نشریه علمی

پژوهش‌نامه ریخته‌گری

انجمن علمی ریخته‌گری ایران

مقاله پژوهشی:

توسعه آلیاژهای ریختگی Ag-9Pd (سیلوادیم) با عمر درخشش بالا برای ساخت زیورآلات سنتی

ابوالفضل رحیمی [۱*]

۱- کارشناس، هنرخانه رحیمی، تهران، ایران E-mail: Rahimiarthouse2019@gmail.com

* **نویسنده مکاتبه کننده:** تلفن: ۰۲۱-۲۲۴۹۱۸۰۰، تهران، اقدسیه، اتوبان ارتش، شهرک محلاتی، بلوار شاهد، مجتمع تجاری ارم، واحد ۸.

دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۱۲

پذیرش: ۱۳۹۹/۰۵/۲۶

چکیده:

در این تحقیق، آلیاژ Ag-9Pd به‌عنوان یک آلیاژ مناسب با میزان درخشندگی بالا برای ساخت انگشتری معرفی شده است. در ابتدا با توجه به قیمت بسیار بالای پالادیم، میزان پالادیم لازم برای داشتن صد گرم آلیاژ Ag-9Pd (سیلوادیم) به وسیله نرم‌افزار HSC Chemistry 5 محاسبه شد. آلیاژ تولید شده به وسیله کوره القائی و انجماد سریع تهیه شد. سپس برای صحت‌سنجی نتایج محاسبات بالانس جرمی، تحت آزمایش ICP قرار گرفت، که نتایج حاصله حاکی از دقت بالای محاسبات وزن و انرژی بود. ریزساختار، سختی و درخشندگی آلیاژ تولید شده با نقره خالص و آلیاژ مرسوم Ag-4Pd برای ساخت انگشتری مقایسه شد. نتایج تصاویر میکروسکوپی حاکی از آن بود که آلیاژ Ag-9Pd دارای ساختار دندریتی ظریف‌تر، ساختاری همگن‌تر و عاری از عیب است. افزایش کسر حجمی رسوبات PdCu غنی‌شده با فلز روی و رسوبات مبتنی بر نیکل باعث افزایش سختی بر اساس مکانیزم اوروان شد. با افزایش میزان پالادیم در آلیاژ میزان درخشش و عمر درخشش آلیاژ به جهت افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی:
Ag-9Pd،
محاسبات بالانس جرمی،
رسوب،
سختی،
درخشش.

ارجاع به این مقاله:
ابوالفضل رحیمی، توسعه آلیاژهای ریختگی Ag-9Pd (سیلوادیم) با عمر درخشش بالا برای ساخت زیورآلات سنتی، پژوهش‌نامه ریخته‌گری، تابستان ۱۳۹۹، جلد ۴، شماره ۲، صفحات ۱۱۱-۱۱۸.

شناسه دیجیتال: (DOI): 10.22034/FRJ.2020.237749.1121

۱- مقدمه

نقره فلزی گران‌بها است که در صنایع متفاوتی از جواهرسازی، الکترونیک، پزشکی و نظامی کاربرد دارد. این عنصر بالاترین رسانش الکتریکی و حرارتی را در بین فلزات دارا است که کاربرد گسترده‌اش مرهون این خاصیت و گران‌بهایی آن است. فلز نقره ماهیتی نرم و رنگی سفید دارد که با توجه به سینتیک بالای اکسیداسیون نقره بعد از گذشت مدتی سطح نقره کدر می‌شود. با افزودن عناصر آلیاژی که کنترل کننده نرخ اکسیداسیون نقره هستند مانند طلا، تیتانیم، پالادیم و ایندیم می‌توان مقاومت در برابر اکسیداسیون و خوردگی نقره را افزایش داد[۱]. یکی از آلیاژهای پر کاربرد پایه نقره در صنایع هسته‌ای و پزشکی به ویژه کاشتنی‌های دندانی، آلیاژهای Ag-(x)Pd است[۲-۴]. حضور پالادیم در مقادیر مختلف در کنار نقره سبب افزایش خاصیت درخشش از طریق کاهش میزان تشکیل سولفید نقره و کاهش میزان اکسیداسیون می‌شود[۳و۵]. با توجه به شکل ظاهری جواهرآلات به ویژه انگشتری که در بردارنده ظریف کاری‌های بسیار است، اهمیت دقت در ریخته‌گری، مانند تهیه ذوب تمیز (در کوره خلأ)، سرعت ریخته‌گری (گریز از مرکز) و سرعت انجماد اثر مستقیم روی کیفیت تمام‌کاری (نقوش برجسته و فرورفته)، به‌صورت حکاکی با ابزارهای دستی همانند سوهان زنی و قلم‌زنی دارد.

در ریخته‌گری آلیاژهای پایه نقره با توجه به نرخ بالای اکسیداسیون نقره و افزودنی‌های مرسوم آن باید تمهیدات ویژه‌ای در راستای ذوب، آلیاژسازی و ریخته‌گری آنها در نظر گرفت. قیمت بالای افزودنی‌هایی مانند پالادیم، پلاتین، طلا و ایندیم اهمیت محاسبات دقیق و شبیه‌سازی در حین آلیاژسازی را برای

رسیدن به ترکیب مدنظر و میزان دقیق افزودنی‌ها دو چندان می‌کند. برای کاهش استفاده از طلا در صنایع پزشکی و جواهرسازی آلیاژهای Ag-(x)Pd به جهت صرفه اقتصادی و داشتن خواص مکانیکی مطلوب توسعه پیدا کرده‌اند[۶]. با توجه به آنکه آلیاژهای Ag-(x)Pd دارای قابلیت پیرسختی نیستند. لذا خواص مکانیکی به‌ویژه سختی آنها از طریق افزودن عناصر آلیاژی نظیر مس، روی، قلع و گالیم تأمین می‌شود[۶، ۷]. افزودن مس به این آلیاژها سبب ترسیب رسوبات غنی از مس و تشکیل فاز CuPd می‌شود. سئول و همکارانش [۶]، نشان دادند که افزودن مس و انجام سیکل رسوب سختی دو مرحله‌ای سبب افزایش خواص مکانیکی آلیاژ می‌شود. او عنوان نمود که حضور دو عنصر قلع و روی در رسوبات مانع از ایفای نقش رسوبات در بهبود خواص مکانیکی می‌شود. لی و همکارانش [۸]، بر این عقیده بودند که افزودن مس و سایر عناصر آلیاژی در حین ریخته‌گری و انجام عملیات حرارتی همگن‌سازی به جهت حذف جدایش منجر به بهبود خواص مکانیکی می‌شود.

