

# خوردگی اتمسفری و کدرشدگی آلیاژ پالادیوم - نقره با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی

آیدا حسینیان\*<sup>۱</sup>، سید محمد مهدی هادوی<sup>۲</sup>، حمید امیدوار<sup>۳</sup>، سید هادی طبائیان<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

<sup>۲</sup> دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

<sup>۳</sup> استادیار، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

\* نویسنده مسئول: aidahosseinian@hotmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۱۴

## چکیده

در این تحقیق خوردگی اتمسفری آلیاژ پالادیوم- نقره با ترکیب (۹۲/۵٪ Ag، ۵٪ Pd و ۲/۵٪ Cu) در چهار محیط گازی حاوی  $\text{CO}_2$ ،  $\text{NO}_2$  و  $\text{SO}_2$  و  $\text{H}_2\text{S}$  در دو دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی گراد و چهار رطوبت نسبی ۴۰٪، ۶۰٪، ۸۰٪ و ۱۰۰٪ در زمان های ۲۰۰، ۴۰۰، ۱۰۰۰، ۳۰۰۰ ساعت مورد بررسی قرار گرفت و عوامل موثر بر آن شناسایی شدند. طراحی آزمایش ها با استفاده از نرم افزار مینی تب، روش تاگوچی و استفاده از آرایه L16 انجام گرفته است. با استفاده از آنالیز اشعه ایکس XRD محصولات تشکیل شده بر روی سطح نمونه ها شناسایی و همچنین از نرم افزار Factsage برای شبیه سازی آزمایش ها و پیش بینی محصولات آزمایش استفاده شده است. برای مقایسه میزان کدرشدگی این آلیاژ در ۴ محیط فوق با استفاده از دستگاه براقیت سنج، براقیت نمونه ها نیز اندازه گیری شده است. مشخص گردید که میزان خوردگی این آلیاژ در محیط دی اکسید گوگرد دارای بیشترین مقدار و در محیط دی اکسید کربن دارای کمترین مقدار بوده است. با افزایش دما و رطوبت نسبی خوردگی این آلیاژ افزایش می یابد. همچنین براقیت نمونه های قرار گرفته در محیط سولفید هیدروژن از دیگر نمونه ها کمتر بوده است و نمونه های محیط دی اکسید کربن دارای بیشترین براقیت بوده اند.

**کلمات کلیدی:** خوردگی اتمسفری، کدر شدن نقره، آلیاژ پالادیوم- نقره، طراحی تاگوچی.

# Atmospheric Corrosion and Tarnishing of Pd-Ag Alloy (Using Taguchi Design of Experiment)

Aida Hosseini<sup>1\*</sup>, Mohammad Mahdi Hadavi<sup>2</sup>, Hamid Omidvar<sup>3</sup>, Hadi Tabaian<sup>3</sup>

<sup>1</sup>. MSc of Material Science and Engineering, Amirkabir University of technology

<sup>2</sup>. Associate professor, Malek Ashtar University of technology

<sup>3</sup>. Assistant professor, Amirkabir University of technology

\* Corresponding Author: aidahosseinian@hotmail.com

Submission: January 21, 2011      Acceptance: March 04, 2012

## Abstract

This paper describe a study on atmospheric corrosion of special Pd-Ag alloy (Ag- 5%Pd- 2.5%Cu) in four gaseous environments contain air and CO<sub>2</sub>,SO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>S and NO<sub>2</sub> in two temperature 25°C and 50°C and four relative humidity (40%,60%,80% and 100%). Design of experiment was performed with Minitab15 software using taguchi method L16. The product composition was investigated with XRD low angle (grazing) and factsage software also used for simulating the reaction condition. Gloss meter tests were performed to samples to find the tarnish effect of the gasses. It was found that SO<sub>2</sub> had the most and CO<sub>2</sub> had the least corrosive effect on samples. With increasing in time and temperature corrosion was increased. And finally the most tarnishing gas was H<sub>2</sub>S and the least effect was from CO<sub>2</sub>.

**Key words:** Atmospheric corrosion, Tarnishing, Ag-Pd alloys, Taguchi design of experiment.

## ۱- مقدمه

به صورت خود به خودی و در دمای اتاق توسط واکنش نقره و گوگرد در هر شکلی صورت می گیرد. در حقیقت لایه تیره رنگ فقط در کنار گوگرد به تنهایی شکل نمی گیرد، بلکه مستلزم وجود اکسیژن و رطوبت می باشد [۵].

آلیاژهای نقره کاربردهای فراوانی از جمله: صنایع الکترونیکی، آمالگام های دندان، جواهرات، صنایع ارتباطات سنسورهای موقعیت یاب و ... دارد. به علت آشکار بودن خوردگی اتمسفری نقره و استفاده از نقره در صنایع زیورآلات تلاش های زیادی برای کنترل آن صورت گرفته است.

روش های مختلفی برای مقابله با خوردگی اتمسفری وجود دارد که عبارتند از: (۱) افزودن عناصر آلیاژی، (۲) احیاء الکتروشیمیایی، (۳) پوشش دهی لایه های شش-شفاف، (۴) بازدارنده ها، (۵) ریخته گری مجدد [۷و۶].

