



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินบางระบบสำหรับ
เครื่องประดับและอิทธิพลของธาตุเจือบางชนิดต่อความแข็งและความ
ต้านทานการหมอง

โดย

ดร.ชุตินันต์ จันทร์เมือง

รศ.ดร.ธรณินทร์ ไชยเรืองศรี

Dr. John T. H. Pearce

คณะอัญมณี มหาวิทยาลัยบูรพา วิทยาเขตจันทบุรี

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มีนาคม 2555

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินบางระบบสำหรับ
เครื่องประดับและอิทธิพลของธาตุเจือบางชนิดต่อความแข็งและความ
ต้านทานการหมอง

โดย

ดร.ชุตินันต์ จันทร์เมือง

รศ.ดร.ธรณินทร์ ไชยเรืองศรี

Dr. John T. H. Pearce

คณะอัญมณี มหาวิทยาลัยบูรพา วิทยาเขตจันทบุรี

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานฉบับนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

รายงานฉบับสมบูรณ์โครงการการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินบางระบบ สำหรับเครื่องประดับและอภิปาลของธาตุเจือบางชนิดต่อความแข็งและความต้านทานการหมองนี้ สำเร็จลุล่วงเนื่องจากได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) กับสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ผู้วิจัยขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. อนันต์เสวก เทวซึ่งเจริญ ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ผู้ให้ความอนุเคราะห์ให้ใช้เครื่องมือในการวิจัยและให้คำปรึกษาด้านการวัดความแตกต่างของสี

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ ศูนย์วิจัยและบริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กทรอนิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ในการให้คำแนะนำและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิจัยด้านจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กทรอนิกส์ ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนาอัญมณีและเครื่องประดับแห่งชาติ (องค์การมหาชน) ในการวัดส่วนผสมทางเคมีด้วย Inductively Couple Plasma (ICP) ขอขอบคุณ FEM Research Institute; Precious Metal & Metal Chemistry ประเทศสหพันธสาธารณรัฐเยอรมนี และ German Academic Exchange Service (DAAD) ในการสนับสนุนการวิจัยด้วยการเตรียมตัวอย่างด้วย FIB และ SEM-STEM ขอขอบคุณนางสาววรรณพร คงเมือง ในการให้ความช่วยเหลือในการเตรียมตัวอย่างและดำเนินงานวิจัย

สุดท้ายนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบคุณคณะอำนวยการ มหาวิทยาลัยบูรพา วิทยาเขตจันทบุรี และภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่เอื้อเฟื้อสถานที่และให้ความอนุเคราะห์ให้เครื่องมือเพื่อให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงด้วยดีตลอดมา

ผู้จัดทำ

บทสรุปผู้บริหาร

โครงการการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินบางระบบสำหรับเครื่องประดับและอทิพลของธาตุเจือบางชนิดต่อความแข็งและความต้านทานการหมองนี้ สำเร็จลุล่วงเนื่องจากได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษากับสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอทิพลของทองแดง แพลเลเดียม สังกะสี และซิลิกอน ต่อความแข็งและความต้านทานการหมองในโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินสเตอร์ลิง 935 และ 950 (ปริมาณเงิน 93.5 และ 95.0 %โดยน้ำหนัก) และศึกษาถึงผลของวิธีการหล่อแบบใช้เปลวไฟและหล่อสุญญากาศต่อโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน แบ่งโลหะผสมออกเป็นกลุ่มย่อย คือ โลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Pd และโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Zn-Si เปรียบเทียบกับโลหะเงินมาตรฐาน 93.5Ag-6.5Cu

งานวิจัยนี้ได้ผลิตชิ้นงานโดยการหล่อแบบแม่พิมพ์ขี้ผึ้ง (lost-wax หรือ Investment casting) ในระบบสุญญากาศ โดยการหลอมโลหะที่อุณหภูมิ 1,025°C และอุณหภูมิเข้าหล่อ 600°C โดยเทโลหะหลอมในเบ้าปูนและหลอมแบบเบ้าโลหะด้วยเปลวไฟ LPG/O₂ โดยมีขั้นตอนทดสอบที่ส่วนผสมและสภาวะต่างๆ จำนวนทั้งสิ้น 40 ชิ้น คือ

- 1) โลหะผสมเงิน 935 จำนวน 13 ส่วนผสม (26 ชิ้น)
 - ระบบ Ag-Cu ปริมาณ 93.5Ag-6.5Cu
 - ระบบ Ag-Cu-Pd ปริมาณแพลเลเดียม 0.1-1.5 wt%
 - ระบบ Ag-Cu-Zn-Si ที่ปริมาณสังกะสี 0.5-2.0 wt% และซิลิกอน 0.05-0.3 wt%
- 2) โลหะผสมเงิน 950 จำนวน 7 ส่วนผสม (14 ชิ้น)
 - ระบบ Ag-Cu ปริมาณ 95.0Ag-5.0Cu
 - ระบบ Ag-Cu-Pd ปริมาณแพลเลเดียม 0.1-1.5 wt%
 - ระบบ Ag-Cu-Zn-Si ที่ปริมาณสังกะสี 0.5-1.0 wt% และซิลิกอน 0.05-0.1 wt%

การเปรียบเทียบคุณสมบัติของโลหะผสมเงินทั้งสภาวะหลังหล่อด้วยสุญญากาศและหลอมด้วยเปลวไฟ โดยการตรวจวัดความแข็ง การตรวจสอบลักษณะสัญญาณและโครงสร้างจุลภาคด้วยเครื่องมือต่าง ๆ ได้แก่ X-ray diffractometer (XRD) กล้องจุลทรรศน์แสง (Optical Microscope) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) และการวิเคราะห์บางบริเวณด้วยเทคนิค Selected-Area Diffraction (SAD) รวมถึงทดสอบความสามารถต่อการต้านทานการกัดกร่อนทางเคมีในเหงือเทียมซึ่งเป็นสารละลาย Na₂S ความเข้มข้น 0.1% โดยผลการดำเนินโครงการวิจัยสามารถสรุปได้ดังตาราง ดังนี้

ตารางเปรียบเทียบผลการดำเนินงานโครงการตามแผนงานและผลที่ได้รับ

กิจกรรมที่วางแผนไว้	กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ	ผลการดำเนินงาน
1. ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง	ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการ	มีข้อมูลเอกสารทางวิชาการ
2. จัดซื้อวัสดุและอุปกรณ์	จัดซื้อโลหะและวัสดุอุปกรณ์	มีโลหะและวัสดุอุปกรณ์
3. จัดเตรียมโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu, Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si	หลอมโลหะภายใต้สภาวะสุญญากาศและหลอมด้วยเปลวไฟ	ขึ้นทดสอบโลหะเงินสเตอร์ลิง 935 และ 950 จำนวน 40 ชิ้น
4. ตรวจสอบโครงสร้างด้วย XRD, OM และ SEM	ตรวจสอบโครงสร้างด้วย XRD, OM และ SEM	มีข้อมูลโครงสร้างลักษณะพื้นฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาค
5. วัดความแข็ง	มีข้อมูลความแข็งของวัสดุ โดยการวัดความแข็งแบบวิกเกอร์	มีข้อมูลความแข็งของวัสดุจากการเจือด้วยธาตุต่างๆ
6. ทดสอบความสามารถในการต้านทานต่อการหมอง	ทดสอบความสามารถในการต้านทานต่อการหมอง ภายใต้สภาวะสารละลาย Na_2S	มีผลความสามารถในการต้านทานต่อการหมอง ภายใต้สภาวะสารละลาย Na_2S ที่เวลา 0-180 นาที
7. เตรียมตัวอย่างเพื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วย TEM	ทดลองเตรียมตัวอย่างด้วยเครื่อง Twin-jet electropolishing และ FIB	มีตัวอย่างเพื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วย TEM
8. ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยายสูง ด้วย TEM และเทคนิค EDS และ SAD	ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค การระบุชนิดผลึกและวิเคราะห์ธาตุแบบจุดด้วย TEM, SAD และ EDS	ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค การระบุชนิดผลึกและวิเคราะห์ธาตุแบบจุดด้วย TEM, SAD และ EDS
9. วิเคราะห์ สรุปและรายงานผลการวิจัย	มีการวิเคราะห์ สรุปและรายงานผลการวิจัย	มีการวิเคราะห์ สรุปและรายงานผลการวิจัย
10. เผยแพร่งานวิจัยและเสนอผลงานในการประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ	เผยแพร่งานวิจัยและเสนอผลงานในการประชุมวิชาการในระดับประเทศ	มีการเผยแพร่งานวิจัยและเสนอผลงานในการประชุมวิชาการในประเทศ
11. ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ	ได้ส่งเอกสารเพื่อตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ	ได้ส่งเอกสารเพื่อตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (รอการตอบรับ)

จากผลการทดลองวิจัย สามารถสรุปได้ดังนี้

- ค่าความแข็งของชิ้นทดสอบที่หล่อด้วยเปลวไฟมีความแข็งมากกว่าชิ้นทดสอบหล่อด้วยเครื่องหล่อสุญญากาศในทุกสภาวะ โดยค่าความแข็งของโลหะผสม 935Ag ในระบบสุญญากาศมีค่า 55.94 ± 3.42 HV และชิ้นทดสอบหล่อด้วยเปลวไฟมีค่า 65.94 ± 6.95 HV ในขณะที่ความแข็งของโลหะผสม 950Ag หล่อในระบบสุญญากาศมีค่า 57.6 ± 3.49 HV และหล่อด้วยเปลวไฟมีค่า 59.1 ± 4.42 HV ตามลำดับ อย่างไรก็ตามชิ้นทดสอบจากการหล่อด้วยเปลวไฟมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมากกว่าการหล่อในระบบสุญญากาศ เนื่องจากโลหะหลอมด้วยเปลวไฟมีการเย็นตัวอย่างรวดเร็วทำให้เฟสมีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

2. ความสามารถต่อการต้านทานการหมองมีมากขึ้น เมื่อส่วนผสมของ Pd Zn และ Si มีค่ามากขึ้น (ปริมาณของ Cu ลดลง) จากการวัดสีด้วย CIELAB สามารถสรุปได้ว่า ในโลหะผสม 93.5Ag ระบบ Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si ขึ้นทดสอบที่มีการต้านทานการหมองได้ดีที่สุดคือ 93.5Ag-5.5Cu-1.0Pd และ 93.5 Ag-5.4Cu-1.0Zn-0.1Si
3. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในโลหะผสม 93.5Ag ระบบ Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si ห่อหุ้มในระบบสุญญากาศ พบว่าเฟสหลักคือ Ag(111) และ Ag (200) และในบางสภาวะพบเฟส Cu(111) และ Cu(200) ซึ่งยืนยันการเกิดผลึกของทองแดง นั่นคือทองแดงบางส่วนเกิดการตกผลึกแยกจากสารละลายของแข็งของเงินและทองแดง (Ag-Cu solid solution)
4. โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินที่ห่อหุ้มในสภาวะที่ต่างกันคือ ห่อหุ้มในระบบสุญญากาศ โดยเทน้ำโลหะลงในเบ้าปูนและหลอมด้วยเปลวไฟและเย็นตัวในเบ้าโลหะนั้นมีลักษณะเฟสไม่แตกต่างกัน แต่จะต่างกันที่ขนาดของโครงสร้างจุลภาคเนื่องจากกลไกของการเย็นตัวแตกต่างกัน คือโครงสร้างจุลภาคที่หลอมด้วยเปลวไฟมีการเย็นตัวช้ากว่าที่หลอมในเบ้าปูน ทำให้มีลักษณะโครงสร้างที่เล็กกว่า โดยโครงสร้างประกอบด้วย 2 เฟส คือ เฟสที่มีปริมาณเงินสูงหรือเฟสอัลฟา (α -phase) และเฟสที่มีปริมาณทองแดงสูงหรือเฟสเบต้า (β -phase) โดยสามารถแบ่งลักษณะโครงสร้างเป็น 4 บริเวณ คือ 1) โครงสร้างเดนไดรต์เป็นเฟสหลัก เป็นเฟสที่มีปริมาณเงินสูง 2) บริเวณขอบเดนไดรต์ซึ่งมีปริมาณทองแดงสูงและพบการแยกตัวของทองแดงตกตะกอนขนาดเล็กๆ (Copper segregation) กระจายตัวทั่วบริเวณ 3) โครงสร้างลามัลยูเทคติก ซึ่งมีเฟสอัลฟาและเบต้าเรียงตัวสลับกันเป็นชั้นๆ และ 4) โครงสร้างดีเจนเนอเรตยูเทคติกซึ่งมีปริมาณของทองแดงสูง โดยแฟลเลเดียมสามารถละลายได้ในทุกเฟสขณะที่สังกะสีและซิลิกอนมีแนวโน้มการละลายเฉพาะเฟสที่มีปริมาณทองแดงสูงเท่านั้น
5. การเจือด้วยสังกะสีและซิลิกอนมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างลามัลยูเทคติกหลังหล่อ คือมีผลต่อการสลายของโครงสร้างลามัลยูเทคติกจากลักษณะเฟสขาวสลับดำของเฟสอัลฟาและเฟสเบต้า เป็นโครงสร้างที่มีเฟสทองแดงเป็นองค์ประกอบหลักโดยมีสังกะสีและซิลิกอนละลายในโครงสร้าง ในขณะที่แฟลเลเดียมไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนเฟสของโครงสร้างลามัลยูเทคติกหลังหล่อ โดยสังกะสีสามารถตกตะกอนบริเวณขอบเกรนในลักษณะเฟสของ ZnO ในขณะที่ผลของซิลิกอนต่อโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินสามารถแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะคือ i) ตกตะกอนในรูปของ Cu-Si phase และ ii) ละลายในเฟสของ ZnO และ Cu₂O (Si enrichment in ZnO and Cu₂O)

จากการศึกษาและวิจัยในโครงการสามารถเป็นข้อมูลพื้นฐานในการพัฒนาโลหะผสมเงินเพื่อป้องกันการหมอง และเป็นข้อมูลด้านผลึกวิทยาและโครงสร้างจุลภาค จากการเจือด้วยธาตุแฟลเลเดียม สังกะสีและซิลิกอน เพื่อเป็นองค์ความรู้และประโยชน์ต่อการวิจัยและพัฒนาสำหรับอุตสาหกรรมโลหะเครื่องประดับต่อไป

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้จะมุ่งเน้นศึกษาอิทธิพลของธาตุเจือต่าง ได้แก่ แพลเลเดียม สังกะสีและซิลิกอน ต่อสมบัติด้านความแข็ง การต้านทานการหมอง และโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si ปริมาณเงิน 93.5 และ 65.0 %โดยน้ำหนัก โดยหลอมโลหะผสมเงินด้วยวิธีการหล่อในระบบสุญญากาศแบบเข้าปูน (Investment casting) ที่อุณหภูมิ 1,025°C และอุณหภูมิเข้าหล่อ 600°C และหลอมแบบเข้าโลหะด้วยเปลวไฟ LPG/O₂ ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นทดสอบหลังหล่อตรวจสอบด้วย Inductively Couple Plasma (ICP) การวัดความแข็งด้วยหัวกดแบบวิกเกอร์ (Vicker hardness) พบว่าค่าความแข็งของชิ้นทดสอบที่หล่อด้วยเปลวไฟมีความแข็งมากกว่าชิ้นทดสอบหล่อด้วยเครื่องหล่อสุญญากาศในทุกสภาวะ โดยค่าความแข็งของโลหะผสม 93.5Ag ในระบบสุญญากาศมีค่าประมาณ 56 HV และชิ้นทดสอบหล่อด้วยเปลวไฟมีค่า 66 HV การศึกษาความสามารถในการต้านทานการหมอง ทดสอบในสภาวะสารละลาย 0.1% Na₂S เวลา 15-180 นาที และตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงของสีตามมาตรฐาน Commission International d' Eclairage (CIELAB) พบว่าโลหะมีการต้านทานการหมองดีขึ้นเมื่อปริมาณของธาตุเจือเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะการเจือด้วยซิลิกอนมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสของลามาเลาเยเทคติกเป็นเฟสของ Cu-Si ที่มีความต่อเนื่อง (Cu-Si continuous structure) โดยการศึกษาลักษณะเฟสและโครงสร้างจุลภาคเบื้องต้นศึกษาโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) กล้องจุลทรรศน์แสง (Optical Microscope, OM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) โดยการเตรียมตัวอย่างด้วย Twin-jet electropolishing และ Focused Ion Beam (FIB) การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) และการวิเคราะห์บางบริเวณด้วยเทคนิค Selected-Area Diffraction (SAD)

โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินหลังหล่อสามารถแบ่งเป็น 4 บริเวณ คือ 1) โครงสร้างเดนไดรต์เป็นเฟสหลักเป็นเฟสที่มีปริมาณเงินสูงหรือเฟสอัลฟา 2) บริเวณขอบเดนไดรต์ซึ่งมีปริมาณทองแดงสูง (เฟสเบต้า) และพบการแยกตัวของทองแดงตกตะกอนขนาดเล็กๆ (Copper segregation) กระจายตัวทั่วบริเวณ 3) โครงสร้างลามาเลาเยเทคติก ซึ่งมีเฟสอัลฟาและเบต้าเรียงตัวสลับกันเป็นชั้นๆ และ 4) โครงสร้างดีเจนเนอเรตยูเทคติกซึ่งมีปริมาณของทองแดงสูง โดยแพลเลเดียมสามารถละลายได้ในทุกเฟสขณะที่ สังกะสีและซิลิกอนมีแนวโน้มการละลายเฉพาะเฟสที่มีปริมาณทองแดงสูงเท่านั้น โดยตะกอนของทองแดงนี้เป็นตะกอนของคอปเปอร์ออกไซด์ (Cu₂O) การเจือด้วยสังกะสีมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างลามาเลาเยเทคติกหลังหล่อ คือ สังกะสีสามารถตกตะกอนบริเวณขอบเกรนในลักษณะเฟสของ ZnO ในขณะที่ผลของซิลิกอนต่อโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินสามารถแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะคือ 1) ตกตะกอนในรูปของ Cu-Si phase และ 2) ละลายในเฟสของ ZnO และ Cu₂O

ABSTRACT

The effects of Zinc, Silicon and Palladium on the hardness, tarnish resistance and microstructures of experimental Ag-Cu-Pd Ag-Cu-Zn-Si and alloys were investigated by means of Vickers hardness tests, tarnish testing, X-ray Diffraction (XRD), optical and scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The various compositions of 935 and 950 sterling silver alloys produced by two different casting techniques, namely investment (lost wax) process and conventional torch melting and casting, were compared. An induction casting machine with a vacuum system was used for investment casting at 1,025°C with the mould temperature at 600°C whereas a LPG/oxygen single flame tip torch was used for the conventional process. Chemical compositions of the as-cast alloys were analyzed by the Inductively Couple Plasma (ICP) technique. Samples produced using conventional torch casting have higher Vickers hardness levels than the equivalent alloys melted under vacuum and investment cast. The torch melted standard 935Ag sterling has a hardness of 66 HV compared to 56 HV for the investment cast sample. The tarnish testing was performed by immersing the sample in 0.1% Na₂S solutions for 15-180 min. To quantify variations in tarnishing resistance measurements were taken of surface color difference (DE*) according to the Commission International d' Eclairage (CIELAB) standard. It was found that the tarnish resistance was improved with higher levels of additional element, especially Silicon. Silicon plays an important role in completely modifying the lamellar eutectic structure to a predominantly Cu-Si continuous structure resulting in increased tarnish resistance. Transmission Electron Microscope (TEM), Selected-Area Diffraction (SAD) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used for phase identification. Twin-jet electropolishing and Focused Ion Beam (FIB) were used for TEM sample preparation.

As-cast microstructures consisted of dendrites of Ag-rich solid solution (α -phase) with interdendritic Ag-Cu solid solution and eutectic. Cu-rich β -phase was found in the lamellar eutectic and also in the degenerated eutectic structure. Excess copper was formed as a precipitated phase distributed within the primary dendrite arms. EDS point analysis indicated the presence of Zn and Si in the Cu-rich regions and also in the degenerated copper phase due to the higher solubility of these elements in copper than in silver. Cu₂O was formed as precipitates at grain boundaries and in the matrix. Isolated ZnO was present at grain boundaries and Si could be found in 2 areas: 1) as Cu-Si phase and 2) Si contained in ZnO and Cu₂O phases.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	i
บทสรุปผู้บริหาร	ii
บทคัดย่อ	v
Abstract	vi
สารบัญ	vii
สารบัญรูป	x
สารบัญตาราง	xiii
บทที่ 1 เอกสารเพื่อยื่นขอการสนับสนุนทุนวิจัย	1
บทที่ 2 ทฤษฎีและทบทวนเอกสารวิชาการ	16
2.1 โลหะวิทยาเบื้องต้นของโลหะผสมเงินสเตอร์ลิง	16
2.1.1 การตกผลึกของโลหะ การเกิดเกรนและโครงสร้างเดนไดรต์	17
2.1.2 แผนภูมิสมดุลของโลหะผสมเงิน	20
2.1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกลและโครงสร้างจุลภาค	22
2.2 กลไกการเกิดการหมองในโลหะผสมเงิน	23
2.2.1 สารประกอบที่เกิดจากการหมอง	24
2.2.2 ลักษณะกายภาพของโลหะผสมเงินที่เกิดการหมองและการกัดกร่อน	25
2.3 สีและระบบการวัดสี	27
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	29
บทที่ 3 กระบวนการดำเนินงานวิจัย	34
3.1 วัสดุ อุปกรณ์และสารเคมี	34
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	34
3.3 การเตรียมชิ้นทดสอบ	35
3.3.1 การเตรียมส่วนผสมขึ้นทดสอบ	35
3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นทดสอบ	36
3.3 ชิ้นทดสอบหลังหล่อ	41
3.4 การตรวจวัดและทดสอบส่วนผสมทางเคมี สมบัติทางกล และโครงสร้างจุลภาค	44
3.4.1 การตรวจวัดส่วนผสมทางเคมี	44
3.4.2 การทดสอบความแข็ง	44
3.4.3 การเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบความสามารถในการต้านทานการหมอง	45
3.4.4 การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	45

หน้า

3.4.5	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง	45
3.4.6	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด	46
3.4.7	การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	47
3.4.7.1	การเตรียมตัวอย่างด้วย Twin-jet electropolishing	47
3.4.7.2	การเตรียมตัวอย่างด้วยเครื่อง Focused Ion Beam	50
บทที่ 4	ผลและอภิปรายผลการวิจัย	53
4.1	ผลการวิเคราะห์ธาตุด้วย ICP	53
4.2	การวัดความแข็ง	54
4.3	การทดสอบความสามารถต่อการต้านทานการหมอง	58
4.4	การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)	66
4.5	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง	68
4.5.1	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu	68
4.5.2	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Pd	69
4.5.3	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si	72
4.5.4	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu	75
4.5.5	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Pd	76
4.5.6	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si	77
4.6	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด	79
4.6.1	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu	79
4.6.2	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Pd	81
4.6.3	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si	89
4.6.4	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu	97
4.6.5	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Pd	98
4.6.6	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si	99
4.7	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	104
4.7.1	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu	104
4.7.2	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Pd	107
4.7.2	การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Zn-Si	111
4.8	การศึกษาลักษณะการตกตะกอนและแบบจำลอง 3 มิติ	117

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลโครงการวิจัย	120
5.1 สรุปผลโครงการวิจัย	120
5.2 ผลงานอื่น ๆ	121
5.2.1 การประชุมวิชาการระดับชาติ	121
5.2.2 งานวิจัยเพื่อตีพิมพ์ระดับนานาชาติ	122
4.3 คำขอบคุณ	122
เอกสารอ้างอิง	123

สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	กลไกการเกิดเกรนในโลหะบริสุทธิ์	17
2.2	กลไกการเกิดโครงสร้างเดนไดรต์ในสภาวะการตกผลึกของโลหะ	18
2.3	แสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงสถานะของโลหะผสม	19
2.4	แสดงการแยกตัวของสารมลทินออกจากผลึกโลหะ	19
2.5	แผนภูมิสมมูลของโลหะผสมเงินและทองแดง	20
2.6	แผนภูมิสมมูลของโลหะระบบ Ag-Cu	21
2.7	แผนภูมิสมมูลของโลหะระบบ Ag-Cu-Pd	21
2.8	คุณสมบัติต่างๆ ของระบบโลหะผสมเงิน - ทองแดง	22
2.9	โครงสร้างจุลภาคแบบเดนไดรต์ของเงินสเตอร์ลิง	23
2.10	ลักษณะผิวโลหะผสมเงินที่ผ่านการทดสอบการหมองภายใต้สภาวะของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ (Na ₂ S) 30 50 และ 70%	26
2.11	ชิ้นงาน Ag-Cu-Zn-In ก่อนและหลังทดสอบกันหมองด้วย Na ₂ S	27
2.12	การบรรยายสีพื้นในระบบ CIE lab ในระบบ 3 มิติ	28
2.13	โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเงินผสมชนิดต่าง ๆ (a) 7.46%Cu (b) 7.30%Cu-0.90%Ca (c) 7.36%Cu-0.165%Si	30
2.14	โครงสร้างจุลภาคถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงานโลหะผสมเงิน ทองแดง ซิลิคอน และแคลเซียม	31
3.1	โลหะที่ใช้ในการทดลอง (a) Silver (b) Copper (c) Pd950 (d) Master alloy Cu/Zn และ (e) Master alloy Cu/Si	38
3.2	ขั้นตอนการหล่อขึ้นทดสอบด้วยเครื่องหล่อสูญญากาศ	39
3.3	การหลอมขึ้นทดสอบด้วยเปลวไฟแบบหัวเป่าแก๊ส LPG/Oxygen	40
3.4	ต้นเงินขึ้นทดสอบ 935	41
3.5	ต้นเงินขึ้นทดสอบ 935Ag ระบบ Ag-Cu-Zn-Si	42
3.6	ต้นเงินขึ้นทดสอบ 950	43
3.7	ขึ้นทดสอบโลหะผสมเงินที่ได้จากการหล่อด้วยเปลวไฟ	44
3.8	เครื่องวัดความแข็งจุลภาคแบบวิกเกอร์	44
3.9	ภาพกล้องจุลทรรศน์แสง ของ Olympus รุ่น BX60M	46
3.10	ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด JEOL รุ่น JSM-5410LV	47
3.11	เครื่องเตรียมตัวอย่างสำหรับ TEM (a) Metal Puncher และ (b) Twin-jet electropolishing	48
3.12	Focused Ion Beam (FIB) Zeiss รุ่น AURIGA 60	50
3.13	การเตรียมตัวอย่างด้วยเครื่อง FIB	51

รูปที่		หน้า
3.14	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน JEOL รุ่น JEM-2010	52
4.1	ความแข็งของชั้นทดสอบหลังหล่อของโลหะผสม 935Ag ในระบบ Ag-Cu-Pd	56
4.2	ความแข็งของชั้นทดสอบหลังหล่อของโลหะผสม 935Ag ในระบบ Ag-Cu-Zn-Si	56
4.3	ความแข็งของชั้นทดสอบหลังหล่อของโลหะผสม 950Ag	57
4.4	การทดสอบการหมองด้วย Na ₂ S เข้มข้น 0.1% ของชั้นทดสอบ 935Ag ระบบ Ag-Cu-Pd หล่อในสุญญากาศ	59
4.5	การทดสอบการหมองด้วย Na ₂ S เข้มข้น 0.1% ของชั้นทดสอบ 935Ag ระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อในสุญญากาศ	59
4.6	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า ΔE และเวลาในการทดสอบการหมองด้วย Na ₂ S 0.1% ในชั้นทดสอบ 935Ag ระบบ Ag-Cu-Pd สภาวะหลังหล่อ	64
4.7	ความสัมพันธ์ระหว่างค่า ΔE และเวลาในการทดสอบการหมองด้วย Na ₂ S เข้มข้น 0.1% ของชั้นทดสอบ 935Ag ระบบ Ag-Cu-Zn-Si สภาวะหลังหล่อ	64
4.8	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชั้นทดสอบระบบ Ag-Cu-Pd สภาวะหลังหล่อ	66
4.9	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชั้นทดสอบระบบ Ag-Cu-Zn-Si สภาวะหลังหล่อ	67
4.10	ภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับและการวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในชั้นทดสอบ 935 0.1Pd V1	85
4.11	การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu และ Ag-Cu-Pd หล่อสภาวะสุญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟ	87
4.12	ภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับและการวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในชั้นทดสอบ 935 0.5Zn V1	93
4.13	การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อสภาวะสุญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟ	95
4.14	การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu และ Ag-Cu-Pd หล่อสภาวะสุญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟ	102
4.15	การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อสภาวะสุญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟ	103
4.16	โครงสร้างจุลภาคบริเวณขอบเกรนของโลหะผสมเงิน Ag-Cu	105
4.17	Bright-field TEM และ EDS โลหะผสมเงิน Ag-Cu สภาวะหลังหล่อ	106
1.18	Bright-field TEM และ EDS ของเฟส Cu ₂ O ในโลหะผสมเงิน Ag-Cu สภาวะหลังหล่อ	107
4.19	Bright-field SEM-STEM บริเวณขอบเกรน ในโลหะผสมเงิน 1.0Pd สภาวะหลังหล่อ	108
4.20	Bright-field TEM และ EDS ของตะกอน Cu ₂ O ในโลหะผสมเงิน 1.0Pd สภาวะหลังหล่อ	109

รูปที่		หน้า
4.21	Bright-field TEM โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 1.0Pd สภาวะหลังหล่อ แสดงตะกอนของเฟส Cu-rich phase ที่มี Pd ผสม	110
4.22	โครงสร้างจุลภาคบริเวณขอบเกรนของโลหะผสมเงิน 1.0Zn-0.1Si สภาวะหลังหล่อ	111
4.23	EDX QuantMap โครงสร้างจุลภาคบริเวณขอบเกรนของโลหะผสมเงิน 1.0Zn-0.1Si สภาวะหลังหล่อ แสดงการตกตะกอนของ Zn บริเวณขอบเกรน	112
4.24	Bright-field TEM และ EDS ของเฟสที่เกินบริเวณขอบเกรนของโลหะผสม 1.0Zn-0.1Si สภาวะหลังหล่อ	113
4.25	Bright-field TEM, SADP และ EDS ของตะกอน Cu_2O ในเฟสหลักของ โลหะผสม 1.0Zn-0.1Si สภาวะหลังหล่อ	115
4.26	FIB (In-lens detector) บริเวณผิวของโลหะ แสดงการเคลื่อนตัวของโครงสร้างผลึกแฝด	117
4.27	FIB (EsB detector) บริเวณผิวของโลหะ แสดงการเคลื่อนตัวของโครงสร้างผลึกแฝด และเฟสซับซ้อนบริเวณ 3 เกรนต่อ	118
4.28	โครงสร้าง 3 มิติ ของเฟสทองแดงบริเวณขอบเกรนและการตกตะกอนอนุภาคทองแดงขนาดเล็กในเฟสหลัก	119

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	เปรียบเทียบคุณสมบัติทางฟิสิกส์และทางกลของโลหะมีค่าและโลหะเจือสำหรับเครื่องประดับ	16
2.2	ปฏิกิริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับการเกิดการหมอง	24
2.3	ส่วนประกอบทางเคมีของโลหะผสมเงินสเตอร์ลิงรวบรวมจาก Patent	33
3.1	ส่วนผสมของโลหะผสมเงิน 935 ที่ส่วนผสมต่าง ๆ	35
3.2	ส่วนผสมของโลหะผสมเงิน 950 ที่ส่วนผสมต่าง ๆ	36
3.3	สภาวะในการเตรียมชิ้นงาน ด้วยเครื่อง Twin-jet electropolishing ด้วยสารละลาย KCN	49
4.1	ส่วนผสมของโลหะผสม 935Ag ที่ส่วนผสมต่าง ๆ ในการทดลองและผลจากการวิเคราะห์ธาตุด้วย ICP	53
4.2	ค่าความแข็งในขั้นทดสอบสภาวะหลังหล่อของโลหะผสม 935Ag	54
4.3	ค่าความแข็งในขั้นทดสอบสภาวะหลังหล่อของโลหะผสมเงิน 950 หล่อในระบบสุญญากาศ และหล่อด้วยเปลวไฟ	55
4.4	การวัดสีระบบ CIELAB จากการทดสอบการหมองด้วย Na ₂ S 0.1% ในโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Pd สภาวะหลังหล่อ	60
4.5	การวัดสีระบบ CIELAB ในโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Zn-Si สภาวะหลังหล่อ	62
4.6	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 935 ระบบ Ag-Cu หล่อภายใต้สุญญากาศและเปลวไฟ	68
4.7	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 935Ag ในระบบ Ag-Cu-Pd หล่อสภาวะสุญญากาศ	69
4.8	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 935Ag ในระบบ Ag-Cu-Pd หล่อด้วยเปลวไฟ	70
4.9	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 935Ag ในระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อภายใต้สุญญากาศ	72
4.10	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 935Ag ในระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อด้วยเปลวไฟ	73
4.11	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 950 ระบบ Ag-Cu	75
4.12	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 950 ระบบ Ag-Cu-Pd	76
4.13	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 950 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si	77
4.14	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินสเตอร์ลิง 93.5Ag-6.5Cu	80
4.15	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Pd หล่อในระบบสุญญากาศ	81
4.16	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Pd หล่อด้วยเปลวไฟ	83
4.17	การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในขั้นทดสอบโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu และ Ag-Cu-Pd	86
4.18	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อในระบบสุญญากาศ	89
4.19	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu- Zn-Si หล่อด้วยเปลวไฟ	91

ตารางที่		หน้า
4.20	การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในชิ้นทดสอบโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si	94
4.21	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 95.0Ag-5.0Cu	97
4.22	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Pd	98
4.23	โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si	99
4.24	การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในชิ้นทดสอบโลหะผสมเงิน 950	101
4.25	สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมตัวอย่าง TEM ของโลหะผสมเงิน 935 สภาวะหลังหล่อด้วย Twin-jet electropolishing	104

บทที่ 1

เอกสารเพื่อยื่นขอการสนับสนุนทุนวิจัย ข้อเสนอโครงการและรายละเอียดการดำเนินงานโครงการฉบับเต็ม

1. ชื่อโครงการ : การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินบางระบบสำหรับเครื่องประดับ
และอิทธิพลของธาตุเจือบางชนิดต่อความแข็งและความต้านทานการหมอง
Microstructural Investigation of Some Silver Alloy Systems for
Jewelry and Effects of Some Alloying Elements on Hardness and
Tarnishing Resistance

2. คณะผู้ดำเนินการวิจัย

2.1 ชื่อหัวหน้าโครงการ

ชื่อ นางสาว ชุตินันต์ จันทน์เมือง
ตำแหน่ง พนักงานมหาวิทยาลัย สายวิชาการ (อาจารย์)
คุณวุฒิ Ph.D. (Materials Science) จาก Chiang Mai University
ความชำนาญ Electron microscopy, TEM specimen preparation,
Interfacial investigation, Glass-to-metal sealing
ความสนใจพิเศษ Materials for jewelry, Microstructure of precious metal
สถานที่ทำงาน คณะอัญมณี มหาวิทยาลัยบูรพา วิทยาเขตสารสนเทศจันทบุรี
ตำบลโขมง อำเภอบ้านใหม่ จังหวัดจันทบุรี 22170
โทรศัพท์ 0-3931-0000 ต่อ 3514
โทรสาร 0-3943-2950
E-mail chutimun@buu.ac.th และ chutimunta@hotmail.com
ความรับผิดชอบในโครงการ หัวหน้าโครงการ
เวลาที่ใช้ในโครงการวิจัย 20 ชั่วโมงต่อสัปดาห์