در ساخت انگشتری، فارغ از جنبه‌های اقتصادی، سهولت در ریخته‌گری، تمام‌کاری و پولیش‌زنی، خواص مکانیکی و درخشندگی آلیاژ از اهمیت بالایی برخوردار است. در ریخته‌گری این قطعات باید توجه داشت که ترکیب شیمیایی باید به‌صورت دقیق بررسی شود، این بررسی‌ها زمانی اهمیت خود را نشان می‌دهند که طراح قیمت بالای پالادیم و یا پلاتین را مد نظر داشته باشد. در تحقیق پیش‌رو، در ابتدا تعیین میزان دقیق مواد اولیه از طریق بهینه‌سازی بالانس جرم و انرژی به کمک نرم‌افزارهای ترمودینامیکی، برای رسیدن به ترکیب Ag-9Pd که نگارنده آن را سیلوادیم نامیده مورد بررسی، قرار گرفت. سپس ریزساختار، سختی و عمر درخشش آلیاژ به‌دست‌آمده پس از صحت‌سنجی با نقره خالص و آلیاژ Ag-4Pd که در صنعت انگشتر سازی با نام قدیم سنتی (در بازار زرگرها) شناخته شده است، مقایسه شد. در ادامه، روند انجام پژوهش و نتایج آن به تفضیل مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش، از نقره خالص، پالادیم خالص و دو افزودنی پایه مس به‌عنوان مواد اصلی برای تلقیح بهتر و ایجاد خاصیت خوش-تراشی استفاده شد. خلوص این مواد به وسیله آزمایش ICP توسط دستگاه آمریکایی Varian 715-ESمورد سنجش قرار گرفت، که نتایج آن در جدول (۱) ارائه گشته است.

پس از تعیین میزان خلوص مواد مورد استفاده، برای تعیین میزان مواد مورد نیاز به جهت ساخت آلیاژ Ag-9Pd، داده‌های به‌دست‌آمده به همراه ضریب جذب تجربی مواد و اطلاعات ترمودینامیکی موجود از آنها در نرم‌افزار HSC Chemistry 5 به‌عنوان داده‌های ورودی به نرم‌افزار در نظر گرفته شدند.

جدول ۱- تعیین میزان خلوص مواد اولیه بر اساس آزمایش ICP بر حسب درصد وزنی.

نقره					
Ag	99.99	Ti	<0.001	Au	<0.001
Cu	<0.001	Si	<0.001	P	<0.001
Bi	<0.001	Mg	<0.001	S	<0.001
Gd	0.001	Zn	0.0011	Mn	<0.001
Ga	<0.001	Sn	<0.001	K	<0.001
Ni	<0.001	As	<0.001	Mo	<0.001
Sb	0.001	Co	<0.001	Ca	0.002
پالادیم					
Ag	0.013	Pd	99.53	As	<0.001
Ba	<0.001	V	<0.001	Ca	<0.001
Co	<0.001	Sr	<0.001	Cu	0.13
Mg	<0.001	P	<0.001	K	<0.001
Ga	<0.001	Mn	<0.001	Mo	<0.001
Ni	0.0001	In	<0.001	Sn	<0.001
Si	<0.001	Bi	<0.001	Zn	0.045
Rh	0.044	Al	<0.001	Fe	0.038
Li	<0.001	Na	<0.001		
افزودنی اول					
Cu	62.34	Si	<0.001	Ca	<0.001
Cd	0.37	Fe	<0.001	Bi	<0.001
Ni	16.98	Zn	0.0014	Pb	0.0012
Pd	0.54	Mn	<0.001	P	<0.001
S	<0.001	Sn	0.0006	Ga	<0.001
B	0.001				
افزودنی دوم					
Ni	0.08	Pd	0.42	Zn	39.33
Cd	0.19	Ca	55.96	Pb	<0.001
Ca	<0.001	P	<0.001		

پس از تعیین میزان مواد مورد نیاز و توالی ذوب و افزودن عناصر آلیاژی، برای صحت‌سنجی، تمامی مراحل ذوب و آلیاژسازی بر اساس دستورالعمل تهیه شده، انجام شد.

پس از آنکه بر اساس اطلاعات به دست آماده، آلیاژسازی به ترتیب ذوب نقره در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در کوره یاسوئی، افزودن ذرات ریز پالادیم به آن و اختلاط در سرعت دورانی هم‌زن ۳۵۰ دور بر دقیقه و سپس افزودن دو افزودنی پایه مس با سرعت اختلاط کمتر در حدود ۱۵۰ دور بر دقیقه تحت خلأ 10^{-4} انجام شد؛ آلیاژ به دست آمده پس از انجماد سریع در قالب فلزی مورد آزمایش سنجش ترکیب شیمیایی به روش ICP با دستگاه (Varian 715-ES) ساخت آمریکا قرار گرفت، این عمل برای صحت‌سنجی مقادیر استخراج‌شده از نرم‌افزار HSC Chemistry5 انجام شد.

سختی، ریزساختار و درخشش آلیاژ به دست آماده، با نقره خالص و آلیاژ Ag-4Pd (آلیاژ مرسوم برای ساخت انگشتری مردانه در بازار با نام عامیانه فدیم) مقایسه شد. برای بررسی‌های ریزساختاری پس از نمونه‌برداری، نمونه‌ها مورد پوساب‌زنی و پولیش‌کاری قرار گرفتند. پس از آماده‌سازی هر سه نمونه به وسیله محلول آبی حاوی ۱۰٪ سیانید پتاسیم و ۱۰٪ سولفات آمونیم به مدت ۶۰ ثانیه مورد حکاکی قرار گرفتند. پس از طی کلیه مراحل آماده‌سازی، تصاویر متالوگرافی به وسیله میکروسکوپ نوری مدل Proir England و تصاویر الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به وسیله میکروسکوپ MIRA3 ساخت شرکت VEGA TESCAN مجهز به سیستم طیف‌سنجی نشر اشعه ایکس (EDS) تهیه شدند.