بر این اساس نقره سه آلیاژ مهم و تجاری دارد که

(۱) استرلینگ Ag 92.5% - Cu 7.5%

(۲) آرجنتیوم استرلینگ (Ag 92.5% - Cu 5.5% - Ge 2%)

(۳) آلیاژهای Ag-Pd

که کاربرد دو آلیاژ اول در جواهرسازی و سری آلیاژهای نقره - پالادیوم در دندان پزشکی است. تلاش های زیادی جهت کاهش خوردگی نقره با استفاده از افزودن مقادیر پالادیوم صورت گرفته است که بسته به کاربرد آن مقدار پالادیوم در آنها متفاوت بوده و مشخص شده است که افزودن آن در کاهش خوردگی نقره بسیار موثر است [۸].

## ۲- روش تحقیق

آلیاژ مورد استفاده در این تحقیق آلیاژ خاصی از نقره- پالادیوم با ترکیب (Ag ۹۲/۵٪، Pd ۵/۲٪ و Cu ۲/۵٪) بوده است که ریخته گری شده و سپس با استفاده از دستگاه نورد فلزات گران بها به صورت ورق درآمده است. با توجه به بررسی های انجام شده چهار گاز  $CO_2$ ،  $NO_2$ ،  $SO_2$  و  $H_2S$  بیشترین خوردگی را برای فلز نقره و آلیاژهای آن ایجاد می کنند. به همین منظور آزمایش ها در این ۴ اتمسفر گازی

قدیمی ترین نوع خوردگی شناخته شده توسط بشر، تخریب سازه ها در برابر اتمسفر محیطی آنها می باشد. کاربرد وسیع انواع سازه ها در برابر اتمسفر باعث شده است که خوردگی اتمسفری به عنوان مهمترین و گسترده ترین نوع خوردگی شناخته شود. متغیرهای زیادی بر مکانیزم خوردگی اتمسفری تاثیر می گذارند. پیچیدگی این متغیرها و نیز سینتیک انجام این خوردگی سبب شده تا تمامی خصوصیات آن شناخته نشود.

خوردگی اتمسفری که به هوازدگی نیز مشهور است، فرایند الکتروشیمیایی و یا شیمیایی پیچیده ای است که در سل های متشکل از فلز پایه، محصولات خوردگی و الکترولیت های سطحی اتفاق می افتد. یکی از مهمترین عوامل تاثیر گذار بر مکانیزم خوردگی اتمسفری مشخصه های اتمسفر است. عواملی مانند رطوبت نسبی، درجه حرارت، غلظت نسبی گازهای نظیر دی اکسید کربن، سولفید هیدروژن و کلر، میزان ریزش باران، تشکیل شبنم، غبار و حتی موقعیت قرارگیری فلز تاثیر قابل ملاحظه ای بر رفتار اتمسفر دارند [۱ و ۲]. برای ساخت فلزات گران بها سه عامل تعیین کننده هستند:

۱- مقاومت به کدر شدن

۲- شکل پذیری

۳- سختی.

با توجه به فعالیت شیمیایی در محیط کاری، سختی مورد نیاز و کرنش اعمالی در عملیات شکل دهی، آلیاژ مناسب برای ساخت انتخاب می شود. گاهی عملیات حرارتی نیز این سه فاکتور را تحت تاثیر قرار می دهد.

تا به حال تلاش برای ساختن نقره ای که به هیچ عنوان کدر نشود بی نتیجه مانده است، هر چند آلیاژسازی و عملیات حرارتی مناسب می تواند این شرایط را بهبود بخشد [۳]. در نقره های مقاوم به کدر شدن<sup>۱</sup> اگر محیط کاری زیاد آلوده نباشد سرعت تشکیل لایه کدر پایین می آید [۴].

لغت کدر شدگی به معنای محصول واکنشی است که

<sup>۱</sup> Tarnish resistance

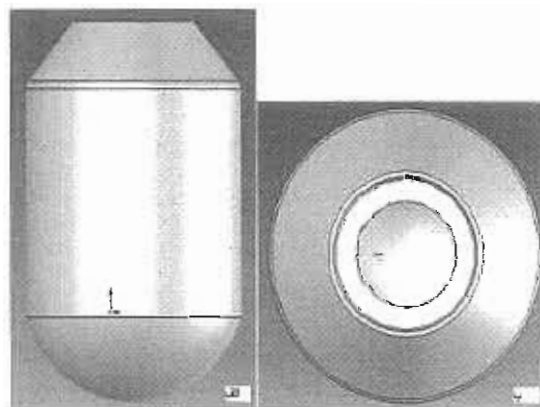
رطوبت هوا به ندرت به بیشتر از ۱۰۰٪ می رسد، آزمایش‌ها در چهار رطوبت نسبی ۴۰٪، ۶۰٪، ۸۰٪ و ۱۰۰٪ انجام شده است. به علت این که تعداد آزمایش‌ها با متغیرهای ذکر شده بسیار زیاد بوده و زمان زیادی برای انجام آنها لازم می باشد از طراحی تاگوچی برای کاهش تعداد آزمایش‌ها کمک گرفته شده است. در این تحقیق از نرم افزار Minitab 15 برای طراحی تاگوچی استفاده شده است که به کمک آن ۱۲۸ آزمایش به ۱۶ آزمایش تقلیل داده شده است (آرایه L16). در جدول ۱ می توان شرایط آزمایش‌ها را مشاهده کرد.

برای تشخیص فازهای تشکیل شده در اثر خوردگی از آنالیز XRD (Grazing) استفاده شده است. در این آزمایش با استفاده از تابش اشعه با زاویه کم (low angle) اقدام به شناسایی فازهای تشکیل شده بر روی سطح نمونه شده است. زاویه مورد استفاده ۱-۲ درجه است. آند مورد استفاده از جنس کبالت و طول موج اشعه آن ۱/۷۹۰۳ آنگستروم و مدل دستگاه Philips Analytical PC-APD بوده است.