2.2 นักวิจัยที่ปรึกษาลำดับที่ 1

ชื่อ นาย ธรณินทร์ ไชยเรืองศรี
ตำแหน่ง รองศาสตราจารย์
คุณวุฒิ Ph.D. (Metallurgy) จาก University of Leeds, UK
ความชำนาญ Metallurgy, Electron microscopy, Glass-to-Metal joining
สถานที่ทำงาน ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ตำบลสุเทพ อำเภอเมือง จังหวัดเชียงใหม่ 50200

โทรศัพท์ 0-5394-3405

โทรสาร 0-5389-2262

E-mail chato@chiangmai.ac.th

ความรับผิดชอบในโครงการ ที่ปรึกษาโครงการวิจัย

เวลาที่ใช้ในโครงการวิจัย ตลอดระยะเวลาได้รับทุน

2.3 นักวิจัยที่ปรึกษาลำดับที่ 2

ชื่อ Dr. John Thomas Harry Pearce

ตำแหน่ง ผู้เชี่ยวชาญทางโลหะ

คุณวุฒิ Ph.D. (Metallurgy) จาก University of Aston in Birmingham,
UK

ความชำนาญ Metallurgy, Metal Casting

สถานที่ทำงาน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์
และเทคโนโลยี กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

โทรศัพท์ 0-5335-3503, 081-9138939

โทรสาร 0-5389-2262

E-mail jthp@mtec.or.th

ความรับผิดชอบในโครงการ ที่ปรึกษาโครงการวิจัย

เวลาที่ใช้ในโครงการวิจัย ตลอดระยะเวลาได้รับทุน

3. สาขาวิชาที่ทำการวิจัย สาขาวัสดุศาสตร์และโลหะวิทยาสำหรับโครงสร้างจุลภาคของโลหะ ผสมเงินสำหรับเครื่องประดับ

4. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

อุตสาหกรรมอัญมณีและเครื่องประดับเป็นอุตสาหกรรมที่มีมูลค่าส่งออกอยู่ใน 5 อันดับแรกของ
สินค้าส่งออก เนื่องจากความได้เปรียบหลายประการของไทย เช่น มีแรงงานฝีมือดีในการเจียรรัน รวมถึง
ความสามารถพิเศษในการเผาผลายให้สวยงาม แต่เนื่องจากในอุตสาหกรรมอัญมณีนั้น นอกจากความโดดเด่น
ในความสวยงามของอัญมณีแล้ว วัสดุที่นำมาผลิตเครื่องประดับก็มีความสำคัญไม่แพ้กัน เนื่องจากวัสดุ
ที่ใช้ทำเครื่องประดับเป็นโลหะมีค่า มีความสวยงาม และมีราคาสูง เช่น ทอง (Au) เงิน (Ag) แพลทินัม
(Pt) และแพลเลเดียม (Pd) เป็นต้น

หนึ่งในกลุ่มโลหะมีค่าเหล่านี้ โลหะเงินจัดเป็นโลหะชนิดหนึ่งที่มีความต้องการและความนิยมใน
ตลาดทั้งในประเทศและต่างประเทศสูง เป็นโลหะที่มีสมบัติในการสะท้อนแสงได้สูงถึง 95% จึงทำให้ผิว
โลหะหลังการขัดมีลักษณะมันวาว ทั้งยังมีความอ่อนตัว สามารถถักเป็นเส้นและขึ้นรูปได้ดี จึงมักนิยมทำ
เป็นเครื่องประดับต่าง ๆ แต่เนื่องจากโลหะเงินบริสุทธิ์นั้นมีความอ่อนตัวมากเกินไป ไม่มีความแข็งแรง
เพียงพอ จึงมีการปรับปรุงสมบัติของโลหะเงินให้เหมาะกับการทำเป็นเครื่องประดับมากขึ้น โดยโลหะเงิน
ผสมนี้จะต้องมีปริมาณเงินไม่น้อยกว่า 92.5% โดยน้ำหนัก การปรับปรุงสมบัติโลหะเงินผสม เช่น การเพิ่ม

ความแข็งแรงโดยการเจือด้วยทองแดง (Cu) การเจือสังกะสี (Zn) หรือฟอสฟอรัส (P) ในระหว่างการผลิตเงิน เพื่อช่วยกำจัดออกซิเจนในน้ำโลหะเหลว เป็นต้น

โลหะผสมเงินมีคุณสมบัติที่คล้ายกับโลหะผสมทั่วไป เช่น ทองเหลือง บรอนซ์ และทองกระรัตต่ำ (8-10 กระรัต) คือสามารถเกิดปัญหาเนื่องจากความหมองและจุดดำเหมือนการเกิดสนิม เนื่องจากโลหะเงินเกิดออกไซด์ได้ง่ายโดยการสัมผัสกับความชื้นในอากาศ ซึ่งจะทำให้โลหะเกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำตาลหรือเฉดสีต่าง ๆ เช่น น้ำเงิน เหลือง เขียว และดำชั้นเรื่อย ๆ ซึ่งปัญหาเหล่านี้จะไม่พบในโลหะชั้นสูงเช่นทองคำบริสุทธิ์ แพลลาเดียม แพลทินัม หรือเงินบริสุทธิ์ ซึ่งการเกิดการหมองในโลหะเจือนั้นเกิดจากกระบวนการที่ซับซ้อนจากปัจจัยทางเคมีและฟิสิกส์ ยากที่จะระบุได้แน่นอน แต่ปัจจัยหนึ่งที่แน่นอนในการเกิดปฏิกิริยานี้ คือมีความสัมพันธ์กับสารเคมีที่มีส่วนประกอบของกำมะถัน ซึ่งเกี่ยวเนื่องอย่างมากกับสภาพแวดล้อมในเขตอุตสาหกรรมและในเมือง ถึงแม้ว่าปัจจุบันยังไม่สามารถค้นพบวิธีที่จะป้องกันการเกิดการหมองได้อย่างสมบูรณ์ แต่ก็สามารถยืดระยะเวลาการเกิดการหมองออกไปได้ โดยทั่ว ๆ ไปแบ่งวิธีการป้องกันการหมองออกเป็นสามระดับคือ

- 1) การเลือกวัตถุดิบหรือโลหะผสมที่เหมาะสม โดยการเติมธาตุเจือเพื่อปรับปรุงสมบัติของโลหะ เช่น การเพิ่มโลหะชั้นสูง การเจือซิลิกอน (Si) และสังกะสี (Zn) เพื่อเพิ่มความสามารถต่อต้านทานการหมองและการกัดกร่อน หรือการเติมสารบางชนิดเพื่อให้ขนาดเกรนของโลหะเล็กลง (grain refiner) เป็นต้น
- 2) การเคลือบหรือชุบผิว ซึ่งสามารถป้องกันหรือยืดเวลาการเกิดการหมองออกไป เช่น การชุบด้วยโลหะเงินบริสุทธิ์ การชุบด้วยโรเดียม การชุบสารอินทรีย์กันหมอง
- 3) การเก็บรักษาพื้นผิวที่ดี เช่น เก็บในสภาวะที่ป้องกันการกัดกร่อน

แต่เนื่องจากในการเติมโลหะมีตระกูลเพื่อเป็นส่วนผสมของเงินเจือ นั้น จะทำให้ราคาต้นทุนในกระบวนการผลิตเพิ่มสูงขึ้นมาก จึงไม่นิยมใช้เงินที่เจือด้วยโลหะมีตระกูล ดังนั้นการผลิตเงินผสมในอุตสาหกรรมเครื่องประดับโดยทั่วไปนั้น การเติมซิลิกอนและสังกะสีจึงเป็นตัวแปรสำคัญในการปรับปรุงสมบัติการต้านทานการหมองที่นิยมใช้เป็นโลหะเงินผสม เนื่องจากมีราคาถูกและสมบัติเงินผสมที่ได้มีประสิทธิภาพต่อการต้านทานการหมองเช่นเดียวกับในทองเหลือง บรอนซ์ และทองกระรัตต่ำ นอกจากนี้เนื่องจากในโลหะเงินผสมโดยทั่วไปนั้น มีทองแดงผสมอยู่ประมาณร้อยละ 7.5 % โดยน้ำหนัก ซึ่งทองแดงนี้ก็เป็นปัจจัยหลักในการเร่งปฏิกิริยาเคมีในโลหะผสมเงิน เนื่องจากสามารถเกิดสนิมรุนแรง ดังนั้นปัจจุบันจึงได้มีการพยายามพัฒนาโลหะผสมเงินที่ไม่มีทองแดงหรือมีในปริมาณน้อย ซึ่งโลหะดังกล่าวนี้ยังอยู่ในระหว่างการพัฒนา

จากปัญหาดังกล่าวนี้ จะเห็นได้ว่าการศึกษเกี่ยวกับโครงสร้างจุลภาคในโลหะเงินผสมนั้น มีความสำคัญและความจำเป็นเป็นอย่างมาก เนื่องจากโครงสร้างทางจุลภาคเป็นปัจจัยในการกำหนดสมบัติของวัสดุ แต่ปัจจุบันนี้เป็นที่ทราบกันดีว่างานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวโลหะผสมที่ใช้ในเครื่องประดับนั้นมีน้อยมาก อีกทั้งยังยากแก่การหาเอกสารอ้างอิงโดยเฉพาะทางวิชาการในเชิงโลหะวิทยาของเงินผสมเพื่อใช้เป็นเครื่องประดับ นอกจากนี้ยังไม่พบรายงานการวิจัยเกี่ยวกับโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยายสูงของโลหะเงินผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) เนื่องจากวิธีดังกล่าวต้องอาศัยความชำนาญทั้งการเตรียมตัวอย่าง การใช้งาน รวมถึงการวิเคราะห์ผล ทั้งที่

เป็นเทคนิคที่สามารถตอบถึงกลไกและอิทธิพลของโลหะเจือต่าง ๆ ต่อความแข็งและความต้านทานการหมองของโลหะผสมเงินต่าง ๆ และเนื่องจากผู้ทำการวิจัยในโครงการนี้ มีความเชี่ยวชาญในเทคนิคดังกล่าว อีกทั้งที่ปรึกษาในงานวิจัย เป็นบุคคลคุณภาพในด้านโครงสร้างจุลภาคของโลหะวิทยา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสามารถใช้เป็นการส่งเสริมองค์ความรู้พื้นฐานที่มีอยู่และการสร้างองค์ความรู้ใหม่ ๆ เป็นแนวทางในการวิจัยทางโลหะวิทยาของโลหะเงินผสม และยังเป็นการพัฒนาศักยภาพทั้งทางวิชาการและส่งเสริมการพัฒนาในอุตสาหกรรมเครื่องประดับของไทยเพื่อก้าวสู่การเป็นผู้นำในอุตสาหกรรมเครื่องประดับอย่างสมบูรณ์ในอนาคตอีกด้วย

5. วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1) เพื่อศึกษาอิทธิพลของทองแดง แพลเลเดียม สังกะสี และซิลิกอน ต่อความแข็งและความต้านทานการหมอง ในโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินที่ใช้เป็นเครื่องประดับ
- 2) เพื่อศึกษาถึงผลของวิธีการหล่อแบบใช้เปลวไฟและสุญญากาศต่อโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน
- 3) เพื่อพัฒนาความรู้ทางวิชาการสู่อุตสาหกรรมเครื่องประดับของไทย เพื่อการปรับปรุงสมบัติของโลหะที่ใช้ทำเครื่องประดับ
- 4) เพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ผลการวิจัยลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

6. ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature review) และเอกสารอ้างอิง

การปรับปรุงสมบัติทั่วไปของโลหะผสมเงิน

โลหะเงินบริสุทธิ์นั้นมีสมบัติยืดหยุ่นสูง สามารถดัดขึ้นรูปได้ง่าย แต่เนื่องจากไม่มีความแข็งแรงเพียงพอ สำหรับการใช้เป็นเครื่องประดับ ดังนั้นจึงต้องมีการเติมโลหะบางชนิดลงไปเพื่อปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ โดยโลหะผสมเงินหรือโลหะเงินเจือในการทำเป็นเครื่องประดับนั้นจะต้องมีปริมาณเงินไม่น้อยกว่า 92.5% โดยน้ำหนัก ซึ่งธาตุที่นิยมเติมเพื่อปรับปรุงสมบัติของโลหะเงิน เช่น การเติมทองแดง (Cu) เพื่อเพิ่มความแข็งแรง การเติมสังกะสี (Zn) หรือฟอสฟอรัส (P) เพื่อช่วยกำจัดออกซิเจนในน้ำโลหะเหลว เป็นต้น โดยโลหะเงินผสมสำหรับเครื่องประดับที่ปรับปรุงสมบัติทางความแข็งที่มีส่วนผสมของทองแดงอยู่ในปริมาณ 7.5 % โดยน้ำหนัก นั้นเรียกว่า เงินสเตอร์ลิง (Sterling Silver) โดยในการปรับปรุงและพัฒนาสมบัติของเงินสเตอร์ลิงเพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานนั้นสามารถทำได้โดยการลดปริมาณของทองแดงลงเนื่องจากเงินสเตอร์ลิงหลังการหล่อ (as-cast sterling-silver alloy) จะมีค่าความแข็งอยู่ที่ประมาณ 60-70 HV ซึ่งเป็นค่าที่น้อยมากเมื่อเทียบกับโลหะทั่วไป [1] ดังนั้นการเจือธาตุต่าง ๆ เช่น สังกะสี (Zn) ซิลิกอน (Si) เจอเมเนียม (Ge) อิริเดียม (Ir) และโบรอน (B) สามารถปรับปรุงสมบัติในระหว่างการหล่อขึ้นรูปได้

เนื่องจากเอกสารและงานวิจัยในโลหะสำหรับเครื่องประดับนั้นมีน้อยมาก ในที่นี้จึงได้ค้นคว้าและรวบรวมเอกสารที่เกี่ยวข้องในการปรับปรุงสมบัติของโลหะผสมเงินที่ใช้งานเฉพาะในด้านอื่น ๆ ด้วย เช่น โลหะผสมเงินทางทันตกรรม โลหะผสมเงินทางอุตสาหกรรมและทางอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น ซึ่งกรรมวิธีใน

การปรับปรุงโลหะผสมเงินในด้านต่าง ๆ เหล่านี้ อาศัยหลักการเดียวกัน จึงสามารถเป็นความรู้พื้นฐานสำหรับโลหะผสมเงินในงานเครื่องประดับได้เช่นกัน โดยการควบคุมสมบัติของโลหะผสมเงินนั้นมีปัจจัยเกี่ยวข้องหลายประการ เช่น ส่วนผสม สภาวะและอุณหภูมิในการหล่อ รวมถึงการควบคุมโครงสร้างจุลภาคโดยผ่านกระบวนการปรับปรุงสมบัติด้วยความร้อน (heat treatment) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงภายหลังการหล่อ เป็นต้น ซึ่งปัจจัยเหล่านี้มีผลโดยตรงต่อความแข็งแรงของโลหะผสมเงิน นอกจากนี้ลักษณะสัณฐานของเฟสที่เกิดในกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ ก็มีความสำคัญเป็นอย่างมากเพราะต้องควบคุมสภาวะของอุณหภูมิ เวลาและอัตราในการทำให้เย็นตัว (quenching) เพื่อทำให้โลหะเกิดเฟสเป็นเนื้อเดียวกัน (homogenization) กระบวนการในการเพิ่มความแข็งแรงสำหรับเงินสเตอร์ลิงประกอบด้วยขั้นตอนหลัก ๆ ดังนี้ [1]

- 1) ทำให้มีเฟสเป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิสูงกว่า 1018 K เพื่อให้อะตอมของทองแดงละลายในตัวทำละลายที่เป็นเงิน
- 2) ทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วเพื่อป้องกันการตกผลึกของอนุภาคที่มีทองแดงเป็นส่วนประกอบในปริมาณสูง
- 3) อบบ่ม (ageing) ที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 573 K เพื่อให้อนุภาคขนาดใหญ่ที่มีทองแดงผสมเกิดการละลาย

นอกจากนี้การศึกษาการเปลี่ยนเฟสและโครงสร้างจุลภาคในระหว่างการอบบ่ม (aging) ของโลหะผสมในระบบ Ag-Pd-Cu-Au โดยใช้เทคนิค XRD และ SEM [2] พบว่า ในโลหะผสมเงินที่ผ่านอุณหภูมิปรับปรุงทางความร้อนที่ 700°C และอบบ่มที่อุณหภูมิระหว่าง 350-400°C นั้นจะมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้นจนถึงค่าสูงสุดค่าหนึ่งเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น หลังจากนั้นความแข็งแรงก็จะลดลงอย่างต่อเนื่อง ซึ่งความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้นในช่วงแรกนี้ คาดว่าเนื่องจากการตกผลึกของอนุภาคที่มีทองแดงผสมอยู่ในปริมาณสูง เมื่อเพิ่มเวลาของการอบบ่มมากขึ้น อนุภาคที่มีทองแดงเป็นส่วนประกอบหลักนี้ จะมีขนาดใหญ่มากขึ้น ดังนั้นการทำให้เกิดเฟสเป็นเนื้อเดียวกันจึงเป็นผลดีต่อสมบัติของโลหะเงินมากที่สุด จึงได้มีการศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมในการป้องกันการตกผลึกของทองแดงในลักษณะดังกล่าว โดยอาศัยการวัดการต้านทานทางไฟฟ้าของวัสดุในสภาวะอบบ่มที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ โดยศึกษาถึงสภาวะที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสและการตกผลึก ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยเทอร์โมไดนามิกและจากการตรวจสอบเฟสในชิ้นงานก่อนการอบบ่มด้วยเทคนิค XRD, SEM และ EDS สามารถยืนยันการเกิดนิวเคลียสของผลึกที่มีปริมาณทองแดงสูง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 1µm เกิดขึ้นในเฟสหลักซึ่งเป็นเงิน นิวเคลียสดังกล่าวนี้อาจมีลักษณะเป็นแบบมีเนื้อสม่ำเสมอ เมื่อเพิ่มเวลาในการอบบ่มมากขึ้น ผลึกดังกล่าวนี้จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากการแพร่มารวมตัวกันของทองแดงซึ่งผสมอยู่ในเนื้อโลหะเงินซึ่งเป็นเฟสหลัก (matrix) [1] ในขณะการศึกษาเกี่ยวกับการผสมโลหะออกไซด์ (metal oxide) เช่น CdO, SnO₂ และ ZnO ในโครงสร้างหลักของเงิน [3] พบว่า ออกซิเจน (O) ที่ผสมอยู่ในเนื้อเงินจะเคลื่อนที่มารวมตัวกันด้วยกลไกการแพร่ โดยอาศัยทั้งการแพร่ตามแนวเลททิซของเงินรวมถึงแพร่ตามความบกพร่อง (defect) ของผลึก โดยในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำ ออกซิเจนจะแพร่ผ่านโครงสร้างเงินโดยกลไกการแพร่แบบแทรกที่ (interstitial mechanism) ผ่านบริเวณที่มีความต้านทานการแพร่ต่ำ เช่น รอยต่อเกรน (grain boundary) และบริเวณผิวอิสระ (free surface) ในขณะการแพร่ในสภาวะอุณหภูมิสูง อะตอมของออกซิเจนจะแพร่ออกไปสู่ระนาบที่มีดัชนี

ต่ำลง (low indexed planes) ดังนั้นในสภาวะนี้อะตอมของออกซิเจนจะสามารถแพร่เข้าไปแทนที่ (substitute) ในตำแหน่งของอะตอมของเงินได้ ในกระบวนการแพร่แบบหลังนี้จะเป็นสาเหตุให้เกิดโครงสร้างเป็นลักษณะชั้น ๆ (lamellar microstructure) ในโครงสร้างหลักของเงินได้ โดยโลหะผสมในระบบ Ag-4wt.%Er พบว่าชิ้นงานที่ผ่านการอบอ่อน (anneal) ตั้งแต่ 400-700 °C ในอากาศ จะเกิดโครงสร้างแบบเป็นชั้น ๆ ดังกล่าวนี้นี้ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการอบอ่อนวัสดุในระบบนี้ไม่ควรเกิน 300 °C [3]

การเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของโลหะผสมเงินในระบบ Ag-Pd-Cu-Au เพื่อโลหะผสมทางทันตกรรม [2] โดยใช้เทคนิค XRD, SEM และ EDS พบว่าในโลหะผสมที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 5 นาที ในบรรยากาศอาร์กอน และทำให้เย็นอย่างรวดเร็ว (quench) ในอ่างน้ำแข็งเพื่อไม่ให้โลหะแข็งตัวในสภาพสมดุล หลังจากนั้นทำการบ่มที่อุณหภูมิ 350-400 °C พบว่าค่าความแข็งแรงของโลหะผสมเพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุดเมื่อเพิ่มเวลาในการบ่ม หลังจากนั้นจะค่อย ๆ ลดลงอย่างต่อเนื่อง และพบว่าการเพิ่มขึ้นของความแข็งแรงในช่วงแรกของการบ่ม เกิดจากการตกผลึกของอนุภาคที่มีทองแดงสูงและมี Pd ละลายผสมอยู่ และเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นอนุภาคนี้อาจจะโตขึ้น ซึ่งมีผลให้ความแข็งแรงของวัสดุลดลง

ในการศึกษาเงินผสมในระบบ Ag-Pd เพื่อวัสดุทางทันตกรรมนั้น ก็มีการพบโครงสร้างขนาดเล็กลักษณะเป็นชั้น ๆ เกิดขึ้นในโลหะหลังการหล่อ (as-cast) เช่นเดียวกัน [4] และหลังจากการปรับปรุงสมบัติโดยการอบอ่อน พบว่าโครงสร้างนี้มีการตกผลึกใหม่เป็นสารประกอบที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน จึงทำให้โลหะผสมนี้มีความแข็งแรงมากขึ้น

การปรับปรุงสมบัติด้านการหมองของโลหะเงินผสม

เนื่องจากโลหะเงินเป็นโลหะที่เกิดการหมองได้ง่ายชนิดหนึ่ง สาเหตุของการหมองนี้เกิดจากปฏิกิริยาเคมีของโลหะกับก๊าซที่อยู่ในบรรยากาศ เกิดการกัดกร่อนขึ้นเป็นฟิล์มออกไซด์บริเวณผิวของโลหะ ชั้นฟิล์มนี้มีความหนาประมาณ 10-20 นาโนเมตร [5] ซึ่งนอกจากในโลหะเงินแล้ว การหมองยังสามารถเกิดในโลหะทองแดง ทองเหลืองและอะลูมิเนียม ได้เช่นกัน แต่ในโลหะเงินผสมนั้น ออกไซด์จะอยู่ในรูปของสารประกอบคลอไรด์ สารประกอบซัลไฟด์และซัลเฟอร์ เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (hydrogen sulphide) เป็นต้น งานวิจัยเกี่ยวกับการกันหมองและการกัดกร่อนของเงินในระบบ Ag-Pd และ Ag-Cu [6,7] ยืนยันการกัดกร่อนของโลหะผสมเงิน มีความรุนแรงมากขึ้นเมื่อโลหะผสมอยู่ภายใต้สภาวะที่มีคลอไรด์เป็นส่วนประกอบ

สำหรับการป้องกันการหมองในโลหะผสมเงินที่ใช้เป็นเครื่องประดับนั้น ปัจจุบันสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การชุบด้วยโลหะเงินบริสุทธิ์ การชุบด้วยโรเดียม (Rd) การเคลือบสารเคมีกันหมอง และการพัฒนาโลหะผสมของเงิน เป็นต้น งานวิจัยเกี่ยวกับการป้องกันการหมองนั้นส่วนมากนิยมใช้การเคลือบป้องกันการหมอง ดังนั้นจึงมีวิธีการในการป้องกันการหมองหลากหลาย เช่น มีการพัฒนาระบบการเคลือบด้วย plasmopolymer [5] เพื่อใช้ในการผลิตเงินในการทำเครื่องประดับขึ้นในประเทศเยอรมัน พบว่าชั้นฟิล์มที่เคลือบบนตัวเรือนเครื่องประดับนั้น สามารถป้องกันการหมองได้เป็นอย่างดี อีกทั้งยังสามารถป้องกันการขีดข่วนที่เกิดขึ้นตอนการบรรจุได้ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการป้องกันการหมองด้วยการเคลือบด้วยฟิล์มของ poly(amino-triazole) และ hexadecane-thiol [8] โดยการใช้กระบวนการ

สังเคราะห์ทางไฟฟ้าเคมี การวิเคราะห์ฟิล์มที่เคลือบโดยการวัดการสะท้อนแสง และการทดสอบด้วย
กระบวนการไฟฟ้าเคมี พบว่าฟิล์มที่เกิดขึ้นมีลักษณะใส ไม่มีสี แต่ฟิล์มของ thiol จะมีการหลุดลอกได้ง่าย
เมื่อโดนความร้อน

ดังจะเห็นได้จากการทบทวนเอกสารทางวิชาการที่ผ่านมา ยังไม่ผู้ใดเสนอคำอธิบายที่ชัดเจน
เกี่ยวกับผลของโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินดังกล่าวต่อพฤติกรรมและกลไกการต้านทานการหมอง
ดังนั้นงานวิจัยนี้นอกจากสามารถส่งเสริมองค์ความรู้พื้นฐานเพื่อเป็นแนวทางสู่การวิจัยทางโลหะวิทยาของ
โลหะผสมเงินแล้ว องค์ความรู้ใหม่ที่ได้จากงานวิจัยยังสามารถส่งเสริมและพัฒนาอุตสาหกรรมอัญมณีและ
เครื่องประดับของไทย เพื่อก้าวสู่ความเป็นหนึ่งแห่งวงการเครื่องประดับอีกด้วย

7. การเชื่อมโยงกับนักวิจัยที่เป็นผู้เชี่ยวชาญในสาขาวิชาที่ทำการวิจัย

7.1 ภายในประเทศ

ผู้วิจัยกำลังปฏิบัติงานร่วมมือทางการวิจัยกับผู้เชี่ยวชาญในสาขาโลหะวิทยา โดยเฉพาะการ
วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของโลหะและโลหะผสมโดยใช้เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
(Scanning Electron Microscopy, SEM) และจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission
Electron Microscopy, TEM) ของประเทศ คือ รองศาสตราจารย์ ดร. ธรณินทร์ ไชยเรืองศรี และ ดร.
มานิช นาคสาทา ซึ่งเป็นผู้เชี่ยวชาญทางการเตรียมตัวอย่างบางเพื่อวิเคราะห์โครงสร้างด้วย TEM โดยได้
ร่วมปฏิบัติงานวิจัย ณ ห้องปฏิบัติการวิจัยการต่อโลหะ-เซรามิก ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะ
วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และศูนย์วิจัยและบริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอน (EMRSc)
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เป็นเวลานานในขณะศึกษาปริญญาเอก ณ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และในขณะ
กำลังศึกษาในสถาบันแห่งนี้ นักวิจัยยังมีโอกาสได้ร่วมงานกับผู้เชี่ยวชาญในสาขาโลหะ จากศูนย์เทคโนโลยี
โลหะและวัสดุแห่งชาติ คือ Dr. John T. H. Pearce ซึ่งเป็นนักวิชาการผู้มีความรู้ ความเชี่ยวชาญและ
ประสบการณ์อย่างสูง ทั้งในโลหะวิทยาของโลหะหล่อ โครงสร้างจุลภาคและการปรับปรุงคุณสมบัติของ
โลหะหล่อ นอกจากนี้ยังได้มีโอกาสและประสบการณ์อันมีค่ายิ่งในการได้เคยร่วมงานกับนักวิจัยผู้มีชื่อเสียง
ระดับแนวหน้าของประเทศ คือ ศ.เกียรติคุณ ดร.ถิรพัฒน์ วิลัยทอง ที่ปรึกษาและอดีตผู้อำนวยการ
ศูนย์วิจัยนิวตรอนพลังงานสูง มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และ รองศาสตราจารย์ ดร. ประยูร ส่งสิริฤทธิกุล
รักษาการหัวหน้าฝ่ายการประยุกต์แสงซินโครตรอน ศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน
แห่งชาติ

7.2 ต่างประเทศ

ผู้วิจัยได้มีโอกาสร่วมงานกับผู้เชี่ยวชาญในสาขาต่าง ๆ ในต่างประเทศหลายท่าน ในระหว่างที่
ผู้วิจัยศึกษาและวิจัยระดับปริญญาเอกที่ Lehigh University ประเทศสหรัฐอเมริกา อาทิเช่น Prof. Dr.
Himanshu Jain ซึ่งมีความเชี่ยวชาญอย่างมากเกี่ยวกับสมบัติทางกลของวัสดุ โดยเฉพาะแก้วเพื่อการใช้
งานทางแสงและทางอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งนอกจากเป็นอาจารย์และนักวิจัยประจำที่ Lehigh University แล้ว
ยังเป็นหัวหน้าศูนย์วิจัย NSF's International Materials Institute for New Functionality in Glass
ซึ่งเป็นหน่วยงานที่มีการวิจัยร่วมกับหลายหน่วยงานทั้งภายในและภายนอกประเทศอีกด้วย และผู้วิจัยยัง

ได้ร่วมงานกับผู้เชี่ยวชาญทั้งทางด้านโลหะ และการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของโลหะโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) คือ Prof. Dr. Charles E. Lyman ซึ่งนอกจากเป็นผู้ชำนาญเป็นพิเศษในสาขาดังกล่าวแล้ว ยังเคยเป็นประธานของ Microscopy Society of America (President, 1991) และ the Microbeam Analysis Society (President, 2000) ด้วย นอกจากนี้ยังได้เคยร่วมงานกับ Assoc. Prof. Dr. Masashi Watanabe ซึ่งเป็นนักวิจัยทางโลหะที่มีความเชี่ยวชาญเป็นพิเศษทางด้านการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคต่าง ๆ เช่น analytical electron microscopy (AEM), atomic-resolution high angle annular dark-field (HAADF) imaging in scanning transmission electron microscopy (STEM) และ electron-energy loss spectroscopy (EELS) รวมถึง Dr. Alfred Miller ซึ่งเป็นผู้เชี่ยวชาญเกี่ยวกับการวิเคราะห์ด้วย X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีความไวสูงต่อการวิเคราะห์บริเวณผิว (surface sensitive)

ทั้งนี้ผู้วิจัยได้มีการติดต่อเชื่อมโยงกับท่านผู้เชี่ยวชาญเหล่านี้ตลอดมา เพื่อขอคำปรึกษาและข้อเสนอแนะในด้านต่าง ๆ ซึ่งจะมีผลให้การดำเนินงานวิจัยมีความสะดวกและชัดเจนมากขึ้น ในกรณีที่มีปัญหาเกิดขึ้นในการทำวิจัย

8. ระเบียบวิธีวิจัย

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการถึงโครงสร้างจุลภาคของโลหะเงินบริสุทธิ์และโลหะผสมเงินในระบบต่าง ๆ โดยหล่อขึ้นรูป 2 วิธี คือ วิธีการหล่อด้วยเปลวไฟและการหล่อด้วยระบบสุญญากาศ ซึ่งวิธีการหล่อแบบใช้เปลวไฟนั้นใช้เพื่อการขึ้นรูปโลหะด้วยมือ ในขณะที่การหล่อในเครื่องหล่อจะสามารถควบคุมอุณหภูมิและความดันขณะหล่อ ซึ่งนิยมใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมเครื่องประดับ โดยมีรายละเอียดทั้งหมดพอสังเขป ดังนี้

- 8.1 ศึกษาค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลจากเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
- 8.2 จัดซื้อวัสดุและอุปกรณ์
- 8.3 จัดเตรียมโลหะผสมเงินในระบบ Ag-Cu, Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si หลอมโลหะผสมเงินด้วยวิธีการหล่อทั้งแบบใช้เปลวไฟและหล่อในระบบสุญญากาศ
- 8.4 ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค และลักษณะสัญญาณวิทยาของเฟสที่เกิด ด้วยเทคนิค XRD รวมถึงกล้องจุลทรรศน์แสง (optical microscopy) และ SEM
- 8.5 วัดความแข็งของโลหะผสมที่ได้จากการหล่อในสถานะต่าง ๆ
- 8.6 เปรียบเทียบวิเคราะห์ผลการทดลองต่อโครงสร้างจุลภาคที่ได้จากการหล่อโลหะผสมเงินที่อัตราส่วนผสมต่าง ๆ ทั้งวิธีการหล่อด้วยเปลวไฟและการหล่อในสุญญากาศ
- 8.7 ทดสอบความสามารถในการต้านทานต่อการหมอง ภายใต้สภาวะการเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่เป็นกรด
- 8.8 เตรียมตัวอย่างเพื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วย TEM
- 8.9 ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยายสูง ด้วย TEM พร้อมทั้งวิเคราะห์องค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของเฟสด้วยเทคนิค EDS และ SAD

- 8.10 เปรียบเทียบวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมจากการตรวจสอบและวิเคราะห์ด้วย
เครื่อง TEM
- 8.11 อภิปรายผลการทดลองที่ได้จากการการศึกษาความสัมพันธ์ขององค์ประกอบทางเคมี ของ
โลหะผสมเงินที่ได้ในการหล่อที่ส่วนผสมและสภาวะต่าง ๆ เพื่อเปรียบเทียบความแตกต่าง
ของโครงสร้างจุลภาคต่อความแข็งและความต้านทานการหมองในโลหะผสมดังกล่าว
- 8.12 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะในรูปแบบการเขียนรายงานและเตรียมผลงานเพื่อการ
ตีพิมพ์
- 8.13 นำความรู้ที่ได้จากงานวิจัยเผยแพร่ให้เอกชนที่สนใจและเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งใน
และต่างประเทศ พร้อมก็นำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

9. ขอบเขตของการวิจัย

เพื่อศึกษาถึงความสัมพันธ์ของธาตุผสมต่อโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน เพื่อเข้าใจถึงกลไก
ของโครงสร้างต่อความแข็งและความสามารถในการต้านทานการหมองของโลหะผสมเงินในระบบ Ag-Cu,
Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si รวมถึงโลหะผสมเงินที่เติมสารกันหมองทางการค้า เปรียบเทียบระหว่าง
โลหะเงินบริสุทธิ์ โดยการหล่อขึ้นรูปทั้งในระบบการให้เปลวไฟโดยตรงและระบบการหล่อในสุญญากาศ
และตรวจวัดความแข็งและความต้านทานการหมอง การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและสัณฐาน จะทำ
ด้วยเทคนิค XRD กล้องจุลทรรศน์แสง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนทั้งแบบส่องกราดและส่องผ่าน รวมถึง
การใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS และ SAD

10. อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

10.1 อุปกรณ์ที่มีอยู่แล้ว

- 10.1.1 อุปกรณ์ในการหล่อตัวอย่างทั้งในวิธีการหล่อแบบเปลวไฟและเครื่องหล่อ
สุญญากาศ
- 10.1.2 เครื่องมือในการวัดความแข็ง (hardness tester)
- 10.1.3 เครื่องมือในการตรวจวิเคราะห์ลักษณะเฟสที่เกิดขึ้น ได้แก่ X-ray
diffractometer (XRD) และ Energy Dispersive X-ray Spectrometer
(EDS)
- 10.1.4 เครื่องมือในการเตรียมตัวอย่างสำหรับ TEM ได้แก่ เครื่อง dimple grinder
เครื่องกัดด้วยสารละลายเคมีแบบสองทาง (twin-jet electropolishing) และ
เครื่องขัดด้วยไอออนความแม่นยำสูง (Precision Ion Polishing System,
PIPS)
- 10.1.5 เครื่องมือในการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาค ได้แก่ กล้องจุลทรรศน์แสง
(optical microscope) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning

electron microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน
(transmission electron microscope, TEM)