سختی‌سنجی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ISO 6507- 1 (2018) تحت بار ۳ نیوتن با زمان اعمال بار ۱۰ الی ۱۵ ثانیه اندازه‌گیری شد. برای این منظور از هر نمونه سه مرتبه آزمایش سختی‌سنجی به عمل آمد که در نهایت میانگین آنها به‌عنوان معیار سختی گزارش شد.

آزمایش براقیت یا درخشش در زوایای اندازه‌گیری ۲۰°، ۶۰° و ۸۵° مطابق با استاندارد ASTM D 523 (2018) روی نمونه‌ها انجام شد. در هر زاویه این آزمایش ۵ مرتبه تکرار شد که بیشترین مقدار، کمترین مقدار و میانگین آن گزارش شد. در ادامه نتایج بهینه‌سازی توسط نرم‌افزار ترمودینامکی فوق الذکر و آزمایش‌های انجام شده مورد ارائه و ارزیابی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- محاسبات

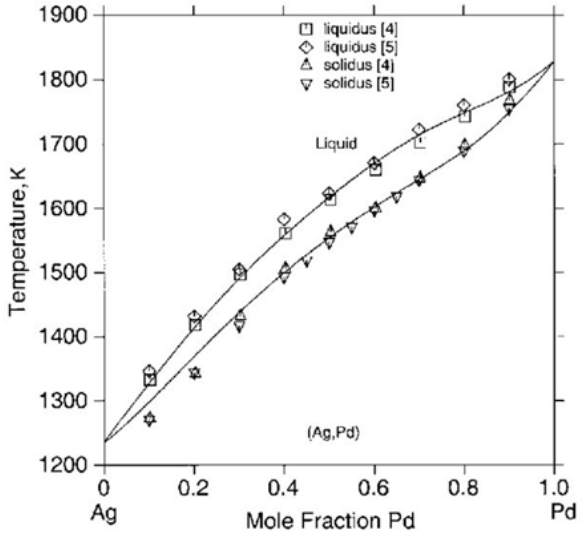
همان‌طور که در قسمت پیشین گفته شد، پس از ذوب در شرایط متفاوت و افزودن مواد افزودنی و پالادیم به ذوب نقره، ضریب جذب هر یک از مواد به‌صورت تجربی (طی ۲۰ سال ریخته‌گری در هنرکده رحیمی) جمع‌آوری و با درون‌یابی، مقادیر میانگین جذب عناصر افزودنی به مذاب به دست آمد. ضریب جذب محاسبه شده به همراه اطلاعات ترمودینامیکی مواد به‌عنوان داده‌های نرم‌افزار در نظر گرفته شدند. این اقدامات به منظور محاسبه مقدار دقیق افزودن مواد به ویژه پالادیم با توجه به قیمت بالای آن و نیل به کمینه تلفات انجام گرفت. از محاسبات پس از ورودی نرم‌افزار استخراج شد که برای رسیدن به میزان مشخصی از هر یک از عناصر آلیاژی می‌بایست با در نظر گرفتن میزان تلفات این عناصر به ذوب اضافه گردد. در جدول (۲)، میزان تلفات هر عنصر با توجه به مقدار مورد نیاز آنها نشان داده شده است. نظر به قیمت بسیار بالای پالادیم و توجه به میزان و نحوه صحیح افزودن آن به ذوب به جهت کمینه ساختن میزان تلفات، میزان پالادیم مورد نیاز در جدول (۳)، آورده شده است. بنابراین محاسبات انجام شده نشان می‌دهد که برای داشتن آلیاژی صد گرمی با ۹ درصد پالادیم و افزودنی‌های ذکر شده می‌بایست مقدار ۹/۸ گرم پالادیم به ترکیب اضافه شود تا در نهایت پس از ذوب و آلیاژسازی و تلف شدن عناصر آلیاژی میزان پالادیم تقریباً ۹ درصد به دست آید.

جدول ۲- ترکیب آلیاژ به دست آمده با تلفات در فرآیند تولید.

Input Species (1) Formula (عناصر آلیاژ)	Amount (kmol.)	Amount (kg)	Content (mol. %)	Content (wt. %)
Alloy	0.982	102.013	100.00	100.00
Ag	0.805	86.850	82.004	85.136
Pd	0.092	9.751	9.334	9.559
Cu	0.052	3.333	5.342	3.267
Ni	0.008	0.459	0.796	0.450
Zn	0.025	1.620	2.524	1.588

جدول ۳- راندمان پالادیم برای تولید آلیاژ Ag-9Pd.

Recovery	Pd-in	Pd-Alloy
0.92	9.8	8.99



شکل ۱- نمودار فازی دوتایی عناصر نقره – پالادیم[۴].

بر اساس نمودار فازی دوتایی Ag-Pd که در شکل (۱) نشان داده شده است، فرآیند آلیاژسازی و ریخته‌گری مطابق دستورالعمل زیر انجام شد:

الف) ذوب نقره در ابتدا با توجه اختلاف دمای ۵۹۲ درجه سانتی‌گرادی در دماهای ذوب نقره و پالادیم.

ب) خردایش پالادیم و افزودن تدریجی به ذوب و همگن‌سازی به وسیله فرآیند هم‌زدن در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد. با این عمل، آلیاژسازی بر مبنای تئوری همگنی بر اساس نفوذ انجام خواهد شد. کاهش اندازه و تنش‌های وارده ناشی

از جریان اغتشاشی هم‌زدن، ضریب نفوذ را افزایش و همگن‌سازی را تسریع می‌کند. زیرا با این عمل، آرام‌آرام به نقطه یوتکتیک آلیاژ نزدیک می‌شود.

