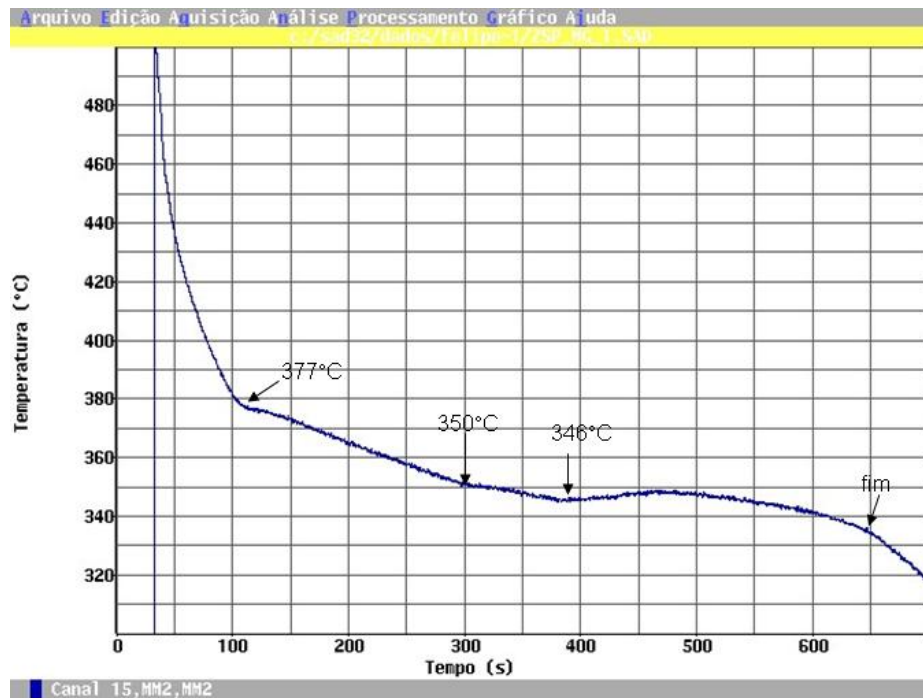


Figura 54: Curva de solidificação típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição extra de Magnésio, obtida pelo software SAD 32.

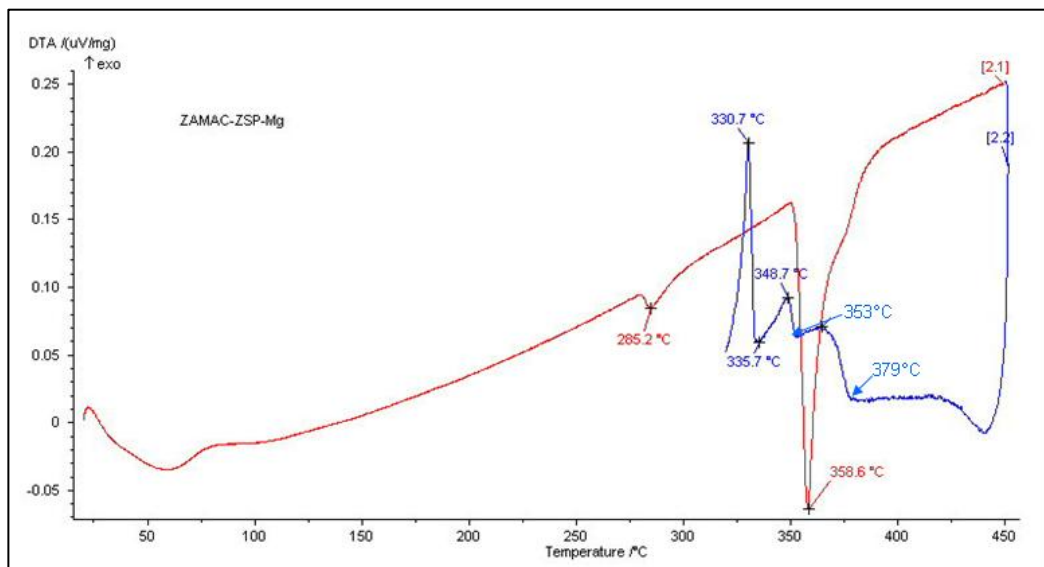


Figura 55: Curva térmica típica para a liga Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição extra de Magnésio obtida por DTA.