10.2 อุปกรณ์ที่ต้องจัดหาเพิ่ม (และจัดสร้างเพิ่ม)

10.2.1 อุปกรณ์ในการวัดความต้านทานการหมอง

10.2.2 เครื่องขัดตัวอย่างแบบจานหมุน

11. แผนการดำเนินงานตลอดโครงการ

แผนงานปีที่ 1

ในปีที่ 1 นี้ ผู้วิจัยมีเป้าหมายในการศึกษาถึงส่วนผสมขององค์ประกอบทางเคมีของโลหะผสมเงิน
ต่อความสามารถในการต้านทานการหมองเบื้องต้น รวมถึงผลของธาตุผสมต่อโครงสร้างจุลภาคดังกล่าว
โดยมีแผนขั้นตอนการดำเนินงานดังนี้

- ศึกษาและค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
- หาส่วนประกอบทางเคมีที่เหมาะสมในการผลิตโลหะผสมเงินที่ใช้ในเครื่องประดับ ในระบบ
Ag-Cu, Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si รวมถึงโลหะผสมเงินที่เดิมสารกันหมองทางการค้า
- หล่อโลหะผสมเงินทั้งวิธีการหล่อด้วยเปลวไฟและการหล่อในระบบสุญญากาศ
- จัดสร้างระบบในการตรวจวัดความต้านทานการหมองของโลหะผสม
- ตรวจวัดความสามารถในการต้านทานความหมองและการกัดกร่อน
- ตรวจวัดความแข็งแรงของโลหะผสมเงินที่ได้จากการหล่อในสภาวะต่าง ๆ
- ตรวจสอบเฟสในโลหะหล่อ ด้วยเทคนิค XRD
- ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคและสัณฐานของโลหะผสม ด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงและ
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

โดยผลงานในปีที่ 1 นี้ผู้วิจัยคาดว่าจะสามารถตีพิมพ์งานวิจัยได้ในหัวข้อเรื่อง ผลของธาตุเจือต่อ
โครงสร้างจุลภาค ความแข็งแรง และความต้านทานการหมองของโลหะผสมเงินทางเครื่องประดับ

แผนงานปีที่ 2

ในปีที่ 2 ผู้วิจัยมีเป้าหมายในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยายสูง เพื่อสามารถเข้าใจถึง
กลไกของธาตุเจือต่อโครงสร้าง ความแข็งแรง และความต้านทานการหมองของโลหะผสมเงินที่ใช้งานใน
เครื่องประดับ และเนื่องจากผู้วิจัยพบว่ายังไม่เคยมีการตีพิมพ์เกี่ยวกับโครงสร้างจุลภาคด้วย TEM ใน
โลหะผสมดังกล่าว ดังนั้น การเสนอกลไกของธาตุเจือต่อโครงสร้างจึงถือเป็นองค์ความรู้ใหม่ที่เกิดขึ้น โดย
แผนการดำเนินงานในปีที่ 2 ดังนี้

- เลือกตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบโครงสร้างด้วย TEM โดยเฉพาะตัวอย่างที่มีความสามารถต่อการต้านทานการหมองที่ผลิตจากทั้งสองสภาวะ คือทั้งจากการหลอมด้วยเปลวไฟและการหล่อภายใต้สุญญากาศ
- เตรียมตัวอย่างให้มีขนาดบาง 100 μm
- เตรียมตัวอย่าง TEM ให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มม.
- ชัดตัวอย่างสำหรับ TEM ให้มีบางเพียงพอสำหรับให้อิเล็กตรอนสามารถส่องผ่านได้ ด้วยขั้นตอนต่าง ๆ คือ การขัดตัวอย่างด้วยเครื่อง dimple grinder การใช้เครื่องกัดด้วยสารละลายเคมีแบบสองทางและเครื่องขัดด้วยไอออนความแม่นยำสูง
- ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคและสัณฐานของโลหะผสม ด้วย TEM
- ตรวจสอบเฟสในโครงสร้างด้วยเทคนิค EDS และ SAD
- วิเคราะห์ผลการทดลอง
- สรุปผลการวิจัยตลอดจนข้อเสนอแนะในรูปแบบการเขียนรายงาน และการเตรียมผลงานเพื่อการตีพิมพ์

โดยในปีที่ 2 ของการวิจัย ผู้วิจัยมีเป้าหมายในการตีพิมพ์ คือ จุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของโลหะผสมเงิน Ag-Cu, Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si และความสัมพันธ์กับความแข็งและความต้านทานการหมอง

จากแผนการดำเนินงานตลอดโครงการดังกล่าว สามารถสรุปได้ ดังแสดงในตารางที่ 1
ตารางที่ 1 แผนการดำเนินงานตลอดโครงการ

แผนการดำเนินงาน	ปีที่ 1 (เดือน)					
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12
1. ศึกษา ค้นคว้าและรวบรวมข้อมูล						
2. จัดซื้อวัสดุและอุปกรณ์						
3. เตรียมโลหะผสมในระบบต่าง ๆ						
4. หล่อโลหะผสมเงินทั้งวิธีแบบเปลวไฟและแบบสุญญากาศ						
5. ตรวจสอบเฟสและโครงสร้างจุลภาคด้วย กล้องจุลทรรศน์แสง XRD และ SEM						
6. วัดความแข็ง						
7. วิเคราะห์ผลโครงสร้างจุลภาคและความแข็งที่ได้จากการหล่อในส่วนผสมและสภาวะต่าง ๆ						

8. ทดสอบความสามารถในการต้านทานการหมองของโลหะผสมเงินที่ได้ในการหล่อสภาวะต่าง ๆ						
9. เปรียบเทียบวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้จากการหล่อโลหะผสมเงินทั้งสองระบบ						
10. เรียบเรียงผลงานเพื่อการตีพิมพ์						
แผนการดำเนินงาน	ปีที่ 2 (เดือน)					
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12
1. เลือกตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบโครงสร้างด้วย TEM						
2. เตรียมตัวอย่างให้มีความบาง 100 μm						
3. เตรียมตัวอย่าง TEM ให้มีขนาด เส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มม.						
4. เตรียมตัวอย่างบางสำหรับ TEM โดย dimple grinder, twin-jet electropolishing และ PIPS						
5. ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคและสัณฐานของโลหะผสมโดย TEM พร้อมด้วยการวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค EDS และ SAD						
6. วิเคราะห์และเปรียบเทียบผลการศึกษากับ TEM ในจากการหล่อโลหะผสมเงินทั้งสองระบบผลการทดลอง						
7. อภิปรายผลการศึกษาและสรุปผลการวิจัยและพัฒนาตลอดจนข้อเสนอแนะเพื่อเขียนรายงานและเตรียม						

12. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- ได้เพิ่มพูนความรู้และความเข้าใจพื้นฐานเกี่ยวกับความสำคัญและผลของธาตุเจือต่าง ๆ ต่อโลหะวิทยาและโครงสร้างทางจุลภาคของโลหะผสมเงินเพื่อใช้ในเครื่องประดับ เนื่องจากการศึกษาด้วย TEM ที่กำลังขยายสูงนั้นจะสามารถทำให้อธิบายถึงอิทธิพลของธาตุเจือดังกล่าวต่อความแข็งและกลไกของการต้านทานการหมองซึ่งเป็นผลจากโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินได้
- ได้เพิ่มพูนความรู้และความเข้าใจเกี่ยวกับอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ในระหว่างการหล่อโลหะเพื่อขึ้นรูปเครื่องประดับ ทั้งจากวิธีการหลอมด้วยเปลวไฟและการหลอมในสุญญากาศ

- ได้รับองค์ความรู้ใหม่สำหรับอิทธิพลของธาตุเจือต่อโครงสร้างจุลภาคในโลหะผสมเงิน อีกทั้งยังสามารถเป็นพื้นฐานในการการทำวิจัยและพัฒนาโลหะผสมเงินในระบบใหม่ ๆ สู่อุตสาหกรรมเครื่องประดับของไทยในอนาคต
- จากอิทธิพลของธาตุเจือต่อกลไกการต้านทานการหมองดังกล่าว ยังไม่มีผู้เสนอขึ้นมาอย่างชัดเจน ทั้งนี้จากข้อมูลที่มีอยู่ก็มิได้ให้ความกระจ่างเท่าที่ควร ดังนั้น ผลงานวิจัยนี้จึงน่าจะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการเพิ่มองค์ความรู้ใหม่ๆ และสามารถเสนอผลงานวิจัยเพื่อการตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ
- สามารถสร้างเครือข่ายด้านการวิจัยระหว่างนักวิจัยในประเทศและต่างประเทศ ซึ่งการวิจัยนี้จะได้รับคำปรึกษาจากนักวิจัยที่ปรึกษาซึ่งมีความเชี่ยวชาญทางด้านการศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยเฉพาะการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและผู้เชี่ยวชาญทางโลหะวิทยา
- ได้สร้างองค์ความรู้พื้นฐานให้กับหน่วยงานและบุคลากรของหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง รวมทั้งจะได้เตรียมความพร้อมและพัฒนาทั้งบุคลากรและหน่วยงานให้คุ้นเคยและเข้าใจงานวิจัยนี้และปรับระดับคุณภาพให้เป็นที่ยอมรับทั้งในระดับชาติและนานาชาติได้ โดยโครงการวิจัยนี้จะมุ่งเน้นในการตีพิมพ์ผลงานในระดับนานาชาติ โดยคาดว่าจะงานวิจัยนี้จะสามารถตีพิมพ์ได้ ดังนี้
 - 1) Effects of Alloying Elements on Microstructure, Hardness and Tarnishing Resistance in Silver Alloy for Jewelry ซึ่งคาดว่าจะสามารถตีพิมพ์ได้ในวารสาร Materials Science and Engineering A หรือ Journal of Alloys and Compounds
 - 2) Transmission Electron Microscopy of Silver Alloy for Jewelry in Ag-Cu-Pd and Ag-Cu-Zn-Si Systems ซึ่งคาดว่าจะสามารถตีพิมพ์ได้ในวารสาร Corrosion Science หรือ Materials Chemistry and Physics

13. งบประมาณ (งบประมาณรวม 2 ปี ในวงเงิน 480,000 บาท)

รายการค่าใช้จ่าย	จำนวนเงิน (บาท)	
	ปีที่ 1	ปีที่ 2
1. หมวดค่าตอบแทน		
- ค่าตอบแทนหัวหน้าโครงการ (10,000 บาท/เดือน)	120,000	120,000
2. หมวดค่าวัสดุ		
- ค่าวัสดุสำหรับการหล่อโลหะ ได้แก่ โลหะเงินบริสุทธิ์ โลหะทองแดงบริสุทธิ์ โลหะแพลเลเดียม ผงสังกะสีและผงซิลิกา	30,000	10,000
- ค่าวัสดุสิ้นเปลืองสำหรับเตรียมตัวอย่าง ได้แก่ กระดาษขัดซิลิกอนคาร์ไบด์, ผงขัดอลูมินา, เรซิน เป็นต้น	10,000	20,000
- ค่าวัสดุสำนักงาน	5,000	5,000
- ค่าสารเคมีในการกัดกรดเพื่อเตรียมตัวอย่าง และการทดสอบการหมอง	5,000	5,000
3. หมวดค่าใช้สอย		
- ค่าใช้เครื่องมือและวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยเครื่องต่างๆ เช่น Vicker hardness, XRD, dimple grinder, twin-jet electropolishing, PIPS, SEM และ TEM	50,000	60,000
- ค่าถ่ายเอกสาร	5,000	5,000
- การเดินทางเพื่อรายงานความก้าวหน้าและสัมมนา	10,000	10,000
- ค่าจ้างเหมาทางเครื่องกล/อิเล็กทรอนิกส์และอื่นๆ	2,000	2,000
- ค่าจ้างพิมพ์และจัดทำรายงาน	3,000	3,000
รวมงบประมาณโครงการ	240,000	240,000

14. ได้เสนอโครงการนี้หรือโครงการที่มีส่วนเหมือนกับเรื่องนี้บางส่วน เพื่อขอทุนต่อแหล่งทุนอื่นบ้างหรือไม่

☒ ไม่ได้เสนอต่อแหล่งทุนอื่น

15. จำนวนโครงการที่ผู้สมัครกำลังดำเนินการอยู่

ผู้ขอทุนวิจัยมีได้อยู่ในระหว่างขั้นตอนการขอทุนและได้รับทุนงบประมาณสนับสนุนการวิจัยจากแหล่งทุนอื่น

16. เอกสารอ้างอิง

- [1] Colombo, S., Battaini, P. and Airoldi, G., Precipitation kinetics in Ag-7.5 wt.% Cu alloy studied by isothermal DSC and electrical-resistance measurements. *J. Alloy. Compd.* 437 (2007)107-112.

- [2] Yu, C.H., Park, M.G., Kwon, Y.H., Seol, H.J. and Kim, H.I., Phase transformation and microstructural changes during ageing process of an Ag-Pd-Cu-Au alloy. *J. Alloy. Compd.* 460 (2008) 331-336.
- [3] Herman, D.M., Cao, G.H., Becker, A.T., Russell, A.M. and Constant, A.P. Microstructure and properties of a silver-erbium oxide alloy. *J. Alloy. Compd.* 454 (2008) 292-296.
- [4] Guo, W.H., Brantley, W.A., Clark, W.A.T., Monaghan, P. and Mills, M.J., Transmission electron microscopic investigation of a Pd-Ag-In-Sn dental alloy. *Biomaterials* 24 (2003) 1705-1712.
- [5] Frey, T. and Kögel, M. Tarnish protection of silver jewels by plasmapolymer coatings. *Surf. Coat. Tech.* 173-174 (2003) 902-904.
- [6] Joska, L., Marek, M. and Leitner, J. The mechanism of corrosion of palladium-silver binary alloys in artificial saliva. *Biomaterials* 26 (2005) 1605-1611.
- [7] Zaky, M.A. Role of Cl^- in breakdown of Cu-Ag alloys passivity in aqueous carbonate solutions. *Electrochim. Acta.* 51 (2006) 2057-2062.
- [8] Bernard, M.C., Dauvergne, E., Evesque, M., Keddam, M. and Takenouti, H. Reduction of silver tarnishing and protection against subsequent corrosion. *Corros. Sci.* 47 (2005) 663-379.

บทที่ 2

ทฤษฎีและทบทวนเอกสารวิชาการ

ในบทนี้จะเสนอข้อมูลเกี่ยวกับโลหะวิทยาเบื้องต้นสำหรับโลหะผสมเงินสเตอร์ลิงและการศึกษาถึงงานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวข้องกับการปรับปรุงคุณสมบัติของโลหะผสมเงิน โดยเฉพาะสมบัติทางกลและทางเคมี โดยการเจือด้วยธาตุชนิดต่างๆ

2.1 โลหะวิทยาเบื้องต้นของโลหะผสมเงินสเตอร์ลิง

โลหะเงินบริสุทธิ์มีความแข็งแรงต่ำ เป็นโลหะที่มีสมบัติในการสะท้อนแสงได้สูงถึง 95% จึงทำให้ผิวโลหะหลังการขัดมีลักษณะมันวาว ทั้งยังมีความอ่อนตัว สามารถดัดเป็นเส้นและขึ้นรูปได้ดี แต่เนื่องจากโลหะเงินบริสุทธิ์นั้นมีความอ่อนตัวมาก ไม่มีความแข็งแรงเพียงพอที่จะทำเป็นเครื่องประดับ จึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงคุณสมบัติของโลหะผสมเงินให้เหมาะกับการผลิตเครื่องประดับมากขึ้น วิธีการที่นิยมมากที่สุดคือการผสมธาตุอื่นๆ ในขั้นตอนการหลอมโลหะเพื่อให้เกิดเป็นโลหะผสมเงิน (silver alloy) ซึ่งมีคุณสมบัติทางกลดีกว่าโลหะเงินบริสุทธิ์ (fine silver) โลหะผสมเงินที่ยอมรับโดยทั่วไปทางการค้า ต้องมีปริมาณเงินผสมอย่างน้อย 92.5 wt% และนิยมเจือด้วยทองแดง (Cu) 7.5 wt% เนื่องจากเป็นโลหะที่ราคาไม่สูงมากนักและสามารถเพิ่มความต้านทานแรงดึงและการขึ้นรูปให้กับโลหะเงินซึ่งเรียกว่า เงินสเตอร์ลิง (sterling) นอกจากนี้ยังมีการเจือธาตุอื่นๆ เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติด้านต่างๆ เช่น การเจือสังกะสี (Zn) หรือฟอสฟอรัส (P) ในระหว่างการหลอมเงิน เพื่อช่วยกำจัดออกซิเจนในน้ำโลหะเหลว การปรับปรุงคุณสมบัติต่อการต้านทานการหมองโดยการเจือด้วย Ge และ Si และโลหะมีค่าอื่น ๆ เป็นต้น คุณสมบัติทางฟิสิกส์และทางกลที่สำคัญของโลหะมีค่าและโลหะเจือที่นิยมใช้ผสมในการผลิตเครื่องประดับแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบคุณสมบัติทางฟิสิกส์และทางกลของโลหะมีค่าและโลหะเจือสำหรับเครื่องประดับ (รวบรวมจาก http://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page)

คุณสมบัติ	Ag	Au	Pt	Rh	Pd	Cu	Zn	Ge	Si
เลขอะตอม	47	79	78	45	46	29	30	32	14
โครงสร้างผลึก	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC	Hexagonal	FCC	Diamond cubic
ความหนาแน่น (g/cm ³)	10.49	19.3	21.45	12.41	12.02	8.96	7.14	5.32	2.33
จุดหลอมเหลว (°C)	961.7	1064.2	1768.3	1964.0	1554.9	1084.6	419.5	938.2	1414.0
จุดเดือด (°C)	2162	2856	3825	3695	2963	2562	907	2833	3265
ความแข็งวิกเกอร์ (MPa)	251	216	549	1246	461	369	-	-	-
ความแข็งสเกลโมห์	2.5	2.5	4-4.5	6.0	4.75	3.0	2.5	6.0	7
Young's modulus (GPa)	83	78	168	380	121	110-128	108	-	150

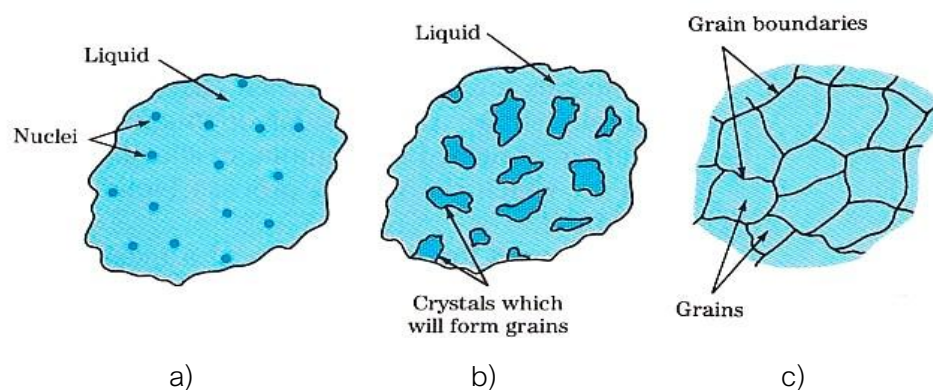
พิจารณาตารางที่ 2.1 โลหะมีค่าและโลหะที่เกี่ยวข้องกับการผลิตเครื่องประดับนั้นมักจะมี ความหนาแน่นสูง คือ มีความหนาแน่นมากกว่า 10 g/cm^3 โดยจุดหลอมเหลวของเงิน ทองคำ และ ทองแดงมีขนาดใกล้เคียงกัน และมีโครงสร้างผลึกระบบเดียวกัน คือ FCC จึงทำให้โลหะกลุ่มนี้ สามารถเกิดเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) อีกทั้งสามารถหลอมรวมกันง่าย ค่าความแข็ง และความต้านทานแรงดึง มีค่าค่อนข้างต่ำ ทำให้มีความสามารถขึ้นรูปได้ดี แต่ขณะเดียวกันโลหะมี ค่าจะมีความแข็งแรงต่ำทำให้เสียรูปทรงได้ง่าย การเพิ่มความแข็งแรงให้โลหะมีค่าจึงมีความจำ เป็นมาก โดยนอกจากปรับปรุงคุณสมบัติด้วยการผสมทองแดงดังที่ได้กล่าวไปแล้ว กระบวนการอื่นๆ เช่น การเจือด้วยธาตุที่มีผลทำให้เกรนมีขนาดเล็กลง (grain refiner) การขึ้นรูปเย็น (cold hardening) และการปรับปรุงคุณสมบัติด้วยวิธีทางความร้อน (heat treatment) ก็เป็นวิธีการที่ สามารถปรับปรุงคุณสมบัติทางกลของโลหะเงินสเตอร์ลิงได้เช่นกัน

2.1.1 การตกผลึกของโลหะ การเกิดเกรนและโครงสร้างเดนไดรต์

การเกิดเกรนในโลหะบริสุทธิ์ในสภาวะสมดุล

รูปที่ 2.1 แสดงกลไกการตกผลึกของโลหะและการเกิดเกรนในสภาวะที่โลหะบริสุทธิ์ แข็งตัว สามารถแบ่งเป็นขั้นตอนได้ดังนี้

- 1) การเกิดนิวเคลียส (nucleation) นิวเคลียสเหล่านี้จะมีความเสถียรเมื่อมีรัศมี นิวเคลียสมากกว่ารัศมีวิกฤต (critical radius, r^*) เท่านั้น
- 2) การโตของนิวเคลียสเป็นผลึก (crystal growth) นิวเคลียสจะโตขึ้นโดยขยายตัว ในทุกทิศทางภายในโลหะเหลว ผลึกจะโตขึ้นเรื่อยๆ จากการจับตัวกันเพิ่มขึ้น ของอะตอม ที่เข้าร่วมตัวกันตามรูปทรงของผลึกของโลหะนั้นๆ การรวมตัวกัน ของอะตอมจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วพร้อมๆ กับการเย็นตัวของโลหะ
- 3) การเกิดเกรน (grains) ผลึกจะแผ่ขยายออกไปเรื่อยๆ การเจริญเติบโตของผลึก สิ้นสุดลงและโลหะก็จะแข็งตัวหมดพอดี ผลึกแต่ละผลึกจะมีขนาดไม่เท่ากัน เนื่องจากการเติบโตของผลึกแต่ละตัวเป็นอิสระไม่ขึ้นต่อกัน จากการที่ผลึกแต่ละผลึกไม่เท่ากันนี้เอง ทำให้มีลักษณะเป็นเส้นแบ่งเขตแดนของเกรนแต่ละเกรน ซึ่งเรียกว่าขอบเกรน (Grain Boundary) กั้นระหว่างเกรนแต่ละเกรน

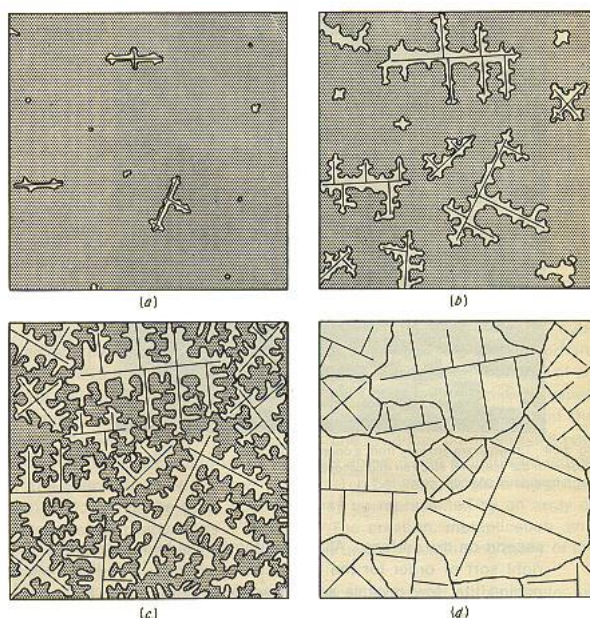


รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดเกรนในโลหะบริสุทธิ์ a) การเกิดนิวเคลียสในโลหะเหลว b) นิวเคลียสมีขนาด ใหญ่ขึ้นกลายเป็นผลึก และ c) ผลึกเชื่อมต่อกันกลายเป็นเกรน (Smith, 1993)

การเกิดเกรนของโลหะผสม

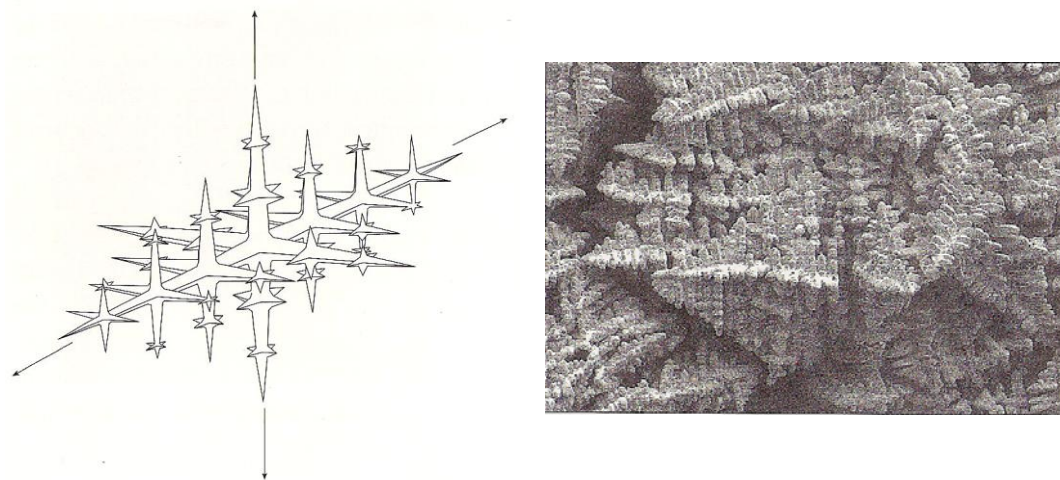
เนื่องจากในโลหะผสม (Alloy) ประกอบด้วยโลหะตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป เช่นประกอบด้วยโลหะ A และ B ดังนั้นเมื่อโลหะ A และ B เริ่มแข็งตัว โลหะที่มีจุดหลอมตัวสูงกว่าย่อมแข็งตัวก่อน เมื่อโลหะที่มีจุดหลอมตัวสูงแข็งจับตัวเป็นเกรนหมดแล้ว โลหะที่มีจุดหลอมต่ำกว่าจึงเริ่มแข็งตัวบ้าง ดังนั้นเกรนที่เกิดขึ้นของโลหะผสมจึงเป็นเกรนของโลหะที่แตกต่างกัน บางเกรนอาจสลับกันอยู่บางเกรนอาจติดกันก็ได้ รูปแบบการจัดเรียงตัวไม่แน่นอน

ในขณะเกิดการเย็นตัวของโลหะ หากอุณหภูมิมีการลดลงอย่างช้าๆ (slow cooling) ผลึกจะมีการโตแบบผิวเรียบ (plana) มีความเสถียรและขยายตัวในทุกทิศทางอย่างสม่ำเสมอ แต่หากมีการลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วในขณะเย็นตัว (fast cooling) จะเกิดโครงสร้างลักษณะแบบเดนไดรต์ (dendrite) มีโครงสร้างคล้ายต้นไม้ (tree-like structure) ซึ่งมักพบในโลหะผสมที่มีหลายเฟส (multiphase alloy) การเย็นตัวอย่างรวดเร็วนี้ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างความเข้มข้นของโลหะผสมที่อยู่บริเวณรอยต่อระหว่างผลึกของแข็งและน้ำโลหะเหลว การเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นมีผลให้อุณหภูมิหลอมเหลวบริเวณรอยต่อสูงขึ้น เป็นการขัดขวางการเย็นตัวของโลหะในบริเวณนั้นๆ นอกจากนี้ ในระหว่างการแข็งตัวของโลหะจะมีการปล่อยพลังงาน จึงเป็นปัจจัยเสริมต่อการขัดขวางการแข็งตัวบริเวณผิวสัมผัสของรอยต่อ ในขณะที่บริเวณของโลหะหลอมซึ่งอยู่ไม่ห่างจากผิวสัมผัสเพียงเล็กน้อยมีอุณหภูมิต่ำกว่าและมีความเข้มข้นเหมาะสมต่อการแข็งตัวเป็นผลึกมากกว่า อีกทั้งบริเวณที่มีลักษณะเป็นปลายแหลมนั้นต้องการพลังงานในการเกิดผลึกน้อยกว่า จึงทำให้มีการเย็นตัวแบบมีทิศทางโครงสร้างเดนไดรต์ ลักษณะการเปลี่ยนแปลงสถานะของโลหะผสมจากโลหะเหลวเป็นโครงสร้างเดนไดรต์ แสดงดังรูปที่ 2.2 แบบจำลองโครงสร้างเดนไดรต์ และภาพถ่ายโครงสร้างเดนไดรต์ที่เกิดจากการเย็นตัวอย่างรวดเร็วของโลหะผสม Pt-4.8%Ru แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดโครงสร้างเดนไดรต์ในสภาวะการตกผลึกของโลหะ a) การก่อตัวของนิวเคลียส b) ผลึกขยายตัวเป็นเดนไดรต์ c) การโตของเดนไดรต์ และ d) เดนไดรต์ขยายตัวจนชนกันเกิดเป็น

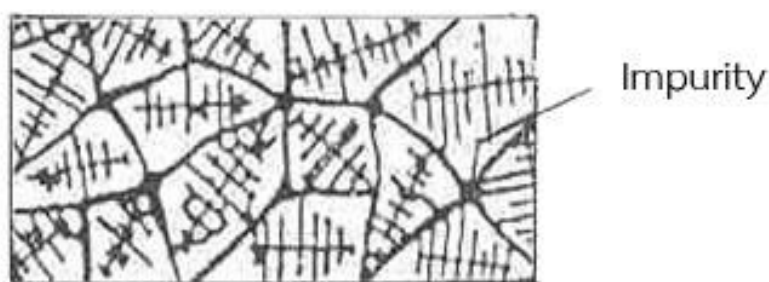
Grain Boundary



รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงสถานะของโลหะผสม (Grimwade, 2009)

การแยกตัวของสารมลทิน (Segregation of Impurity)

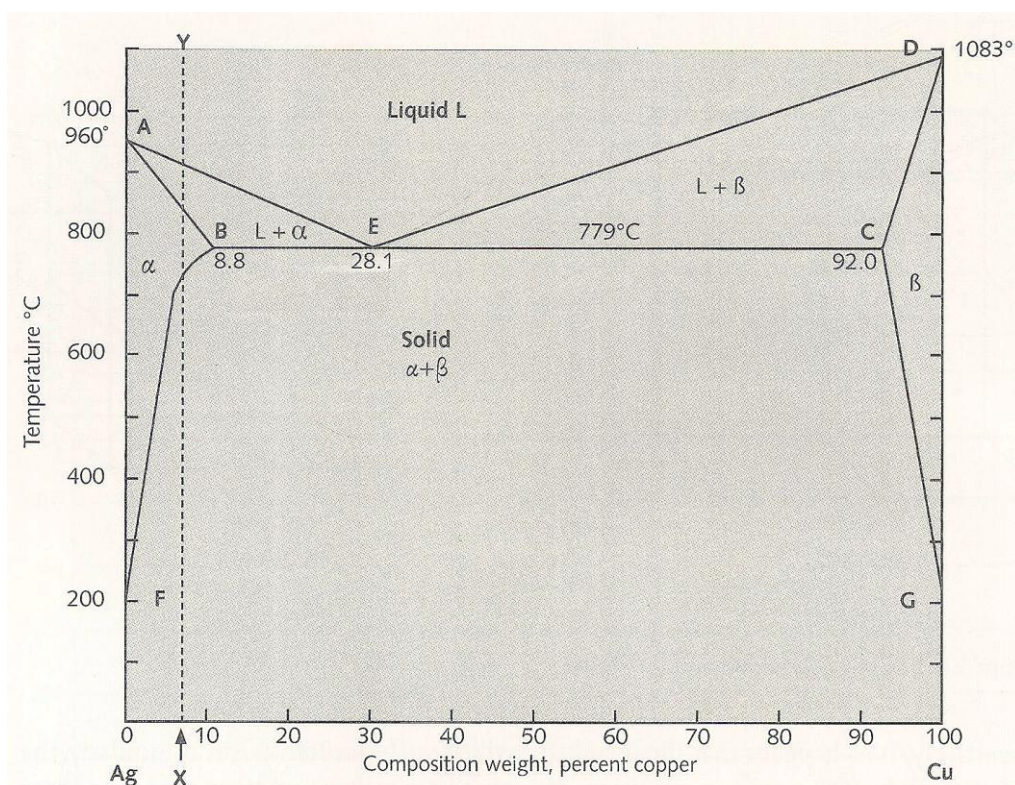
โลหะที่พบเห็นและนำมาใช้งานมักจะมีสิ่งอื่นๆเจือปนอยู่ด้วยเสมอ ซึ่งสิ่งเจือปนเหล่านี้เรียกว่า สารมลทิน (Impurity) สารมลทินเหล่านี้มักจะมีจุดหลอมต่ำกว่าเนื้อโลหะบริสุทธิ์นั้นๆ ดังนั้น ในขณะที่โลหะแข็งตัวเป็นโครงสร้างเดนไดรต์ อะตอมของโลหะจะเริ่มจับตัวก่อนเนื่องจากมีจุดหลอมตัวสูงกว่า เมื่อจับตัวใหญ่ขึ้นก็จะไล่พวกสารมลทินซึ่งยังหลอมเหลวอยู่ให้หนีออกไปจากบริเวณขอบผลึก ดังนั้นเมื่อโลหะแข็งตัวหมดสารมลทินจึงรวมกันอยู่บริเวณขอบเกรน ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงการแยกตัวของสารมลทินออกจากผลึกโลหะ