ج) به ترتیب افزودنی‌های اول و دوم با سرعت کمتر هم زدن به ذوب افزوده گشته تا پس از ذوب، آلیاژ نهایی همگن شود.

د) ریخته‌گری سریع برای جلوگیری از جدایش.

برای اطمینان از روند محاسبات بالانس جرم انجام شده و رسیدن به ترکیب شیمیایی مد نظر از آلیاژ تولید شده مطابق با روند پیشنهادی پس از انجماد، آلیاژ به وسیله روش ICP بررسی شد که نتیجه آن در جدول (۴) ارائه شده است. مشاهده می‌شود که نتایج به دست آمده از آزمایش ICP تائید کننده ترکیب شیمیایی حاصل از ریخته‌گری بر اساس موارد پیشنهادی توسط مراحل محاسبات بالانس و تلفات جرمی است. بر اساس موارد پیشنهادی و رعایت الزامات، آلیاژ پایه دوتایی Ag-9Pd به دست آمده است.

جدول ۴- ترکیب شیمیایی آلیاژ به دست آمده بر اساس محاسبات انجام شده بر حسب درصد وزنی.

Ag	86.66	In	<0.001	Sn	0.019
Ba	<0.001	Mn	<0.001	Zn	0.42
Co	<0.001	P	<0.001	B	<0.001
Ga	<0.001	Sr	<0.001	Cd	<0.001
Mg	<0.001	Au	0.29	Fe	0.019
Ni	0.16	As	<0.001	Li	<0.001
Si	0.31	Ca	<0.001	Na	<0.001
Ti	<0.001	Cu	2.52	Sb	<0.001
Al	<0.001	K	<0.001	S	<0.001
Bi	<0.001	Mo	<0.001	Pd	9.44
Cr	<0.001	Pb	<0.001	V	<0.001

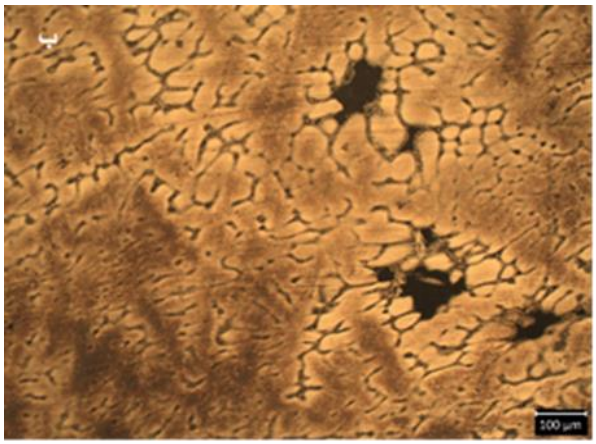
۳-۲- بررسی‌های ریزساختاری

در شکل (۲)، تصاویر میکروسکوپ نوری از نقره خالص، آلیاژ Ag-4Pd و آلیاژ Ag-9Pd در بزرگ‌نمایی ۲۰۰ برابر نشان داده شده است. در شکل (۲-الف)، ریزساختار نقره خالص به کار رفته در صنعت ساخت انگشتری نشان داده شده است. با توجه به خالص بودن نقره، اثری از فازهای ثانویه در این تصویر دیده نمی‌شود.

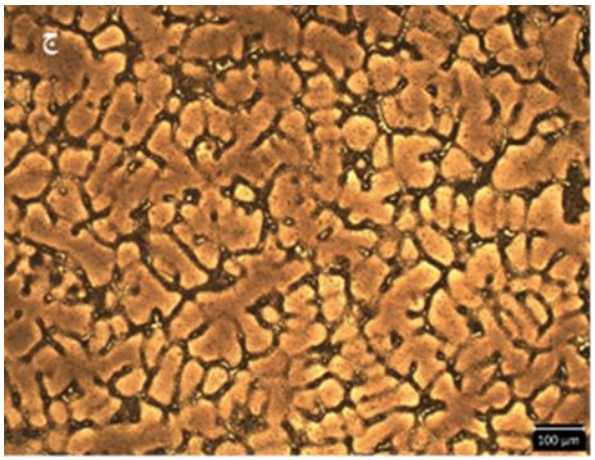
در شکل (۲-ب)، ریزساختار آلیاژ Ag-4Pd که آلیاژ مرسوم انگشتری در ایران است، نشان داده شده است. همان‌طور که از این تصویر مشخص است نمونه دارای ساختار دندریتی بوده و در انتهای بازوهای دندریتی تخلخل‌هایی دیده می‌شود. این تخلخل‌ها در آلیاژ Ag-9Pd مشاهده نمی‌شود. دلیل نبودن این تخلخل‌ها در ساختار می‌تواند زمان کافی همگن‌سازی و هم‌زدن مناسب مذاب باشد که در نهایت منجر به تشکیل یک ساختار همگن شده است. دلیل دیگر عدم وجود تخلخل، می‌تواند انجماد سریع باشد. با توجه به حضور قابل توجه عناصر دیرگدازی نظیر پالادیم و نیکل هم‌زدن آنها شرایط لازم برای آلیاژسازی را از طریق انحلال و نفوذ فراهم می‌کند.

ذرات پالادیم اضافه شده به مذاب نقره، به‌عنوان مناطق جوانه‌زنی و هسته انجمادی عمل کرده و مذاب به داخل آنها نفوذ می‌کند [۹]. به این نحو، اولین نقاط منجمد شده تشکیل گشته و انجماد از طریق آن نقاط ادامه می‌یابد. در شکل (۳)، حضور این رسوبات در میان دندریت‌ها و مناطق مرزدانه‌ای نشان داده شده است.