A Figura 56 mostra a variação volumétrica exibida pela liga comercial em função da temperatura obtida por Dilatometria. Pode-se observar a presença de um pico muito característico a uma temperatura próxima do eutetóide (285° C).

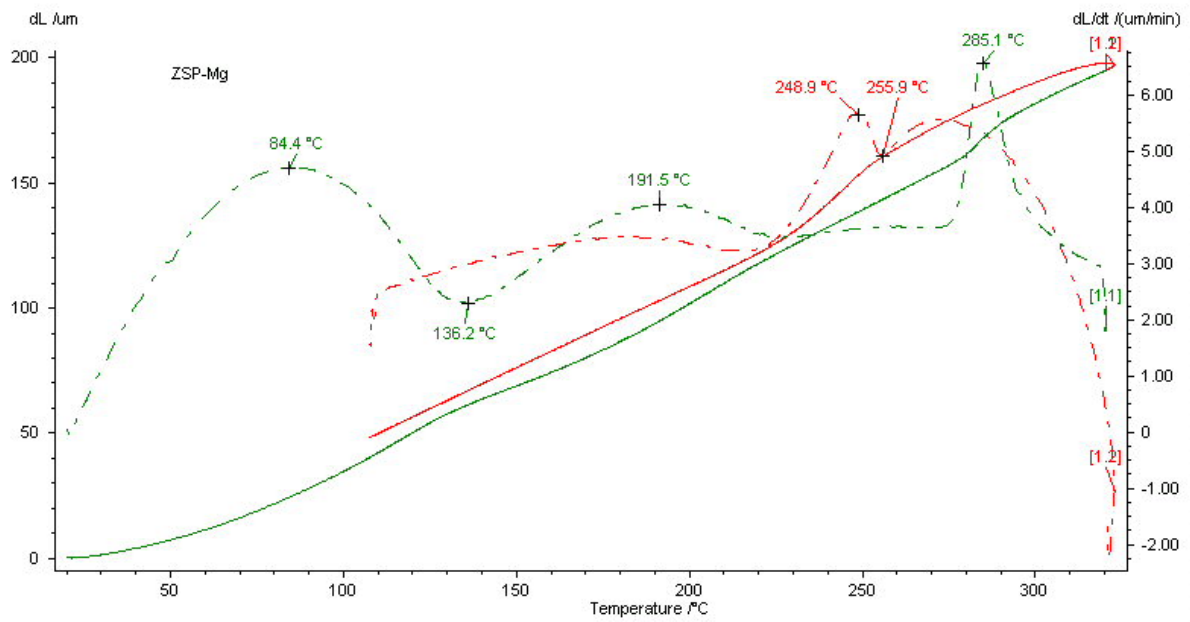


Figura 56: Curva dilatométrica para a liga Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição de Magnésio.

A dureza medida na liga de Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição de magnésio, refundida e solidificada em molde de areia (*tec-tips*) foi de 133 HB, apresentando um aumento considerável na dureza em relação ao lingote (112 HB).

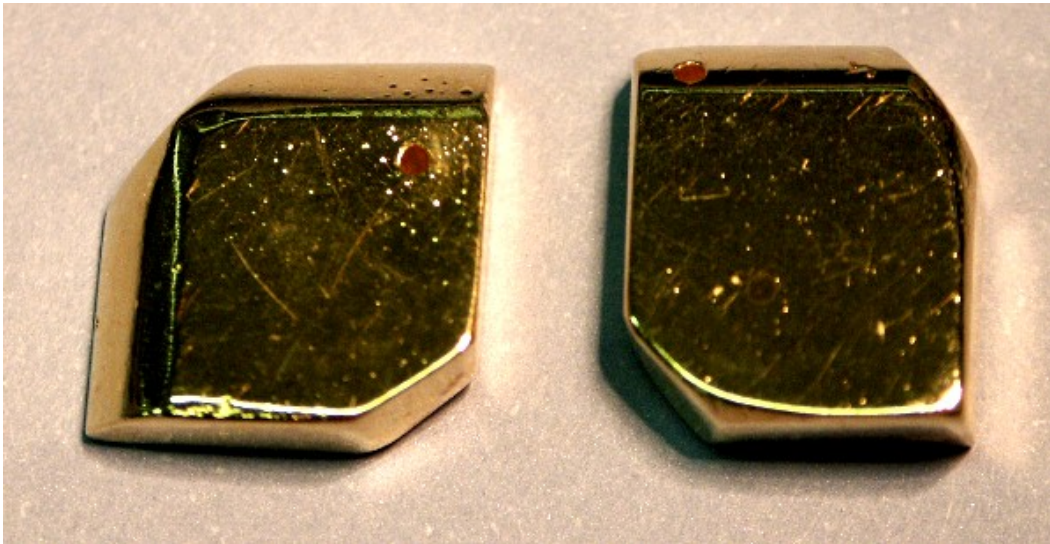
4.4 Capacidade de Revestimento da Liga à Base de Zn-Al-Cu-Mg Com e Sem Modificação Composicional

