

# ELABORAÇÃO MECÂNICA DE LIGAS DE OURO COLORIDO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA<sup>1</sup>

Ricardo Mendes Leal Neto<sup>2</sup>  
Eneida da Graça Guilherme<sup>3</sup>

## Resumo

Neste trabalho demonstrou-se a viabilidade da elaboração mecânica de ligas de ouro colorido, sobretudo ligas de cores não convencionais (como púrpura, azul, preto e verde), por moagem de alta energia, partindo-se dos pós dos seus elementos constituintes. O pó de ouro foi obtido por moagem de alta energia a partir de pequenos fragmentos de tiras finas, com a adição de um agente controlador de processo (ACP) para controlar a soldagem a frio das partículas. As ligas foram preparadas pesando-se os pós dos elementos segundo a proporção requerida para cada cor desejada. Ligas de 18 e 19,2 quilates foram preparadas. A razão bola/pó foi mantida em 5/1. Uma cera hidrofílica e o etanol foram utilizados como ACPs. Cada carga do moinho de bolas de alta energia (moinho agitador) foi pesada individualmente. O carregamento e o descarregamento dos pós no copo de moagem ocorreram no interior de uma caixa de luvas com atmosfera de argônio. Os pós das ligas obtidas foram caracterizados por difração de raios X, por microscopia eletrônica de varredura e por peneiramento. As cores dos pós das ligas foram medidas com um espectrofotômetro portátil. As ligas de coloração azul, preto e verde foram obtidas após tratamento térmico ao ar para oxidação superficial. Cores inéditas foram obtidas com ligas Au-Co.

**Palavras-chave:** Ouro colorido; Elaboração mecânica de ligas; Moagem de bolas.

## MECHANICAL ALLOYING OF COLORED GOLD ALLOYS BY HIGH-ENERGY MILLING

### Abstract

This work reports the feasibility of the mechanical alloying of colored gold alloys, especially alloys with no conventional colors (as purple, blue, black and green), by high-energy milling from its constituent elemental powders. Gold powder was produced by high energy milling of small pieces cut from tiny foils, aided by a process control agent (PCA) to control the particles cold welding. Alloys were prepared by weighing the elemental powders following the required proportion to each desired color. 18 and 19.2-karat gold alloys were produced. Ball to powder ratio was kept to 5/1. A hydrophilic wax and ethanol was added as PCAs. Each powder charge of the high-energy ball mill (shaker mill) was individually weighed. Charge and discharge operations were carried out inside a glove box with argon atmosphere. Powder alloys were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and sieving analysis. Colors were measured by a portable spectrophotometer. Blue, black and green colored alloys were obtained after a heat treatment in air to provide surface oxidation. Inedited colors among Au-Co alloys were produced.

**Key words:** Colored gold; Mechanical alloying; Ball milling.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

<sup>2</sup> *Doutor - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.*

<sup>3</sup> *Doutor - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.*

## 1 INTRODUÇÃO

A história do ouro caminha lado a lado com o desenvolvimento da civilização humana. Desde então este metal nobre vem sendo largamente empregado na indústria e na medicina, num amplo espectro de aplicações que vai da exploração espacial à nanotecnologia, do tratamento de artrite à tecnologia de joias <sup>(1,2)</sup>. É neste último contexto que se insere o presente trabalho. O fascínio que o ouro exerce em razão de seu brilho, beleza, raridade, possibilidades de aplicação e texturas é o grande impulsionador da tecnologia joalheira. Nesta área a cor desempenha um papel importante, pois acrescenta diversidade e originalidade às peças de ouro, valorizando-as artisticamente. Os projetos de tais peças têm adquirido características cada vez mais intrincadas, impulsionando a demanda por artigos com tonalidades de cor cada vez mais variadas.

O ouro (amarelo) e o cobre (vermelho) são os únicos metais puros que exibem cor. Todos os outros metais tem cor branca ou cinza. O ouro quando misturado com o cobre e/ou outros metais pode adquirir cores como vermelho, amarelo, verde, azul, rosa, púrpura, branco e preto, com diversas matizes, variando-se apenas os elementos de liga e os teores adicionados <sup>(3,4)</sup>. As ligas de ouro tradicionalmente utilizadas em joalheria são de 18 quilates. Isso significa que nessa liga há 75% em peso de ouro puro e 25% de outros metais (prata e cobre, geralmente). Sua cor varia conforme a proporção da liga prata/cobre e de acordo com a adição de outros metais. O sistema Au-Ag-Cu é o mais tradicional, sendo a base da grande maioria das ligas de ouro utilizadas em joias. As variações de cor entre o amarelo, vermelho e verde são obtidas com diferentes proporções entre tais elementos. As ligas de ouro branco são obtidas com a substituição do cobre por paládio (Au-Pd-Ag) ou pela substituição da prata por níquel e zinco (Au-Cu-Ni-Zn). A utilização do níquel entretanto, vem sendo evitada, devido aos seus efeitos alérgicos <sup>(5)</sup>. As ligas mencionadas são formadas por fases que são soluções sólidas, ou seja, os elementos de liga estão dissolvidos no ouro, portanto integrando sua estrutura cristalina (cúbica de face centrada).