(الف)



(ب)



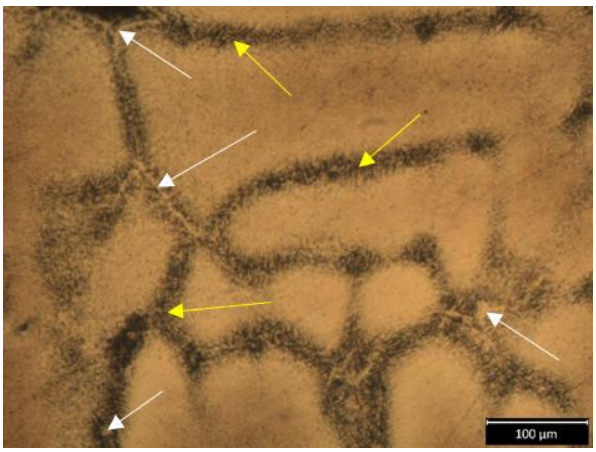
(ج)

شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ نوری از: الف) نقره خالص، ب) آلیاژ Ag-4Pd و ج) آلیاژ Ag-9Pd.

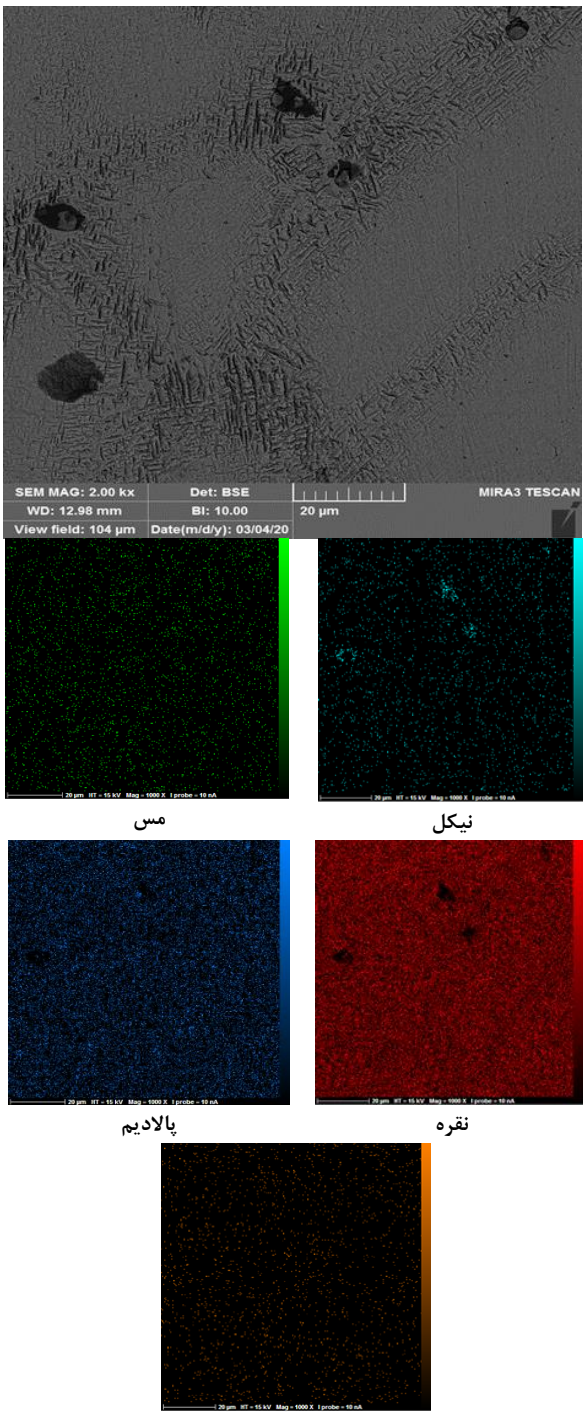
رسوبات غنی از پالادیم که عموماً مس به داخل آنها نفوذ کرده به‌صورت PdCu ظاهر می‌شوند. به نظر می‌رسد این نقاط اولین سایت‌های انجمادی و شروع کننده انجماد باشند[۵]. رسوبات مرزدانه‌ای مشخص شده در شکل (۳)، واپسین نقاط انجمادی هستند که به احتمال بالا غنی از عناصر میکروآلیاژی باشند. این مناطق در زمینه‌ای غنی از Ag توزیع شده‌اند. در مراجع ذکر شده است که رسوبات توضیح داده شده محل جذب عنصر آلیاژی روی خواهند بود. لذا این رسوبات کمپلکسی از Pd-Cu-Zn با استوکیومتری متفاوت هستند [۵، ۸]. هوجونگ سئول [۵] در تحقیق خود به تفضیل در رابطه با این رسوبات بحث کرده است، بر اساس نظر وی اصلاح اندازه و توزیع این رسوبات از طریق انحلال و پیرسازی منجر به دستیابی به بیشینه سختی و خواص مکانیکی خواهد شد. در شکل (۴) تصویر MAP عناصر اصلی نمونه Ag-9Pd نشان داده شده است.

در شکل (۴)، نوع جدیدی از رسوبات موجود در آلیاژهای پایه Ag-Pd مورد واکاوی قرار گرفته است. همان‌طور که از نقشه به دست آمده می‌توان دریافت این رسوبات غنی از نیکل و فقیر از پالادیم و روی هستند. به نظر می‌رسد با افزایش مقدار پالادیم در زمینه، عناصری مثل Zn و Cu جذب این رسوبات شده و زمینه تا حدودی از پالادیم فقیر می‌شود. از طرف دیگر، عناصر دیرگداز دیگری مانند Ni که دمای ذوب بالاتری از زمینه دارند محل جوانه‌زنی دیگری برای انجماد شده‌اند و نوع دیگری از رسوبات را به وجود آورده‌اند[۱۰].

به نظر می‌رسد با بررسی‌های بیشتر به وسیله پراش پرتو ایکس بتوان به ساختار احتمالی و نوع فاز این رسوبات هرچند با توجه به مقادیر بسیار کم آنها در زوایای پایین مورد بررسی، دست پیدا کرد. در آنالیز خطی توزیع عنصری این رسوبات که در شکل (۵)، نشان داده شده است، می‌توان میزان کم عناصر پایه را در این رسوبات مشاهده نمود.