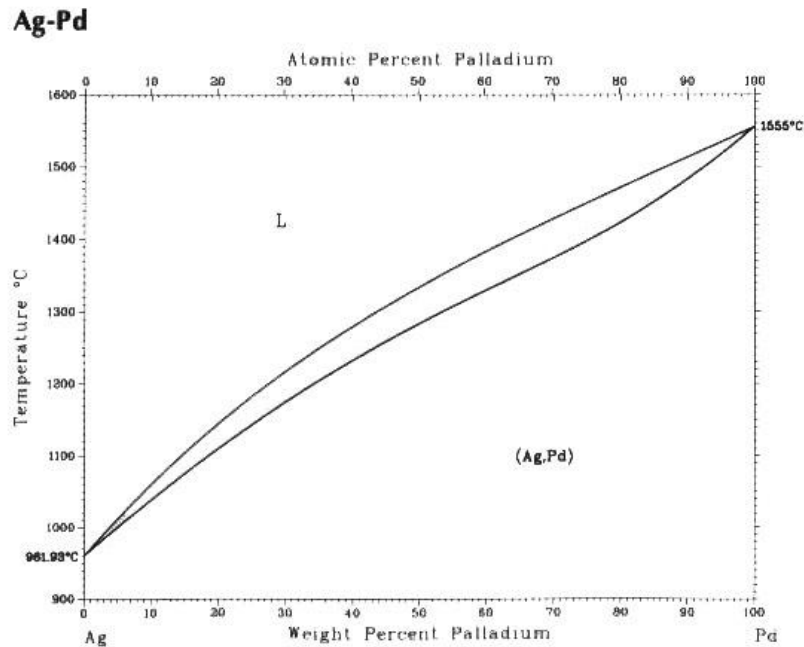
2.1.2 แผนภูมิสมดุลของโลหะผสมเงิน

พิจารณาแผนภูมิสมดุลของ Ag-Cu รูปที่ 2.5 อุณหภูมิหลอมเหลวของเงินบริสุทธิ์มีอุณหภูมิ 960°C และทองแดงบริสุทธิ์มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1083°C เมื่ออุณหภูมิของโลหะลดลง เฟสของแข็งจะเริ่มเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าแนวเส้น liquidus AE และ ED และแข็งตัวสมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าแนวเส้น solidus ABECD ที่ส่วนผสมของโลหะผสมเงินสเตอร์ลิงปริมาณทองแดง x (x มีปริมาณไม่เกิน 7.5 wt%) ที่อุณหภูมิระหว่าง 700-850°C โลหะผสมเงินนี้จะกลายเป็นสารละลายของแข็งเฟสเดียวคือเฟสที่มีปริมาณเงินสูงหรือเฟสอัลฟา (α -phase) และเมื่อเย็นตัวลงมาต่ำกว่าอุณหภูมิ 700°C จนถึงอุณหภูมิห้อง โครงสร้างของโลหะจะมี 2 เฟส อยู่รวมกัน คือเฟสอัลฟาและเฟสเบต้า ($\alpha + \beta$ -phase) ซึ่งเฟสเบต้า (β -phase) จัดเป็นสารละลายของแข็งที่มีปริมาณทองแดงสูง และเป็นเฟสที่สร้างความแข็งแรงให้กับสเตอร์ลิง ปริมาณสูงสุดของทองแดงที่สามารถละลายในเฟสอัลฟาได้คือ 8.8% ที่อุณหภูมิ 779°C โครงสร้างยูเทคติก (eutectic structure) ซึ่งเป็นเฟสที่มีความแข็งแรงสูง และสามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับโลหะผสมเงินสเตอร์ลิงที่มีปริมาณทองแดง 28.1wt% ที่อุณหภูมิ 779°C อย่างไรก็ตาม การเกิดสารละลายของแข็งเฟสอัลฟาตามแนวเส้น ABF นั้นไม่สามารถเกิดเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) ที่สมบูรณ์ถึงแม้ว่าเงินและทองแดงจะเป็นโลหะที่มีโครงสร้าง FCC เหมือนกัน เนื่องจากแลตทิซของเงินสามารถละลายทองแดงได้ในปริมาณเล็กน้อยเท่านั้น การละลายเพียงบางส่วนนี้เรียกว่า partial solid solution (Grimwade, 2009)

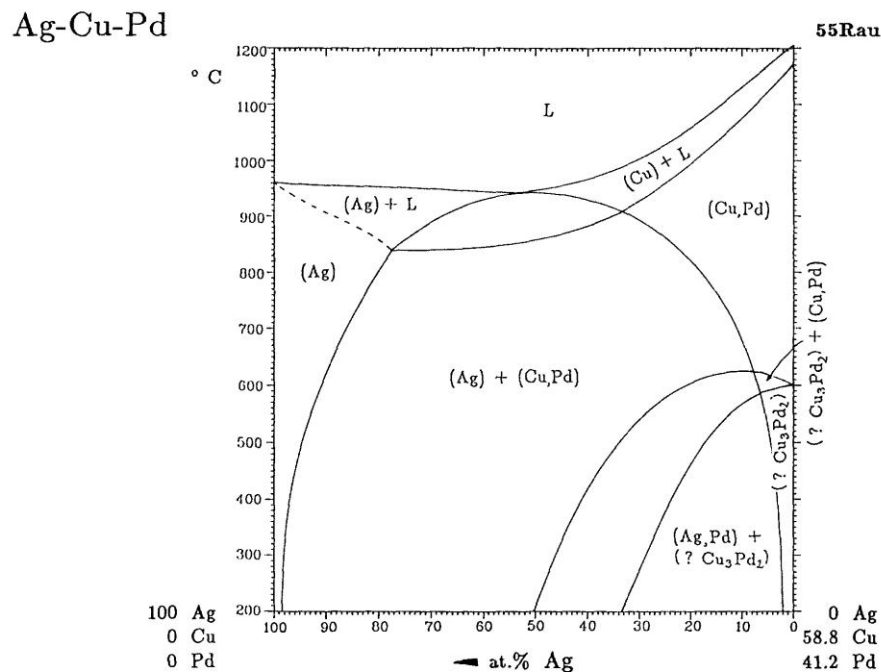


รูปที่ 2.5 แผนภูมิสมดุลของโลหะผสมเงินและทองแดง (Grimwade, 2009)

จากแผนภูมิสมมูลระบบ 2 องค์ประกอบของ Ag-Pd ในรูปที่ 2.6 พบว่าแพลเลเดียมที่ผสมในเงินนั้นไม่เกิดเป็นสารประกอบ แต่สามารถละลายเป็นสารละลายของแข็งอยู่ร่วมกับเงิน (Ag,Pd solid solution) ในทุกอุณหภูมิ ดังนั้นเมื่อพิจารณาแผนภูมิสมมูลระบบ 3 องค์ประกอบในระบบ Ag-Cu-Pd (รูปที่ 2.7) แพลเลเดียมในโลหะผสมเงินสเตอร์ลิงจึงสามารถผสมอยู่ได้ทั้งในเฟสอัลฟาและเบต้า



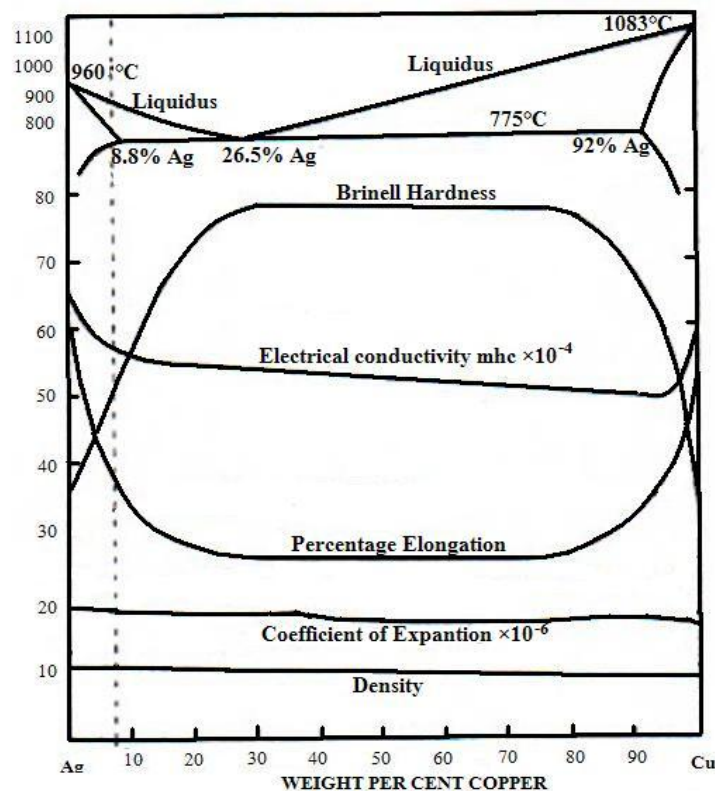
รูปที่ 2.6 แผนภูมิสมมูลของโลหะระบบ Ag-Cu (ASM Handbook, 1998)



รูปที่ 2.7 แผนภูมิสมมูลของโลหะระบบ Ag-Cu-Pd (ASM Handbook, 1995)

2.1.3 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกลและโครงสร้างจุลภาค

รูปที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Ag-Cu แผนภูมิสมดุล คุณสมบัติทางกลและทางฟิสิกส์และอื่นๆของโลหะผสมเงิน-ทองแดง พบว่าค่าความแข็ง (Brinell Hardness) ของเงินสเตอร์ลิงจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณทองแดงมากขึ้นจนถึงที่จุดยูเทคติก ซึ่งมีปริมาณทองแดง 28.5 wt% จากนั้นค่าความแข็งจะคงที่ไปจนถึง 80 wt%Cu และความแข็งจะลดลงเมื่อปริมาณทองแดงมากกว่า 80 wt%Cu เนื่องจากสารละลายของแข็งของเงิน-ทองแดง เริ่มเปลี่ยนเป็นโลหะที่มีค่าความบริสุทธิ์ของทองแดงมากขึ้นนั่นเอง และค่าความแข็งในโลหะผสมเงินที่เพิ่มขึ้นนี้มาจากเฟสเบต้าซึ่งมีปริมาณทองแดงสูงและโครงสร้างยูเทคติก ในทางกลับกัน ความสามารถในการยืดตัว (elongation) โลหะบริสุทธิ์จะมีค่ามากกว่าในโลหะผสม ดังนั้นปริมาณการยืดตัวของโลหะผสมเงิน-ทองแดง จะมีค่าต่ำคงที่ในช่วงปริมาณทองแดง จะลดลงเมื่อปริมาณทองแดงเพิ่มขึ้นจนถึง 28.5 wt% และจะคงที่จนกระทั่งถึง 80 wt%



รูปที่ 2.8 คุณสมบัติต่างๆ ของระบบโลหะผสมเงิน - ทองแดง
(เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร และคณะ, 2546)

โครงสร้างจุลภาคของเงินสเตอร์ลิง ในสภาพการหล่อปกติ การแข็งตัวของโลหะผสมเงินสเตอร์ลิงจะเป็นแบบไม่สมดุล ส่วนผสมทางเคมีจึงมีการเปลี่ยนแปลง โดยในขณะที่โลหะเหลวความเข้มข้นของทองแดงจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ระหว่างการแข็งตัว จนถึงขีดความสามารถในการละลายของทองแดง หลังการแข็งตัวของเงินสเตอร์ลิงอย่างสมบูรณ์แล้วจะได้โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นเดนไดรต์

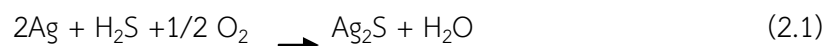
(dendritic Structure) ที่ประกอบด้วยเฟสเบต้าที่มีทองแดงมากซึ่งเป็นโครงสร้างยูเทคติกจะเห็นเป็นสีเข้ม ส่วนเฟสอัลฟาที่มีปริมาณเงินสูงจะเห็นเป็นสีอ่อนซึ่งเป็นโครงสร้างเดนไดรต์ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โครงสร้างจุลภาคแบบเดนไดรต์ของเงินสเตอร์ลิง (Reti, 1997)

2.2 กลไกการเกิดการหมองในโลหะผสมเงิน

โลหะเงินเมื่ออยู่ในบรรยากาศจะถูกออกซิเดชัน ด้วยออกซิเจนในอากาศที่มีความชื้นและหากโลหะผสมเงินอยู่ภายใต้สภาวะแวดล้อมที่ใกล้โรงงานอุตสาหกรรมและเมืองใหญ่ที่การจราจรคับคั่ง ซึ่งโดยทั่วไปจะอยู่ในสภาวะที่มี H_2S 600 ppm จะทำให้เงินสเตอร์ลิงหมองเร็วขึ้น สารที่มักทำให้ผิวโลหะเงินดำลงคือสารประกอบของซัลเฟอร์ ซึ่งมักเป็น H_2S มาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่มีซัลเฟอร์อยู่ ปฏิกริยาที่ทำให้ผิวเงินหมองในบรรยากาศ H_2S คือ



โลหะเงินและโลหะเงินผสมเกิดปฏิกิริยากับสภาพแวดล้อมได้คล้ายกัน ซึ่งโลหะเงินจะถูกกัดกร่อนในบรรยากาศก็ต่อเมื่อมีความชื้นอยู่ด้วยเท่านั้น เนื่องจากความชื้นจะถูกดูดติดและปกคลุมที่ผิวโลหะเงินกลายเป็นน้ำที่ติดอยู่ที่ผิวโลหะ โดยขึ้นอยู่กับความชื้นสัมพัทธ์ ถ้าในบรรยากาศที่มีความชื้นสัมพัทธ์น้อย น้ำจะถูกดูดติดที่ผิวโลหะเงินได้น้อย ทำให้โลหะเงินถูกกัดกร่อนได้น้อย และการกัดกร่อนของโลหะเงินจะเพิ่มขึ้นเมื่อความชื้นสัมพัทธ์สูงขึ้น ถ้าในบรรยากาศมีสารประกอบที่ทำให้เงินหมองอยู่ด้วย สารเหล่านี้จะละลายในน้ำที่ผิวเงิน ทำให้เงินมีฟิล์มดำที่ผิว ดังนั้นน้ำที่ผิวโลหะจึงมีฤทธิ์กัดกร่อนโลหะเงินได้

โดยน้ำที่อยู่บนผิวเงิน ซึ่งเกิดจากไอน้ำที่ควบแน่นมาเกาะที่ผิว หรืออนุภาคฝุ่นที่สามารถดูดความชื้นได้เกาะที่ผิวเงิน อีออนของโลหะเงิน (Ag^+) ละลายจากโลหะเงินลงมาในน้ำหรือสารละลายที่ผิวแล้วเกิดปฏิกิริยาต่อไป ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันของโลหะเงินคือ



2.2.1 สารประกอบที่เกิดจากการหมอง

เนื่องจากการหมองและการกัดกร่อนของโลหะผสมเงินสามารถเกิดได้ภายใต้สภาวะแวดล้อมต่างๆ ซึ่งสารประกอบหลักที่เกิดขึ้นในสภาวะต่างๆ สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ปฏิกริยาเคมีที่เกี่ยวข้องกับการเกิดการหมอง (Basso *et al*, 2010)

Reaction	Equilibrium constant (K, 25°C)	Compound name	Color ²⁴
$2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	6.117×10^{42}	silver sulfide	black, grey-black
$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{S} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	6.568×10^{50}	copper sulfide	blue-black
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	8.197×10^{24}	copper sulfide	blue-black
$\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{GeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	19.36	germanium sulfide	black
$\text{SnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SnS} + \text{H}_2\text{O}$	2.89×10^{10}	stannic sulfide	brown-black, grey
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$	2.292×10^{14}	zinc sulfide	white
$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SiS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	6.840×10^{-35}	silicon sulfide	white or grey
$\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{B}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.761×10^{-59}	boron sulfide	white-yellow
$\text{Cu} + \text{O}_2 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	2.736×10^{37}	copper nitrate	blue
$\text{Ag} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{AgNO}_2$	6.426×10^6	silver nitrite	yellow-grey
$\text{Ag} + 0.5\text{SO}_2 + 0.25\text{O}_2 \rightarrow 0.5\text{Ag}_2\text{SO}_3$	5.682×10^9	silver sulfite	--
$\text{Cu} + 0.5\text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 0.5\text{Cu}_2\text{SO}_4$	1.117×10^{31}	copper sulfate	green
$2\text{Ag} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AgCl}$	--	silver chloride	white

- หมายเหตุ** - ตัวเลขในแถวที่สองแสดง Equilibrium constant ซึ่งเป็นตัวชี้แนวโน้มของการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25°C ตัวเลขที่มีค่าสูงแสดงถึงแนวโน้มการเกิดปฏิกิริยาสูง
- สีในแถวที่สี่ อ้างอิงจาก www.webelements.com

ลักษณะและปัจจัยที่ส่งผลต่อการหมองและการกร่อนของโลหะเงิน สามารถสรุปได้ดังนี้

1) ออกไซด์และคาร์บอเนต

ในบรรยากาศที่แห้งโลหะเงินจะเกิดออกไซด์ได้น้อยมาก (อุณหภูมิห้องและความดันปกติ) แต่ถ้าอยู่ในบรรยากาศที่ชื้นหรือเปียก จะเกิดออกไซด์ Ag_2O ที่เสถียรได้ก็ต่อเมื่ออยู่ที่ pH สูง และในสภาวะที่มีสารออกซิไดซ์เซอร์ที่รุนแรงเท่านั้น (หรือเกิดที่ศักย์ไฟฟ้าสูง) ซึ่งสภาวะเช่นนี้ไม่พบใน

บรรยากาศปกติ ดังนั้นถ้าโลหะเงินอยู่ในบรรยากาศจะเกิดออกไซด์ที่ผิวได้น้อยมากในบรรยากาศที่มี CO_2 (ซึ่งในบรรยากาศมีอยู่มากพอ) CO_2 จะละลายในน้ำที่ถูกดูดซับที่ผิวเงินได้เป็นกรดอ่อน แล้วทำปฏิกิริยากับเงินได้เป็น Silver carbonate ซึ่งละลายน้ำได้ดี แต่หากอยู่ในสภาพแวดล้อมที่เป็นด่างแก่จะเกิดเป็นผลึกของ Silver carbonate

2) ซัลไฟด์และซัลเฟต

เนื่องจากที่ผิวโลหะเงินที่ถูกกัดกร่อนจะมี Ag_2S (Acanthite) การเกิด Ag_2S เกิดจากในบรรยากาศมี Reduce sulfur สารที่เป็นสาเหตุใหญ่คือ HS^- ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับไอออนของเงิน (Ag^+) ที่ละลายลงมาในสารละลายหรือไปดูดซับที่ผิวโลหะเงินก่อนแล้วทำปฏิกิริยาต่อไปได้เป็น Ag_2S

ในบรรยากาศออกซิไดซ์ซัลเฟอร์เกิดจากก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์และอนุภาคของซัลเฟตในบรรยากาศ โดยจะเกิดปฏิกิริยาร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) หรือ โอโซน (O_3) ก็สามารถเกิดเป็นเงินซัลเฟตได้ การที่เกิดเป็นเงินซัลเฟตได้นั้นต้องมี SO_2 อยู่ในอากาศชั้นเป็นปริมาณมากคือประมาณ 2-3 เท่าของปริมาณ SO_2 ที่พบในบรรยากาศปกติการเกิดเป็นเงินซัลไฟได้นั้น ต้องมีออกซิไดซ์เซอร์ในสภาวะแวดล้อมด้วย เช่น O_3 , NO_2 และ Cl_2

3) คลอไรด์

เมื่อในบรรยากาศมีคลอรีน (Cl_2) ซึ่งละลายน้ำได้ HCl หรืออนุภาคที่มีคลอไรด์อยู่เกาะติดที่ผิวโลหะเงิน คลอไรด์จะทำปฏิกิริยากับโลหะเงินได้สารประกอบเชิงซ้อนของ AgCl หรือถ้าในน้ำที่ผิวโลหะเงินมีคลอไรด์อยู่จะเกิดเป็น AgCl เมื่อน้ำระเหยไปหมด จะเหลือ AgCl เกาะติดที่ผิวเงิน ขณะที่น้ำค่อยๆระเหยไปจะทำให้ความเข้มข้นของ Cl^- เพิ่มขึ้นจนอาจเกิดปฏิกิริยา



4) สารที่มีไนโตรเจน

โดยทั่วไปโลหะเงินเกิดปฏิกิริยากับ NO_2 ได้น้อยมาก และจะทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย (NH_3) เข้มข้นได้น้อยเช่นกัน

2.2.2 ลักษณะกายภาพของโลหะผสมเงินที่เกิดการหมองและการกัดกร่อน

เมื่อโลหะเงินเกิดการหมองและการกัดกร่อน บริเวณพื้นผิวของโลหะจะเกิดเป็นชั้นฟิล์มปกคลุมที่ผิวแต่ฟิล์มที่เกิดขึ้นมักเกิดไม่สม่ำเสมอ โดยฟิล์มที่เกิดขึ้นอาจจะติดแน่นหรือไม่ก็ได้ การกัดกร่อนของโลหะเงินในบรรยากาศนั้น นอกจากจะขึ้นอยู่กับสภาพบรรยากาศแล้วยังต้องคำนึงถึงตำแหน่งบนโลหะที่เป็นจุดเริ่มต้นของการกัดกร่อนที่ผิวด้วย เช่น สภาพที่อาจทำให้มีน้ำตกค้างอยู่ได้นาน หรือสภาพผิวที่ทำให้มีน้ำเกาะอยู่หรือเปียกผิวได้ดี ลักษณะสีผิวของโลหะผสมเงินที่ถูกทดสอบภายใต้สภาวะของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 30 50 และ 70% แสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ลักษณะผิวโลหะผสมเงินที่ผ่านการทดสอบการหมองภายใต้สภาวะของสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) 30 50 และ 70% (สมนึก วัฒนศรีกุล และคณะ, 2544)

เมื่อโลหะเงินอยู่ในบรรยากาศเกิดการกัดกร่อน แล้วเกิดเป็นฟิล์มปกคลุมผิวอยู่นั้น มักเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นสารประกอบขอบ Ag_2S เป็นส่วนใหญ่ และมี AgCl บ้างในสภาพแวดล้อมมีคลอรีนสูงโลหะผสมเงินก็มีคุณสมบัติคล้ายกับโลหะเงิน ยกเว้นว่าธาตุเจือที่เติมในโลหะเงินนั้นมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่า

โลหะเงินต่างจากโลหะอื่นคือเมื่อเกิดการกัดกร่อนแล้ว จะไม่เกิดเป็นสารประกอบพวกคาร์บอเนต ซัลเฟต หรือไนเตรท แต่ถ้าอยู่ในบรรยากาศที่ทำให้โลหะเงินเกิดปฏิกิริยาการกัดกร่อนได้ เช่น สารประกอบซัลเฟอร์ แม้จะมีปริมาณเพียงเล็กน้อย ก็สามารถทำให้โลหะเงินเกิดการกัดกร่อนได้เช่นกัน ดังนั้นการป้องกันผิวโลหะเงิน หรือการทำความสะอาดเป็นครั้งคราวมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการทำให้โลหะเงินยังคงสภาพผิวไว้ได้

ปัจจัยที่มีผลต่อความหมอง

- บรรยากาศ
- ความชื้นสัมพัทธ์
- อุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการเกิดความหมองเพิ่มขึ้น และยังขึ้นอยู่กับปริมาณสารประกอบที่ทำให้เงินหมองด้วย
- ปัจจัยทางโลหะวิทยา ได้แก่ ส่วนผสมของโลหะ, อัตราการแปรรูปเย็น, คุณภาพของผิว
- ส่วนผสมของโลหะ โดยธาตุเจือที่เติมในเงินอาจมีผลดีหรือผลเสียต่อการต้านทานความหมองของโลหะเงินเจือเช่น ทองแดงเติมในเงินเพื่อเพิ่มความแข็งแต่เมื่อปริมาณทองแดงมากเกินไปทำให้หมองได้ง่ายขึ้น จึงมีการเติมธาตุอื่นเช่น Sn, Si, In, Zn และมีธาตุเจือที่เติมในปริมาณน้อยเช่น Al, Be, Ca ซึ่งธาตุเหล่านี้ไม่ทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์
- การแปรรูปเย็น โลหะเมื่อแปรรูปเย็นแล้วทำให้เกิดปฏิกิริยากับสภาพแวดล้อมได้ขึ้น หรือความต้านทานความหมองลดลง
- คุณภาพผิว ความหยาบผิวมากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายหรือหมองได้ง่าย

การป้องกันการหมองของเงินสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน เช่นการเคลือบฟิล์มที่สามารถปกป้องผิวโลหะเงินได้ ผิวเคลือบนี้อาจจะเป็นโลหะหรือ ออกไซด์ หรือสารประกอบอินทรีย์ก็ได้เช่น การเคลือบผิวด้วยโลหะเช่นเคลือบด้วย Rh, Ir, Pt, Pd, Ni โดยการชุบไฟฟ้า เป็นต้น หรือ การเคลือบผิวด้วยออกไซด์ซึ่งออกไซด์ที่ใช้เคลือบคือ BeO , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , TiO_2 เป็นฟิล์มที่ต่อเนื่องและใส การเคลือบมีราคาแพงและยุ่งยาก

จากการศึกษาของ สมนึก วัฒนศรีกุลและคณะ (2544) เกี่ยวกับความต้านทานหมองของ Ag-Cu-P , Ag-Cu-P-In และ Ag-Cu-Zn-In พบว่า โลหะผสม Ag-Cu-Zn-In มีความต้านทานการหมอง

ได้ดีที่สุดขึ้นอยู่กับสัดส่วน Zn และ In ที่ผสมในโลหะ โดยพบว่า Zn ทำให้โลหะมีสีขาวขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ชิ้นงาน Ag-Cu-Zn-In ก่อนและหลังทดสอบกันหมองด้วย Na_2S
(สมนึก วัฒนศรีกุล และคณะ, 2544)

2.3 สีและระบบการวัดสี

สี เป็นคุณสมบัติเชิงแสงที่สามารถใช้บรรยายคุณลักษณะของวัสดุได้ง่ายที่สุดวิธีหนึ่ง ในการอธิบายสีของวัตถุด้วยคำพูด มาตรฐานของการบรรยายลักษณะสีอาจจะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับประสบการณ์ ลักษณะทางกายภาพของตาของผู้บรรยาย ลักษณะแสงที่ตกกระทบ ฯลฯ ดังนั้นการวัดและบรรยายสีในเชิงวิชาการจึงต้องมีการจัดมาตรฐานเพื่อเป็นการลดความไม่เป็นกลางของผู้บรรยายสีของวัตถุนั้น ๆ องค์กรที่มีบทบาทสำคัญในการกำหนดมาตรฐานด้านสี มีชื่อภาษาอังกฤษว่า International Commission on Illumination องค์กรนี้ได้กำหนดมาตรฐานการวัดสีซึ่งเป็นที่ยอมรับอย่างกว้างในวงการวิชาการและการวิจัย คือระบบ CIE ได้พัฒนาระบบสีที่ทำให้เห็นความแตกต่างของสี โดยกำหนดเป็นค่าปริภูมิสี (Color Space) ขึ้น

ปริภูมิสี (Color Space) เป็นขอบเขตแสดงความกว้างขวางของสีของวัตถุหรือแหล่งกำเนิดแสง โดยใช้เครื่องหมายหรือตัวเลขที่ได้รับการพัฒนาจากความคิดพื้นฐานจากทฤษฎี 3 องค์ประกอบในการมองเห็นคือ ความมีสีสัน (Hue หรือ H) ความสว่าง (Value หรือ V) และความอิ่มตัวหรือโครมา (Chroma หรือ C) โดยปกติแล้วตามนุษย์ไวต่อแสงสามสีคือ สีแดง สีเขียวและน้ำเงิน ซึ่งสีทั้งหมดเกิดจากการผสมผสานกันของสามสีดังกล่าว ระบบปริภูมิสีที่นิยมใช้กันทั่วไปคือระบบ $L^* a^* b^*$ หรือบางครั้งเรียกว่า CIELAB ซึ่งเป็นระบบการบรรยายสีแบบ 3 มิติโดยที่

แกน L^* จะบรรยายถึงความสว่าง (lightness)

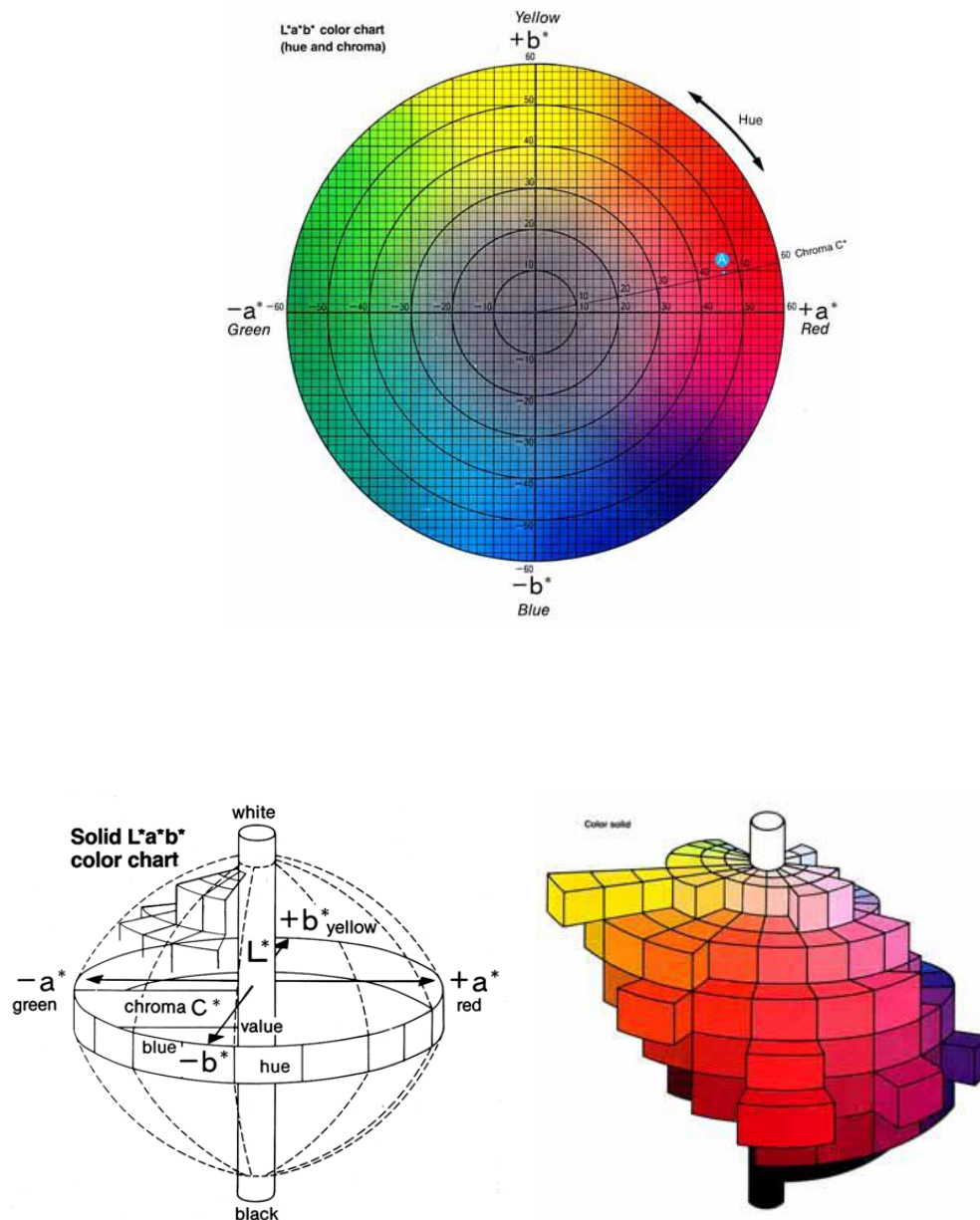
จากค่า $+L^*$ แสดงถึงสีขาว จนไปถึง $-L^*$ แสดงถึงสีดำ

แกน a^* จะบรรยายถึงแกนสีจากเขียว ($-a^*$) ไปจนถึงแดง ($+a^*$)

ส่วนแกน b^* จะบรรยายถึงแกนสีจากน้ำเงิน ($-b^*$) ไปเหลือง ($+b^*$)

โดยพื้นที่ตรงกลางจะไม่สามารถแยกสีได้ (achromatic)

ลักษณะการบรรยายสีของ CIE แสดงได้ดังรูป 2.12



รูปที่ 2.12 การบรรยายสีพื้นในระบบ CIE lab ในระบบ 3 มิติ

เนื่องจากตาของมนุษย์สามารถมองเห็นแสงได้ในช่วงความถี่ที่เห็นได้ด้วยตาเปล่าเท่านั้น ซึ่งบางครั้งสายจามนุษย์อาจมองเห็นสีสองสีเป็นสีเดียวกันและไม่สามารถแยกความแตกต่างของสีได้ โดยเฉพาะในกรณีของการวัดสีที่มีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้การวัดสีด้วยเครื่องวัดสียังสามารถบอกความแตกต่างที่เกิดขึ้นเป็นตัวเลขที่แน่นอนได้เพื่อให้การสื่อความหมายของสีสามารถเข้าใจได้ง่าย โดยความแตกต่างของสีจะแสดงเป็นค่าเพียงค่าเดียวเรียกว่า เดลต้าอี (ΔE) ซึ่งจะบอกเฉพาะปริมาณความแตกต่างของสีเท่านั้นแต่ไม่ได้บอกทิศทางความแตกต่างของสี ซึ่งค่า (ΔE) สามารถคำนวณได้จากสูตร

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (2.4)$$

ตัวอย่างเช่น การหาความแตกต่างของสีของวัตถุ 2 ชิ้น ด้วยปริภูมิสีระบบ $L^* a^* b^*$

วัตถุชิ้นที่ 1 วัดสีได้ $L^* = 43.31, a^* = +47.83, b^* = +14.12$

วัตถุชิ้นที่ 2 วัดสีได้ $L^* = 47.34, a^* = +44.78, b^* = +15.16$

จะได้ค่า $\Delta L^* = +4.03, \Delta a^* = -3.05, \Delta b^* = +1.04$

สีของวัตถุ 2 ชิ้น เมื่อนำไปแทนค่าลงในสมการจะได้ $\Delta E^* = 5.16$

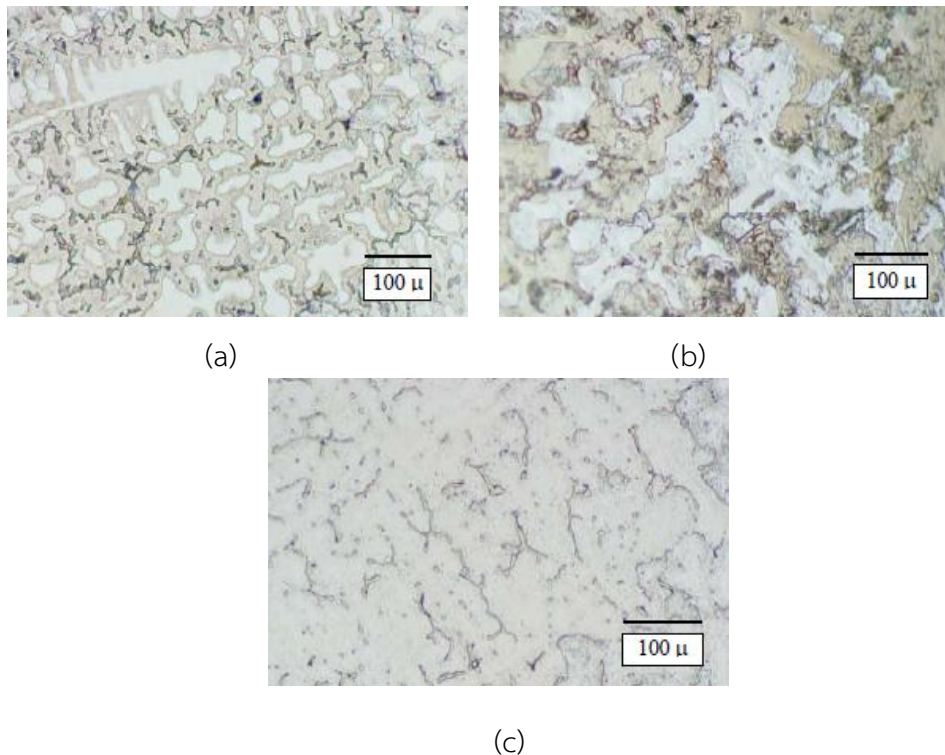
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วสันต์ คุรัตน์เวช และคณะ (2548) ได้ศึกษาผลของแคลเซียมและซิลิคอนต่อโครงสร้างจุลภาคและคุณสมบัติทางกลของโลหะผสมเงิน-ทองแดง ที่ปริมาณเงิน 92.5 wt% โดยแบ่งโลหะผสมออกเป็น 2 กลุ่ม คือ โลหะผสมเงินเจือด้วยแคลเซียม 0.024-0.216 wt% และโลหะผสมเงินเจือด้วยซิลิคอน 0.03-0.24 wt% ก่อนหลอมโลหะจะอบเข้ากราไฟต์ที่อุณหภูมิ 600°C หลอมโลหะที่อุณหภูมิ 1,030°C และ 980°C สำหรับส่วนผสมที่เจือด้วยแคลเซียมและเจือด้วยซิลิคอน ในเครื่องหล่อสูญญากาศภายใต้บรรยากาศอาร์กอนเพื่อลดการเกิดออกซิเดชัน โดยขึ้นทดสอบมีขนาด 9 x 26 x 1.5 มม. การวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีทำโดยใช้วิธีการตรวจด้วย ICP พบว่าปริมาณการสูญเสียของแคลเซียมเท่ากับร้อยละ 37.5-74.0 โดยน้ำหนัก และปริมาณซิลิคอนสูญเสียร้อยละ 31.2-53.3 โดยน้ำหนัก