Outro grupo de ligas é aquele em que os elementos adicionados formam compostos intermetálicos com o ouro, os quais também são coloridos <sup>(4,6)</sup>. Os compostos intermetálicos são fases formadas por dois ou mais elementos metálicos com características particulares e distintas daquelas dos metais que os constituem <sup>(7)</sup>. O ouro púrpura (ou violeta) é obtido com a adição de alumínio, formando-se o intermetálico AuAl<sub>2</sub>. Já o ouro azul é obtido com a adição de índio ou gálio, formando o composto AuIn<sub>2</sub> ou AuGa<sub>2</sub>, respectivamente.

Nos grupos de ligas anteriores a cor é obtida de maneira integral, ou seja, o corte de uma peça revelará a mesma cor de sua superfície. Entretanto, a cor pode ser adquirida apenas superficialmente, a partir da formação de uma camada de óxido do metal adicionado ao ouro. Um tratamento térmico ao ar oxida o elemento de liga (com resistência à oxidação muito inferior ao ouro) de forma que se obtém na superfície da peça uma fina camada de óxido, que admite polimento. O azul (adição de ferro) <sup>(8)</sup> e o preto (adição de cobalto) <sup>(9)</sup> são obtidos desta maneira.

As ligas de ouro são fabricadas normalmente por fusão convencional. Por este método, a mistura e intersolubilidade dos componentes são obtidas primariamente no estado líquido. É o que ocorre com as ligas convencionais de ouro, como amarelo, vermelho, rosa e branco, e também com o ouro azul <sup>(8)</sup>, o preto <sup>(9)</sup>, e o púrpura <sup>(10)</sup>. Entretanto, uma rota alternativa para obtenção de ligas metálicas e sua conformação é a metalurgia do pó. Pós de liga de ouro eram empregados

tradicionalmente em restauração dentárias e atualmente ainda são integrantes de pastas térmicas aplicadas em componentes microeletrônicos ou de tintas para decoração de porcelanas<sup>(11)</sup>. Pós de ligas de ouro podem ser empregados também na fabricação de joias, seja por sinterização convencional de uma mistura conformada de ouro com aglomerante, seja por técnicas “near-net shape”, como a injeção de pós<sup>(3)</sup> ou mesmo sinterização a laser associada à prototipagem rápida<sup>(1)</sup>. Em todos estes casos, os pós das ligas de ouro são obtidos por atomização.

Outro modo de se obter ligas de ouro em pó envolve a utilização da moagem de alta energia. Trata-se de obter uma liga metálica, a partir dos pós de seus elementos metálicos constituintes, mediante o processamento em moinhos de alta energia, conhecido como elaboração mecânica de ligas (do inglês “mechanical alloying”). Neste processo são empregados moinhos de bolas de alta energia, como os moinhos vibratórios (Spex®), planetários (Fritsch® e Retsch®) e atritores (Netzsch® e Szegvari®, Zoz®)<sup>(12)</sup>. Em tais equipamentos, esferas de materiais rígidos são impulsionadas de forma a adquirir alta velocidade (da ordem de 7m/s)<sup>(13)</sup> e, mediante sucessivos impactos, transferir sua energia cinética (por cisalhamento ou compressão) para as partículas de pós. Deste modo são estabelecidas ligações atômicas entre os elementos químicos que constituem os pós de partida, formando uma liga por processamento realizado totalmente no estado sólido<sup>(14)</sup>. Ligas ou compósitos que são difíceis ou impossíveis de se obter por técnicas de fusão convencional podem ser produzidas por este processo<sup>(15)</sup>.

É o objetivo deste trabalho apresentar resultados considerados pioneiros de obtenção de ligas de ouro colorido em pó elaboradas mecanicamente em moinho de bolas de alta energia.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

As composições das ligas investigadas neste trabalho estão discriminadas na Tabela 1. As quatro primeiras ligas são de cores convencionais, baseadas no sistema Au-Ag-Cu. O ouro púrpura é baseado na cor do intermetálico AuAl<sub>2</sub> (é um material de 19,2 quilates em função da composição estequiométrica do composto). As cores azul e preta foram obtidas por oxidação. Todas as matérias primas foram de origem nacional, com exceção do pó de cobalto (Alpha Aesar). O grau de pureza mínima em todos os casos foi de 99%. O ouro 24 quilates (24k) foi adquirido na forma de tiras com cerca de 0,6 mm de espessura. As tiras foram inicialmente laminadas a uma espessura de 0,1 mm e depois cortadas em pequenos pedaços (cerca de 5 mm de lado) para viabilizar sua moagem.

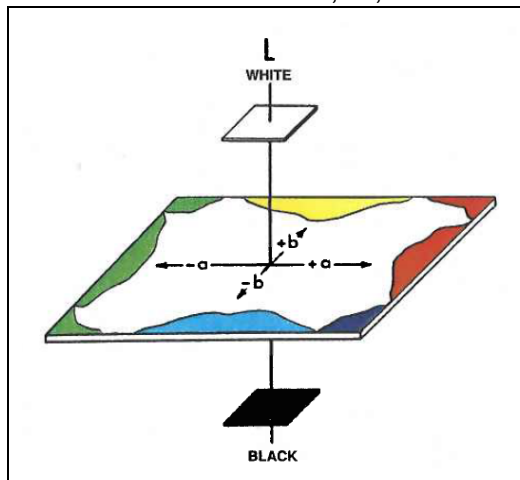
**Tabela 1.** Composição química das ligas de diferentes cores investigadas (em % em peso)