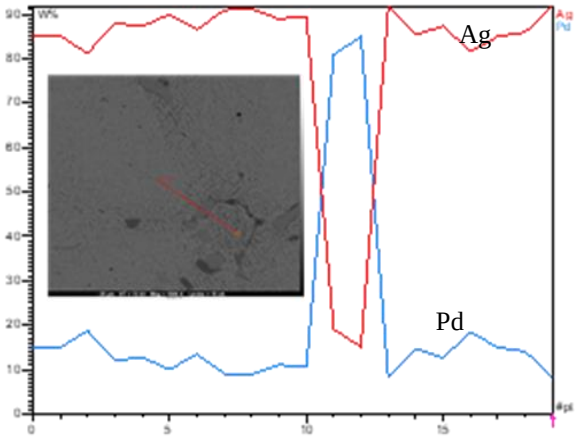


شکل ۳- تصویر میکروسکوپ نوری آلیاژ Ag-9pd در بردارنده رسوبات بین دندریتی.

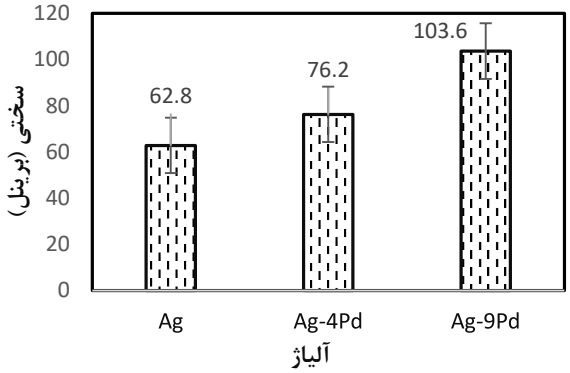


شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و MAP عنصری رسوبات موجود در آلیاژ Ag-9Pd از عناصر (مس، نیکل، نقره، روی و پالادیم)

مطابق شکل (۵)، در این دسته از رسوبات ذکر شده، پالادیم در کمترین مقدار خود قرار دارد و این رسوبات منشاء تشکیلی جز پالادیم دارند. لذا می‌توان برای پیدایش آنها هسته نیکلی و نفوذ عناصر به داخل آنها را به‌عنوان مکانیزم تشکیل در نظر گرفت. میزان حضور رسوبات مختلف و یا فاصله بازوهای دندریتی ایجاد شده حین انجماد بر سختی قطعه حاصله اثر گذار هستند. در شکل (۶)، نمودار ستونی مقایسه سختی حاصل شده در نقره خالص، آلیاژ Ag-4Pd و Ag-9Pd نشان داده شده است.



شکل ۵- آنالیز خطی عناصر نقره و پالادیم از رسوبات موجود در آلیاژ Ag-9Pd.



شکل ۶- تغییرات سختی آلیاژهای مختلف در این تحقیق.

همان‌طور که از شکل (۶) پیدا است و بسیار هم بدیهی است، با افزودن پالادیم و سایر عناصر آلیاژی به نقره خالص، سختی به نسبت نقره خالص افزایش پیدا کرد. با افزایش میزان پالادیم موجود در نقره، سختی افزایش یافته است. برای این افزایش سختی می‌توان چند مکانیزم در نظر گرفت:

الف) افزایش سختی از طریق ایجاد محلول جامد فوق اشباع،

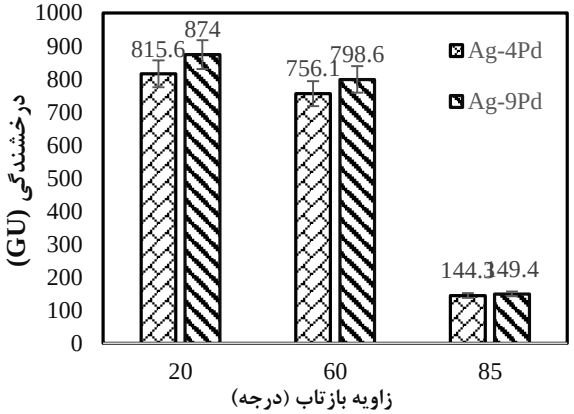
ب) کاهش فاصله بین دندریتی به جهت افزایش مراکز جوانه‌زنی؛

ج) تشکیل رسوبات متفاوت درون دانه‌ای و بین دانه‌ای.

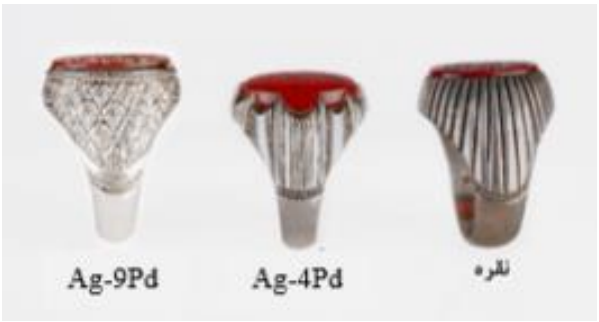
این رسوبات با هر مورفولوژی به جهت ایجاد مانع در برابر نابجایی‌ها باعث افزایش سختی می‌شوند، اما مورفولوژی آنها با توجه به فاکتور عدم تطابق با زمینه می‌تواند استحکام را تحت تأثیر قرار دهد. هر سه عامل فوق با افزایش میزان پالادیم در آلیاژ افزایش می‌یابد و همین موضوع می‌تواند دلیل افزایش خیره کننده سختی باشد. بر این اساس با محدود شدن حرکات اتمی و افزایش مقاومت در برابر حرکت نابجایی‌ها مطابق تئوری اوروان بر اساس موانع رسوبی مرزدانه‌ای یا درون دانه‌ای سختی افزایش یافته است[۱۱]. این موضوع نشان دهنده افزایش دوام و کارایی محصول مورد نظر (انگشتری) خواهد بود.