Observou-se que a qualidade do revestimento das amostras folhadas, avaliada via inspeção visual, é dependente da composição química da liga base, uma vez que o revestimento das mesmas foi efetuado simultaneamente e que há evidências significativas de diferenças na qualidade do revestimento entre as mesmas. A qualidade do revestimento das amostras seguiu a seguinte seqüência, da melhor qualidade para a pior, conforme ilustram as Figuras 57, 58, 59 e 60.

- Amostra do lingote da liga de Zn-Al-Cu-Mg comercial;
- Amostra do lingote da liga de Zn-Al-Cu-Mg comercial que apresentou problema no revestimento na empresa;
- Amostra da liga de Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição extra de Cobre;
- Amostra da liga de Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição extra de Magnésio.

O principal problema de revestimento observado foi o de formação de pequenas bolhas e aparecimento de manchas que estiveram presentes indiscriminadamente em todas as amostras.

Contudo, observou-se que um outro fator de grande influência na qualidade do revestimento é o procedimento e qualidade de limpeza prévia efetuada nas peças para o posterior folhamento, uma vez que todas as amostras apresentaram uma concentração maior de defeitos próximo à perfuração realizada para que as amostras pudessem ser amarradas na corrente para a realização do processo eletrolítico. Muito provavelmente, os furos atuaram como concentradores de sujeira e/ou resíduos do processo de limpeza, que posteriormente migraram dessa região para a parte externa das peças na etapa de imersão das mesmas nos banhos de revestimento.



(a) Frente



(b) Verso

Figura 57- Fotografia da amostra do lingote da liga de Zn-Al-Cu-Mg comercial revestida com Ouro.

É importante salientar que a amostra do lingote fornecida pela empresa parceira que havia apresentado alto índice de refugo de peças, devido à baixa qualidade no revestimento, não reproduziu altos índices de defeitos nos experimentos realizados, o que indica que o processo de revestimento e limpeza prévia também são fatores importantes que determinam a qualidade do revestimento.

Portanto, os resultados obtidos indicam que é de extrema importância o controle rígido de todas as etapas envolvidas no processo de limpeza e revestimento das peças, além do controle da composição química da matéria prima utilizada para a confecção das mesmas, para se alcançar uma qualidade adequada no acabamento superficial das peças de semi-jóias folhadas produzidas.