Cor	%Au	%Ag	%Cu	%Al	%Fe	%Co
Amarelo	75,0	12,5	12,5	---	---	---
Rosa	75,0	9,0	16,0	---	---	---
Vermelho	75,0	4,5	20,5	---	---	---
Verde (amarelo limão)	75,0	21,2	3,8	---	---	---
Púrpura (violeta)	80,0	---	---	20,0	---	---
Azul (superfície)	75,0	---	---	---	25,0	---
Preto (superfície)	75,0	---	---	---	---	25,0

No decorrer do processo fez-se necessário o emprego de agente controlador de processos (ACP), visando o controle da soldagem de partículas muito dúcteis e da sua aderência ao ferramental de moagem (superfície das bolas e paredes do recipiente). Este aspecto foi mais crítico na obtenção do pó de ouro, em razão de sua grande ductilidade, e também na obtenção do ouro púrpura (pós de ouro e alumínio). Dois tipos de aditivos foram investigados: cera sintética hidrofílica (até 0,5% em massa) e etanol (até 2% em massa). Cada carga de moagem (tipicamente de 4 gramas) foi pesada individualmente, garantindo a composição química da mistura, pois todo o processo ocorre no estado sólido. A pesagem foi feita com precisão de 0,001g. A razão entre a massa de bolas e a massa da mistura de pós a ser moída (razão bola/pó) foi mantida em 5/1. Bolas de aço-cromo de 5 mm de diâmetro e o copo de moagem de aço temperado. O carregamento e o descarregamento dos pós no copo de moagem ocorreram sempre no interior de uma caixa de luvas com atmosfera controlada (exceto na moagem do ouro puro). O moinho utilizado foi do tipo agitador (SPEX® 8000). Os pós das ligas obtidas foram caracterizados por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura. A distribuição granulométrica dos pós das ligas coloridas foi determinada por peneiramento manual. O pó de ouro depois de processado foi recozido para retirada do aditivo.

As cores dos pós processados foram avaliadas qualitativamente (análise visual) e quantitativamente com o espectrofotômetro esférico SP60 (X-Rite). Naqueles casos onde a cor é obtida diretamente, ou seja, sem tratamento térmico para oxidação posterior (Amarelo, Vermelho, Verde convencional, Rosa e Púrpura) a inspeção visual e a análise com o espectrômetro foram feitas imediatamente após o término da moagem. A determinação da cor com o espectrofotômetro foi realizada nos pós e nas peças sinterizadas das ligas coloridas de ouro. O equipamento utiliza o sistema de medidas internacional CIELab (Commission Internationale de l'Eclairage). Neste sistema as cores são expressas por três coordenadas (Quadro 1). A coordenada  $L^*$  mede a luminosidade (relacionada ao brilho e à refletividade), indo do preto (0 ou nenhuma refletividade) ao branco (100 ou total refletividade). A coordenada  $a^*$  mede a intensidade do verde (-50) ao vermelho (+50). A coordenada  $b^*$  vai do azul (-50) ao amarelo (+50). O equipamento utiliza uma fonte luminosa segundo um padrão denominado D65 e medição da cor a um ângulo de 10 graus em relação à vertical. De acordo com este sistema encontra-se na literatura dados tabelados (Quadro 1) dos valores médios das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$  para as ligas de ouro de cores diversas (considera-se que  $L^*$  neste caso assume o valor intermediário, ou seja, 50).

**Quadro 1.** Coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  do sistema CIELab de algumas cores de ligas de ouro



Liga de ouro	$a^*$	$b^*$	Ref.
Puro - 24k	5	35	4
Amarelo 2N- 18k	0,5	25	4
Amarelo 3N – 18k	3	22	4
Rosa - 18k	6	20	4
Vermelho - 12k	10	21	4
Verde	-1,5 a -3,0	19 a 26	16
Púrpura – 18k	10	-5	17
Púrpura – 19,2k	15,5	-5	4
azul (Au-Fe) - 18k	0	7	4
azul (Au-Índio) – 11k	-1,7	-1	4
Preto (Au-Co) – 18k	-2	1	4

Foram feitas em cada amostra três medidas em posições aleatórias. No caso dos pós, as amostras foram introduzidas em cubetas de vidro incolor e translúcido específicas para o equipamento. Pastilhas de algumas ligas foram compactadas e sinterizadas com o intuito de se verificar eventuais alterações de cor em relação aos pós. Para a compactação empregou-se uma matriz cilíndrica de 10 mm de diâmetro e carga de compactação de 4 t. A sinterização foi realizada a vácuo em forno tubular (700°C por 1 hora). A cor das pastilhas foi medida diretamente na superfície plana das amostras.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Ouro puro

O pó de ouro como moído foi tratado termicamente ao ar a 700°C por pelo menos 1 hora, não apenas para retirada do aditivo, mas, sobretudo, para recozê-lo. Na figura 1 pode ser observadas as partículas do pó de ouro após o recozimento. As partículas apresentam-se aglomeradas (fruto da sinterização) e com formato achatado (escamas ou "flakes").