یکی دیگر از پارمترهای بسیار مهم و مورد توجه در ساخت زیورآلات به ویژه انگشتری که تماس بسیار زیادی در مقایسه با سایر زیورآلات با عوامل پیرامونی دارد درخشش و دوام درخشش است. درخشندگی یا بازتاب نور به عوامل متعددی از قبیل صافی و تمیزی سطح، عدم تر شوندگی به جهت کمینه‌سازی جذب آلودگی، مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون به خاطر تشکیل فیلم اکسیدی سطحی متخلخل که هم جذب نور بالایی دارد و هم محل تجمع آلودگی خواهد شد؛ بستگی دارد. در تحقیقات گذشته در حوزه مواد پزشکی به ویژه در حوزه مواد دندانی و کاشتنی‌های سطحی دهانی اثبات شد که کاهش پالادیم موجود در آلیاژهای پالادیم-نقره به جهت کاهش چگالی محافظ سطحی غنی از هیدروکسید پالادیم منجر به کاهش مقاومت به خوردگی آلیاژ می‌شود و کاهش مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون منجر به افزایش خرابی‌های سطحی خواهد شد[۱۲-۱۴]. با کاهش کیفیت و چگالی فیلم هیدروکسید پلادیم، عامل خورنده بیشتری به آلیاژ رسیده و تخریبات ناشی از خوردگی افزایش می‌یابد. در واقع فیلم ذکر شده به مانند یک لایه روئین محافظ عمل می‌کند. به طور کلی حضور پالادیم در نقره مقاومت به خوردگی کلریدی و تیرگی سولفیدی نقره را افزایش می‌دهد.لایه غنی از پلادیم تشکیل شده در سطح با ایجاد یک حفاظت پایدار سطحی از طریق پسیواسیون در برابر طیف گسترده‌ای از پتانسیل‌ها می‌شود. در حالی که لایه زیرین غنی از نقره محافظت بسیار کمتری از خود نشان می‌دهد. در این سیستم نقش رسوبات و ترکیبات میانی از بین بردن محافظت و افزایش پتانسیل آندی خواهد بود [۱۵].

در شکل (۷)، نتایج آزمایش درخشش دو آلیاژ Ag-4Pd و Ag-9Pd نشان داده شده است. همان‌گونه که پیدا است، در کلیه زوایای آزمایش شده، افزایش میزان پالادیم سبب افزایش میزان درخشندگی شده است. با افزایش زاویه آزمایش میزان درخشش یا بازتاب هر دو آلیاژ کاهش یافته است که میزان کاهش ذکر شده در آلیاژ Ag-9Pd کمتر از آلیاژ Ag-4Pd است. با افزایش میزان پالادیم در نمونه مقاومت به خوردگی و به تبع مقاومت در اکسیداسیون آلیاژ افزایش خواهد یافت. همین موضوع منجر به کاهش ضخامت لایه اکسیدی ایجاد شده در سطح قطعه خواهد شد. فیلم‌های اکسیدی عموماً متخلخل هستند، همین تخلخل‌ها سطوح ویژه برای جذب آلودگی و ناخالصی را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر، ماهیت سنگین‌تر فیلم‌های اکسیدی و فیلم‌های اکسیدی دوتایی و چندتایی سبب تیره‌تر شدن سطوح می‌شود. که هردوی این عوامل می‌توانند دلیل درخشش کمتر آلیاژ Ag-4Pd در مقایسه با آلیاژ Ag-9Pd باشند.



شکل ۷- تغییرات درخشش آلیاژهای مختلف مورد استفاده در این پژوهش در زوایای متفاوت.



شکل ۸- تصویر درخشش انگشترهای تولید شده با آلیاژهای مختلف پس از دو سال کارکرد.

در شکل (۸) میزان عمر درخشش انگشتری‌های تولید شده با نقره خالص، آلیاژ Ag-4Pd و آلیاژ Ag-9Pd بعد از آزمایش میدانی دو سال کارکرد نشان داده شده است. همان‌طور که از این تصویر برمی‌آید، میزان عمر درخشش آلیاژ Ag-9Pd بالاتر از دو انگشتر تولید شده با آلیاژهای دیگر است. با توجه به یکسان بودن تقریبی روش فرآوری و مدت زمان صرف شده برای همگن‌سازی ذوب و ریخته‌گری یکسان تنها دلیل این امر را می‌توان حضور بالاتر میزان پالادیم در این نمونه در نظر گرفت. این موضوع در تحقیقات گذشته نیز تائید شده است [۱۴، ۱۶].

افزایش میزان پالادیم در آلیاژ منجر به تشکیل یک لایه اکسید دوتایی از جنس نقره و پالادیم می‌شود که به‌عنوان یک فیلم محافظ در برابر تهدیدات ناشی از خوردگی عمل کرده و خود نیز سینتیک رشد محدودی دارد، لذا مطابق با گفته‌های پیشتر، منجر به افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود.

این لایه محافظ در کنار افزایش مقاومت به خوردگی به دلیل محدود نمودن رشد خودش به واسطه حضور پر رنگ پالادیم سبب افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون نیز می‌شود. عدم رشد این لایه محافظ به معنی کاهش جذب آلودگی و در نهایت افزایش عمر درخشش است که یک عامل بسیار مهم در زمینه تولید جواهرآلات به ویژه انگشتری است که در معرض تهدیدات مختلفی قرار دارد. این لایه به جهت رشد محدودتری که در مقایسه با لایه‌های اکسیدی دو آلیاژ دیگر دارد، میزان افت درخشش کمتر یا به بیان بهتر دوام درخشش بیشتری دارد.

۴- نتیجه‌گیری

۱. ترکیب شیمیایی Ag-9Pd به جهت داشتن خواص مکانیکی، درخشندگی و عمر درخشش بالا یک ترکیب مفید و کارا برای ساخت انگشتری است.

۲. بر اساس محاسبات بالانس جرم و انرژی انجام شده به وسیله نرم‌افزار HSC Chemistry 5 برای داشتن صد گرم آلیاژ Ag-9Pd به ۹/۸ گرم پالادیم به‌عنوان افزودنی نیاز است.

۳. برای رسیدن به کمینه تلفات پالادیم که بسیار هم ارزشمند است، باید پس از ذوب نقره ذرات بسیار ریز پالادیم به‌عنوان افزودنی به ذوب اضافه شود تا پس از اختلاط تلاطمی، آلیاژ سازی از طریق نفوذ و انحلال با کاهش دمای ذوب آلیاژ جدید که در هر لحظه توسط هم زدن به وجود می‌آید، سپس انجماد سریع آن پس از ریخته‌گری شود.