جدول ۱: طراحی تاگوچی با استفاده از نرم افزار مینی تب ۵، آرایه L16

شماره آزمایش	رطوبت نسبی (%)	نوع گاز	زمان (ساعت)	دما (درجه سانتی‌گراد)
۱	۴۰	CO <sub>2</sub>	۱۰۰	۲۵
۲	۴۰	SO <sub>2</sub>	۲۰۰	۲۵
۳	۴۰	NO <sub>2</sub>	۳۰۰	۵۰
۴	۴۰	H <sub>2</sub> S	۴۰۰	۵۰
۵	۶۰	CO <sub>2</sub>	۲۰۰	۵۰
۶	۶۰	SO <sub>2</sub>	۱۰۰	۵۰
۷	۶۰	NO <sub>2</sub>	۴۰۰	۲۵
۸	۶۰	H <sub>2</sub> S	۳۰۰	۲۵
۹	۸۰	CO <sub>2</sub>	۳۰۰	۲۵
۱۰	۸۰	SO <sub>2</sub>	۴۰۰	۲۵
۱۱	۸۰	NO <sub>2</sub>	۱۰۰	۵۰
۱۲	۸۰	H <sub>2</sub> S	۲۰۰	۵۰
۱۳	۱۰۰	CO <sub>2</sub>	۴۰۰	۵۰
۱۴	۱۰۰	SO <sub>2</sub>	۳۰۰	۵۰
۱۵	۱۰۰	NO <sub>2</sub>	۲۰۰	۲۵
۱۶	۱۰۰	H <sub>2</sub> S	۱۰۰	۲۵

انجام شده است. اتمسفر ایجاد شده در محفظه عبارت است از هوا و مقدار مشخصی از این گازها (غلظت گازها درون محفظه ۱/۷ CC/l است و این مقدار گاز از ابتدا به محفظه تزریق و سپس محفظه آب بندی می گردد). مقدار تزریق شده از گازهای خورنده به محفظه نسبت به مقدار موجود در هوای موجود در آن بسیار بیشتر بوده و می توان از گازهای خورنده موجود در هوا نسبت به این مقدار صرف نظر کرد. بنابراین اتمسفر خورنده شامل اکسیژن، نیتروژن (گاز خنثی) و گاز خورنده می باشد. در شکل ۱ می توان محفظه مورد استفاده در این آزمایش را مشاهده نمود.



شکل ۱: طراحی محفظه با استفاده از نرم افزار solidwork (الف نمای جانبی، ب نمای از بالا).

زمان‌های آزمایش خوردگی اتمسفری به علت کند بودن سینتیک این خوردگی بسیار طولانی می باشد، اما در شرایط آزمایشگاهی با توجه به زیاد بودن غلظت گازهای خورنده زمان آزمایش‌ها کوتاه تر خواهند بود. در این تحقیق زمان آزمایش‌ها ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ ساعت انتخاب شده است. با توجه به این که خوردگی اتمسفری در دماهای محیط صورت می پذیرد، که این دما بین ۲۵ تا حداکثر ۵۰ درجه سانتی‌گراد متغیر است، دو دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد برای انجام آزمایش‌ها انتخاب شده است. برای تنظیم دمای محفظه از حمام آب گرم (حمام بن ماری) استفاده شده است. نظر به این که رطوبت اتمسفر در حالت معمول ۴۰٪ می باشد و در رطوبت‌های بسیار کم و زیر ۴۰٪ خوردگی و کدرشدگی با نرخ بسیار کندی صورت می گیرد و این که