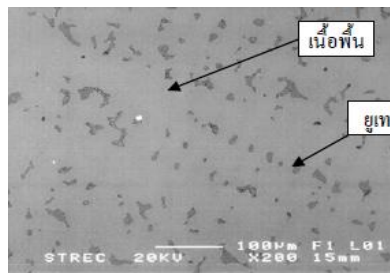
การตรวจสอบสมบัติทางกล ชิ้นงานถูกขัดละเอียดและนำไปวัดค่าความแข็งด้วยเครื่องวัดความแข็งแบบไมโครวิกเกอร์ ตามมาตรฐาน ASTM E 92-82 ด้วยน้ำหนักกด 1 Kgf ส่วนการวัดความต้านทานการดึงจะนำชิ้นงานที่หล่อมาตามมาตรฐาน ASTM E8M- 96 จากการทดลองพบว่าโครงสร้างจุลภาคของโลหะเงินผสมทองแดงอย่างเดียว โดยมีลักษณะเป็นเดนไดรต์ (dendrite) ที่มีเงินเป็นองค์ประกอบสูง เรียกว่าเฟสอัลฟา และมีโครงสร้างยูเทคติก (eutectic structure) ดังรูปที่ 2.13(a) และเมื่อเพิ่มปริมาณของธาตุเจือของแคลเซียมและซิลิคอน ธาตุเจือดังกล่าวจะมีผลให้ปริมาณของโครงสร้างยูเทคติกลดลงดังรูป 2.13(b) และ (c) โครงสร้างยูเทคติกดังกล่าวนี้จะเห็นได้ชัดเจนมากขึ้นเมื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ในรูปที่ 2.14 (a) และ (b) ลักษณะโครงสร้างยูเทคติกดังกล่าวประกอบไปด้วยเฟสอัลฟา และเฟสเบตา (ทองแดงสูง) จากผลการศึกษาพบว่าเมื่อเจือด้วยแคลเซียมหรือซิลิคอน มีผลให้โครงสร้างยูเทคติกมีการเปลี่ยนแปลง คือ มีปริมาณน้อยลง ดังรูปที่ 2.14(c) - 2.14(h) เมื่อนำขึ้นทดสอบที่เดิมแคลเซียมอย่างเดียว (ร้อยละ 0.063) ไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดพบว่าแคลเซียมรวมเข้ากับเงินและทองแดงเกิดเป็นเฟส Ag-Cu-Ca ขึ้นที่ขอบเกรนของเฟสอัลฟา และเชื่อมเฟสเบตาที่อยู่บริเวณขอบเกรนเข้าด้วยกันเป็นโครงร่างตาข่าย (network) (รูปที่ 2.14 (d))

การวัดความแข็ง พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณธาตุซิลิคอนและแคลเซียมส่งผลให้ค่าความแข็งลดลง คือเมื่อมีแคลเซียมร้อยละ 0.09 ความแข็งลดลงจาก 65.4 HV มาอยู่ที่ระดับ 55.1 HV และในกรณีของขึ้นทดสอบที่เดิมซิลิคอนร้อยละ 0.08 ค่าความแข็งลดลงมาที่ระดับ 53.4 HV เนื่องจากปริมาณโครงสร้างยูเทคติกที่ลดลง ทำให้ค่าความแข็งลดลง แม้ว่าแคลเซียมบางส่วนสามารถละลายได้ในเนื้อพื้นแต่ก็ไม่ส่งผลต่อการเพิ่มความแข็ง ในขณะเดียวกันแคลเซียมและซิลิคอนมีผลทำให้เฟสเบตามีขนาดใหญ่และเกิดเป็นโครงร่างตาข่ายมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด (รูปที่ 2.14 (d และ h)) และจากผลการ

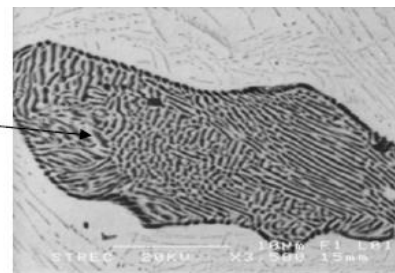
ทดสอบความต้านทานแรงดึง พบว่า ความต้านทานแรงดึงสูงสุดของเงินสเตอร์ลิงที่ไม่เจือแคลเซียมและซิลิคอนมีค่า 218.6 MPa เมื่อเพิ่มปริมาณแคลเซียมและซิลิคอน ค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดและความแข็งแรง ณ จุดครากมีแนวโน้มลดลง เช่นเดียวกับค่าความแข็ง ซึ่งเป็นสาเหตุมาจากการลดลงของโครงสร้างยูเทคติกดังกล่าว



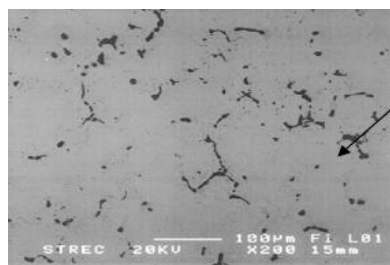
รูปที่ 2.13 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเงินผสมชนิดต่าง ๆ (a) 7.46%Cu (b) 7.30%Cu-0.90%Ca (c) 7.36%Cu-0.165%Si (วสันต์ คุรัตน์เวช และคณะ, 2548)



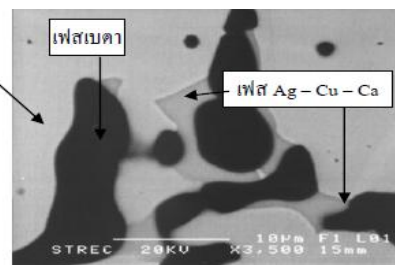
(a) 7.46% Cu



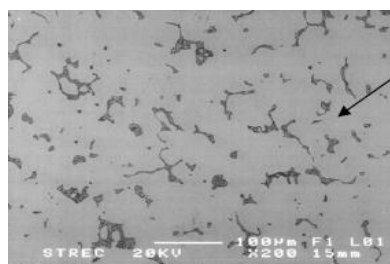
(b) 7.46% Cu



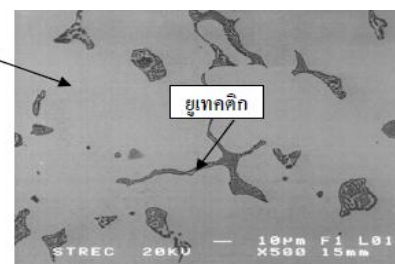
(c) 7.19% Cu - 0.063% Ca



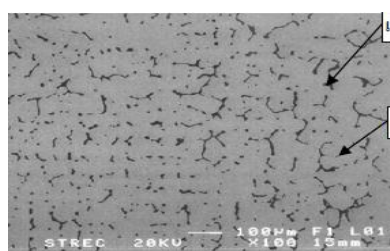
(d) 7.19% Cu - 0.063% Ca



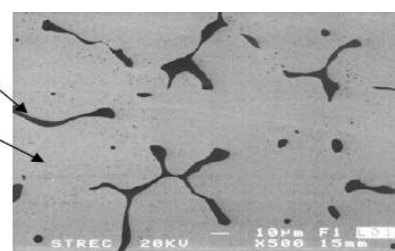
(e) 0.40% Cu - 0.08% Si



(f) 0.40% Cu - 0.08% Si



(g) 7.36% Cu - 0.165% Si



(h) 7.36% Cu - 0.165% Si

รูปที่ 2.14 โครงสร้างจุลภาคถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด ของชิ้นงานโลหะผสมเงิน ทองแดง ซิลิคอน และแคลเซียม (วสันต์ คุรัตน์เวช และคณะ, 2548)

สำหรับส่วนผสมของโลหะผสมเงินในระบบต่างๆ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติทั้งทางกลและทางเคมีที่ได้อ้างอิงจาก Patent ต่างๆ ดังรายละเอียดในตาราง 2.3 จากตารางโลหะผสมเงินที่มีปริมาณเงินสัดส่วนมากกว่า 92.5 wt% มีส่วนผสมหลักเป็นทองแดงซึ่งเป็นธาตุเพิ่มความแข็งแรงให้กับโลหะผสม นอกจากนี้ Zn และ Si ทำหน้าที่เป็นธาตุผสมรอง โดยมี Zn ประมาณ 0.1-4 wt% และ Si ประมาณ 0.1-0.5 wt% ตามลำดับ

ตารางที่ 2.3 ส่วนประกอบทางเคมีของโลหะผสมเงินรวบรวมจาก Patent ที่เกี่ยวข้อง

No.	Composition (wt%)											Patent no.	Notes
	Ag	Cu	Zn	Si	Pd	B	Ge	Li	In	Mo	Ge		
1	92.5 up	4.4-5.25	0-1	0.05-0.5	-	0-0.02	0-1.2	0.05-0.3	-	-	-	US7198683	- Tarnishing test: ammonium sulfide 650 ppm heat at 66C for 6 hrs
2	92.5-99	Bal	-	-	-	-	-	-	0.01-7.4	0.0001-0.1	-	US5558833	- For casting: 93.5Ag, 1n1, Mo0.05 for non-porous finishing
3	40-85	15-60	-	-	5	-	-	-	-	-	0.1-10	US4124380	- Tarnishing and high oxidation resistance
4	92.5-96.6	Bal	-	-	-	0.001-0.008	-	-	-	-	0.1-0.38	US6406664	- Tin (Sn) 0.5-2.2, Ni 0.001-0.1
5	92.5	2	0.5	-	5	-	-	-	-	-	-	US5307708	- Ge together with B used as the grain refiner
6	Bal	0-20	0.4-4.1	-	-	-	-	-	0.6-10.5	-	-	US3811876	Ag-Pd alloy
7	Bal	0.3-3	0-7	-	-	-	-	-	4-8	-	-	US5021214	Sn 4.4-9.2%
8	Bal	60-74	24-30	0.5-1.8	-	-	-	-	0-1.5	-	-	US7128871	Al 1-2%, Ref to US 4944985 : Ag-Pd alloy: Ag80-92.5, Pd4-9, Cu0-10, Zn0.5-1
9	80-99	0.5-6	0.02-7	-	-	-	0.01-2.5	-	-	-	-	US6726877	Firestain resistance
10	92.5	4.8-7.5	-	-	-	-	-	0-0.3	-	-	-	US4810308	Hardness test, Age hardening Sn, Sb and Bi is added
11	92.5	1.96-7.5	-	-	-	-	-	0-0.36	-	-	-	US4869757	Hardenable silver alloy (Ag-Cu-Li-Sn)
12	Bal	1-3	3.5-7.35	0.1-2.5	-	-	-	-	-	-	-	US5882441	Silver colored alloy, highly tarnish resistance, low percent copper
13	89-93.5	0.5-6	0.5-5	0.02-2	-	-	-	-	0.01-1.25	-	-	US5039479	Sn0.25-6, reduced porosity, reduced grain size, reduced oxidation
14	90-92.5	0.25-1	5.75-7.5	0.1-0.25	-	-	-	-	0-0.5	-	-	US5817195	highly tarnish resistance, Ni0.25-0.5
15	Bal	1.25-1.35	0.35-0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	US6936117	Silverware, Oxidation resistance
16	92.5	6.3	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	US1984225	Age hardening, Al 0.1-5%
17	Bal	35-50	0-28	0-2	-	-	-	-	-	-	-	US2196303	
18	Bal	7.5-30	-	-	-	-	-	0.005-0.5	-	-	-	US2196302	Ag-Cu-Li alloy
19	92.5	0.5	4.25	1	-	1.25	-	-	0.02	-	-	US4973446	Sn0.48
20	85-93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	US1970319	Tarnishing-resistance silver alloy
21	90-95.5	0.7-4	0.5-4	0-0.2	-	0-0.3	-	-	0-1.5	-	0-2.6	US7118707	Ag-Pt alloy

บทที่ 3

กระบวนการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุ อุปกรณ์และสารเคมี

- 1) โลหะเงินบริสุทธิ์ (fine silver)
- 2) โลหะทองแดงบริสุทธิ์ (fine copper)
- 3) โลหะผสมแพลเลเดียม 950 ทางการค้า (Pd950G)
- 4) โลหะผสมทองแดง-สังกะสี (Master alloy Cu/Zn สัดส่วน Cu : Zn = 67 : 33)
- 5) โลหะผสมทองแดง-ซิลิกอน (Master alloy Cu/Si สัดส่วน Cu : Si = 90 : 10)
- 6) เครื่องผสมปูนและเครื่องดูดสูญญากาศ
- 7) เต้าไฟฟ้าอบปูนและไล่เทียน
- 8) เครื่องขัดตัวอย่างพร้อมวัสดุในการขัด
- 9) เครื่องหล่อด้วยเปลวไฟแบบหัวเป่าแก๊ส LPG/Oxygen
- 10) เบ้าหลอมกราไฟต์
- 11) รางหล่อโลหะสำหรับเทน้ำโลหะ
- 12) ปูนสำหรับหล่อเงิน
- 13) เครื่องฉีคล้างปูน
- 14) เครื่องร้อนเข็ม (MITSUBISHI NF30-CS)
- 15) กรด HF ทำความสะอาดชิ้นงาน
- 16) Sodium sulphide nanohydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)
- 17) Ammonium hydroxide (NH_4OH)
- 18) Hydrogen peroxide (H_2O_2)
- 19) Chromic acid (H_2CrO_4)
- 20) น้ำกลั่น

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 1) เครื่องหล่อสูญญากาศ Indutherm-VC 400
- 2) Inductively Couple Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)
- 3) Vickers hardness tester (Galileo Microscan OD V.98)
- 4) X-ray diffractometer (X'Pert Powder Diffractometer, PANalytica)
- 5) Handheld Spectrophotometer (X-Rite 972)
- 6) Optical Microscope (Olympus BX60M)
- 7) Scanning Electron Microscope (JEOL JSM 5910L)
- 8) Focus Ion Beam (Zeiss AURIGA 60)
- 9) Transmission Electron Microscope (JEOL JEM2010)

3.3 การเตรียมชิ้นทดสอบ

3.3.1 การเตรียมส่วนผสมชิ้นทดสอบ

ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานทดสอบ แบ่งออกเป็น 2 ระบบหลัก คือ

- 1) ระบบที่มีปริมาณเงิน 93.5 wt% (935Ag)
- 2) ระบบที่มีปริมาณเงิน 95.0 wt% (950Ag)

เพื่อศึกษาถึงผลกระทบของธาตุเจือ คือ Pd Zn และ Si ต่อโครงสร้างจุลภาค ความแข็งแรงและความสามารถในการต้านทานการหมองของโลหะผสมเงินทั้งสองระบบ จึงได้แบ่งโลหะผสมออกเป็นกลุ่มย่อยอีก 2 กลุ่ม คือ โลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Pd ที่มีปริมาณ Pd 0.1-1.5% และโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Zn-Si ที่มีปริมาณ Zn 0.5-2.0% และมี Si 0.05-0.3% ทั้งการหล่อแบบใช้เปลวไฟและหล่อในระบบสุญญากาศ เพื่อควบคุมสภาวะในระหว่างการหล่อ ซึ่งการหล่อแบบใช้เปลวไฟเป็นวิธีการขึ้นรูปเครื่องประดับด้วยมือ นิยมใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมผลิตเครื่องประดับขนาดเล็กและต้องการลักษณะงานเฉพาะ แต่วิธีการนี้ไม่สามารถควบคุมสภาวะและบรรยากาศในการหล่อได้ ส่วนการหล่อในหล่อในระบบสุญญากาศ ควบคุมหลอมโลหะทุกส่วนผสมที่อุณหภูมิ 1025°C และอุณหภูมิเข้าหล่อ 600°C โดยรายละเอียดส่วนผสมของชิ้นตัวอย่างและการให้รหัสตัวอย่างที่ส่วนผสมต่างๆ ของโลหะผสมเงิน 935 และโลหะผสมเงิน 950 แสดงดังตารางที่ 3.1 และตารางที่ 3.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมของโลหะผสมเงิน 935 ที่ส่วนผสมต่าง ๆ

ระบบ	รหัสชิ้นทดสอบ		ส่วนผสม (wt%)				
	หล่อในสุญญากาศ (Vacuum)	หล่อด้วยเปลวไฟ (Torch)	Ag	Cu	Pd	Zn	Si
Ag-Cu	935 Ag-Cu V	935 Ag-Cu T	93.50	6.50	-	-	-
Ag-Cu-Pd	935 Pd V1	935 Pd T1	93.50	6.40	0.10	-	-
	935 Pd V2	935 Pd T2	93.50	6.20	0.30	-	-
	935 Pd V3	935 Pd T3	93.50	6.00	0.50	-	-
	935 Pd V4	935 Pd T4	93.50	5.50	1.00	-	-
	935 Pd V5	935 Pd T5	93.50	5.30	1.20	-	-
	935 Pd V6	935 Pd T6	93.50	5.00	1.50	-	-
Ag-Cu-Zn-Si	935 Zn-Si V1	935 Zn-Si T1	93.50	6.00	-	0.50	-
	935 Zn-Si V2	935 Zn-Si T2	93.50	6.45	-	-	0.05
	935 Zn-Si V3	935 Zn-Si T3	93.50	5.95	-	0.50	0.05
	935 Zn-Si V4	935 Zn-Si T4	93.50	5.40	-	1.00	0.10
	935 Zn-Si V5	935 Zn-Si T5	93.50	5.20	-	1.00	0.30
	935 Zn-Si V6	935 Zn-Si T6	93.50	4.45	-	2.00	0.05

ตารางที่ 3.2 ส่วนผสมของโลหะผสมเงิน 950 ที่ส่วนผสมต่าง ๆ

ระบบ	รหัสขึ้นทดสอบ		ส่วนผสม (wt%)				
	หล่อในสุญญากาศ (Vacuum)	หล่อด้วยเปลวไฟ (Torch)	Ag	Cu	Pd	Zn	Si
Ag-Cu	950 Ag-Cu V	950 Ag-Cu T	95.00	5.00	-	-	-
Ag-Cu-Pd	950 Pd V1	950 Pd T1	95.00	4.90	0.10	-	-
	950 Pd V2	950 Pd T2	95.00	4.50	0.50	-	-
	950 Pd V3	950 Pd T3	95.00	3.50	1.50	-	-
Ag-Cu-Zn-Si	950 Zn-Si V1	950 Zn-Si T1	95.00	4.45	-	0.50	0.05
	950 Zn-Si V2	950 Zn-Si T2	95.00	3.95	-	1.00	0.05
	950 Zn-Si V3	950 Zn-Si T3	95.00	3.90	-	1.00	0.10

3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมขึ้นทดสอบ

การเตรียมชิ้นงานทดสอบเริ่มต้นจากการเตรียมส่วนผสม การเตรียมเทียน และขั้นตอนในการหล่อ มีรายละเอียดการดำเนินงานดังนี้

- 1) การเตรียมส่วนผสมขึ้นทดสอบที่อัตราส่วนต่าง ๆ จากการเตรียมโลหะเงิน ทองแดง และโลหะผสม Master alloy ของ Pd950 Cu/Zn และ Cu/Si ที่ส่วนผสมระหว่าง Cu/Zn = 67/33 และ Cu/Si = 90/10 ตามลำดับ ลักษณะโลหะแสดงดังรูป 3.1
- 2) การเตรียมเทียน (wax) เพื่อให้ได้ขนาดขึ้นตัวอย่างตามความเหมาะสมกับการทดสอบและวิเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป โดยแบ่งขึ้นตัวอย่างออกเป็นสามกลุ่มหลักคือ
 - ขนาด 10 x 10 x 3 mm สำหรับการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค
 - ขนาด 10 x 10 x 2 mm สำหรับการทดสอบความแข็ง
 - ขนาด 10 x 10 x 1 mm สำหรับการทดสอบการหมอง
- 3) การหล่อขึ้นทดสอบ แบ่งเป็น 2 แบบคือ การหล่อในระบบสุญญากาศและการหลอมด้วยเปลวไฟ

ขั้นตอนการหล่อขึ้นทดสอบด้วยเครื่องหล่อสุญญากาศ

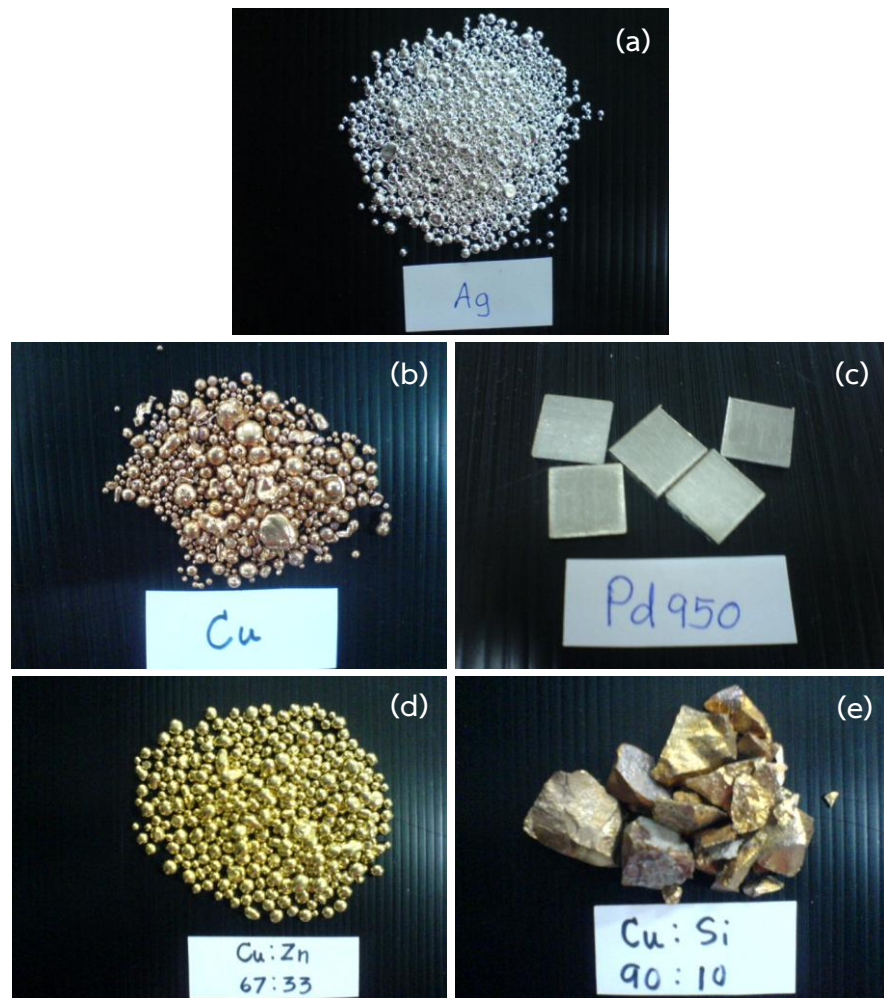
- เตรียมเทียนตามขนาดที่ต้องการ
- ติดขึ้นเทียนโดยการบัดกรีขึ้นเทียนกับต้นเทียน
- ประกอบต้นเทียนเข้ากับเบ้าโลหะพร้อมทั้งหุ้มเบ้าโลหะด้วยแผ่นพลาสติก
- ผสมปูนสำหรับหล่อเงินกับน้ำ สัดส่วน ปูน : น้ำ เท่ากับ 38 : 100 คนปูนให้ผสมกันด้วยเครื่องผสมปูน
- เทปูนลงในเบ้าโลหะ ดูดอากาศออกจากปูนด้วยเครื่องสุญญากาศ และอบเบ้าปูนที่อุณหภูมิ 600°C เวลายื่นอุณหภูมิประมาณ 14 ชั่วโมง
- โลหะผสมจะถูกหลอมที่อุณหภูมิ 1025°C ด้วยเครื่องหล่อ INDUTHERM – VC 400 มีการใช้ระบบความดันที่มากกว่าปกติ (over pressure) ช่วยในการอัดความดันเพื่อให้โลหะหลอมเต็มแบบ

- หลังการเทน้ำโลหะหลอมลงในเบ้าหล่อ จะปล่อยเบ้าหล่อไว้ภายใต้สภาวะสุญญากาศภายในเครื่องหล่อ 2 นาที ตามด้วยการวางเบ้าหล่อให้เย็นตัวนอกเครื่องหล่อ 15 นาที เพื่อให้โลหะหลอมแข็งตัวสมบูรณ์
- ทำลายปูนด้วยการชุบแข็งในน้ำ (water quench)
- ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องฉีดล้างปูน เครื่องร่อนเข็มและสารละลายกรด HF

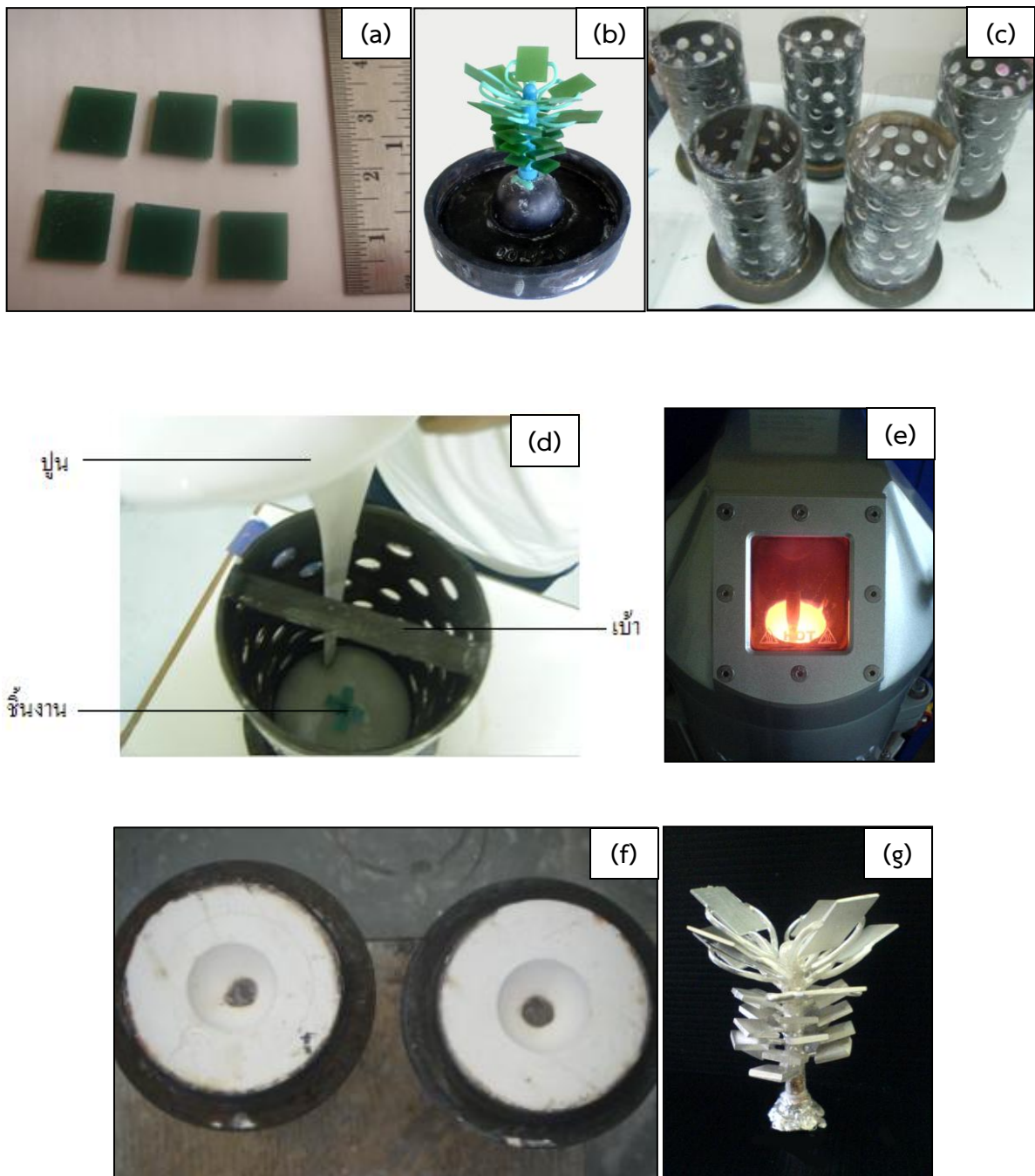
ขั้นตอนการหลอมขึ้นทดสอบด้วยเปลวไฟแบบหัวเป่าแก๊ส

- เตรียมส่วนผสมของโลหะที่ต้องการ
- หลอมโลหะด้วยเปลวไฟ LPG/Oxygen ในเบ้าแกรไฟต์
- เทโลหะหลอมเหลว ลงในแม่พิมพ์โลหะ
- การชุบแข็งในน้ำ (water quench)
- ทำความสะอาดชิ้นงานด้วยสารละลายกรด HF

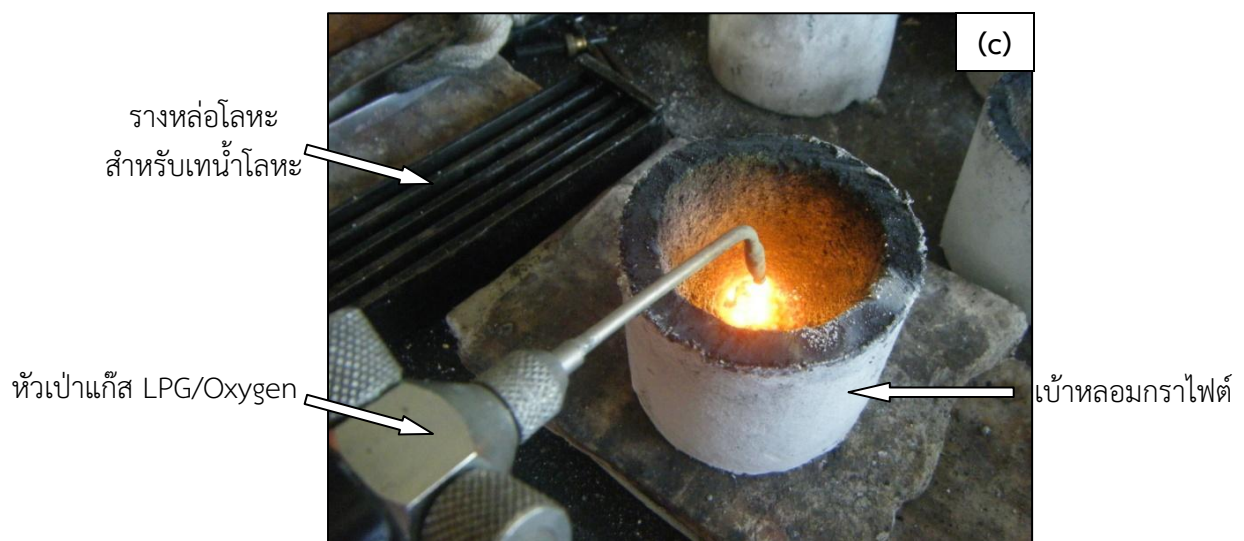
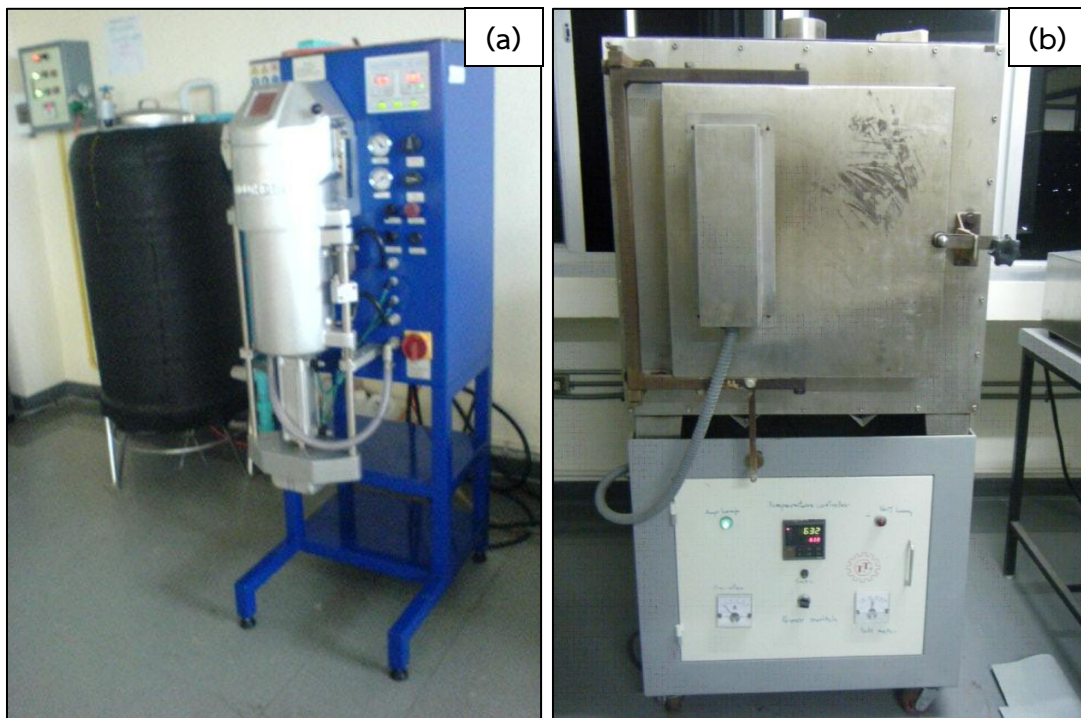
ขั้นตอนและเครื่องที่ใช้ในการหล่อขึ้นทดสอบด้วยเครื่องหล่อสุญญากาศ แสดงดังรูปที่ 3.2 และ 3.3 และการหลอมด้วยเปลวไฟในสภาวะบรรยากาศ แสดงดังรูปที่ 3.4 ตามลำดับ



รูปที่ 3.1 โลหะที่ใช้ในการวิจัย (a) Silver (b) Copper (c) Pd950 (d) Master alloy Cu/Zn และ (e) Master alloy Cu/Si