۴. به نظر می‌رسد رسوبات غنی از پالادیم و مس با مقادیر جزئی فلز روی به همراه رسوبات مبتنی بر نیکل اولین محل‌ها برای جوانه‌زنی و شروع انجماد باشند.

۵. با افزایش میزان پالادیم و افزایش میزان رسوبات ثانویه، سختی افزایش می‌یابد.

۶. افزایش میزان پالادیم در آلیاژ منجر به افزایش درخشندگی می‌شود. این امر به سبب افزایش مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون آلیاژ از طریق چگال شدن و محدود شدن رشد لایه محافظ سطحی می‌شود که در نهایت از طریق محدود نمودن جذب آلودگی منجر به افزایش درخشش و عمر درخشندگی می‌شود.

مراجع

[1] Mareci D., Sutiman D., Cailean A., Bolat G., Comparative corrosion study of Ag-Pd and Co-Cr alloys used in dental applications, Bulletin of Materials Science, 2010, 33, 491-500.

[2] Aymard L., Figlarz M., Production of Ag-Pd alloys by mechanical alloying, Solid State Ionics, 1993, 63-65, 143-147.

[3] Zadorozhnyy V.Y., Shi X., Gorshenkov M.V., Kozak D.S., Wada T., Louzguine-Luzgin D.V., Inoue A., Kato H., Ti–Ag–Pd alloy with good mechanical properties and high potential for biological applications, Scientific Reports, 2016, 6, Article No. 25142.

[4] Karakaya I., Thompson W.T., The Ag–Pd (Silver-Palladium) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1988, 9, 237–243.

[5] Seol H.J., Kim G.C., Son K.H., Kwon Y H, Kim H -I, Hardening mechanism of an Ag–Pd–Cu–Au dental casting alloy, Journal of Alloys and Compounds, 2005, 387, 139-146.

thin films, Surface and Coatings Technology, 2006, 200(24) 6696-6701.
[13] Long T.R., Bradford K.F., Contact resistance behavior of the 60 Pd-40 Ag alloy in tarnishing environments, IEEE Transaction on Parts, Hybrids, and Packaging, 1976, 12(1) 29-33.
[14] Niemi L., Holland R.I., Tarnish and corrosion of a commercial dental Ag-Pd-Cu-Au casting alloy, Journal of Dental Research, 1984, 63(7) 1014-1018.
[15] Vaidyanathan T., Prasad A., In vitro corrosion and tarnish analysis of the Ag-Pd binary system, Journal of Dental Research, 1981, 60(3) 707-715.
[16] Neuber N., Gross O., Eisenbart M., Heiss A., Klotz U.E., Best J.P., Polyakov M.N., Micher J., Busch R., Gallino I., The role of Ga addition on the thermodynamics, kinetics, and tarnishing properties of the Au-Ag-Pd-Cu-Si bulk metallic glass forming system, Acta Materialia, 2019, 165, 315-326.
[6] Davitz D., Silver Palladium Alloy, Patent Number: 5,037,708, Aug. 6, 1991.
[7] Levy N.F., Brito L.M., Elias A.C., Mechanical behavior of silver alloys used as cast post and core in maxillary incisors, Materials Research, 2004, 7(2) 255-262.
[8] Li D., Baba N., Brantley W.A., Alapati S.B., Heshmati R.H., Daehn G.S., Study of Pd–Ag dental alloys: examination of effect of casting porosity on fatigue behavior and microstructural analysis, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2010, 21, 2723-2731.
[9] Niemi L., Hensten-Pettersen A., In vitro cytotoxicity of Ag-Pd-Cu-based casting alloys, Journal of Biomedical Materials Research, 1985, 19, 549-561.
[10] Bennett C., Carson C.A., Silver-Palladium Alloy, Patent No.: US 8,136,370 B2, Mar. 20, 2012.
[11] Volkov A.Y., Improvements to the microstructure and physical properties of Pd-Cu-Ag alloys, Platinum Metals Review, 2004, 48(1) 3-12.
[12] Doriot-Werlé M., Banakh O., Gay P.A., Matthey J., Steinmann P.A., Tarnishing resistance of silver–palladium

IRANIAN FOUNDRYMEN'S SOCIETY

Founding Research Journal

Research Paper:

Developing Ag-9Pd (Silvadium) Casting Alloys with High-Luminosity Lifespan for Traditional Jewelry

Abolfazl Rahimi [1]*

1. B.Sc., CEO of Rahimi Art Gallery, Tehran, Iran.
*** Corresponding Author:** Unit 8, Eram Commercial Complex, Shahed Boulevard, Mahallati Town, Army Highway, Aghdasiyeh, Tehra, Iran. Tel: +9802122491800. Rahimiarthouse2019@gmail.com

Paper history:
Received: 02 July 2020
Accepted: 16 August 2020

Keywords:
Ag-Pd,
Mass and energy balance calculations,
Precipitates,
Hardness,
Shine.

Abstract:

In this study, Ag-9Pd alloy is introduced as a suitable alloy with a high luminosity for the ring production process. Initially, due to the high price of it, the amount of palladium required to achieve 100 grams of Ag-9Pd (Silvadium) alloy was calculated by the HSC Chemistry 5 software. In order to verify the calculations results, the alloy developed by coagulation casting and rapid solidification was assessed by ICP. As a result, the evaluation indicated great calculations precision. Also, the microstructure, hardness, and luminosity of the produced alloy were compared with both pure silver and Ag-4Pd alloy. The results of microscopic images depicted that Ag-9Pd alloy had smaller dendritic spaces, more homogeneous structures, as well as no defects. Raising the volume fraction of zinc-enriched PdCu and nickel-based precipitates increased the hardness based on the Orvan mechanism. Therefore, as the amount of Pd rises, the luminosity and luminosity life span of the alloy increased due to the improvement in oxidation resistance.

Please cite this article using:

Abolfazl Rahimi, Developing Ag-9Pd (Silvadium) Casting Alloys with High-Luminosity Lifespan for Traditional Jewelry, in Persian, Founding Research Journal, 2020, 4(2) 111-118.
DOI: 10.22034/FRJ.2020.237749.1121

Journal homepage: www.foundingjournal.ir