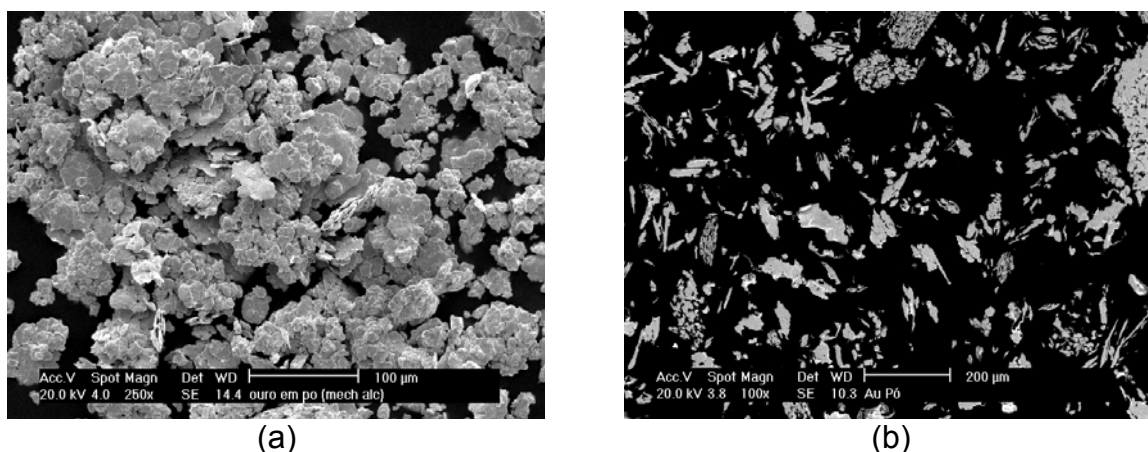
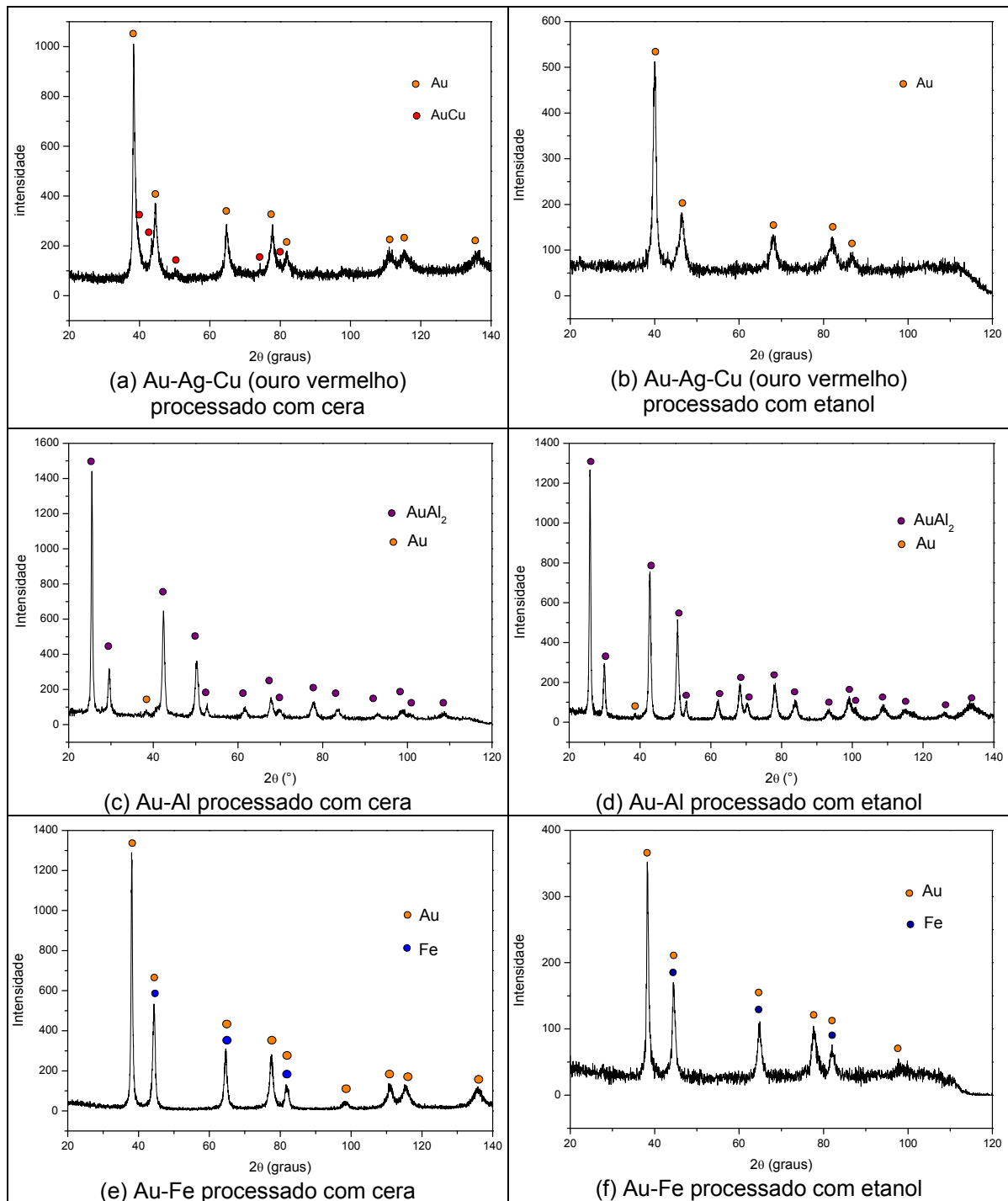


Figura 1. Micrografias das partículas de ouro 24 K moído após recozimento: (a) aspecto externo; (b) seção polida.