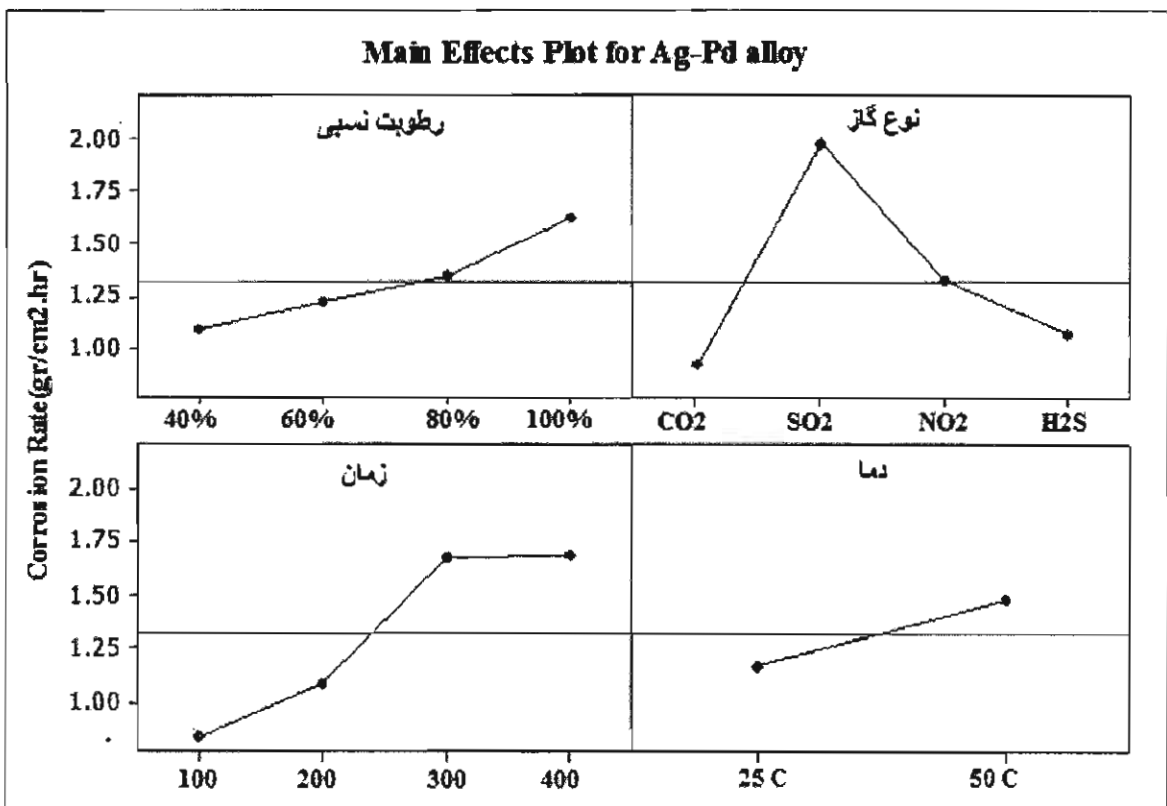
## ۳- نتایج و بحث

گاز  $H_2S$  در اولین لحظات دمیده شدن در محفظه سطح نمونه را بسیار کدر کرده، اما از لحاظ وزنی مقدار افزایش وزنی کمتر از دو گاز  $NO_2$  و  $SO_2$  ایجاد می‌کند. این مسئله به این علت است که محصولات ایجاد شده توسط این گاز رنگ بسیار تیره‌ای (تقریباً به رنگ سیاه) دارند و از لحاظ ظاهری می‌توان گفت که نسبت به محصولات دیگر که بی‌رنگ، سبز و یا آبی هستند (در قسمت بعد این محصولات بررسی می‌شوند) تغییرات بیشتری ایجاد می‌کند.

با افزایش زمان آزمایش همان‌طور که انتظار می‌رود میزان خوردگی افزایش می‌یابد. با افزایش زمان از ۳۰۰ ساعت به ۴۰۰ ساعت کاهش کمی در روند افزایشی میزان خوردگی دیده می‌شود که مربوط به ایجاد محصولات بر روی سطح و کاهش میزان خوردگی در اثر پوشیده شدن سطح با این محصولات است.

در شکل ۲ که توسط نرم افزار مینی تب رسم شده است، می‌توان اثر عوامل مختلف تاثیر داده شده را بر روی میزان خوردگی آلیاژ نقره- پالادیوم مشاهده کرد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش رطوبت نسبی است از ۴۰٪ تا ۱۰۰٪ میزان خوردگی افزایش می‌یابد که این امر به علت افزایش تعداد لایه‌های سطحی رطوبت بر روی سطح قطعات افزایش میزان تشکیل اسیدهای سطحی و در نتیجه افزایش مقدار خوردگی می‌باشد.

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود گاز دی‌اکسید کربن کمترین و گاز دی‌اکسید گوگرد بیشترین میزان خوردگی را در این آلیاژ ایجاد می‌کند. گاز دی‌اکسید نیتروژن از لحاظ خوردگی در جایگاه دوم قرار دارد و بالاخره گاز سولفید هیدروژن که از لحاظ ظاهری بیشترین تاثیر را در کدرشدگی آلیاژ دارد، اما از نظر تغییرات وزنی در جایگاه سوم قرار دارد.



شکل ۲: تاثیر عوامل رطوبت نسبی، نوع گاز، زمان و دما بر میزان خوردگی آلیاژ نقره - پالادیوم.

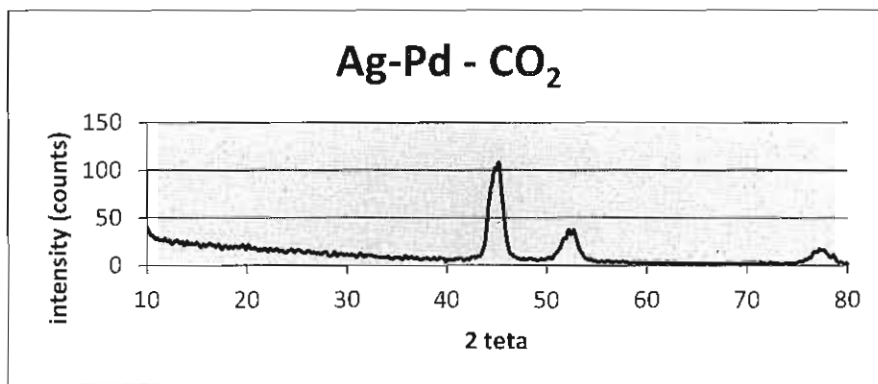
در شکل ۴ که نتایج حاصل از نرم افزار Factsage است می توان مشاهده کرد که در شرایط آزمایش احتمال تشکیل اکسید مس، پالادیوم و کربنات نقره بوده است. همان طور که در بقیه آزمایش ها مشاهده می شود عناصر پالادیوم و نقره در هیچ یک از نمونه ها در محصولات خوردگی دیده نمی شوند و فقط عنصر مس در واکنش های شیمیایی شرکت نموده است. در سطح نمونه قرار داده شده در دی اکسید نیتروژن همان طور که انتظار می رود، نترات نقره دیده می شود (شکل ۵) و همچنین نتایج نرم افزار شبیه سازی نیز که در شکل ۶ نشان داده شده است گویای همین مسئله می باشد. سطح نمونه های قرار داده شده در دی اکسید گوگرد به رنگ سبز- آبی در آمده است که در آنالیز اشعه ایکس فقط پیک های نقره دیده شده است. با توجه به رنگ نمونه و شکل ۸ می توان گفت که محصول واکنش سولفات مس بوده است. در شکل ۷ الگوی تفرق اشعه ایکس این نمونه نشان داده شده است.