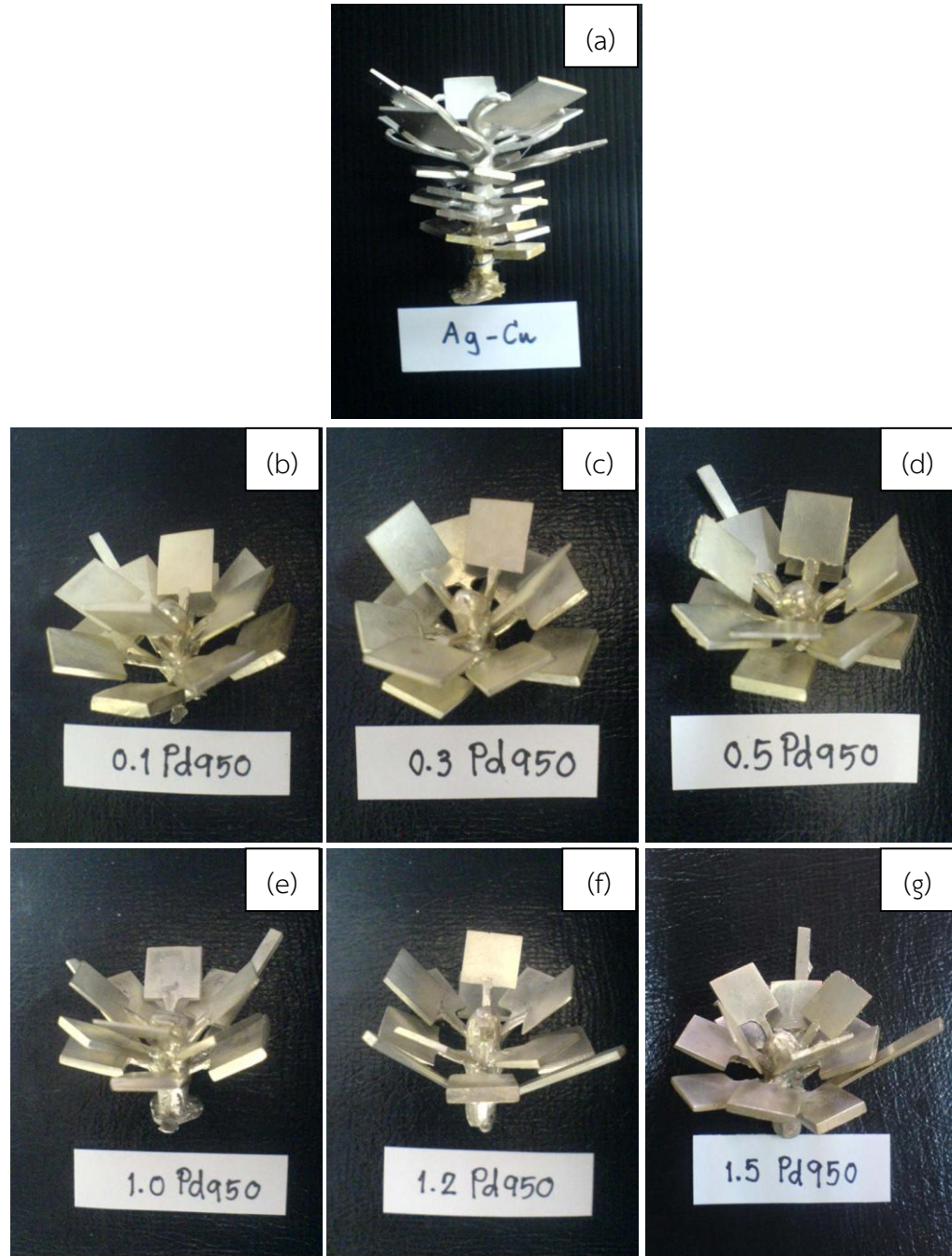
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการหล่อขึ้นทดสอบด้วยเครื่องหล่อสูญญากาศ (a) เตรียมเทียน (b) ต้มเทียน (c) เท้าหล่อ (d) การเทปูนลงเท้าหล่อ (e) การหลอมโลหะ (f) ขึ้นทดสอบหลังหล่อในเท้า และ (g) ต้นเงิน



รูปที่ 3.3 การหลอมขึ้นทดสอบด้วยเปลวไฟแบบหัวเป่าแก๊ส LPG/Oxygen

3.3 ชั้นทดสอบหลังหล่อ

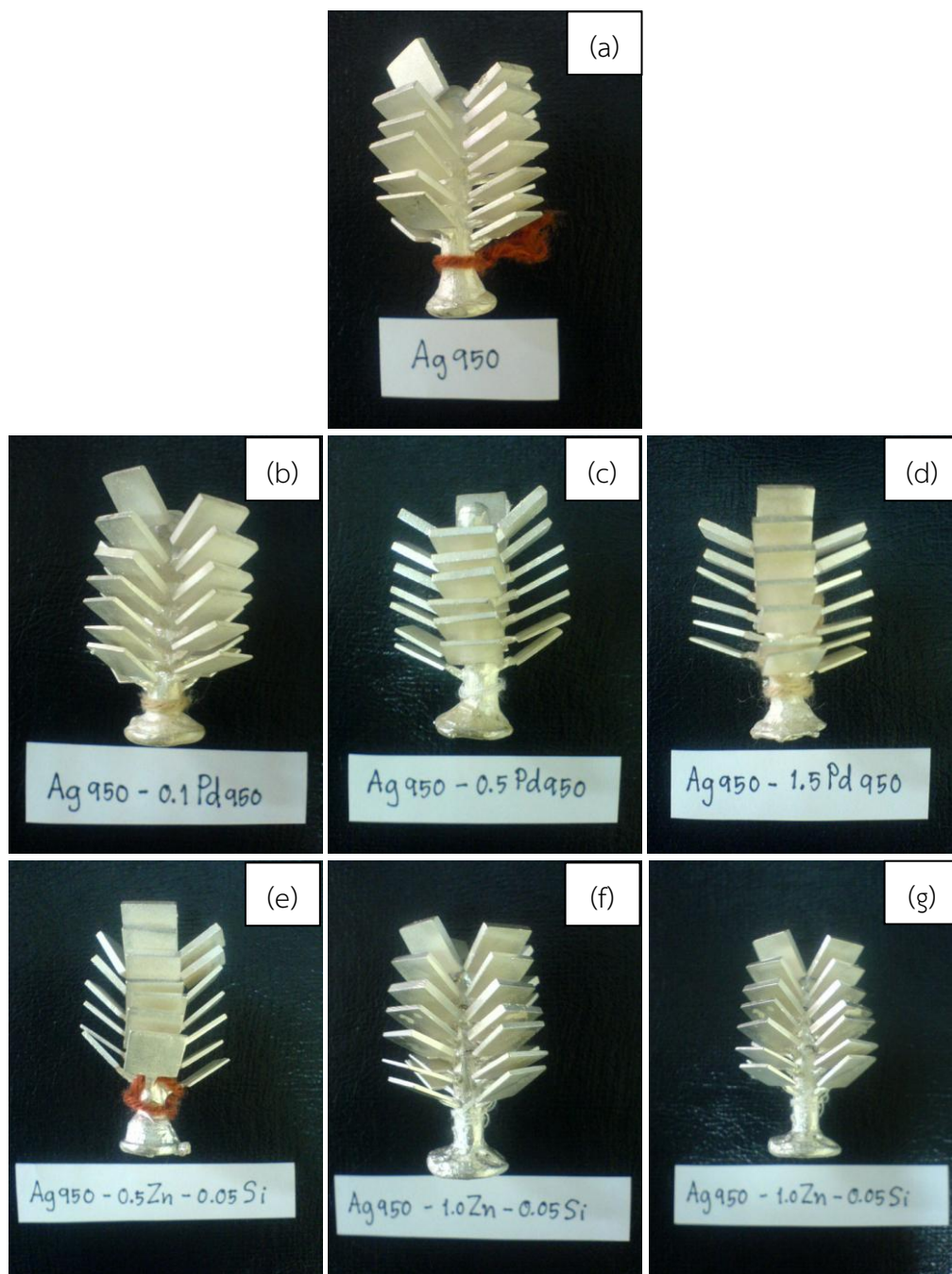
ลักษณะต้นเงินของชั้นทดสอบหลังการหล่อในระบบสุญญากาศของโลหะ 935Ag และ 950Ag ที่ส่วนผสมต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3.4-3.6



รูปที่ 3.4 ต้นเงินชั้นทดสอบ 935 (a) ระบบ Ag-Cu และระบบ Ag-Cu-Pd ที่ปริมาณ Pd950 (b) 0.1 (c) 0.3 (d) 0.5 (e) 1.0 (f) 1.2 และ (g) 1.5



รูปที่ 3.5 ต้นเงินขึ้นทดสอบ 935Ag ระบบ Ag-Cu-Zn-Si (a) 0.5Zn (b) 0.05Si (c) 0.5Zn-0.05Si
(d) 1.0Zn-0.1Si (e) 1.0Zn-0.3Si และ (f) 2.0Zn-0.05Si



รูปที่ 3.6 ต้นเงินขึ้นทดสอบ (a) 950Ag (b) 0.1Pd950 (c) 0.5 Pd950 (d) 1.5 Pd950
(e) 0.5Zn-0.05Si (f) 1.0Zn-0.05Si และ (g) 1.0Zn-0.1Si

สำหรับการหล่อโลหะด้วยเปลวไฟนั้น โลหะผสมเงินน้ำหนัก 20 g ถูกหลอมด้วยเปลวไฟจาก torch โลหะหลอมถูกเทลงในแบบพิมพ์โลหะ ตามด้วยการทำแข็งในน้ำ ชิ้นงานหลังหล่อทุกชิ้นมีขนาดใกล้เคียงกันคือ ประมาณ $5 \times 5 \times 70$ mm ดังแสดงในรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 ชิ้นทดสอบโลหะผสมเงินที่ได้จากการหล่อด้วยเปลวไฟ

3.4 การตรวจวัดและทดสอบส่วนผสมทางเคมี สมบัติทางกล และโครงสร้างจุลภาค

3.4.1 การตรวจวัดส่วนผสมทางเคมี

การตรวจวัดส่วนผสมทางเคมี ด้วยเครื่อง Inductively Couple Plasma (ICP) เพื่อตรวจสอบส่วนผสมหลังหล่อ โดยใช้การละลายโลหะประมาณ 20 – 50 mg โดยทำการตรวจวัด ณ ห้องปฏิบัติการตรวจสอบโลหะมีค่า สถาบันวิจัยและพัฒนาอัญมณีและเครื่องประดับแห่งชาติ (องค์การมหาชน)

3.4.2 การทดสอบความแข็ง

ชิ้นงานขนาด $10 \times 10 \times 2$ mm ถูกขัดด้วยกระดาษทรายขนาด 400, 600 และ 1000 ตามด้วยการขัดเรียบด้วยผงอลูมินา (Al_2O_3) 3.0 และ $1.0 \mu m$ ตามลำดับ การวัดค่าความแข็งของโลหะผสมเงินทดสอบตามมาตรฐาน ASTM 384-99 วัดความแข็งด้วยเครื่องวัดความแข็งจุลภาคแบบวิกเกอร์ (Vickers microhardness) Galileo Microscan OD เวอร์ชัน 98 (รูปที่ 3.8) โดยใช้น้ำหนักกด 1 kgf เวลา 10 วินาที จำนวนชิ้นงานละ 5 บริเวณ



รูปที่ 3.8 เครื่องวัดความแข็งจุลภาคแบบวิกเกอร์

3.4.3 การเตรียมตัวอย่างเพื่อทดสอบความสามารถในการต้านทานการหมอง

การทดสอบความต้านทานการหมองโดยการทดสอบภายใต้สภาวะบรรยากาศของสารละลาย Na_2S 0.1% เป็นเวลา 15-180 นาที โดยชิ้นงานทดสอบขนาด $10 \times 10 \times 1$ mm ถูกขัดด้วยกระดาษทรายและขัดเรียบสุดท้ายด้วยผงอลูมินา 3.0 และ $1.0 \mu\text{m}$ การวัดสีขึ้นทดสอบหลังการทดสอบการหมองโดยใช้เครื่องวัดสีตามระบบมาตรฐานการวัดสี CIELAB ด้วยเครื่อง X-Rite Spectrometer (Model 972) ทำการวัดบนพื้นที่ผิว 10×10 mm โดยค่าสีที่ได้ระบุเป็นค่า L^* , a^* , b^* ความหมายดังนี้

- L^* หมายถึง ความสว่าง
- $+a^*$ หมายถึง อยู่ในทิศทางของสีแดง
- $-a^*$ หมายถึง อยู่ในทิศทางของสีเขียว
- $+b^*$ หมายถึง อยู่ในทิศทางของสีเหลือง
- $-b^*$ หมายถึง อยู่ในทิศทางของสีน้ำเงิน

โดยข้อมูลที่ได้จากการวัดสีเป็นการแสดงค่าเฉลี่ยความแตกต่างของสี (ΔE) โดยเปรียบเทียบค่าสีที่วัดได้จากตัวอย่างนั้นๆ กับค่าสีที่วัดได้จากชิ้นตัวอย่างที่ไม่ได้ทำการทดสอบการหมอง (เวลาทดสอบ 0 นาที) จากความแตกต่างของสี ค่า L^* , a^* , b^* เป็นค่าเฉลี่ยที่ได้จากการวัดจำนวน 3 ครั้ง ในขณะที่ค่า ΔL^* , Δa^* และ Δb^* เป็นค่าความแตกต่างของ L^* , a^* , b^* เปรียบเทียบกับชิ้นงานทดสอบที่เวลา 0 นาที ดังนั้นค่าความแตกต่างของสีที่เวลาทดสอบนั้นๆ แสดงดังค่า ΔE การทดสอบความสามารถต่อการต้านทานการหมองที่เวลาต่างๆ ด้วยเครื่องวัดสี X-Rite Handheld Spectrophotometers (รุ่น 972)

3.4.4 การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ด้วย X-ray diffractometer (X'Pert Diffractometer, PANalytica) ด้วย $\text{Cu K}\alpha$ radiation ทำงานที่ 40 KV กระแส 30 mA มุม 2θ ในช่วง $20-60^\circ$ เก็บข้อมูลทุก 0.012° ข้อมูลที่ได้เทียบกับมาตรฐาน JC-PDS

3.4.5 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง

การเตรียมชิ้นงานเพื่อศึกษาโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง Olympus รุ่น BX60M (รูปที่ 3.9) โดยมีขั้นตอนดังนี้

- 1) ขัดชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400, 600 และ 1000 ตามด้วยการขัดด้วยผงอลูมินาขนาด 3.0 และ $1.0 \mu\text{m}$ ตามลำดับ
- 2) กัดผิวด้วยสารละลายกรดโครมิก (chromic acid) 10 g ผสม กับ H_2SO_4 10 g และน้ำ 1,000 ml เป็นเวลา 3-5 วินาที
- 3) ล้างคราบสกปรกด้วยน้ำสะอาด
- 4) ศึกษาโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงที่กำลังขยาย 50 100 และ 200 เท่า



รูปที่ 3.9 ภาพกล้องจุลทรรศน์แสง ของ Olympus รุ่น BX60M

3.4.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ตัดชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400, 600 และ 1000 ตามด้วยการขัดด้วยผงอลูมินา ขนาด 3.0 และ 1.0 μm ตามลำดับ ศึกษาโครงสร้างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด JEOL รุ่น JSM-5410LV (รูปที่ 3.10) ทำงานที่ 15 kV ระยะทำงาน (working distance, WD) 10-11 mm และตรวจสอบองค์ประกอบเคมีด้วยเทคนิค EDS



รูปที่ 3.10 ภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด JEOL รุ่น JSM-5410LV

3.4.7 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

เนื่องจากโครงการนี้เป็นโครงการต่อเนื่องจากปี 2553 ซึ่งได้รายงานผลการวิจัยด้านการวัดความแข็ง การทดสอบความสามารถในการต้านทานการหมอง การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงและจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ไปแล้วนั้น งานวิจัยปีที่ 2 นี้ เน้นการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยายสูงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รวมถึงการตรวจวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS และการศึกษาการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ (Selected-Area Electron Diffraction, SADP) โดยมีรายละเอียดการเตรียมชิ้นงานดังนี้

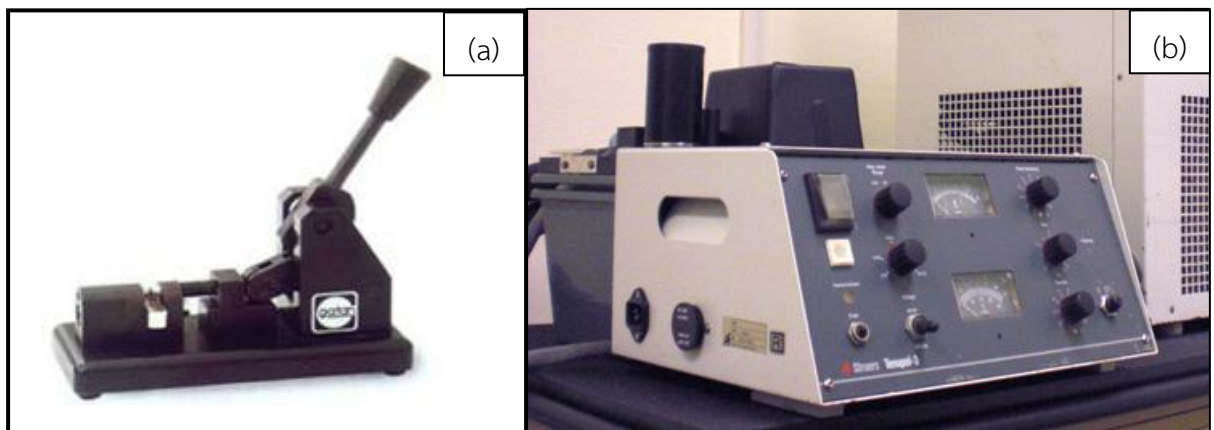
3.4.7.1 การเตรียมตัวอย่างด้วย Twin-jet electropolishing

การเตรียมชิ้นงานเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านด้วย Twin-jet electropolishing โดยมีขั้นตอนเตรียมตัวอย่างดังนี้

- 1) ตัดชิ้นงานให้มีความหนาประมาณ 150-200 ไมครอน ด้วยเครื่องตัดละเอียด Meka รุ่น Micromet
- 2) ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000 ให้ได้ความหนาประมาณ 100-120 ไมครอน
- 3) นำไปกด (Punch) ด้วยเครื่องกดโลหะ (Metal Puncher) จะได้ชิ้นงานที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร

- 4) ขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 1000 ให้ได้ความหนา 40-50 ไมครอน จากนั้นกัดให้ทะลุด้วยเครื่อง Tenupol-3 twin-jet electropolisher ด้วยสารละลายโพแตสเซียมไซยาไนด์ (Potassium Cyanide, KCN) และฟอสฟอริก (Phosphoric, H_3PO_4) กลีเซอรอล (Glycerol, $C_3H_8O_3$) – เอทานอล (Ethanol, C_2H_5OH) ที่ความต่างศักย์ 0.5-9.0 โวลต์ และอุณหภูมิห้อง ตัวอย่างสถานะที่ใช้ในการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.3
- 5) ศึกษาโครงสร้างจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ของ JEOL รุ่น JEM-2010 ทำงานที่ 200 kV

เครื่องมือในการเตรียมตัวอย่างได้แก่ เครื่องกัดโลหะ Twin-jet electropolishing แสดงดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 เครื่องเตรียมตัวอย่างสำหรับ TEM (a) Metal Puncher และ (b) Twin-jet electropolishing

ตารางที่ 3.3 สภาวะในการเตรียมชิ้นงาน ด้วยเครื่อง Twin-jet electropolishing ด้วยสารละลาย KCN

Sample	Code	Voltage	Flow rate	Temp. (°C)	Light	mA	Time (s)	note
Ag-Cu	E1	15	35	23	64	224	16	
	E2	15	35	23	56	220	9	
	E3	15	35	23	72	224	18	
	E4	15	35	23	60	172	20	
	E5	15	35	23	56	219	14	
1.0Zn0.1Si	E6	15	35	23	44	213	12	
	E7	15	35	23	44	216	16	
	E8	15	35	23	52	192	16	
	E9	15	35	23	68	210	16	
	E10	15	35	23	68	234	16	
1.0Pd	A1	15	20	23.7	96	431	7	ควรลด flow rate
	A3	15	17	23.7		444	7	ชิ้นงานดำ ควรลด volt
	A5	12	15	23.7	68	300	9	
	A7	10	15	23.7	84		14	
	A9	9	15	23.7	93	194	15	
	B2	9	15	23.7	104	195	16	
	B4	9	15	23.7	144	199	16	
1.2Pd	E18	15	35	208	96	412	8	
	B18	15	30	208	696	380	9	
	C18	15	30	208	125	152	31	
1.5Pd		15	20	22.8			30	
		15	20	22.8	400	90	10	ดี
		18	20	23	402	283	80	
		19	15	23	208	334	8	
		13	15	23	220	188	15	
	A19	15	35	20.8	60	376	6	
	B19	15	35	20.8	84	368	9	
	C19	15	35	20.8	204	372	9	
	D19	15	35	20.8	144	404	9	

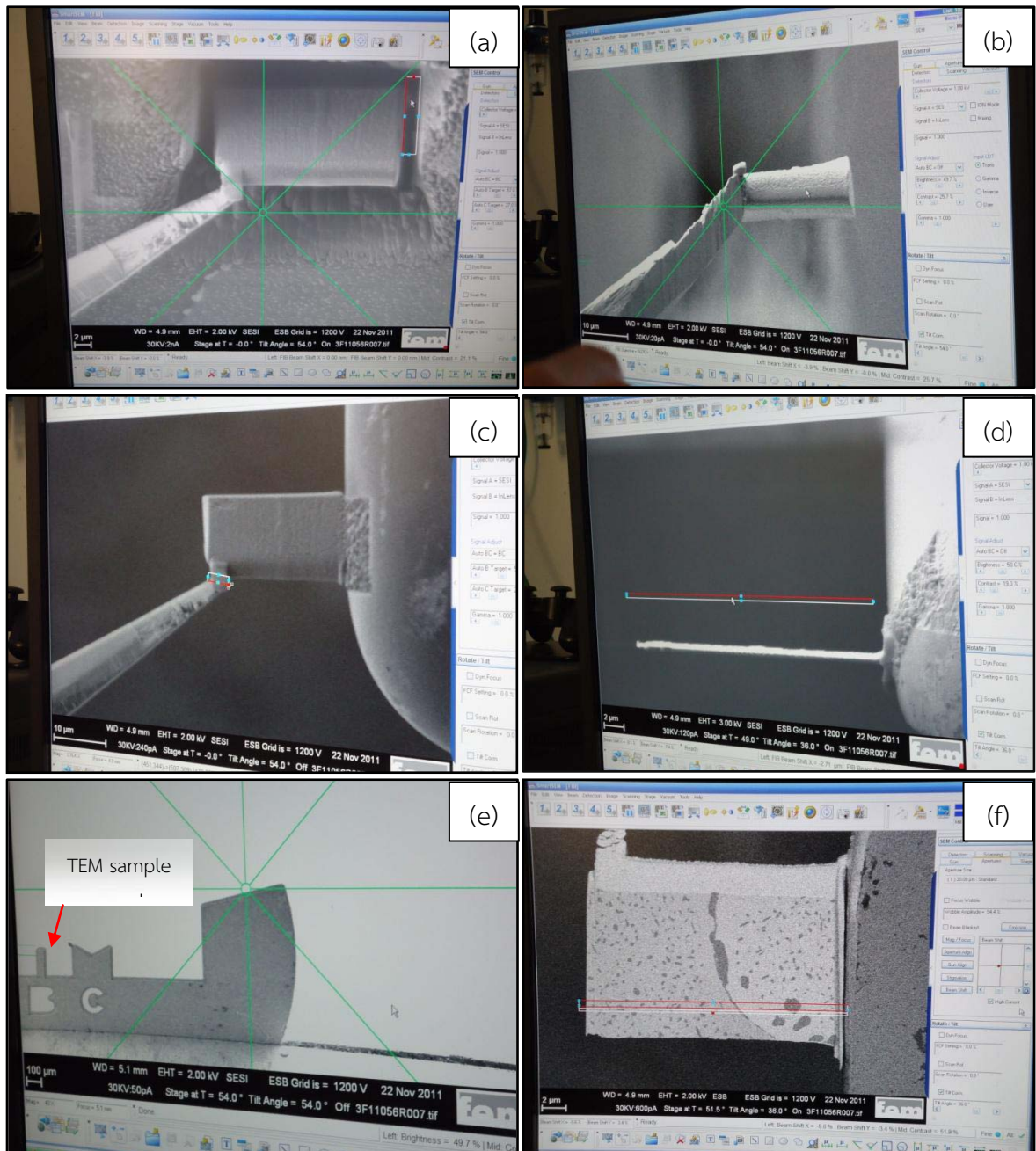
อย่างไรก็ตามจากการเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาด้านโครงสร้างจุลภาคและโลหะวิทยาที่กำลังขยายสูงด้วย TEM ด้วยวิธีการกัดละลายด้วยไฟฟ้าเคมีดังกล่าวนี้ ประสบปัญหาหลายประการ เช่น การไม่สามารถควบคุมสภาวะที่เหมาะสมในการกัด ไม่สามารถเลือกกัดบริเวณที่ต้องการได้เนื่องจาก การกัดเป็นแบบสุ่ม การเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างตัวอย่างกับสารละลายทำให้เกิดเป็นลักษณะของเดนไดรต์ สิ่งสกปรกที่เกิดจากปฏิกิริยาของการกัดละลายขึ้นงานกับสารละลายที่ใช้ในการกัด การเกิดรูทะลุที่มีความหนาแน่นมากเกินไป หรือรูที่เกิดขึ้นไม่อยู่บริเวณกลางชิ้นงาน ทำให้มีความยากต่อการวิเคราะห์ จึงได้มีการทดลองเปลี่ยนสารละลาย และสภาวะอื่นๆ ที่เป็นปัจจัยเกี่ยวข้อง รวมถึงได้พยายามเตรียมตัวอย่างด้วยเครื่องเตรียมตัวอย่างขั้นสูงด้วยเครื่อง FIB (หัวข้อ 3.4.7.2) เพื่อให้ได้ตัวอย่างที่ดีที่สุดที่เหมาะสมที่สุดในการวิจัย

3.4.7.2 การเตรียมตัวอย่างด้วยเครื่อง Focused Ion Beam

Focused Ion Beam (FIB) เป็นเครื่องมือขั้นสูงที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ด้วยเครื่อง Zeiss AURIGA 60 ณ FEM Institute, Germany โดยการชุบด้วย Ga^+ ที่ 30 KV ลักษณะเครื่อง FIB แสดงดังรูปที่ 3.12 ลักษณะชิ้นตัวอย่างขณะทำการชุบด้วย Ga^+ การย้ายชิ้นตัวอย่างบางจากชิ้นตัวอย่างหลัก (bulk specimen) ไปยังกริดทองแดง (copper grid) ดังแสดงในรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.12 Focused Ion Beam (FIB) Zeiss รุ่น AURIGA 60



รูปที่ 3.13 การเตรียมตัวอย่างด้วยเครื่อง FIB (a) การตัดชิ้นตัวอย่างบางด้วย Ga^+ (b) การย้ายชิ้นตัวอย่างบางไปยังกริดทองแดง (c) การยึดชิ้นตัวอย่างบางกับกริดทองแดง (d) ตัวอย่างมองจากมุมด้านบน (e) ชิ้นงาน TEM บนกริดทองแดง และ (f) ชิ้นตัวอย่างบางตรวจสอบด้วย SEM-STEM

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน JEOL รุ่น JEM-2010 แสดงดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน JEOL รุ่น JEM-2010

บทที่ 4

ผลและอภิปรายผลการวิจัย

4.1 ผลการวิเคราะห์ธาตุด้วย ICP

การตรวจวัดปริมาณธาตุด้วยเทคนิค ICP-OES ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งจากการวิเคราะห์ธาตุดังกล่าวยืนยันส่วนผสมทางเคมีของโลหะหลังหล่อว่าเป็นไปตามส่วนผสม

ตารางที่ 4.1 ส่วนผสมของโลหะผสม 935Ag ที่ส่วนผสมต่าง ๆ ในการทดลองและผลจากการวิเคราะห์ธาตุด้วย ICP

Systems	Sample code	Expected (wt%)				Analyzed (wt%)			
		Cu	Pd	Zn	Si	Cu	Pd	Zn	Si
Ag-Cu	935 6.5Cu V	6.50	-	-	-	6.22	-	-	-
Ag-Cu-Pd	935 0.1Pd V1	6.40	0.10	-	-	5.86	0.09	-	-
	935 0.3Pd V2	6.20	0.30	-	-	4.75	0.31	-	-
	935 0.5Pd V3	6.00	0.50	-	-	5.85	0.48	-	-
	935 1.0Pd V4	5.50	1.00	-	-	3.56	0.93	-	-
	935 1.2Pd V5	5.30	1.20	-	-	4.98	1.22	-	-
	935 1.5Pd V6	5.00	1.50	-	-	3.73	1.47	-	-
Ag-Cu-Zn-Si	935 0.5Zn V1	6.00	-	0.50	-	6.09	-	0.38	-
	935 0.05Si V2	6.45	-	-	0.05	6.32	-	-	0.04
	935 0.5Zn-0.05Si V3	5.90	-	0.50	0.05	5.80	-	0.65	0.04
	935 1.0Zn-0.1Si V4	5.40	-	1.00	0.10	4.87	-	0.79	0.09
	935 1.0Zn-0.3Si V5	5.20	-	1.00	0.30	5.93	-	1.04	0.31
	935 2.0Zn-0.05Si V6	4.45	-	2.00	0.05	4.88	-	2.02	0.04

4.2 การวัดความแข็ง

การวัดความแข็งด้วย Vicker hardness ตามมาตรฐาน ASTM E 384-99 ที่น้ำหนักกด 1000 gf เวลา 15 นาที โดยการวัดจำนวน 5 ครั้งและหาค่าเฉลี่ย ผลการทดลองว่า เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ Pd ในโลหะผสมเงิน Ag-Cu โลหะผสมดังกล่าวมีแนวโน้มของค่าความแข็งลดลง ผลการวัดความแข็งแสดงดังตารางที่ 4.2 และ 4.3

ตารางที่ 4.2 ค่าความแข็งในขั้นตอนทดสอบสภาวะหลังหล่อของโลหะผสม 935Ag

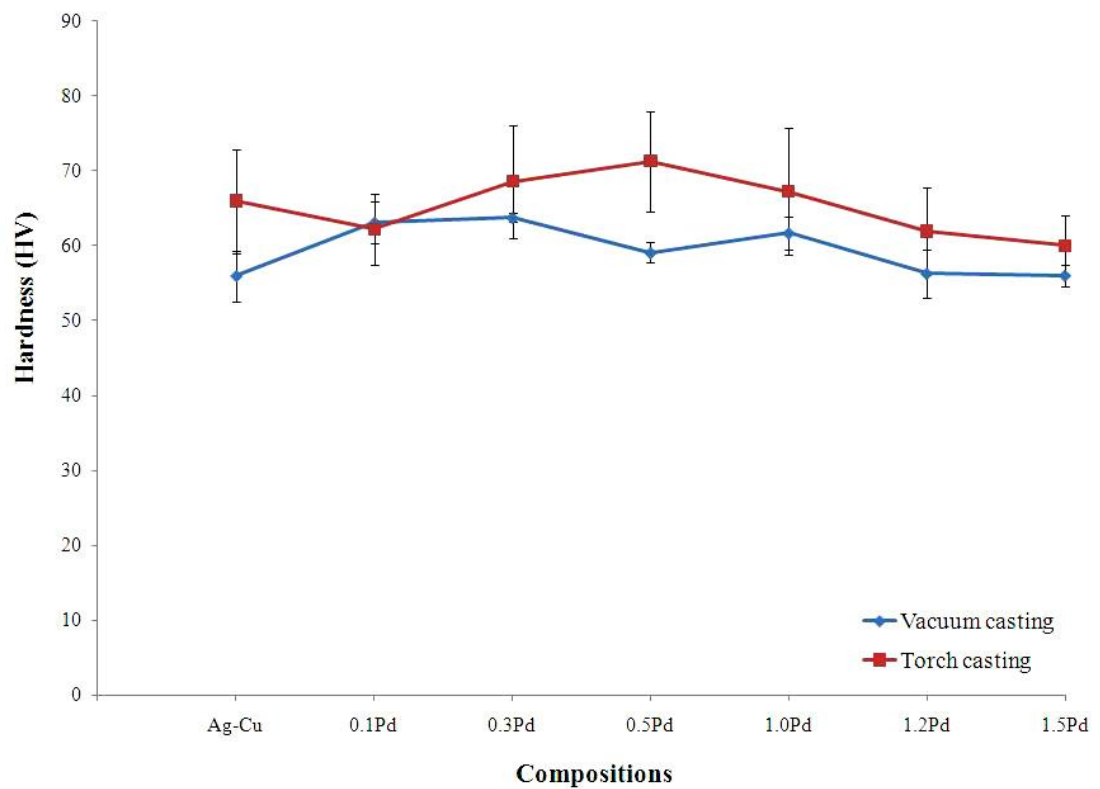
ระบบ	รหัสขั้นตอนทดสอบ	ค่าความแข็งเฉลี่ย $\pm$ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
Ag-Cu	935 6.5Cu V	55.94 $\pm$ 3.42
	935 6.5Cu T	65.94 $\pm$ 6.95
Ag-Cu-Pd	935 0.1Pd V1	63.1 $\pm$ 2.79
	935 0.3Pd V2	63.74 $\pm$ 0.63
	935 0.5Pd V3	59.06 $\pm$ 1.37
	935 1.0Pd V4	61.68 $\pm$ 2.14
	935 1.2Pd V5	56.24 $\pm$ 3.22
	935 1.5Pd V6	55.98 $\pm$ 1.43
	935 0.1Pd T1	62.18 $\pm$ 4.67
	935 0.3Pd T2	68.56 $\pm$ 7.56
	935 0.5Pd T3	71.26 $\pm$ 6.72
	935 1.0Pd T4	67.2 $\pm$ 8.49
	935 1.2Pd T5	61.92 $\pm$ 5.90
	935 1.5Pd T6	59.98 $\pm$ 4.04
Ag-Cu-Zn-Si	935 0.5Zn V1	54.28 $\pm$ 1.66
	935 0.05Si V2	55.84 $\pm$ 2.79
	935 0.5Zn-0.05Si V3	51.38 $\pm$ 1.74
	935 1.0Zn-0.1Si V4	52.7 $\pm$ 2.23
	935 1.0Zn-0.3Si V5	53.82 $\pm$ 1.20
	935 2.0Zn-0.05Si V6	50.16 $\pm$ 1.18
	935 0.5Zn T1	62.24 $\pm$ 2.27
	935 0.05Si T2	59.54 $\pm$ 4.61
	935 0.5Zn-0.05Si T3	61.54 $\pm$ 5.04
	935 1.0Zn-0.1Si T4	59.44 $\pm$ 5.95
	935 1.0Zn-0.3Si T5	67.7 $\pm$ 4.07
	935 2.0Zn-0.05Si T6	55.34 $\pm$ 6.43

ตารางที่ 4.3 ค่าความแข็งในชั้นทดสอบสถานะหลังหล่อของโลหะผสมเงิน 950 หล่อในระบบ
สุญญากาศ และหล่อด้วยเปลวไฟ

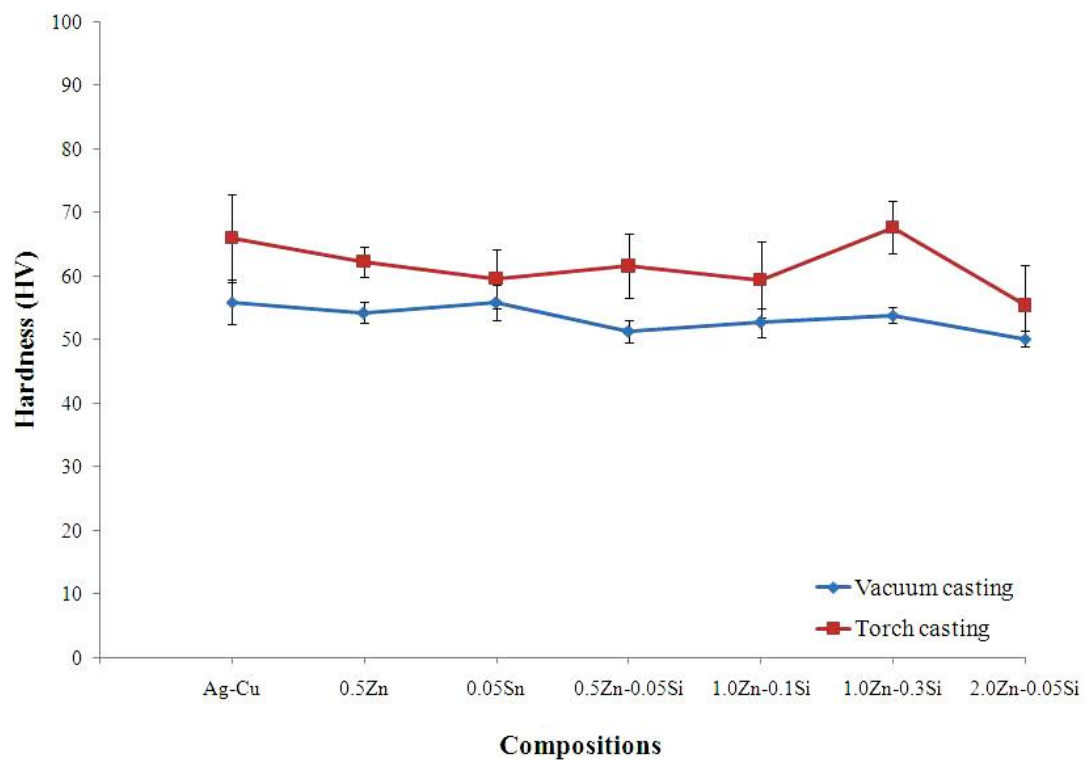
ระบบ	รหัสชั้นทดสอบ	ค่าความแข็งเฉลี่ย $\pm$ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน
Ag-Cu	950 5.0Cu V	57.6 ± 3.49
	950 5.0Cu T	59.1 ± 4.42
Ag-Cu-Pd	950 0.1Pd V1	55.54 ± 8.72
	950 0.5Pd V2	53.34 ± 2.34
	950 1.5Pd V3	50.22 ± 3.81
	950 0.1Pd T1	64.26 ± 7.06
	950 0.5Pd T2	55.48 ± 8.74
	950 1.5Pd T3	55.4 ± 8.21
Ag-Cu-Zn-Si	950 0.5Zn-0.05Si V1	41.76 ± 3.42
	950 1.0Zn-0.05Si V2	42.96 ± 0.80
	950 1.0Zn-0.1Si V3	43.08 ± 1.09
	950 0.5Zn-0.05Si T1	55.62 ± 6.57
	950 1.0Zn-0.05Si T2	53.8 ± 5.60
	950 1.0Zn-0.1Si T3	58.64 ± 4.69