#### 3.2 Ligas de ouro colorido

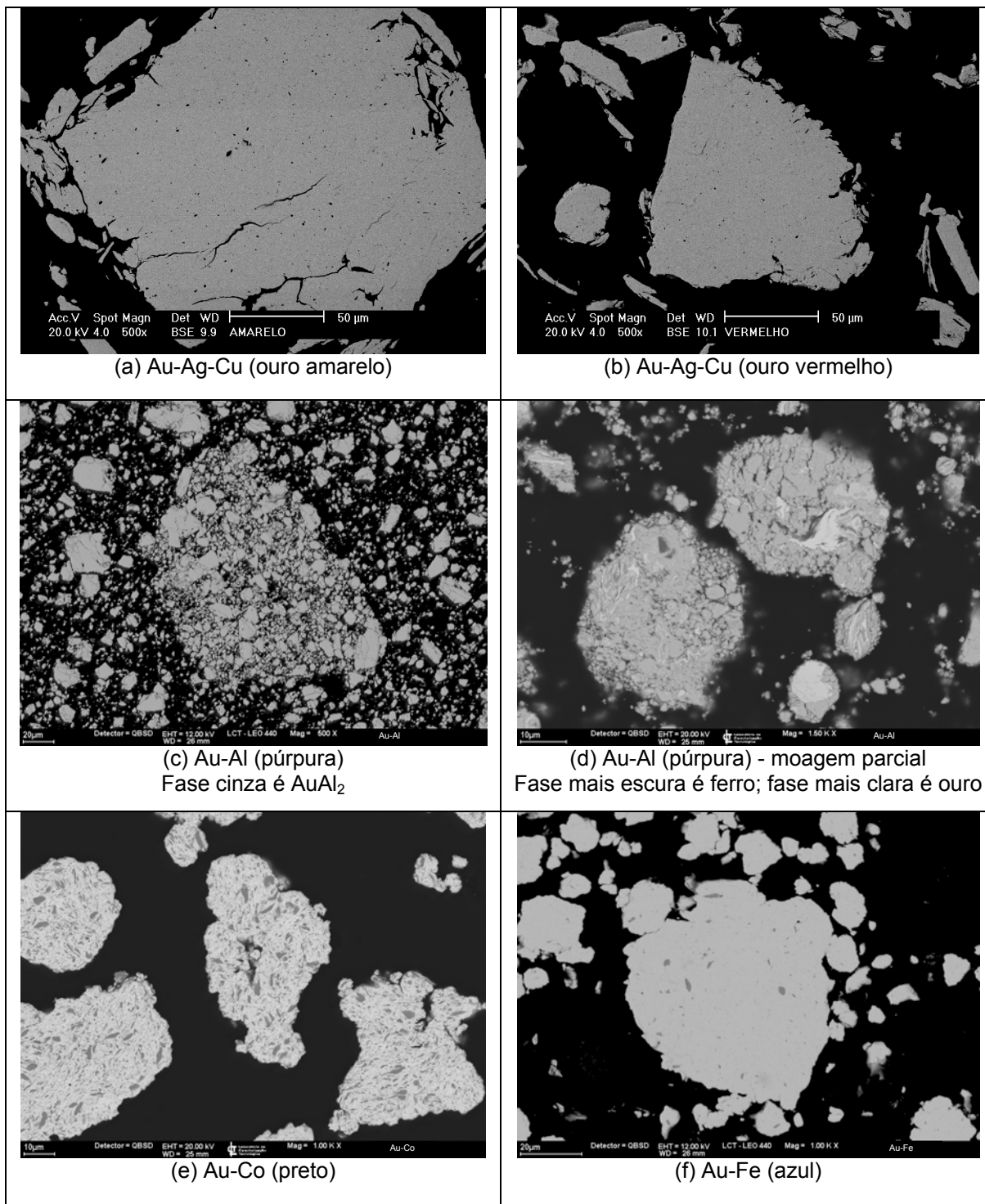
Os difratogramas de raios X de amostras de ligas representativas dos três grupos investigados estão apresentados na Figura 2. Os difratogramas dos materiais processados com cera hidrofílica e com etanol estão separados na coluna da esquerda e da direita, respectivamente. Todas as fases pretendidas foram obtidas com após pelo menos 1 hora de moagem com ambos os ACPs. Na comparação entre os dois ACPs utilizados, a cristalinidade das amostras produzidas com cera hidrofílica foi sistematicamente maior do que com etanol (as contagens dos picos de difração são sempre menores). Isto é indício de que o agente sólido é mais eficiente em controlar a soldagem a frio das partículas, retardando a elaboração mecânica, que se apresenta num estágio mais adiantando com o etanol. No caso do ouro vermelho, a solução sólida foi obtida em ambos os casos, porém com algum residual do intermetálico AuCu quando a cera foi utilizada. Com a dissolução da prata e do cobre no ouro é esperado um deslocamento dos picos de difração para ângulos

maiores, por conta da diminuição do parâmetro de rede da célula unitária da solução sólida, particularmente em razão do menor raio atômico do cobre em relação ao ouro.