جدول ۲: تغییر وزن نمونه ها در شرایط آزمایش

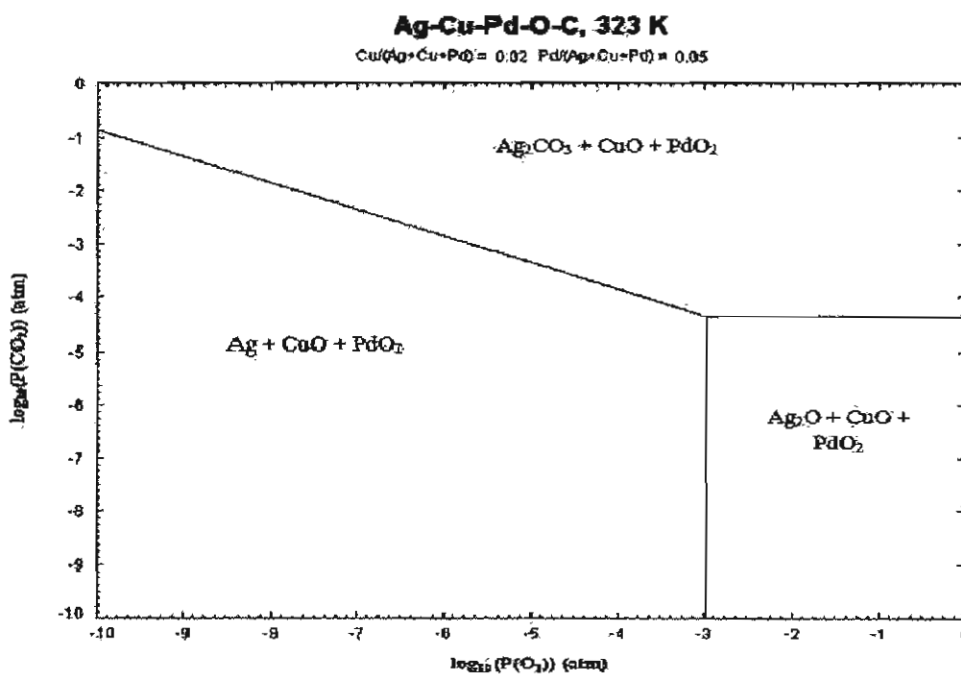
تغییر وزن ( $gr \times 10^{-2}$ )	شماره آزمایش
آلیاژ پالادیوم- نقره	
$3 \pm 0.5$	۱
$68 \pm 0.5$	۲
$57 \pm 2$	۳
$50 \pm 0.6$	۴
$24 \pm 1$	۵
$37 \pm 1$	۶
$45 \pm 1$	۷
$24 \pm 0.5$	۸
$24 \pm 2$	۹
$132 \pm 1/4$	۱۰
$26 \pm 0.5$	۱۱
$38 \pm 0.5$	۱۲
$76 \pm 1$	۱۳
$143 \pm 3$	۱۴
$74 \pm 1/5$	۱۵
$34 \pm 0.5$	۱۶

آخرین فاکتور بررسی شده بر روی خوردگی دماست. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دما میزان خوردگی به مقدار کمی افزایش یافته است. با توجه به انرژی آزاد گیس و واکنش های رخ داده و تشکیل محصولات در دو دمای ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی گراد که از نرم افزار ترمودینامیکی Factsage استخراج شده است، می توان اظهار داشت که این افزایش میزان خوردگی مربوط به تغییرات سینتیکی واکنش بوده و از لحاظ ترمودینامیکی افزایش دما از ۲۵ به ۵۰ درجه سانتی گراد افزایش چندانی را در میزان خوردگی این آلیاژها ایجاد نمی کند.

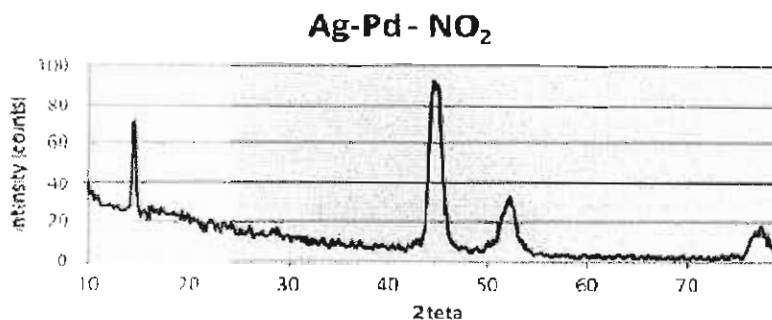
به عنوان مثال انرژی آزاد گیس برای تشکیل کربنات مس در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد برابر با  $368/5$  - کیلو ژول می باشد، در حالی که در ۵۰ درجه سانتی گراد این مقدار به  $366$  - کیلوژول می رسد. همان طور که مشاهده می شود، افزایش دما از لحاظ ترمودینامیکی نمی تواند باعث تغییر زیادی در افزایش تشکیل کربنات مس شود، در نتیجه عوامل سینتیکی باعث افزایش میزان خوردگی در ۵۰ درجه می باشد (لازم به ذکر است که برای به دست آوردن انرژی آزاد گیس این واکنش اکتیو شده مس در واکنش وارد شده است). نرم افزار مینی تب کمترین حالت خوردگی را در شرایط آزمایش شماره ۱ تعیین می کند، که این به این معناست که در دمای ۲۵ درجه، رطوبت نسبی ۴۰٪، زمان ۱۰۰ ساعت و تحت اتمسفر  $CO_2$  خوردگی حداقل خواهد بود. همان طور که در جدول ۲ مشاهده می شود، پیش بینی نرم افزار و آزمایش های عملی یک نتیجه را نشان می دهند. به منظور شناسایی محصولات خوردگی آلیاژهای مختلف در محیط های گازی از آنالیز XRD با زاویه کم (Low Angle) استفاده شده است. به علت نازک بودن لایه سطحی تشکیل شده بر روی نمونه ها، نمونه هایی که بیشترین مقدار محصولات خوردگی را داشته اند، تحت این آزمایش قرار گرفته اند. در آنالیز اشعه ایکس سطح نمونه قرار داده شده در محیط دی اکسید کربن فقط پیک های نقره مشاهده می شود که به علت کم بودن محصولات خوردگی برای دستگاه قابل تشخیص نبوده اند که در شکل ۳ آن را مشاهده می کنید، اما