(a) frente

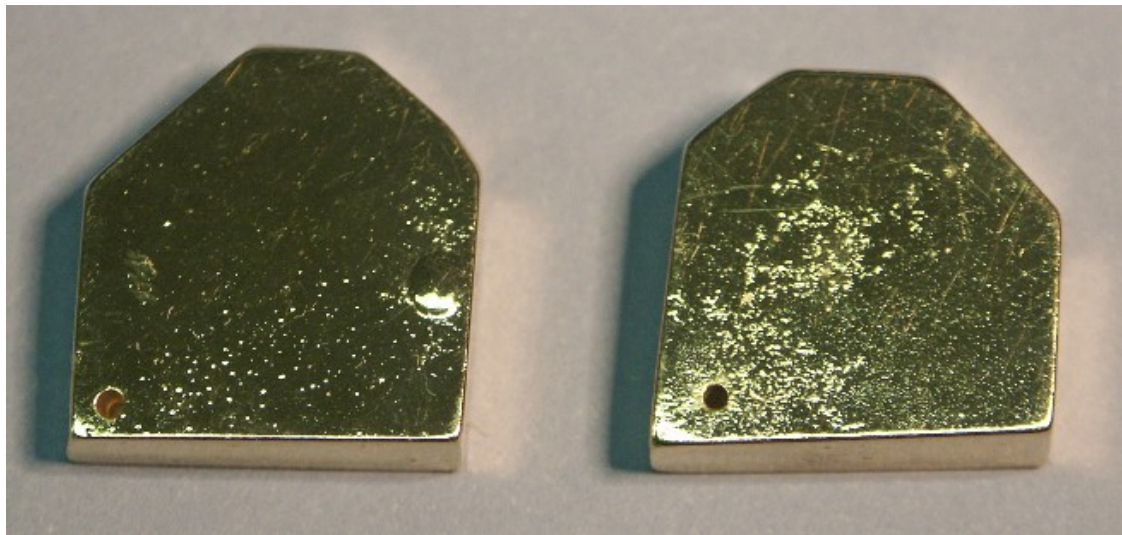


(b) Verso

Figura 58- Fotografia da amostra do lingote da liga de Zn-Al-Cu-Mg comercial que apresentou problemas na empresa revestida com Ouro.

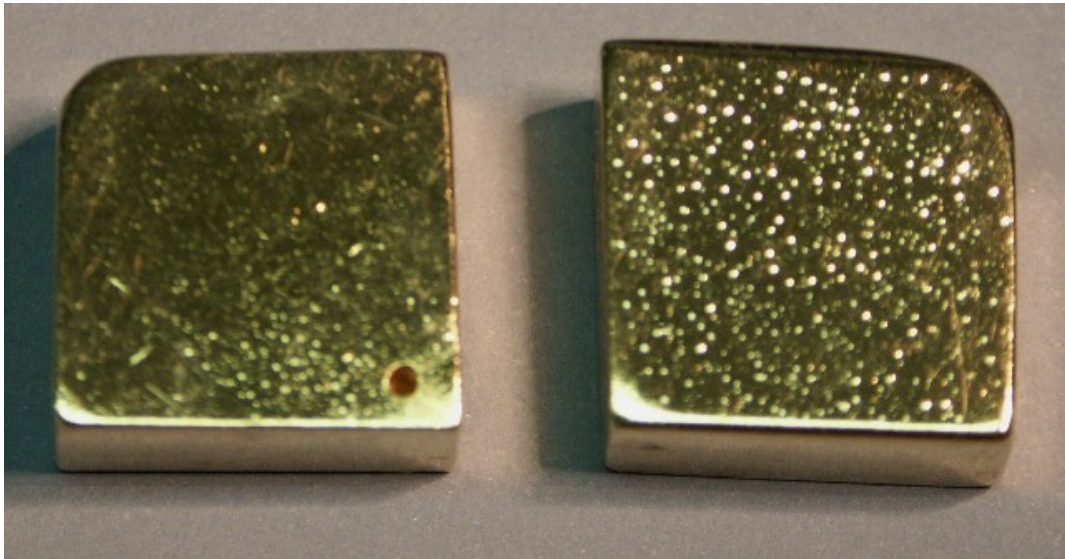


(a) Frente

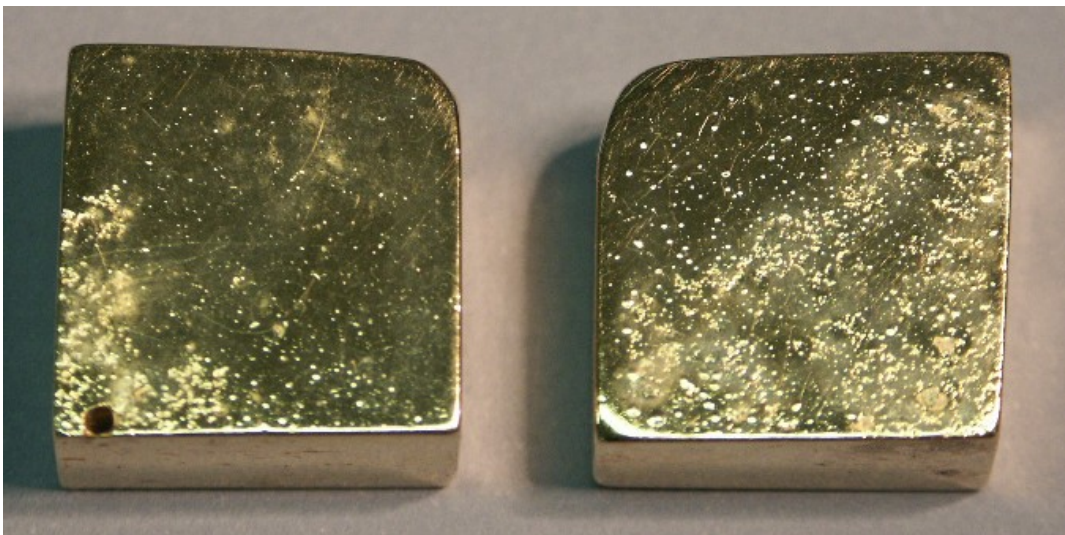


(b) Verso

Figura 59- Fotografia da amostra da liga de Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição extra de Cobre revestida com Ouro.