**Figura 2.** Difratogramas de raios X de algumas ligas coloridas de ouro (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ). Os agentes de controladores de processo utilizados estão indicados em cada caso.

No caso do ouro púrpura, foi formado o intermetálico  $AuAl_2$ , porém identifica-se no difratograma um pequeno pico de ouro que não reagiu com o alumínio. No caso do Au-Fe, os picos de difração mais intensos do ferro alfa foram marcados no difratograma, uma vez que a solubilidade do ferro no ouro é muito baixa. Na figura 3. estão apresentadas algumas micrografias (seção polida) de amostras dos três grupos de ligas investigadas. Observa-se no grupo de soluções sólidas a boa homogeneidade da microestrutura das partículas de ouro amarelo (Fig. 3a) e vermelho (Fig.3b).



**Figura 3.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de ouro colorido (a identificação das ligas está indicada em cada micrografia).

Na figura 3c nota-se a fragilidade do composto AuAl<sub>2</sub>, que fratura em pequenas partículas, aglomeradas na região central da micrografia. Na figura 3d, observam-se partículas onde a reação entre o ouro e o alumínio não foi completa. A fase mais clara é rica em ouro. Nota-se também neste caso a contaminação por ferro (fase mais escura). Na amostra de Au-Co (Fig. 3e), percebe-se claramente que o cobalto (cinza escuro) está finamente disperso na matriz de ouro (mais clara), em razão da sua baixíssima solubilidade no ouro. O mesmo aconteceu na amostra de Au-Fe (Fig. 3f), porém em menor grau.

A distribuição granulométrica obtida por peneiramento de algumas ligas de ouro encontram-se na Tabela 2. As amostras foram processadas com 2 % de etanol, com exceção dos dois últimos, processados sem agente controlador. Nota-se que os pós provenientes de ligas mais dúcteis (Au-Ag-Cu) são mais grossos do que o pó de ouro púrpura, bastante frágil em razão do intermetálico AuAl<sub>2</sub>. A variação observada nas distribuições de pós do sistema Au-Ag-Cu deve-se às diferentes composições das ligas de cores distintas. Os pós das ligas de Au-Co e Au-Fe são relativamente mais finos dos que os pós das soluções sólidas. Isto se deve à maior dureza destas ligas. A não utilização de ACP nestes dois últimos casos propiciou um aumento da granulometria dos pós (maior soldagem entre as partículas), sem contudo comprometer a aderência no ferramental de moagem.

**Tabela 2.** - Distribuição granulométrica de algumas amostras.

Liga	Tempo de moagem / ACP	+200# (Ø>75µm)*	-200+325# (75µm>Ø>45µm)	-325# (Ø<45µm)
Au-Ag-Cu (vermelho)	1h / Etanol	17,6	44,3	38,1
Au-Ag-Cu (verde)	1h / Etanol	15,8	34,1	50,1
Au-Ag-Cu (rosa)	1h / Etanol	12,2	57,0	30,8
Au-Al (púrpura)	1h / Etanol	0	10,2	89,8
Au-Co (preto)	1h / Etanol	13,4	14,4	72,2
Au-Fe (azul)	1h / Etanol	16,9	6,1	77,0
Au-Co (preto)	1h / sem ACP	34,4	32,5	33,1
Au-Fe (azul)	1h / sem ACP	10,2	46,2	43,6

As cores de algumas ligas dos sistemas investigados estão apresentadas na Tabela 3. As seguintes observações podem ser feitas:

**a) Ouro 24k:** O pó de ouro recozido foi o que apresentou maior refletividade (brilho), rivalizando apenas com o pó de ouro verde convencional (amarelo-limão) bruto de moagem.



**Tabela 3.** Medidas de coordenadas do sistema CIELab de amostras de ouro puro e de ligas de ouro colorido.

Cor (composição)	Estado da amostra	Tipo de amostra	Coordenadas CIELab		
			L* (brilho) preto = 0 branco difuso = 100	a* verde (negativo) vermelho (positivo)	b* azul (negativo) amarelo (positivo)
Ouro 24k	Recozido	Pó (-200 #)	71,29 ± 0,21	9,48 ± 0,08	40,69 ± 0,16
Rosa (Au-Ag-Cu)	Bruto de Moagem	Pó (-325 #)	56,94 ± 1,59	6,25 ± 0,25	17,53 ± 0,58
Verde (amarelo limão) (Au-Ag-Cu)	Bruto de Moagem	Pó (-325 #)	69,75 ± 1,05	1,21 ± 0,07	28,11 ± 0,29
Púrpura (80Au20Al)	Bruto de Moagem	Pó (-200 #)	3,04 ± 0,06	13,74 ± 0,14	-12,56 ± 0,02
Púrpura (80Au20Al)	Bruto de Moagem	Pastilha polida	42,16 ± 1,00	5,66 ± 0,40	-7,23 ± 0,35
Púrpura (80Au20Al)	Bruto de Moagem	Pastilha não polida	37,46 ± 1,08	4,83 ± 0,14	-3,10 ± 0,01
Verde (75Au25Co)	Oxidado (300°C – 45 min)	Pó (+200 #)	31,51 ± 0,68	-6,28 ± 0,19	4,85 ± 0,08
Verde azulado (75Au25Co)	Oxidado (300°C – 30 min)	Pó (-200 #)	26,74 ± 0,09	-5,83 ± 0,20	-4,45 ± 0,32
Azul (75Au25Fe)	Oxidado (300°C – 30 min)	Pó (+200 #)	0,25 ± 0,10	3,57 ± 0,59	-7,94 ± 1,70
Azul (75Au25Fe)	Oxidado (300°C – 30 min)	Pastilha não polida	40,14 ± 0,16	-2,63 ± 0,09	-1,01 ± 0,21
Azul escuro (75Au25Co)	Oxidado (300°C – 15 min)	Pó (-200+325#)	0,75 ± 0,30	4,48 ± 0,11	-13,16 ± 1,99
Rubi (75Au25Co)	Oxidado (250°C – 30 min)	Pó (-200+325#)	13,50 ± 0,12	18,94 ± 0,40	-5,19 ± 1,17
Preto (75Au25Co)	Oxidado (350°C – 4h)	Pó (+200 #)	12,64 ± 2,94	-1,49 ± 0,42	8,10 ± 1,60