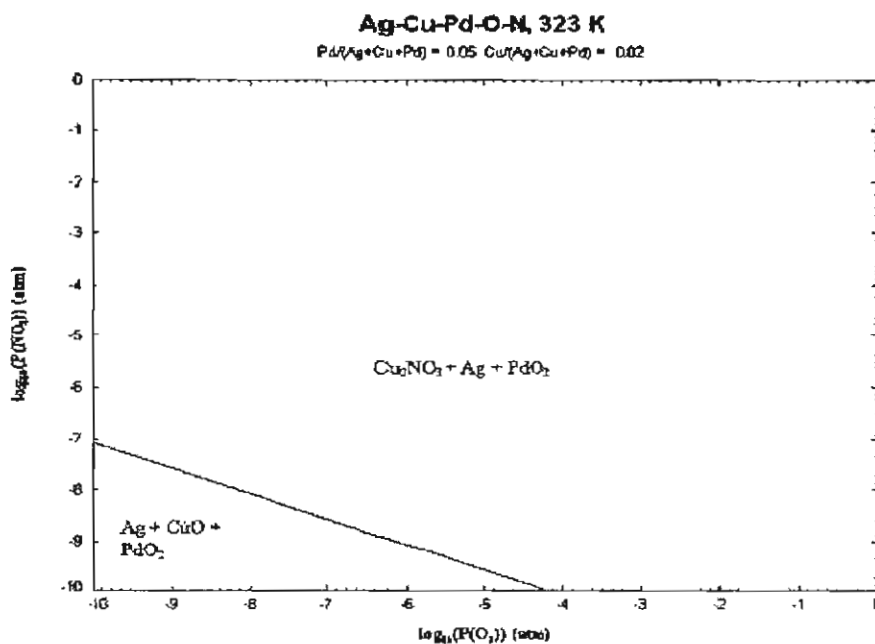
شکل ۳: الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه قرار داده شده در دی اکسید کربن.



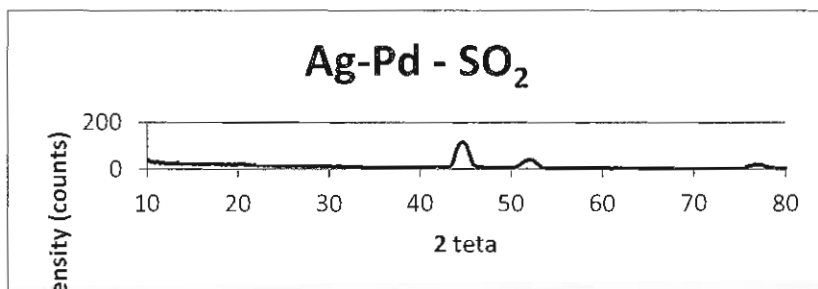
شکل ۴: پیش بینی محصولات خوردگی توسط نرم افزار Factsage آلیاژ پالادیوم- نقره در اتمسفر خورنده دی اکسید کربن.



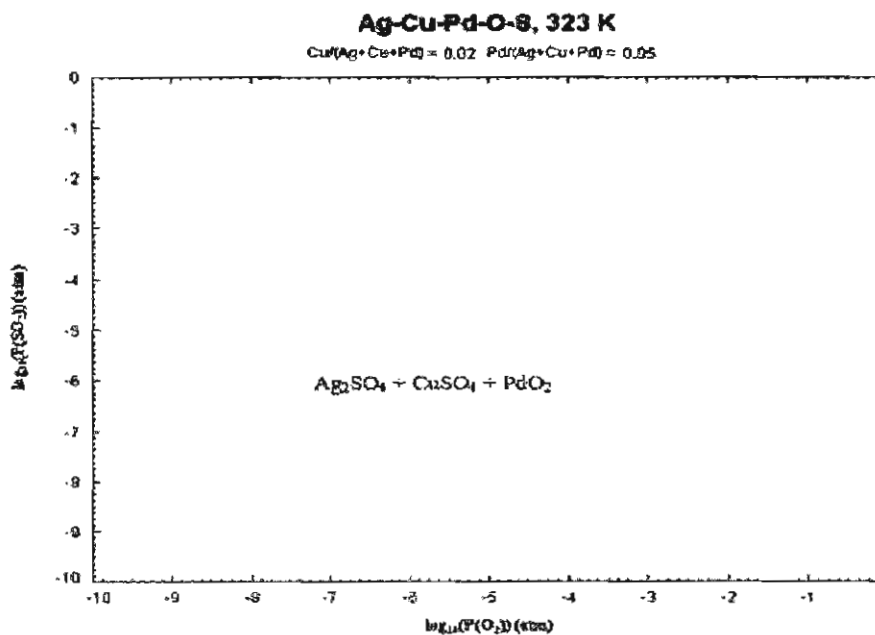
شکل ۵: الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه قرار داده شده در دی اکسید نیتروژن.