(a) Frente



(b) Verso

Figura 60- Fotografia da amostra da liga de Zn-Al-Cu-Mg modificada pela adição extra de Magnésio revestida com Ouro.

4.5 Resumo dos Principais Resultados Obtidos

A Tabela 19 apresenta um resumo dos principais resultados obtidos com as técnicas de caracterização utilizadas e para as diferentes condições experimentais testadas.

Tabela 16: Tabela resumo com os principais resultados obtidos com as técnicas de caracterização utilizadas e para as diferentes condições experimentais testadas.

	Lingote da Liga Zn-Al-Cu-Mg Comercial	Lingote da Liga Zn-Al-Cu-Mg Comercial, Referente ao Lote que Apresentou Maior Problema no Revestimento	Liga Zn-Al-Cu-Mg Modificada pela Adição de Cobre	Liga Zn-Al-Cu-Mg Modificada pela Adição de Magnésio
Características Microestruturais Determinadas por Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura	Fase primária 2 eutéticos: um primário contendo Zn e Al e outro secundário contendo Cu, Zn, Al, Cu e Mg Precipitados claros na região interdendrítica contendo Cu e Zn Precipitados escuros ocasionais contendo Al, Fe, Cr e Mn	Fase primária 2 eutéticos: um primário contendo Zn e Al e outro secundário contendo Cu, Zn, Al, Cu e Mg Ausência de precipitados claros contendo Cu e Zn Precipitados escuros em maior quantidade contendo Al, Fe, Cr e Mn	Fase primária 2 eutéticos: um primário contendo Zn e Al e outro secundário contendo Cu, Zn, Al, Cu e Mg Precipitados claros em quantidade significativa na região interdendrítica contendo Cu e Zn Precipitados escuros ocasionais contendo Al, Fe, Cr e Mn	Fase primária 2 eutéticos: um primário contendo Zn e Al e outro secundário contendo Cu, Zn, Al, Cu e Mg O Magnésio diminui o tamanho das partículas da fase primária e a quantidade do eutético primário Ausência de precipitados claros contendo Cu e Zn Precipitados escuros ocasionais contendo Al, Fe, Cr e Mn
Características de Solidificação Determinadas pelo Método CA-CCA (Computer-Aided Cooling Curve Analysis)	Intervalo de solidificação: (388-340°C) Fase primária: 388°C Fase CuZn ₄ : 374°C Eutético primário: 369°C Eutético secundário: 348°C	Intervalo de solidificação: (390-340°C) Fase primária: 390°C Fase CuZn ₄ : não observado Eutético primário: 369°C Eutético secundário: 348°C	Intervalo de solidificação: (387-340°C) Fase primária: 387°C Fase CuZn ₄ : 375°C Eutético primário: 368°C Eutético secundário: 352°C	Intervalo de solidificação: (377-335°C) Fase primária: 377°C Fase CuZn ₄ : não observado Eutético primário: 350°C Eutético secundário: 346°C
Temperaturas de Transformações Obtidas da Curva Térmica de DTA	Fase primária: 388°C Fase CuZn ₄ : 374°C Eutético primário: 362°C Eutético secundário: 336°C	Fase primária: 388°C Fase CuZn ₄ : não observado Eutético primário: 364°C Eutético secundário: 334°C	Fase primária: 389°C Fase CuZn ₄ : 375°C Eutético primário: 365°C Eutético secundário: 337°C	Fase primária: 379°C Fase CuZn ₄ : não observado Eutético primário: 353°C Eutético secundário: 335°C
Temperaturas de Variações Volumétricas Relacionada com a Transformação Eutetóide	285°C	Não analisado	281°C	285°C
Dureza Brinell	112 HB	129 HB	131 HB	133 HB
Qualidade do Revestimento de Ouro	1º lugar	2º lugar	3º lugar	4º lugar

Dados Gerais:

Intervalo de solidificação para a liga Zamac 2: 390-379°C (*Metals Handbook, ASM, volume 2*)

Dureza Brinell para Zamac 2: 100HB (*Metals Handbook, ASM, volume 2*)

A transformação eutética para uma liga binária de Zn-Al ocorre a 5,1% de Al à 382°C (*Metals Handbook, ASM, volume 2*)

A transformação eutetóide para uma liga binária de Zn-Al ocorre à 22% de Al a 275°C (*Metals Handbook, ASM, volume 2*)

CONCLUSÕES

Considerando a metodologia experimental utilizada para o desenvolvimento deste trabalho conclui-se que:

- A microestrutura e conseqüentemente as propriedades mecânicas da liga à base de Zn-Al-Cu-Mg são dependentes da composição química da liga. A adição extra de Cobre promoveu a formação de uma quantidade significativa dos precipitados claros de Cobre e Zinco na região interdendrítica. Já a adição extra de Magnésio levou a formação de uma estrutura eutética mais refinada e com teor mais elevado de Magnésio. Além disso, o Magnésio, refinou o tamanho das partículas da fase primária e diminuiu a quantidade do eutético secundário, aumentando assim a quantidade do eutético primário. A influência da adição extra dos elementos de liga Cobre e Magnésio ficou evidente nas respectivas curvas de solidificação e de DTA, modificando tanto as temperaturas de início e final de solidificação, como a cinética e composição química dos precipitados formados.

- A qualidade do revestimento das amostras folhadas, avaliada via inspeção visual, é dependente da composição química da liga base, uma vez que o revestimento de todas as amostras foi efetuado simultaneamente e resultaram em revestimento de diferentes qualidades. Contudo, observou-se que um outro fator de grande influência na qualidade do revestimento é o procedimento e qualidade de limpeza prévia efetuada nas peças para o posterior folhamento, uma vez que todas as amostras apresentaram uma concentração maior de defeitos próximo à perfuração realizada para que as amostras pudessem ser amarradas na corrente para a realização do processo eletrolítico. Muito provavelmente, os furos atuaram

como concentradores de resíduos e/ou resíduos do processo de limpeza, que posteriormente migraram dessa região para a parte externa das peças na etapa de imersão das mesmas nos banhos de revestimento.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAUDOT, F. **Moda do Século**. São paulo: Editora Cosac & Naify. 2002.
- BAXTER, M. **Projeto de Produto – Guia prático para o desenvolvimento de novos produtos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1998.
- CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2002.
- CD DeZign, **A Design Guide for Die Casting** - Internacional Zinc Association.
- CHEN, T.J.; HAO, Y.; SUN, J.; LI, Y.D. Effects of Mg and RE additions on the semi-solid microstructure of a zinc alloy ZA27. **Science and Technology of Advanced Materials**, 4 (2003), p 495-502.
- CHEN, T.J.; HAO, Y.; SUN, J.; LI, Y.D. Phenomenological observations on thixoformability of a zinc alloy ZA27 and the resulting microstructure. **Materials Science & Engineering A**, 396 (2005), p. 213-222.
- CASOLCO, S.R.; NEGRETE-SÁNCHEZ, J.; TORRES-VILLASENOR, G. Influence os silver on the mechanical properties of Zn-Al eutectoid superplastic alloy. **Materials Characterization**, 51 (2003), p. 63-67.
- CODINA, C. **A Joalheria**. Barcelona: Editorial Estampa. 2000.
- CODINA, C. **A Ourivesaria**. Portugal: Coleção Artes e ofícios. Editora Estampa. 2002.
- EL-KAHIR, M.T.A.; DAOUD, A.; ISMAIL, A. Effect od different Al contents on the microstructure, tensile and wear properties of Zn-based alloy. **Materials Letters**, 58 (2004), p. 1754-1760.