รูปที่ 4.1-4.3 แสดงค่าความแข็งของชั้นทดสอบสถานะหลังหล่อจากค่าความแข็งในตารางที่ 4.2 และ 4.3 ค่าความแข็งของเงิน 935Ag หลังหล่อในระบบสุญญากาศมีค่า 55.94 ± 3.42 HV และ ชิ้นงานหล่อด้วยเปลวไฟมีค่า 65.94 ± 6.95 HV ในขณะที่ความแข็งของเงิน 950Ag หลังหล่อในระบบสุญญากาศมีค่า 57.6 ± 3.49 HV และชิ้นงานหล่อด้วยเปลวไฟมีค่า 59.1 ± 4.42 HV ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างส่วนผสมของชิ้นงานและค่าความแข็งจากรูป พบว่า ค่าความแข็งของชั้นทดสอบที่หล่อด้วยเปลวไฟมีความแข็งมากกว่าชั้นทดสอบหล่อด้วยเครื่องหล่อสุญญากาศในทุกสถานะ อย่างไรก็ตาม ชิ้นทดสอบจากการหล่อด้วยเปลวไฟมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมากกว่าจากการหล่อในระบบสุญญากาศเนื่องจากเฟสมีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (non-homogenized phase) มากกว่า

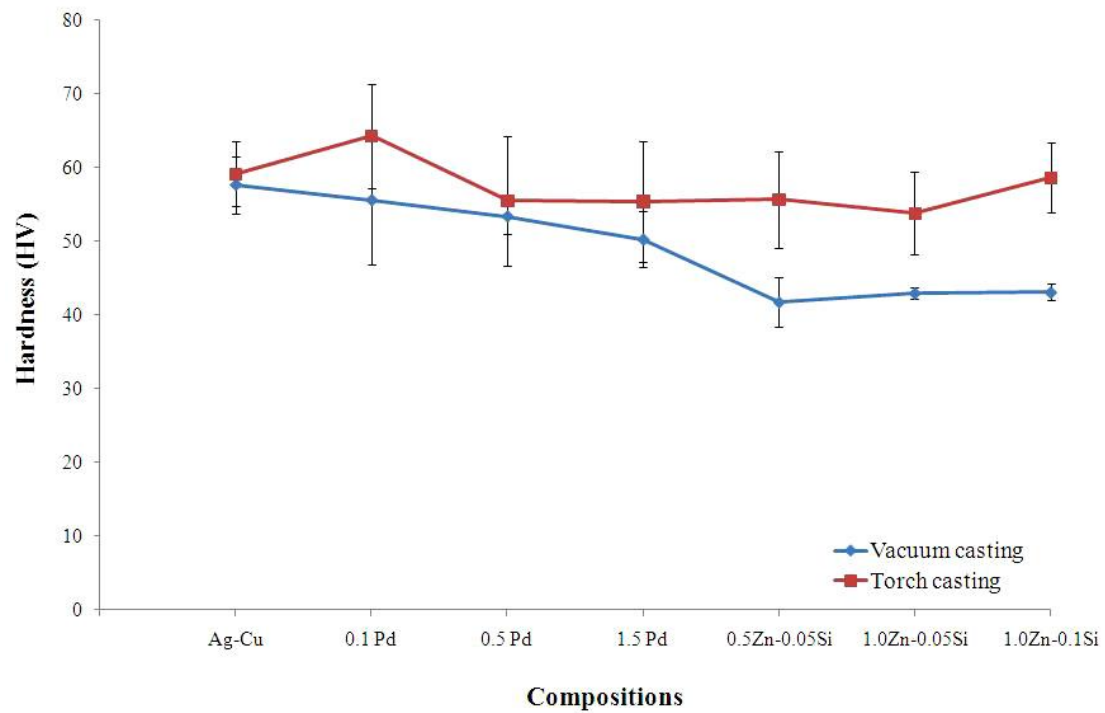
พิจารณาค่าความแข็งจากธาตุผสมรองของโลหะผสมเงิน ทั้งสองระบบคือ 935Ag และ 950Ag พบว่าชิ้นทดสอบในสถานะที่เจือด้วยมาสเตอร์อัลลอยด์ Pd950 มีค่าความแข็งเฉลี่ยมากกว่าสถานะที่เจือด้วย Zn และ Si



รูปที่ 4.1 ความแข็งของชิ้นทดสอบหลังหล่อของโลหะผสม 935Ag ในระบบ Ag-Cu-Pd



รูปที่ 4.2 ความแข็งของชิ้นทดสอบหลังหล่อของโลหะผสม 935Ag ในระบบ Ag-Cu-Zn-Si



รูปที่ 4.3 ความแข็งของชิ้นทดสอบหลังหล่อของโลหะผสม 950Ag

4.3 การทดสอบความสามารถต่อการต้านทานการหมอง

การทดสอบความสามารถในการต้านทานการหมองของโลหะผสมเงินสเตอร์ลิง ทดสอบในตัวอย่างที่ได้จากการหล่อในสภาวะสุญญากาศเท่านั้น เนื่องจากข้อจำกัดในการเตรียมชิ้นทดสอบ การทดสอบกระทำภายใต้สภาวะสารละลายโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) เข้มข้น 0.1% โดยการเตรียมจากสารละลาย sodium sulphide nanohydrate ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) เป็นเวลา 15-180 นาที พิจารณาการหมองจากการสังเกตด้วยตาเปล่าในชิ้นทดสอบสภาวะต่าง ๆ ของโลหะผสม 935Ag ระบบ Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si ในรูปที่ 4.4 และ 4.5 สามารถแบ่งเป็น 3 ช่วงเวลา ดังนี้

935Ag ระบบ Ag-Cu-Pd

- เวลา 15-30 นาที ชิ้นทดสอบมีสีใกล้เคียงกัน ยกเว้นชิ้นทดสอบรหัส 935 Ag-Cu และ 935 Pd V1
- เวลา 45 นาที ชิ้นทดสอบรหัส 935 Pd V3 - 935 Pd V6 ซึ่งมีส่วนผสมของ Pd950 ปริมาณ 0.3-1.5 wt% มีสีใกล้เคียงกัน
- เวลา 60-180 นาที ชิ้นทดสอบรหัส 935 Pd V5 ซึ่งมีปริมาณ Pd950 1.2 wt% มีการหมองน้อยที่สุด

935Ag ระบบ Ag-Cu-Zn-Si

- เวลา 15-30 นาที ชิ้นทดสอบรหัส 935 Zn-Si V3 ถึง 935 Zn-Si V6 มีการหมองน้อย
- เวลา 45 นาที ชิ้นทดสอบรหัส 935 Zn-Si V4 ถึง 935 Zn-Si V6 มีการหมองใกล้เคียงกัน
- เวลา 60-180 นาที ชิ้นทดสอบรหัส 935 Zn-Si V5 มีการหมองน้อยที่สุด

ดังนั้นจากการสังเกตด้วยตาเปล่าสามารถสรุปได้ว่า 935 Pd V5 (1.2 Pd) และ 935 Zn-Si V5 (1.0Zn-0.3Si) มีการต้านทานต่อการหมองดีที่สุด

Tarnish test under Na ₂ S 0.1% (As-cast)									
Composition (wt%)			Time (min)						
Ag	Cu	Pd	0	15	30	45	60	120	180
93.5	6.5	-							
93.5	6.4	0.1							
93.5	6.2	0.3							
93.5	6.0	0.5							
93.5	5.5	1.0							
93.5	5.3	1.2							
93.5	5.0	1.5							

รูปที่ 4.4 การทดสอบการหมองด้วย Na₂S เข้มข้น 0.1% ของชิ้นทดสอบ 935Ag ระบบ Ag-Cu-Pd
หล่อในสุญญากาศ

Tarnish test under Na ₂ S 0.1% (As-cast)										
Composition (wt%)				Time (min)						
Ag	Cu	Zn	Si	0	15	30	45	60	120	180
93.5	6.5	-	-							
93.5	6.0	0.5	-							
93.5	6.45	-	0.05							
93.5	5.95	0.5	0.05							
93.5	5.40	1.0	0.10							
93.5	5.20	1.0	0.30							
93.5	4.45	2.0	0.05							

รูปที่ 4.5 การทดสอบการหมองด้วย Na₂S เข้มข้น 0.1% ของชิ้นทดสอบ 935Ag ระบบ Ag-Cu-Zn-Si
หล่อในสุญญากาศ

การระบุเป็นค่า L^* , a^* , b^* เพื่อหาค่าความแตกต่างของสี (ΔE) ที่เกิดขึ้น โดยในการวิจัยนี้ทำการหาค่าเฉลี่ยของ ΔE จากการวัดจำนวน 3 ครั้งในแต่ละขั้นทดสอบ โดยการระบุค่าสีในระบบ CIE และค่าเฉลี่ย ΔE ของ 935Ag ระบบ Ag-Cu-Pd และระบบ Ag-Cu-Zn-Si แสดงดังตารางที่ 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.4 การวัดสีระบบ CIELAB จากการทดสอบการหมองด้วย Na_2S 0.1% ในโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Pd สภาวะหลังหล่อ

รหัส	เวลาทดสอบ (min)	CIELAB			CIELAB color difference			
		L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
935 6.5Cu V	0	41.39	3.96	2.82	-	-	-	-
	15	29.48	1.47	1.90	-11.91	-2.49	-0.92	12.20
	30	24.02	1.88	0.78	-17.37	-2.08	-2.04	17.61
	45	30.35	3.23	5.20	-11.04	-0.73	2.38	11.32
	60	22.66	0.89	2.41	-18.73	-3.07	-0.41	18.98
	120	25.54	2.44	2.86	-15.85	-1.52	0.04	15.92
	180	24.04	2.64	-0.74	-17.35	-1.32	-3.56	17.76
935 0.1Pd V1	0	43.57	5.56	1.17	-	-	-	-
	15	30.32	2.81	7.53	-13.25	-2.75	6.36	14.95
	30	29.59	1.87	3.22	-13.98	-3.69	2.05	14.60
	45	26.58	-0.60	1.30	-16.99	-6.16	0.13	18.07
	60	24.99	2.24	2.31	-18.58	-3.32	1.14	18.91
	120	21.05	1.99	0.59	-22.52	-3.57	-0.58	22.81
	180	23.80	2.51	1.16	-19.77	-3.05	-0.01	20.00
935 0.3Pd V2	0	45.85	-2.23	0.70	-	-	-	-
	15	25.41	0.41	2.11	-20.44	-5.15	0.94	21.10
	30	27.61	-1.36	1.39	-18.24	-6.92	0.22	19.51
	45	26.72	0.81	1.73	-19.13	-4.75	0.56	19.72
	60	32.08	-0.37	4.82	-13.77	-5.93	3.65	15.43
	120	24.26	2.92	2.37	-21.59	-2.64	1.20	21.78
	180	24.17	1.74	4.83	-21.68	-3.82	3.66	22.32

ตารางที่ 4.4 (ต่อ) การวัดสีระบบ CIELAB จากการทดสอบการหมองด้วย Na₂S 0.1% ในโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Pd สภาวะหลังหล่อ

รหัส	เวลาทดสอบ (min)	CIELAB			CIELAB color difference			
		L*	a*	b*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE
935 0.5Pd V3	0	46.23	-3.46	2.00	-	-	-	-
	15	28.50	-0.61	0.98	-17.73	2.85	-1.02	17.99
	30	27.44	1.55	2.61	-18.79	5.01	0.61	19.46
	45	28.60	1.20	5.48	-17.63	4.66	3.48	18.56
	60	26.93	2.38	5.64	-19.30	5.84	3.64	20.49
	120	24.95	1.43	5.35	-21.28	4.89	3.35	22.09
	180	22.61	3.26	1.54	-23.62	6.72	-0.46	24.56
935 1.0Pd V4	0	34.29	1.10	-2.60	-	-	-	-
	15	31.26	-0.71	-1.10	-3.03	-1.81	1.50	3.83
	30	24.83	2.23	0.85	-9.46	1.13	3.45	10.13
	45	21.36	2.34	2.43	-12.93	1.24	5.03	13.93
	60	24.57	0.05	-1.85	-9.72	-1.05	0.75	9.81
	120	22.31	-2.35	5.21	-11.98	-3.45	7.81	14.71
	180	24.91	-0.01	3.85	-9.38	-1.11	6.45	11.44
935 1.2Pd V5	0	42.41	1.26	-0.97	-	-	-	-
	15	29.35	-0.50	-2.91	-13.06	-1.76	-1.94	13.32
	30	29.98	-0.26	-0.84	-12.43	-1.52	0.13	12.52
	45	29.27	1.93	2.76	-13.14	0.67	3.73	13.68
	60	31.56	-0.13	4.34	-10.85	-1.39	5.31	12.16
	120	30.27	2.46	3.14	-12.14	1.20	4.11	12.87
	180	26.97	1.37	2.47	-15.44	0.11	3.44	15.82
935 1.5Pd V6	0	46.23	-4.68	1.52	-	-	-	-
	15	28.23	1.94	1.95	-18.00	6.62	0.43	19.18
	30	25.33	1.73	2.33	-20.90	6.41	0.81	21.88
	45	25.25	-0.76	1.54	-20.98	3.92	0.02	21.34
	60	30.01	-1.16	4.91	-16.22	3.52	3.39	16.94
	120	31.02	3.94	1.48	-15.21	8.62	-0.04	17.48
	180	27.18	2.56	0.45	-19.05	7.24	-1.07	20.41

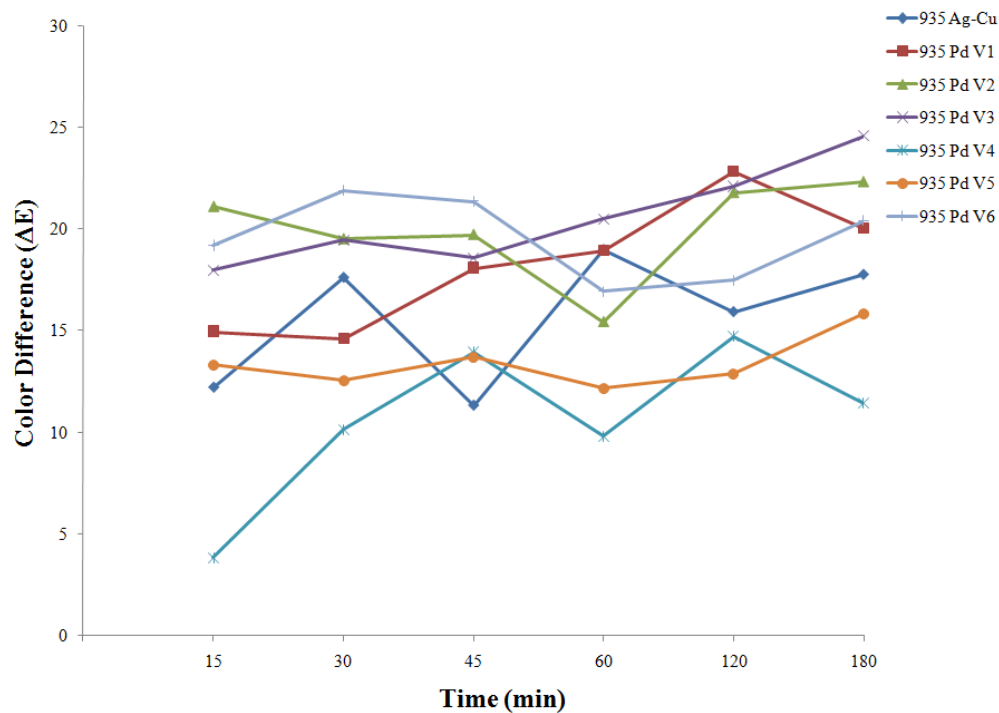
ตารางที่ 4.5 การวัดสีระบบ CIELAB ในโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Zn-Si สภาวะหลังหล่อ

รหัส	เวลาทดสอบ (min)	CIELAB			CIELAB color difference			
		L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
935 6.5Cu V	0	39.26	2.92	0.34	-	-	-	-
	15	25.95	1.16	2.58	-13.31	-1.76	2.24	13.61
	30	27.25	0.17	3.54	-12.01	-2.75	3.20	12.73
	45	25.08	1.62	0.10	-14.18	-1.30	-0.24	14.24
	60	23.76	0.83	-1.20	-15.50	-2.09	-1.54	15.72
	120	23.35	1.92	-4.18	-15.91	-1.00	-4.52	16.57
	180	28.42	1.17	-4.04	-10.84	-1.75	-4.38	11.82
935 0.5Zn V1	0	38.43	2.17	1.13	-	-	-	-
	15	22.96	2.26	3.66	-15.47	0.09	2.53	15.68
	30	24.44	2.36	1.58	-13.99	0.19	0.45	14.00
	45	22.22	1.28	1.30	-16.21	-0.89	0.17	16.24
	60	20.58	1.78	0.37	-17.85	-0.39	-0.76	17.87
	120	22.71	0.42	-2.53	-15.72	-1.75	-3.66	16.24
	180	24.85	-0.45	-1.44	-13.58	-2.62	-2.57	14.07
935 0.05Si V2	0	42.83	-1.09	3.68	-	-	-	-
	15	26.82	1.50	2.38	-16.01	-0.67	1.25	16.07
	30	25.04	0.28	1.18	-17.79	-1.89	0.05	17.89
	45	23.91	-0.11	1.23	-18.92	-2.28	0.10	19.06
	60	25.94	1.72	0.36	-16.89	-0.45	-0.77	16.91
	120	23.71	1.00	-2.53	-19.12	-1.17	-3.66	19.50
	180	25.94	1.09	-2.78	-16.89	-1.08	-3.91	17.37
935 0.5Zn- 0.05Si V3	0	42.39	0.95	-0.39	-	-	-	-
	15	27.20	0.78	1.59	-15.19	-0.17	1.98	15.32
	30	23.41	2.03	0.47	-18.98	1.08	0.86	19.03
	45	26.48	-0.30	2.07	-15.91	-1.25	2.46	16.15
	60	23.22	1.68	0.13	-19.17	0.73	0.52	19.19
	120	21.82	0.20	-1.18	-20.57	-0.75	-0.79	20.60
	180	21.93	1.92	-0.74	-20.46	0.97	-0.35	20.49

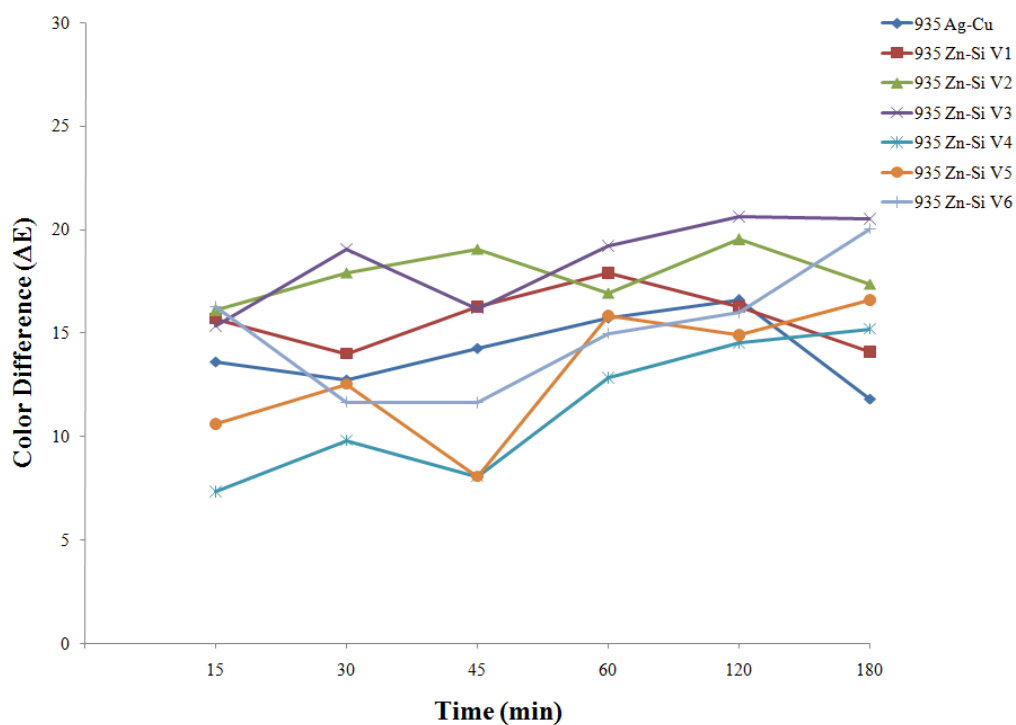
ตารางที่ 4.5 (ต่อ) การวัดสีระบบ CIELAB ในโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Zn-Si สภาวะหลังหล่อ

รหัส	เวลาทดสอบ (min)	CIELAB			CIELAB color difference			
		L*	a*	b*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
935 1.0Zn- 0.1Si V4	0	36.51	1.03	0.85	-	-	-	-
	15	29.36	1.92	2.12	-7.15	0.89	1.27	7.32
	30	26.94	-0.16	2.46	-9.57	-1.19	1.61	9.78
	45	28.60	-0.14	1.62	-7.91	-1.17	0.77	8.03
	60	23.73	0.78	1.70	-12.78	-0.25	0.85	12.81
	120	22.05	1.56	-0.06	-14.46	0.53	-0.91	14.50
	180	21.54	1.61	-1.68	-14.97	0.58	-2.53	15.19
935 1.0Zn- 0.3Si V5	0	38.30	1.80	-3.74	-	-	-	-
	15	30.05	0.19	2.67	-8.25	-1.61	6.41	10.57
	30	27.28	0.69	2.07	-11.02	-1.11	5.81	12.51
	45	32.36	-1.54	0.51	-5.94	-3.34	4.25	8.03
	60	23.45	0.60	1.53	-14.85	-1.20	5.27	15.80
	120	24.35	1.46	1.42	-13.95	-0.34	5.16	14.88
	180	22.32	1.89	0.61	-15.98	0.09	4.35	16.56
935 2.0Zn- 0.05Si V6	0	42.52	1.37	-0.35	-	-	-	-
	15	26.55	3.26	1.95	-15.97	1.89	2.30	16.25
	30	31.11	0.70	1.86	-11.41	-0.67	2.21	11.64
	45	31.66	-0.69	3.23	-10.86	-2.06	3.58	11.62
	60	27.97	2.42	2.90	-14.55	1.05	3.25	14.95
	120	26.68	2.46	1.35	-15.84	1.09	1.70	15.97
	180	22.50	1.72	-0.62	-20.02	0.35	-0.27	20.02

จากการพิจารณาการวัดค่าความแตกต่างของสี ในโลหะผสมเงินสเตอร์ลิงระบบ Ag-Cu-Pd สามารถเปรียบเทียบผลการเปลี่ยนแปลงค่า ΔE ในสภาวะหลังหล่อและหลังการบ่มแข็ง ดังแสดงในรูปที่ 4.6 และ 4.7 ตามลำดับ พบว่าขึ้นทดสอบรหัส 935 Pd V4 ซึ่งมีส่วนผสม 93.5Ag-5.5Cu-1.0Pd มีความต้านทานการหมองดีที่สุดทั้งสภาวะหลังหล่อและหลังการบ่มแข็ง



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า ΔE และเวลาในการทดสอบการหมองด้วย Na_2S 0.1%
ในชิ้นทดสอบ 935Ag ระบบ Ag-Cu-Pd สภาวะหลังหล่อ



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า ΔE และเวลาในการทดสอบการหมองด้วย Na_2S เข้มข้น 0.1%
ของชิ้นทดสอบ 935Ag ระบบ Ag-Cu-Zn-Si สภาวะหลังหล่อ

จากการทดสอบการหมองของโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Zn-Si ในสภาวะหลังหล่อ ภายใต้สภาวะบรรยากาศของสารละลาย Na_2S 0.1% เป็นเวลา 15-180 นาที พบว่าที่เวลาทดสอบ 15 นาทีผิวชิ้นทดสอบที่มี Zn ปริมาณ 0-0.5wt% และมี Si ปริมาณ 0-0.05 wt% เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล ในขณะที่ชิ้นทดสอบที่มีปริมาณ Zn และ Si มากกว่า 1.0wt%Zn และ 0.1wt%Si เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นทดสอบที่เวลา 0 นาที พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงสีน้อย ที่เวลาทดสอบ 30-45 นาที ชิ้นทดสอบทุกชิ้นมีสีเข้มขึ้นเป็นสีน้ำตาลเข้ม และค่อยๆ เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้ม-ดำที่เวลาทดสอบ 180 นาที

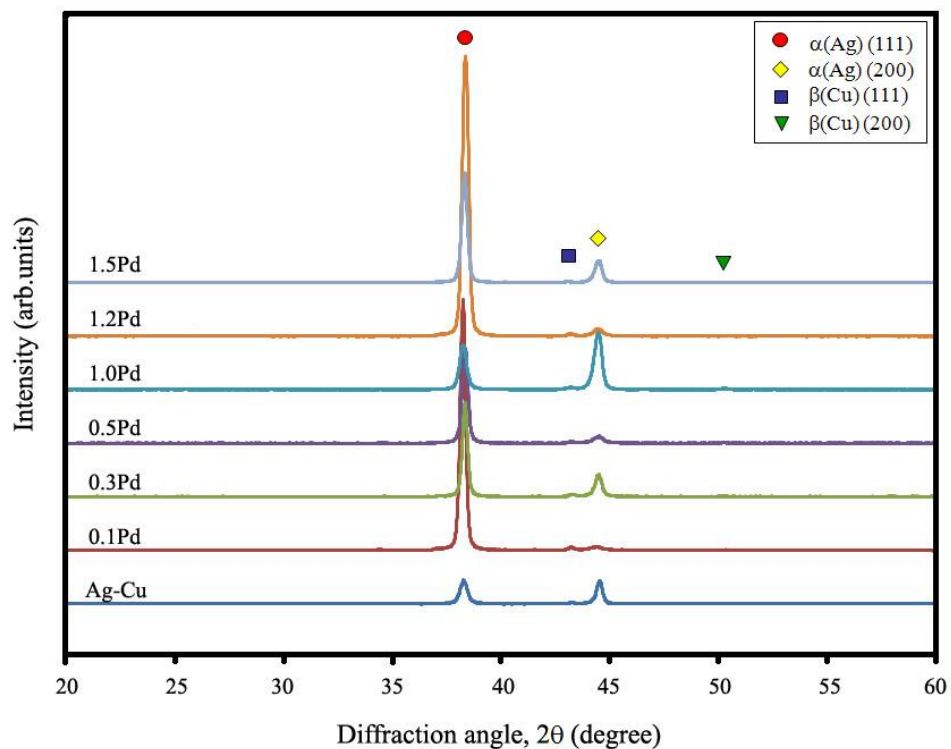
รูปที่ 4.6 และ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า ΔE และเวลาในการทดสอบการหมองด้วยสารละลาย Na_2S เข้มข้น 0.1% ของชิ้นทดสอบ 935Ag ระบบ Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si สภาวะหลังหล่อ จากการวัดค่า ΔE ยืนยันผลของชิ้นทดสอบรหัส 935 Pd V4 และ Zn-Si V4 ซึ่งมีส่วนผสม 935Ag-5.5Cu-1.0Pd และ 935Ag-5.4Cu-1.0Zn-0.1Si สามารถต้านทานการหมองได้ดีที่สุดซึ่งมีความสอดคล้องกับการสังเกตสีที่มองเห็นด้วยตาเปล่า

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบผลจากการทดสอบความสามารถในการต้านทานการหมองในโลหะผสมเงินสเตอร์ลิง สามารถกล่าวได้ว่าเมื่อธาตุเจือ Pd Zn และ Si มีปริมาณมากขึ้น (ปริมาณ Cu ลดลง) จะสามารถทนต่อการทดสอบการหมองเพิ่มขึ้น โดยการเพิ่มขึ้นของ Pd และ Si และการลดลงของ Cu ทำให้การต้านทานการหมองในโลหะผสมมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่การเติม Zn ไม่ส่งผลกระทบต่อเป็นนัยสำหรับการหมอง โดยการวิเคราะห์ด้วย ICP (หัวข้อย่อย 4.1) ยืนยันปริมาณ Zn ในชิ้นทดสอบว่ามีได้สูญหายในระหว่างกระบวนการเตรียมตัวอย่าง

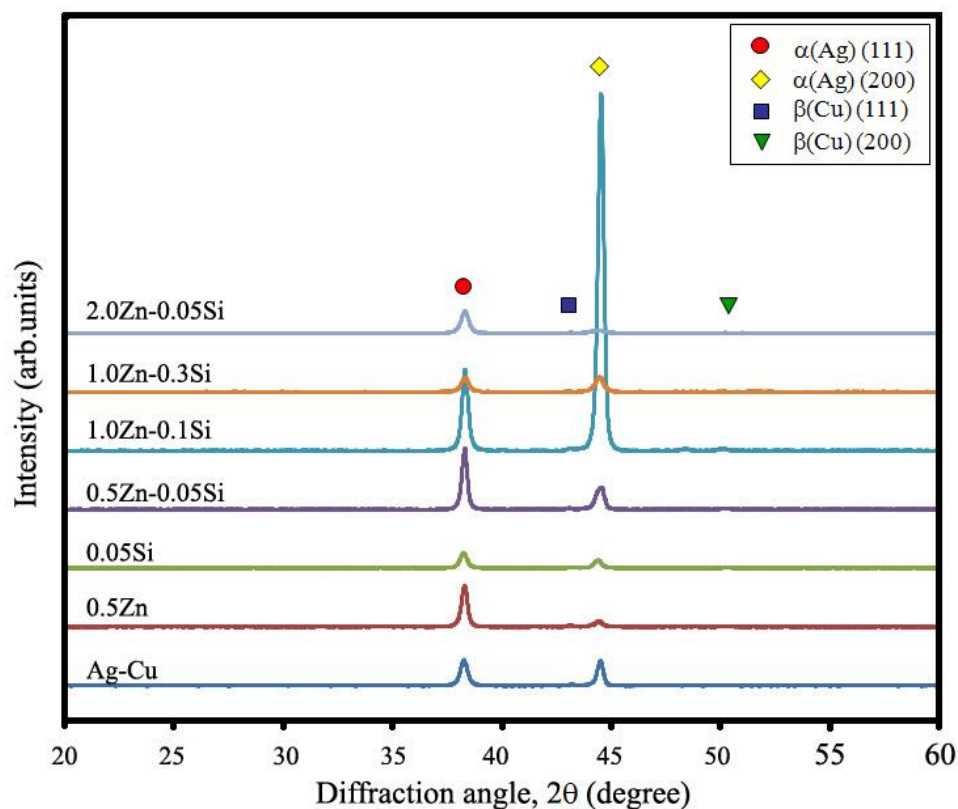
4.4 การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกในขั้นตอนทดสอบสภาพหลังหล่อพบประกอบด้วยเฟส Ag ตามมาตรฐาน JC-PDS file เลขที่ 87-0720 มีโครงสร้างผลึกแบบ fcc มีค่า lattice parameter $a = 4.07724 \text{ \AA}$ ที่ตำแหน่ง $2\theta = 38.202^\circ$ และ 44.402° ซึ่งเป็นเฟส Ag (111) และ Ag (200) นอกจากนี้ยังพบเฟส Cu ตามมาตรฐาน JC-PDS file เลขที่ 85-1326 มีโครงสร้างผลึกแบบ fcc มีค่า lattice parameter $a = 3.615 \text{ \AA}$ ที่ตำแหน่ง $2\theta = 43.317^\circ$ และ 50.449° ซึ่งเป็นเฟส Cu(111) และ Cu(200) ตามลำดับ

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในระบบ Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si แสดงดังรูปที่ 4.8 และ 4.9 เมื่อเปรียบเทียบความเข้มของพีคที่เกิดขึ้นของขั้นตอนทดสอบทั้ง 2 ระบบ พบว่าพีคหลักคือ Ag(111) และ Ag (200) แต่ความเข้มของพีค ณ ตำแหน่งเดียวกันไม่เท่ากัน อาจเนื่องมาจากทิศทางของการจัดเรียงตัวของเกรนบนผิวของขั้นตอนทดสอบ XRD แตกต่างกัน



รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของขั้นตอนทดสอบระบบ Ag-Cu-Pd สภาวะหลังหล่อ



รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของชิ้นทดสอบระบบ
Ag-Cu-Zn-Si สภาวะหลังหล่อ

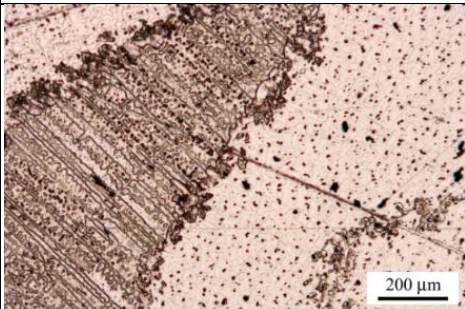
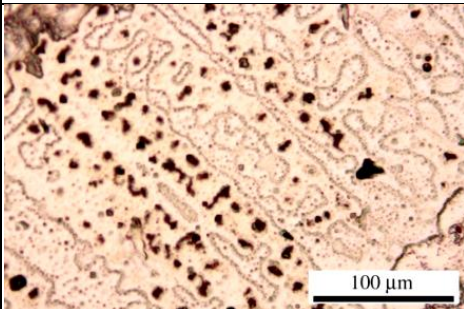
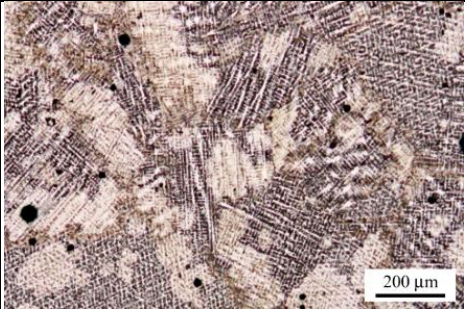
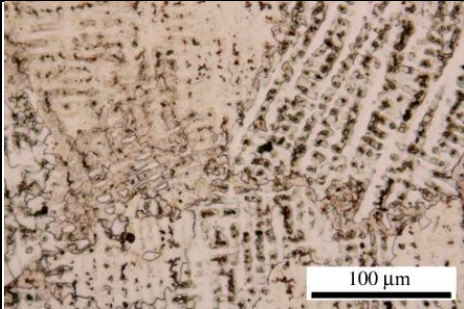
การศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD นี้กระทำในชิ้นทดสอบหล่อในสภาวะ
สุญญากาศเท่านั้น เนื่องจากชิ้นทดสอบหล่อด้วยเปลวไฟมีข้อจำกัดของการเตรียมงาน และชิ้นทดสอบ
ในระบบ 950Ag นั้นมีปริมาณเงินมากกว่า 935Ag ดังนั้นการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD จึง
น่าจะใกล้เคียงกับระบบ 935Ag