**b) Ouro rosa:** Embora a coordenada b\* positiva (amarelo) esteja menor do que a indicada nos padrões, a coordenada a\* positiva (vermelho) garantiu matizes bastante agradáveis para esta cor.

**c) Ouro verde:** As ligas de ouro verde tradicionais apresentam uma cor amarelo-limão, não sendo realmente verde, o que se nota pela coordenada a\* positiva (vermelho) e também pelo valor muito alto da coordenada b\* positiva (amarelo). Já a cor obtida por oxidação (Au-Co) possui coordenada a\* negativa (verde) e coordenada b\* de baixo valor positivo (amarelo). Mediante variação do tempo de oxidação, obteve-se também com esta composição uma cor verde (a\* negativo) com uma componente azul (b negativo), batizada aqui de verde azulado.

**d) Ouro púrpura:** As amostras apresentadas na tabela exibiram uma cor púrpura bastante aceitável. Na forma de pó, a liga de ouro púrpura apresenta baixa refletividade, principalmente por que o pó é muito fino. A refletividade foi maior nas pastilhas, como esperado, com ligeira vantagem para a pastilha polida. A matiz púrpura (sensação visual) é também é alterada pelo polimento em razão do brilho. A pastilha não polida possui uma tonalidade púrpura mais intensa. Atribui-se este efeito a uma pequena oxidação superficial que ocorre durante a sinterização, neste caso benéfica para a cor, principalmente em razão do valor pouco negativo da coordenada  $b^*$  (azul).

**e) Ouro azul:** A cor obtida no pó é de um azul escuro intenso, porém de baixa refletividade. Já a cor obtida na pastilha é um pouco acinzentada. Obteve-se ouro azul também com a liga de Au-Co, variando-se o tempo de oxidação.

**f) Ouro rubi:** esta cor foi obtida com a oxidação de ligas Au-Co. De uma forma geral com tais ligas, pode-se produzir as cores rubi, azul, verde azulado, verde e preto na medida em que se aumenta o tempo de oxidação em baixas temperaturas.

Na figura 4 estão apresentadas macrografias dos pós de ouro puro (24k), ouro azul e ouro rubi, ambos provenientes da oxidação da liga de Au-Co.



**Figura 4.** Macrografias dos pós de ouro puro (24k), à esquerda, e ouro azul e rubi, à direita.

#### 4. DISCUSSÃO

A metalurgia do pó é um processo de conformação reconhecidamente vantajoso na manufatura de peças de pequena a média dimensão, em larga escala, de formatos simples ou complexos, com menor custo comparado a outros processos de conformação. São numerosos os exemplos verificados na indústria automotiva, de eletrodomésticos, e na área médica e odontológica. Na indústria joalheira, as técnicas de metalurgia do pó que tem se demonstrado mais promissoras são a prensagem e sinterização convencional e a moldagem por injeção<sup>(18)</sup>. A economia advinda de tecnologias “near-net shape”, sobretudo em se tratando de materiais preciosos, deveria encontrar terreno fértil na indústria joalheira. O elevado custo do ferramental (matrizes), entretanto, torna tais técnicas economicamente viáveis apenas nos casos de grandes volumes de produção, o que constitui um problema numa área onde o período de utilização do ferramental é curto<sup>(1)</sup>, em virtude da frequente criação de novos modelos de peças. Tal limitação não existe se considerarmos o emprego de técnicas de manufatura rápida, onde camadas de pó são sinterizadas a medida que são depositadas sobre um substrato, dispensando

portanto o uso de matrizes. Isto sugere um futuro promissor para a maior participação da metalurgia do pó na indústria joalheira, ainda fortemente baseada na fundição. Neste cenário, os pós das ligas de ouro colorido obtidos por moagem de alta energia disputariam espaço com os produzidos por atomização. A vantagem seria o menor custo dos moinhos de alta energia frente aos atomizadores. A desvantagem seria a menor produção. A competitividade então ficaria restrita a nichos de mercado, o que é perfeitamente viável em se tratando do mercado joalheiro.