- FILHO, E. B. e GOMES, M. R.. Propriedades e Usos de Metais Não Ferrosos: Alumínio, Chumbo, Cobre, Estanho e Zinco. Editora ABM. 1976.
- GUERRERO, R.; FARIAS, M.H.; COTA-ARAIZA, L. Corrosion study of a Zn-22Al-2Cu alloy coated with Y₂O₃. **Surface Coatings Technology**, 154 (2002), 218-222.
- HOBEN INTERNACIONAL. Disponível em: <http://www.bqz.com.br>. Acesso em: Março de 2006.
- METALS HANDBOOK. **Casting**. Editora ASM. Vol.15.
- METALS HANDBOOK. **Metallography And Microstructures**. Editora ASM. Vol.9
- METALS HANDBOOK. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special – Purpose Materials. Editora ASM. Vol.2.
- METALS HANDBOOK. **Surface Engineering**. Editora ASM. Vol.5.
- MEI, Z.; ZHU, Y.H.; LEE, W.B; YUE, T.M.; PANG, G.K.H. Microstructure investigation of a SiC whisker reinforced eutectoid zinc alloy matrix composite. **Composite- Part A: Applied Science and Manufacturing**, In Press, 2005.
- MODI, O.P.; PRASAD, B.K.; JHA, A.K. Influence of alumina dispersoid and test parameters on erosive wear behaviour of a cast zinc-aluminum alloy. **Wear**, In Press, 2005.
- OSÓRIO, W. R., FREIRE, C. M., GARCIA, A. The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn–Al alloys. **Journal of Alloys and Compounds** 397 (2005) 179–191.
- PEDROSA, J. **A história da Joalheria**. 2000. Disponível em: < <http://www.joiabr.com.br/artigos/hist.html> >. Acesso em: 15 de maio de 2005.
- PEI, H.Y.; SHUI, J.P.; CHEN, X.M. Viscous flow behaviour of Zn-Al eutectoid alloy. **Materials Science and Engineering A**, 256 (1998), p. 214-219.
- POMPEI, M. **Titânio – Essa novidade que chega para colorir**. Disponível em: < <http://www.joia-e-arte.com.br/titanio1.htm> >. Acesso em: 22 de maio de 2006.
- PRASAD, B.K. Wear response of zinc-based alloy containing silicon as influenced by material microstructure and test conditions. **Materials Science and Engineering A**, 367 (2003), p. 63-73.
- PÜRÇEK, G. Improvement of mechanical properties for Zn–Al alloys using equal-channel angular pressing. **Journal of Materials Processing Technology (2005)**.

- ROKHLIN, L.L., DOBATKINA, T.V., BOCHVAR, N.R., LYSOVA E.V.. Investigation of phase equilibria in alloys of the Al–Zn–Mg–Cu–Zr–Sc system. **Journal of Alloys and Compounds** 367 (2004), p. 10–16.
- SAVASKAN, T.; BICAN, O. Effects of silicon content on the microstructural features and mechanical and sliding wear properties of Zn–40Al–2Cu–(0–5)Si alloys. **Materials Science and Engineering A**, 404 (2005), p. 259–269.
- SAVASKAN, T.; TURKAL, M.S. Relationships between cooling rate, copper content and mechanical properties of monotectoid based Zn–Al–Cu alloys. **Materials Characterization**, 51(2003), p. 259-270.
- SALEM, Carlos. **Jóias Os Segredos da Técnica**. São Paulo. Gráfica Newpress, 2000.
- VELOSO, Pedro A. A. **Manual do Ourives – fazendo jóias**. 3° ed. São Paulo: JAC, 2003.
- VOTORANTIM METAIS. **Unidade de Negócios Zinco. CD de divulgação sobre ligas de Zinco**. Eng. Marcello Zemliczky , 2003.
- ZHU, Y.H. Microstructure dependence of the creep behavior of a Zn–Al-based alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, 73 (1998), p. 18-24.
- ZHU, Y.H., MAN H.C., LEE W.B. Exothermic reaction in eutectoid Zn–Al based alloys. **Materials Science and Engineering A**, 268 (1999), p. 147–153.
- ZHU, Y.H.; LEE W.B.; TO, S. Tensile deformation-induced phase transformation in cast Zn–Al-based alloy (ZnAl₇Cu³). **Materials Research Bulletin**, 38 (2003), p. 1851-1858.
- ZHU, Y.H.; LEE W.B. Microstructure of laser melted Zn–Al-based alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, 139 (2003), p. 296-301.
- YANG, L.J. The effect of casting temperature on the properties os squeeze casting aluminum and zinc alloys. **Journal of Materials Processing Technology**, 140 (2003), p. 391-396.
- www.nshoremfg.com/Media/ZINC_CASTING_ALLOYS.pdf. Acesso em: Maio de 2006.
- www.francanametal.com.br. Metalúrgica Francana. Acesso em: Junho de 2006.
- www.joiabr.com.br. Acesso em: Maio de 2006.