شکل ۶: پیش بینی محصولات خوردگی توسط نرم افزار Factsage آلیاژ پالادیوم - نقره در اتمسفر خورنده دی اکسید نیتروژن.

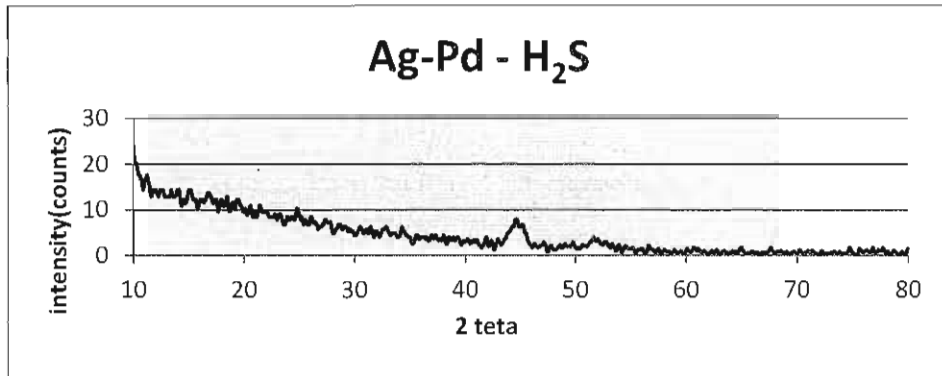


شکل ۷: الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه قرار داده شده در دی اکسید گوگرد.

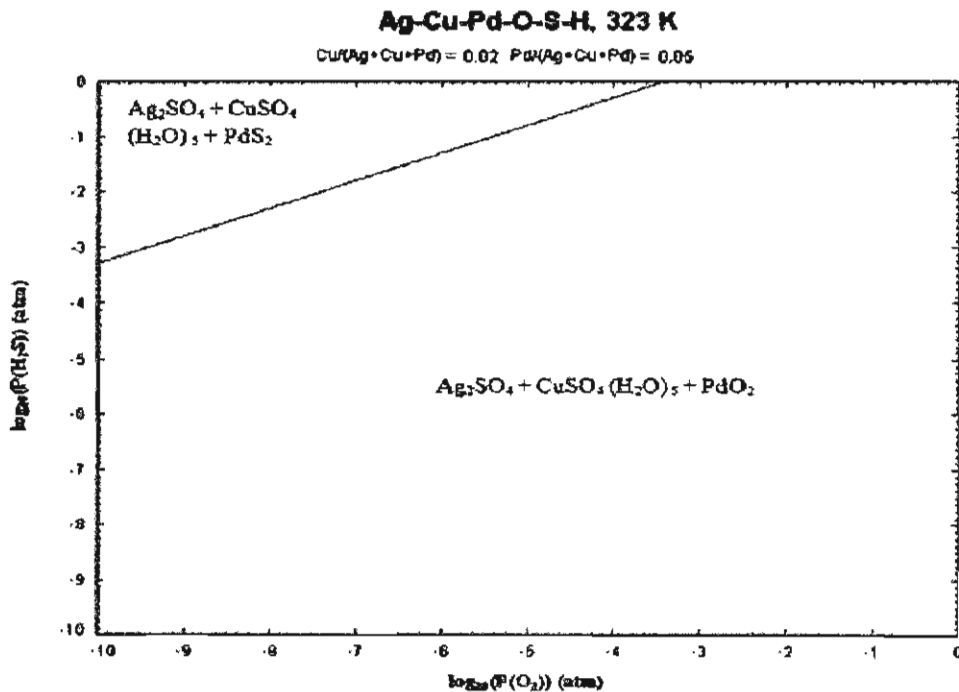


شکل ۸: پیش بینی محصولات خوردگی توسط نرم افزار Factsage آلیاژ پالادیوم - نقره در اتمسفر خورنده دی اکسید گوگرد.





شکل ۹: الگوی تفرق اشعه ایکس نمونه قرار داده شده در سولفید هیدروژن.



شکل ۱۰: پیش بینی محصولات خوردگی توسط نرم افزار Factsage آلیاژ پالادیوم - نقره در اتمسفر خورنده سولفید هیدروژن.