Convém ressaltar que a maioria das ligas de ouro colorido elaboradas mecanicamente apresentam partículas achatadas (“flakes”). As de maior tamanho, e portanto de maior brilho, podem ser utilizadas como gliteres, cuja aplicação ainda precisa ser desenvolvida. Oportuno também é dizer que a produção de ligas coloridas de ouro baseadas em compostos intermetálicos estequiométricos como o  $AuAl_2$  (púrpura), o  $AuIn_2$  ou o  $AuGa_2$  (azul) é vantajosa quando se emprega a elaboração mecânica, pois qualquer desvio da composição estequiométrica, comum quando a fusão é utilizada, resultam em materiais bifásicos que comprometem a cor desejada.

Por último convém ressaltar a obtenção, com as ligas de Au-Co, de cores não associadas normalmente a esse sistema (o normal é o preto), como uma cor realmente verde, além do verde azulado, do próprio azul e do rubi, que se aproxima do ouro púrpura.

## 5 CONCLUSÃO

Foi possível elaborar mecanicamente todas as ligas de ouro colorido pretendidas por meio da moagem de alta energia, empregando-se para isso um moinho de bolas do tipo agitador. Pós de ouro puro também foram obtidos por moagem de alta energia, apesar de sua elevada ductilidade.

A utilização de agentes controladores de processo foi necessária, sobretudo nos casos de ligas mais dúcteis, principalmente para controlar a aderência no ferramental de moagem. Em ligas de maior dureza, como Au-Co e Au-Fe, foi possível se prescindir do agente controlador, pois a aderência não é muito significativa.

A gama de cores possíveis de ser obtida foi ampliada a partir da oxidação de ligas de ouro do sistema Au-Co, composição tradicionalmente associada ao ouro preto. Cores inéditas foram obtidas neste sistema, como um verde real (não o amarelo-limão tradicional), o verde azulado e o rubi, além do azul, normalmente associado ao sistema Au-Fe.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPESP (processos 01/03961-4, 03/02133-6, 03/12221-0) e a Oswaldo Pereira Vilela Da Silva Junior, Pamella Moura e Kelly Medeiros de Lima pela colaboração nos experimentos de moagem.

## REFERÊNCIAS

- 1 CORTI, C.W. Jewelry Manufacturing Technology. In: CORTI, C.W.; HOLLIDAY, R. (Ed.). **Gold: Science and Application**. CRC Press, 2009. Chapter 9, p. 191-215.
- 2 WORLD GOLD COUNCIL. Disponível em <<http://www.gold.org/technology/research/>>. Acesso em 10 Fev. 2012.
- 3 DROST, E.; HAUßELT, J. Uses of Gold in Jewellry. **Interdisciplinary Science Reviews**, v. 17, n. 3, p. 271-280, 1992.
- 4 CRETU, C.; van der LINGEN, E. Coloured gold alloys. **Gold Bulletin**, v. 32, n. 4, p. 115-126, 1999.
- 5 METALOR TECHNOLOGIES INTERNATIONAL SA. Denis Vincent. **Nickel-free grey gold alloy**. US Patent 6342182. 29 jan. 2002.
- 6 CORTI, C.W. Blue, black and purple! The special colours of gold. In: BELL, E. (Ed.). Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 2004. Proceedings... Albuquerque, NM: Met-Chem Research, 2004. p. 121-133.
- 7 WESTBROOK, J. H.; FLEICHER, R. L. (Ed.). **Intermetallic compounds: principles and practice**. Chichester, England: John Wiley & Sons, 1994. v. 1: Principles. p. xvii.
- 8 LUDWIG MULLER S.A. Ludwig Muller. **Coloring a gold alloy**. US Patent 5059255. 22 Out. 1991.
- 9 AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY; MINISTRY OF INTERNATIONAL TRADE & INDUSTRY; SEIKI COMPANY. Takeshi Takayanagi, Noburu Morita, Chusei Seki. **Gold alloy for black coloring, processed article of black colored and method for production of the processed article**. US Patent 5139739. 18 Ago. 1992.
- 10 INNOMART PTE LTD. Peng Chum Loh. **Jewelry alloy composition**. US Patent 6929776. 31 Jan. 2000.
- 11 GRIMWADE, M. The Metallurgy of Gold. **Interdisciplinary Science Reviews**. v. 17, n. 4, p. 371-381, 1992.
- 12 MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **International Materials Review**, v. 43, n. 3, p.101-141, 1988.
- 13 SCHWARZ, R. B. Introduction to the viewpoint set on: mechanical alloying. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 34, n.1, p. 1-4, 1996.
- 14 BENJAMIN, J.S.; VOLIN, T.E. The mechanism of mechanical alloying. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 5, n. 8, p. 1929-1934, 1974.
- 15 SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling**. CRC Press, 2004.
- 16 LEACH AND GARNER COMPANY. Dwarika P. Agarwal, Grigory Raykhtsaum. **18-karat green gold alloy compositions**. US Patent 6406568/B1/. 18 jun. 2002.
- 17 AGARWAL, D.P.; RAYKHTSAUM, G. Color Technology for Jewelry. Applications. In: Schneller, D. (Ed.). Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 1988. Proceedings... Albuquerque, NM: Met-Chem Research, 1988. p. 229-244.
- 18 STRAUSS, J.T. Powder metallurgy in jewelry manufacturing: Status report and discussion. In: BELL, E. (Ed.). Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 2008. Proceedings... Albuquerque, NM: Met-Chem Research, 2008. p. 295-306.