جدول ۳: نتایج آزمایش براقیت سنجی نمونه ها

آلیاژ	نوع گاز / زاویه											
	CO <sub>2</sub>			NO <sub>2</sub>			H <sub>2</sub> S			SO <sub>2</sub>		
	۲۰	۶۰	۸۵	۲۰	۶۰	۸۵	۲۰	۶۰	۸۵	۲۰	۶۰	۸۵
پالادیوم- نقره	۴۵۷/۷	۴۶۶/۸	۴۷/۲	۲۵۲/۶	۳۳۷/۱	۳۹/۸	۲۰۶/۸	۲۶۶	۴۰/۱	۲۱۶/۸	۳۸۰/۷	۵۷

دی اکسید گوگرد و در انتها سولفید هیدروژن دارای کمترین براقیت می باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که با افزایش دما میزان خوردگی نمونه‌ها افزایش یافته است. همچنین با افزایش رطوبت نسبی به علت افزایش تعداد لایه های آب بر روی سطح خوردگی افزایش می یابد. با گذشت زمان تا ۳۰۰ ساعت، خوردگی با روند خطی افزایش می یابد، اما با افزایش زمان از ۳۰۰ به ۴۰۰ ساعت به علت پوشاندگی محصولات خوردگی افزایش چندانی نمی یابد. اتمسفر حاوی دی اکسید کربن دارای کمترین صدمات (از لحاظ وزنی و از لحاظ کدرکنندگی) می باشد. اتمسفر سولفید هیدروژن بیشترین صدمات را از لحاظ ظاهری به قطعه وارد می کند، اما از لحاظ تغییرات وزنی در جایگاه سوم قرار دارد. دی اکسید گوگرد ایجادکننده بیشترین تغییرات وزنی در نمونه ها بوده است، اما از لحاظ کدرکنندگی در جایگاه دوم پس از سولفید هیدروژن قرار می گیرد. دی اکسید نیتروژن از لحاظ تغییرات به وجود آورده در وزن قطعات در جایگاه سوم قرار گرفته و از لحاظ کدرکنندگی نیز در همین جایگاه قرار می گیرد. محصولات خوردگی به طور کامل ترکیبات مس بوده و نقره در هیچ یک از واکنش های شیمیایی شرکت نکرده است. این نتیجه با نتایج شبیه سازی آزمایش ها به وسیله نرم افزار Factsage نیز مطابقت می نماید.

پیک های موجود در آنالیز اشعه ایکس نمونه قرار گرفته در سولفید هیدروژن، نشان دهنده وجود سولفید مس می باشد که در شکل ۹ مشاهده می شود. نرم افزار شبیه سازی وجود سولفات مس را پیش بینی کرده است که در شکل ۱۰ مشاهده می شود. جهت مقایسه براقیت نمونه ها انجام یک آزمایش یکسان برای هر سه آلیاژ در ۴ محیط گازی لازم بود. به این منظور یک آزمایش در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵۰ ساعت با رطوبت نسبی ۱۰۰٪ در ۴ محیط گازی ذکر شده انجام شد و سپس بر روی نمونه ها آزمایش براقیت سنجی انجام پذیرفت. نور در زوایای مختلف به سطح تابیده شد و بازتابش نور از روی سطح اندازه گیری گردید. این دستگاه قابلیت اندازه گیری بازتابش نور از روی سطح را در سه زاویه ۲۰، ۶۰ و ۸۵ درجه را به طور همزمان دارا می باشد. نتایج به دست آمده از آزمایش براقیت سنجی در این سه زاویه در جدول ۳ مشاهده می شود. بر طبق راهنمای دستگاه، سطوحی که براقیت آنها در زاویه ۶۰ درجه بیشتر از ۷۰ GU باشد، معیار مقایسه و سنجش براقیت آنها باید در زاویه ۲۰ درجه صورت گیرد. سطوحی که عدد براقیت آنها در زاویه ۶۰ درجه کمتر از ۱۰ GU به دست آید باید برای سنجش براقیت آنها از بازتاب در ۸۵ درجه استفاده کرد. و اگر این عدد بین ۱۰ و ۷۰ باشد معیار سنجش عدد به دست آمده در زاویه ۶۰ درجه است.

همان طور که مشاهده می شود براقیت نمونه های قرار گرفته در دی اکسید کربن از بقیه نمونه ها بیشتر بوده است و پس از آن براقیت نمونه های قرار گرفته در دی اکسید نیتروژن،

#### مراجع

1. Schweitzer Ph.A, Corrosion engineering Handbook, Marcel Dekker Inc, New York, 1996, Pp 23-34.
2. I.S. Cole, T.H.Muster, N.S.Azmat, M.S.Venkatraman, A.Cook, Multiscale modelling of the corrosion of metals under atmospheric corrosion, Electrochimica Acta, V 56, No 4, 15 January 2011, Pp 1856-1865.
3. E. Nisaratanaporn, S. Wongsriruksa, S. Pongsukitwat, G. Lothongkum, Study on the microstructure, mechanical properties, tarnish and corrosion resistance of sterling silver alloyed with manganese, Materials Science and Engineering, A 445-446, 2007, Pp 663-668.

4. Ziad Al-Saad and Manar Bani Hani, Corrosion behavior and preservation of Islamic Silver Alloy Coins, 2004.
5. K. Halletta, D. Thickett, D.S. McPhail, R.J. Chater , Application of SIMS to silver tarnish at the British Museum, Applied Surface Science, Volumes 203–204, 2003, Pp 789–792.
6. Chenghao Liang , Changjiang Yang , Naibao Huang , Tarnish protection of silver by octadecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution, Surface and Coatings Technology, Volume 203, No 8, 2009, Pp 1034-1044.
7. Noriko Horasawa, Miroslave Marek, The effect of recasting on corrosion of a silver–palladium alloy, Dental Materials, Volume 20, No 4, 2004, Pp 352-357.
8. M.Doriot-Werlé, O. Banakh, P.-A. Gay, J. Matthey, P.-A. Steinmann, Tarnishing resistance of silver–palladium thin films, Surface and Coatings Technology, Volume 200, No 24, 2006, Pp 6696-6701.