4.5 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง

4.5.1 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu

การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu หล่อด้วยระบบสุญญากาศและหลอมด้วยเปลวไฟ ที่กำลังขยาย 50 และ 200 เท่า แสดงดังตารางที่ 4.6 โครงสร้างมีลักษณะเป็นเดนไดรต์ (dendrite) ของเฟสที่มีเงินเป็นส่วนผสมหลัก (Ag rich) และมีโครงสร้างยูเทคติก อยู่ในช่องระหว่างเดนไดรต์ (interdendritic dendrite)

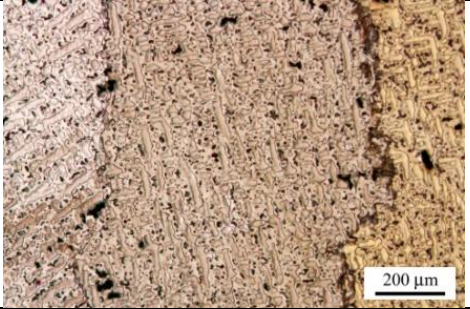
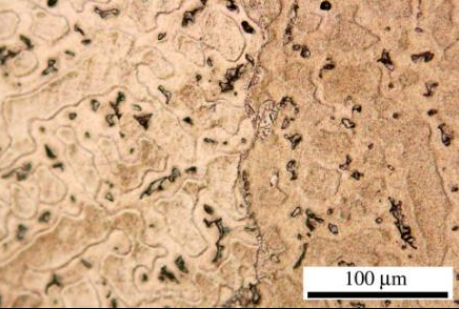
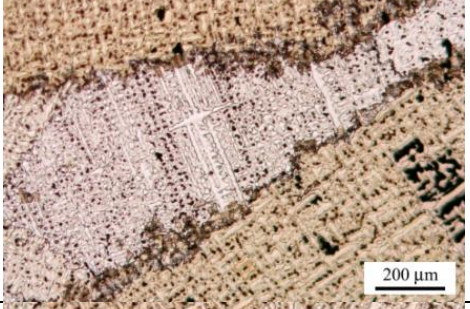
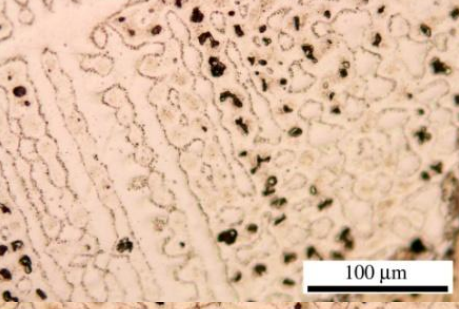
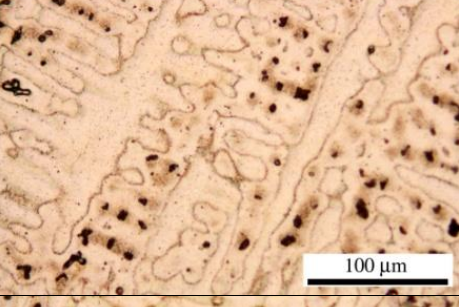
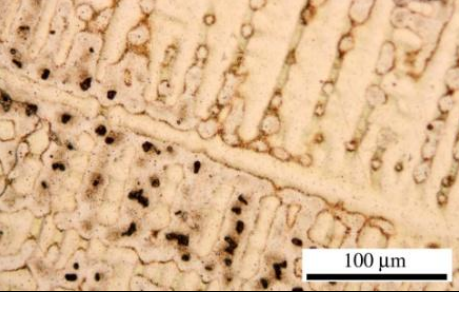
ตารางที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 935 ระบบ Ag-Cu หล่อภายใต้สุญญากาศและเปลวไฟ

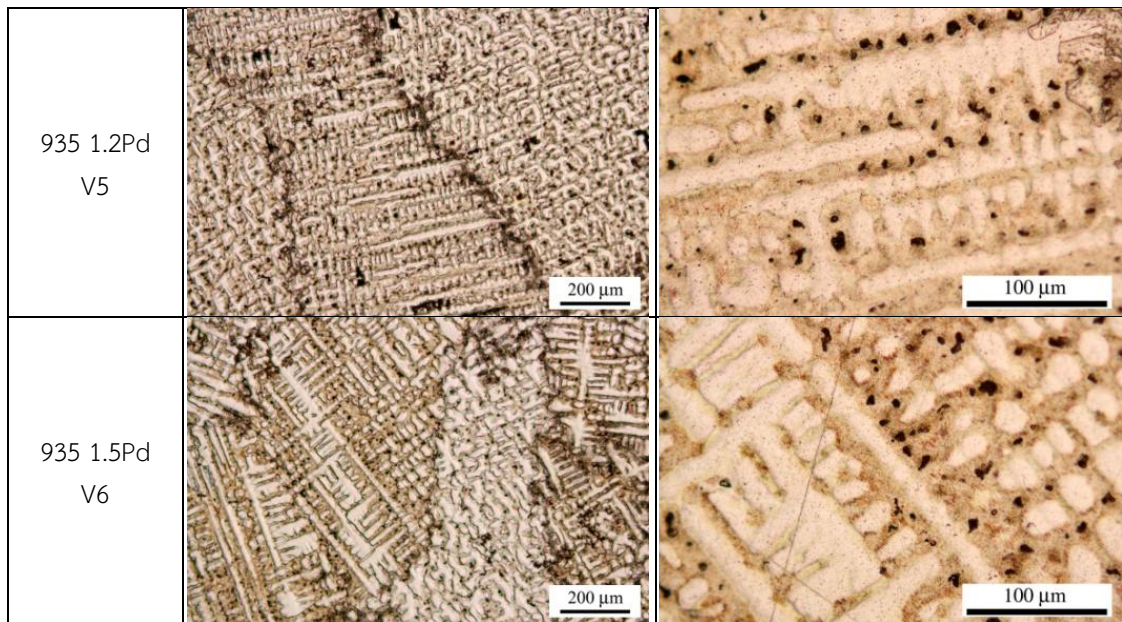
ขั้นตอนทดสอบ	กำลังขยาย 50 เท่า	กำลังขยาย 200 เท่า
935 6.5Cu V		
935 6.5Cu T		

4.5.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Pd

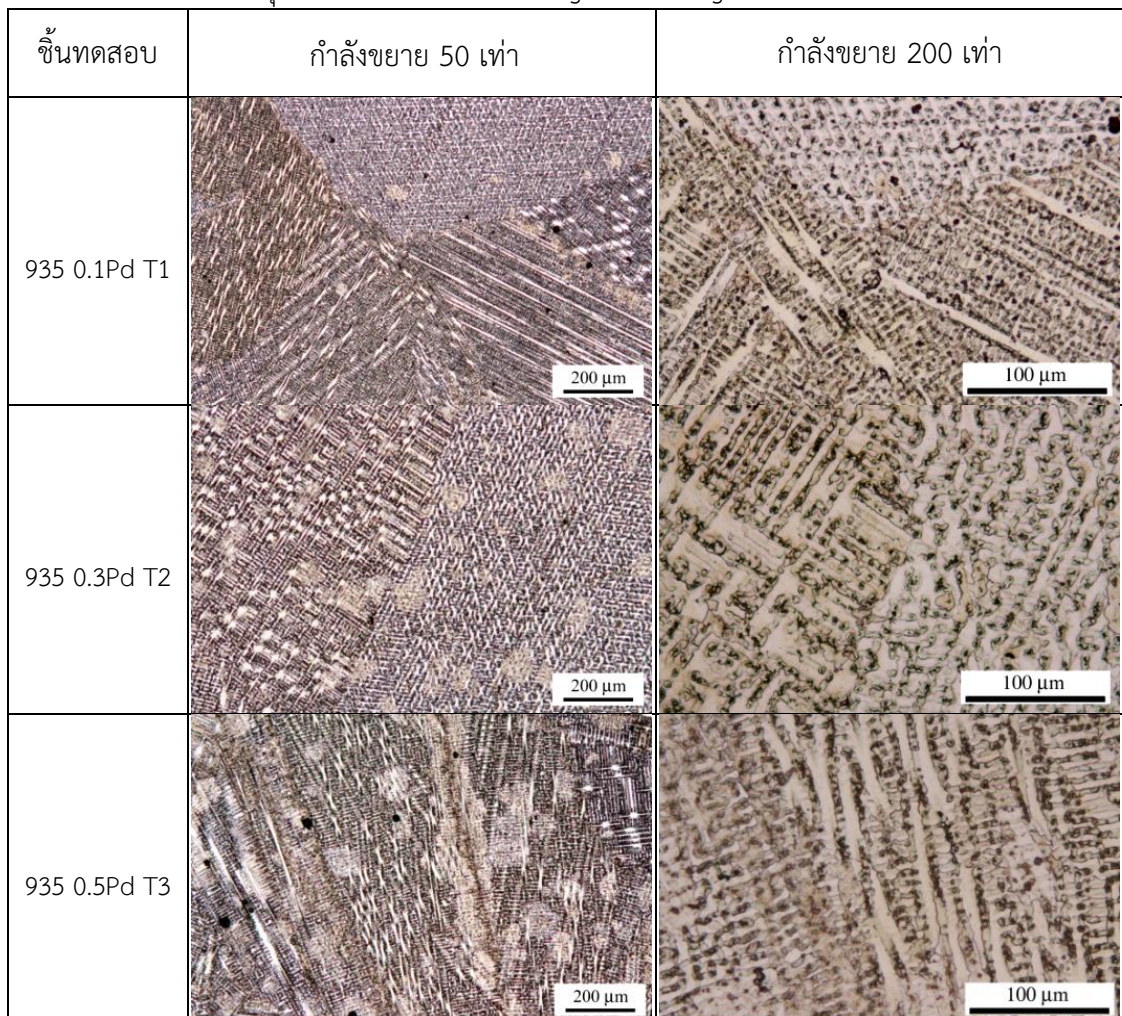
โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Pd หล่อภายใต้สภาวะสุญญากาศ และหลอมด้วยเปลวไฟ แสดงดังตารางที่ 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ พบว่าเดนไดรต์เหล่านี้มีลักษณะไม่แตกต่างกัน แต่โครงสร้างยูเทคติกมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากปริมาณของทองแดงน้อยลงนั่นเอง

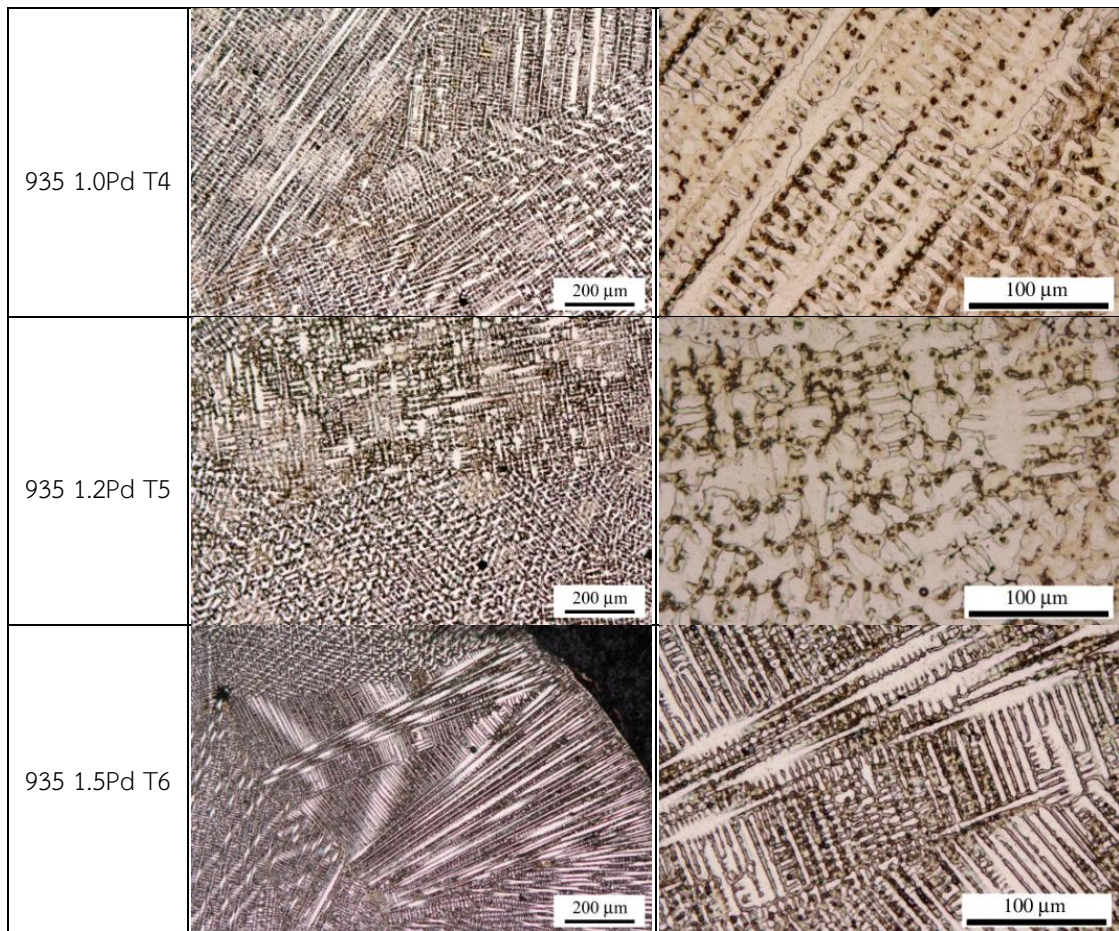
ตารางที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 935Ag ในระบบ Ag-Cu-Pd หล่อภายใต้สภาวะสุญญากาศ

ขั้นตอนทดสอบ	กำลังขยาย 50 เท่า	กำลังขยาย 200 เท่า
935 0.1Pd V1		
935 0.3Pd V2		
935 0.5Pd V3		
935 1.0Pd V4		



ตารางที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 935Ag ในระบบ Ag-Cu-Pd หล่อด้วยเปลวไฟ

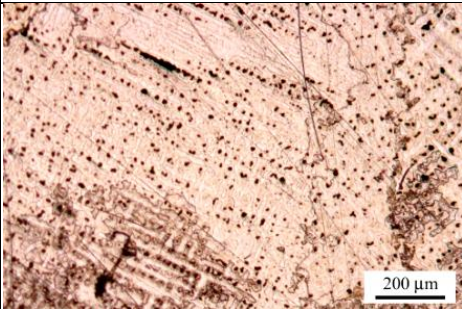
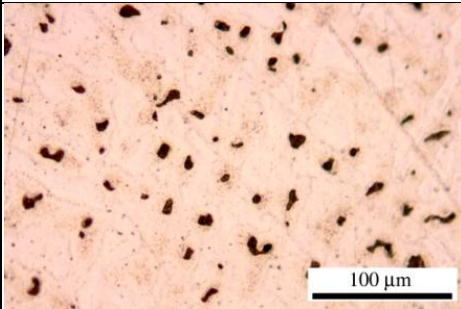
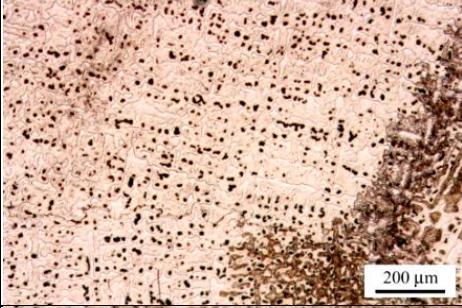
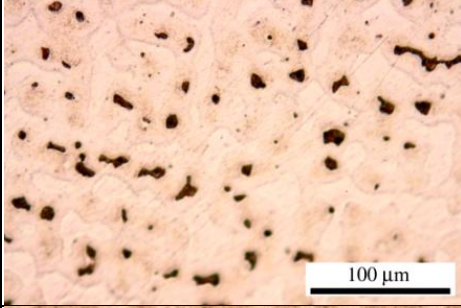
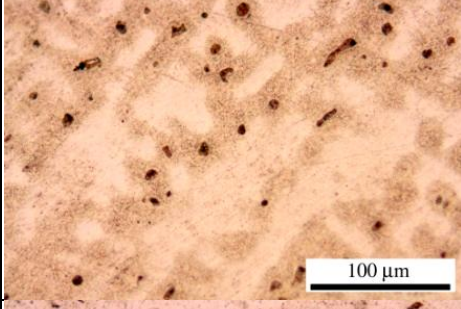
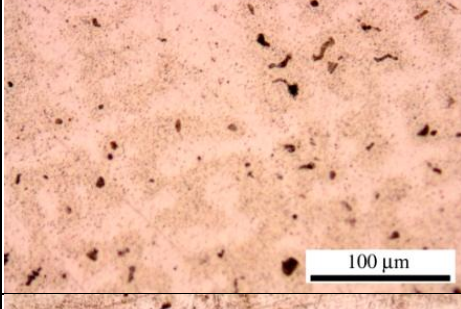
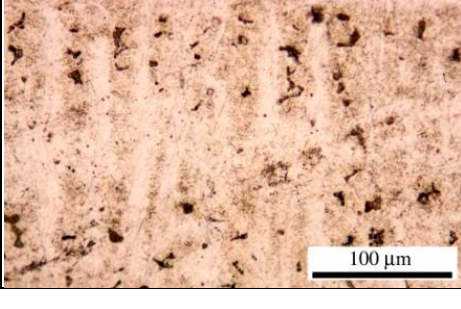


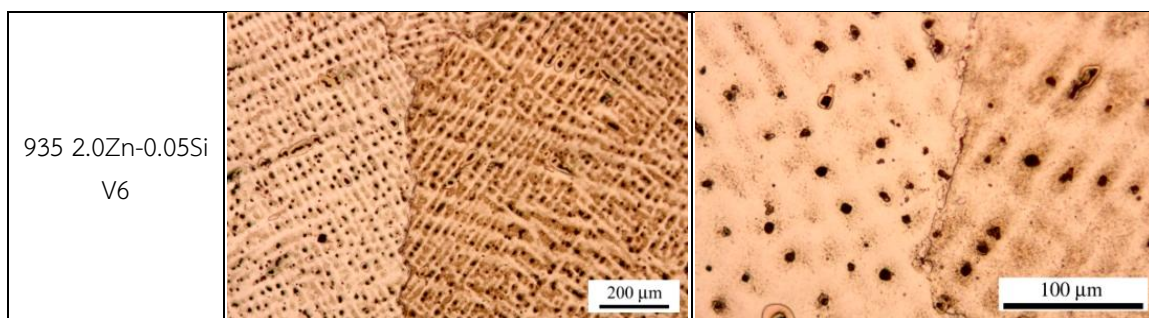


4.5.3 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si

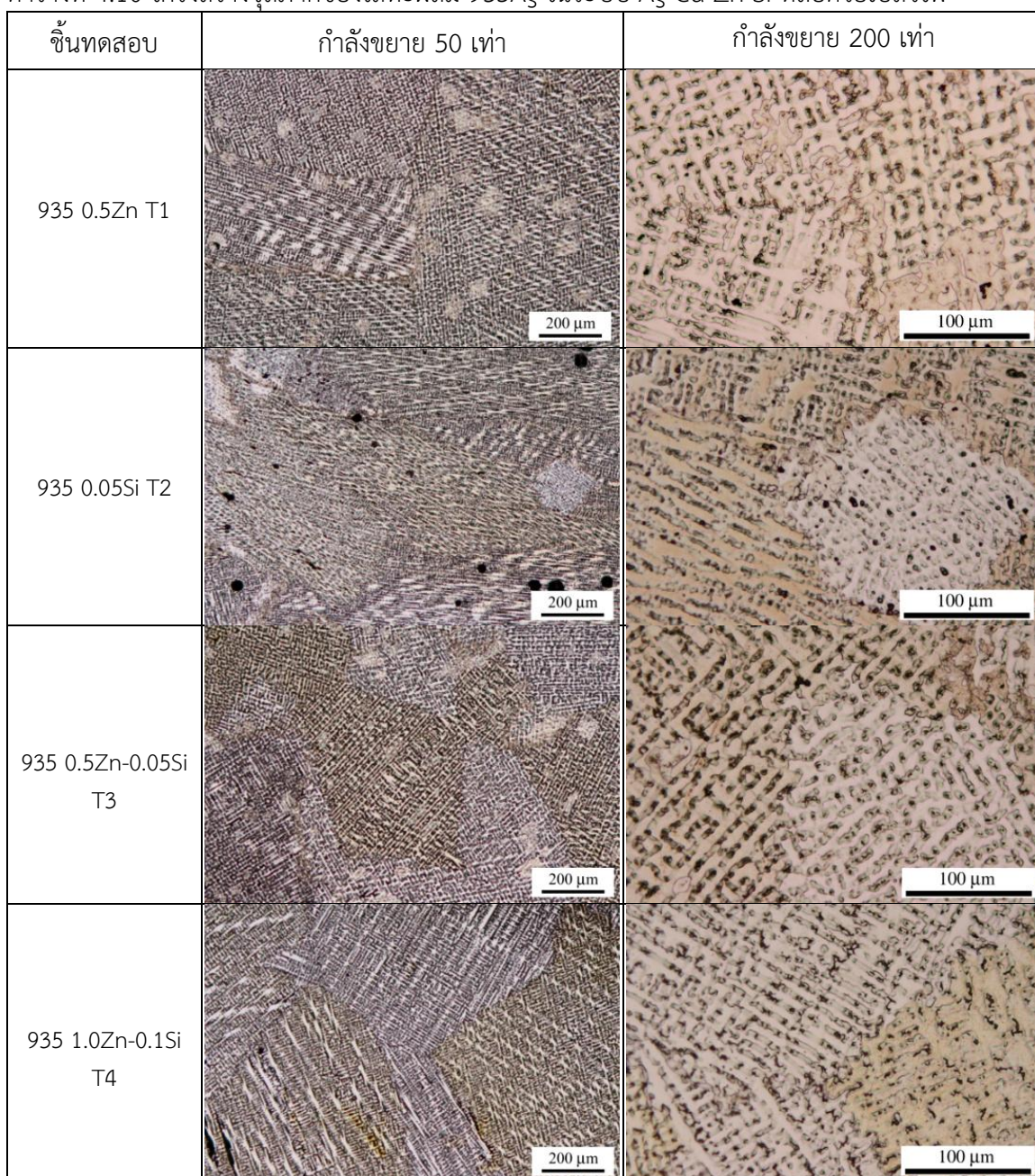
โครงสร้างของโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อด้วยระบบสุญญากาศและด้วยเปลวไฟ แสดงดังตารางที่ 4.9 และ 4.10

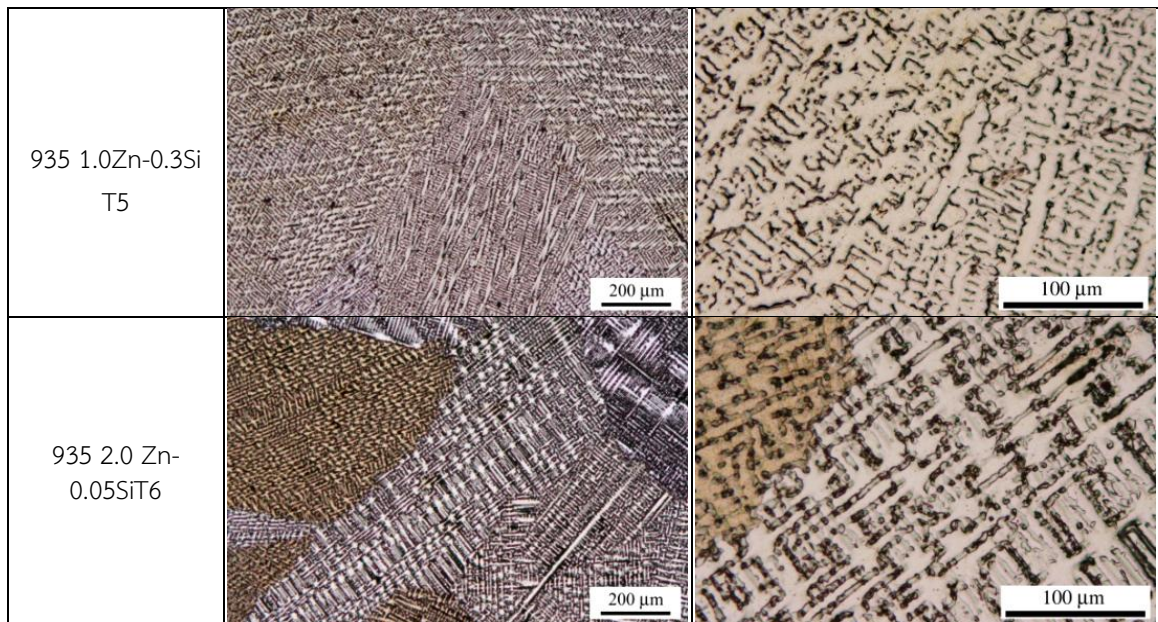
ตารางที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 935Ag ในระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อภายใต้สุญญากาศ

ชนิดทดสอบ	กำลังขยาย 50 เท่า	กำลังขยาย 200 เท่า
935 0.5Zn V1		
935 0.05Si V2		
935 0.5Zn-0.05Si V3		
935 1.0Zn-0.1Si V4		
935 1.0Zn-0.3Si V5		



ตารางที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 935Ag ในระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อด้วยเปลวไฟ



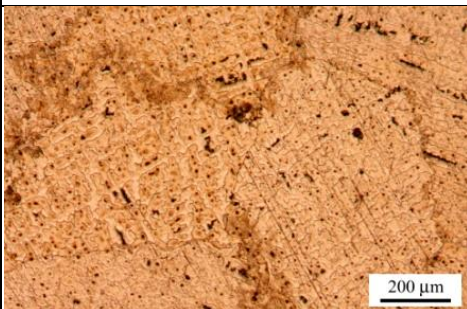
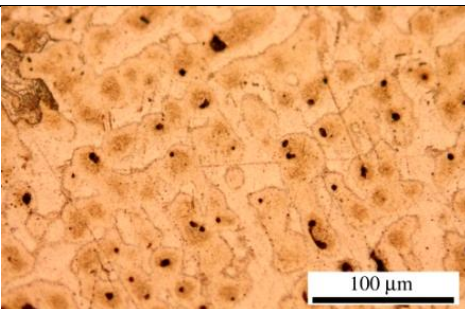
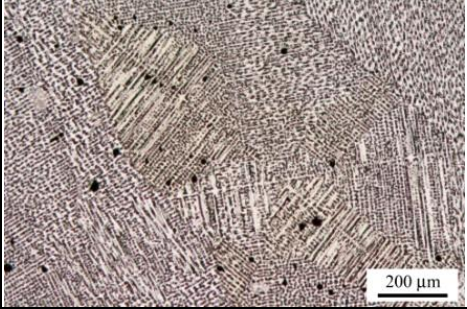
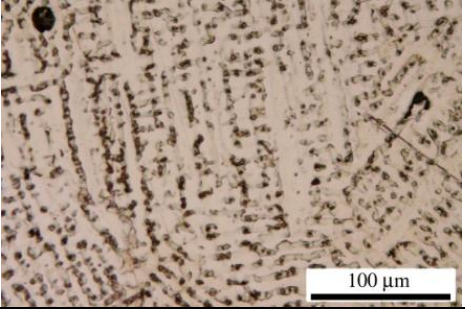


เนื่องจากสภาวะการเย็นตัวที่แตกต่างกัน ทำให้โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมแตกต่างกัน กล่าวคือ ขนาดเดนไดรต์และโครงสร้างยูเทคติกมีขนาดเล็กกว่าการการหลอมในสุญญากาศและเทลง เบ้าปูนเนื่องจากมีอัตราการเย็นตัวเร็วในอากาศและการทำเย็นในน้ำ นอกจากนี้การหลอมโลหะ ภายใต้สภาวะบรรยากาศพบฟองอากาศ (pore) ขนาดประมาณ 10 μm กระจายตัวทั่วไปใน โครงสร้าง โดยอาจมีขนาดใหญ่ถึง 50 μm

4.5.4 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu

สำหรับโครงสร้างจุลภาคของ 950Ag โดยทั่วไปมีลักษณะไม่แตกต่างกับโครงสร้างจุลภาคของ 935Ag คือมีโครงสร้างเดนไดรต์เป็นเฟสหลักและมีโครงสร้างยูเทคติกกระจายตัวในเฟสที่มีทองแดงสูง จากการเปรียบเทียบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงของชิ้นงานหล่อในสภาวะสุญญากาศ ตารางที่ 3.12 พบว่าการเจือด้วย Zn และ Si ทั้งสามส่วนผสม คือ 0.5Zn-0.05Si, 1.0Zn-0.05Si และ 1.0Zn-0.1Si มีลักษณะโครงสร้างที่ต่างไปคือ มีโครงสร้างลักษณะยาวคล้ายโครงสร้างยูเทคติกตามแนวของขอบเกรน ในขณะที่การหล่อด้วยเปลวไฟ (ตารางที่ 4.11) ในโลหะผสมเงิน 950 นั้นมีลักษณะไม่แตกต่างจากโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935

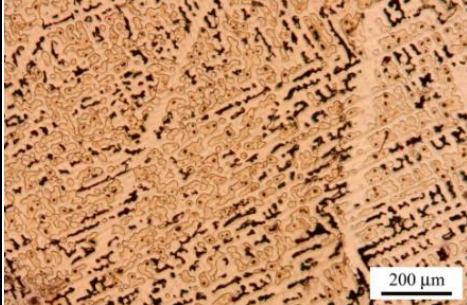
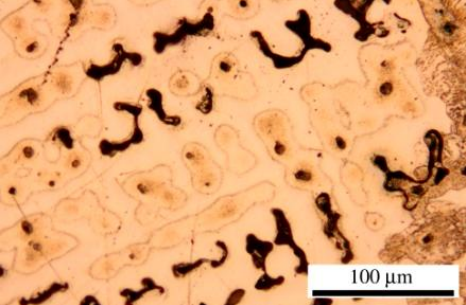
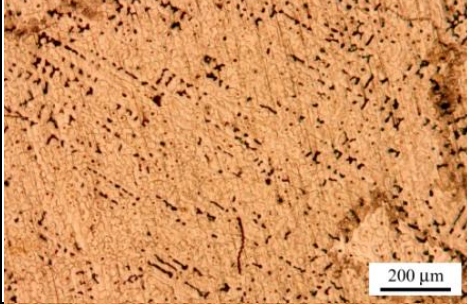
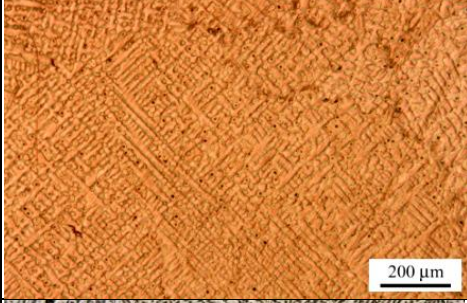
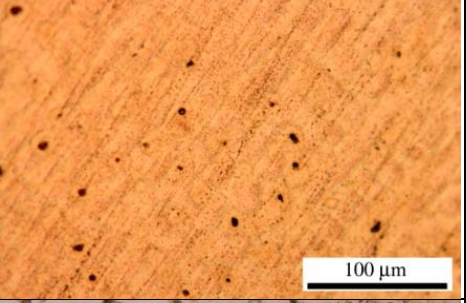
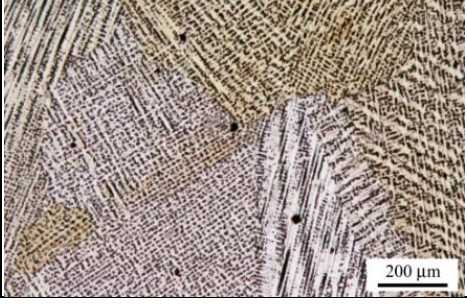
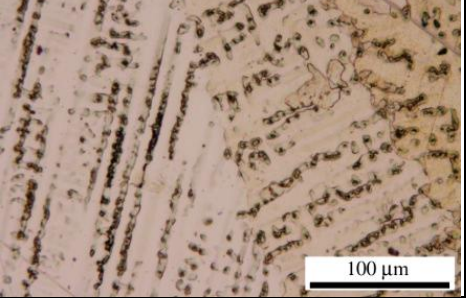
ตารางที่ 4.11 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 950 ระบบ Ag-Cu

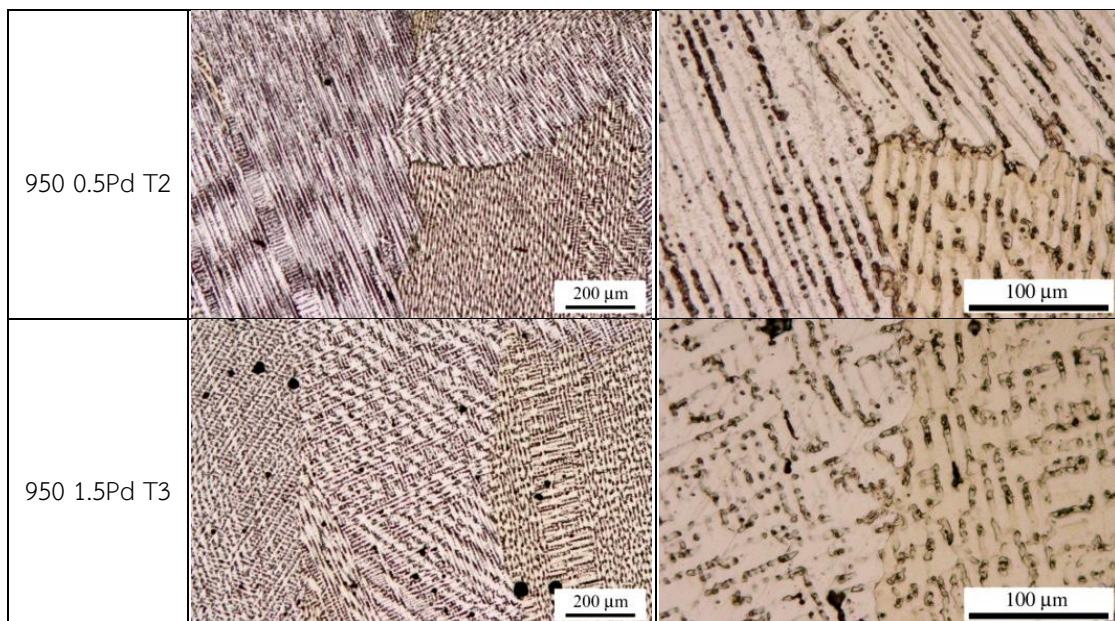
ชนิดทดสอบ	กำลังขยาย 50 เท่า	กำลังขยาย 200 เท่า
950 5.0Cu V		
950 5.0Cu T		

4.5.5 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Pd

จากโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 เจือด้วย Pd ดังแสดงในตารางที่ 4.12 จากลักษณะโดยรวมของโครงสร้างจุลภาคพบว่าการเจือด้วย Pd ปริมาณ 1.5wt% ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในโลหะผสมเงินสเตอร์ลิง ทั้งการหล่อในระบบสุญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟ

ตารางที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 950 ระบบ Ag-Cu-Pd

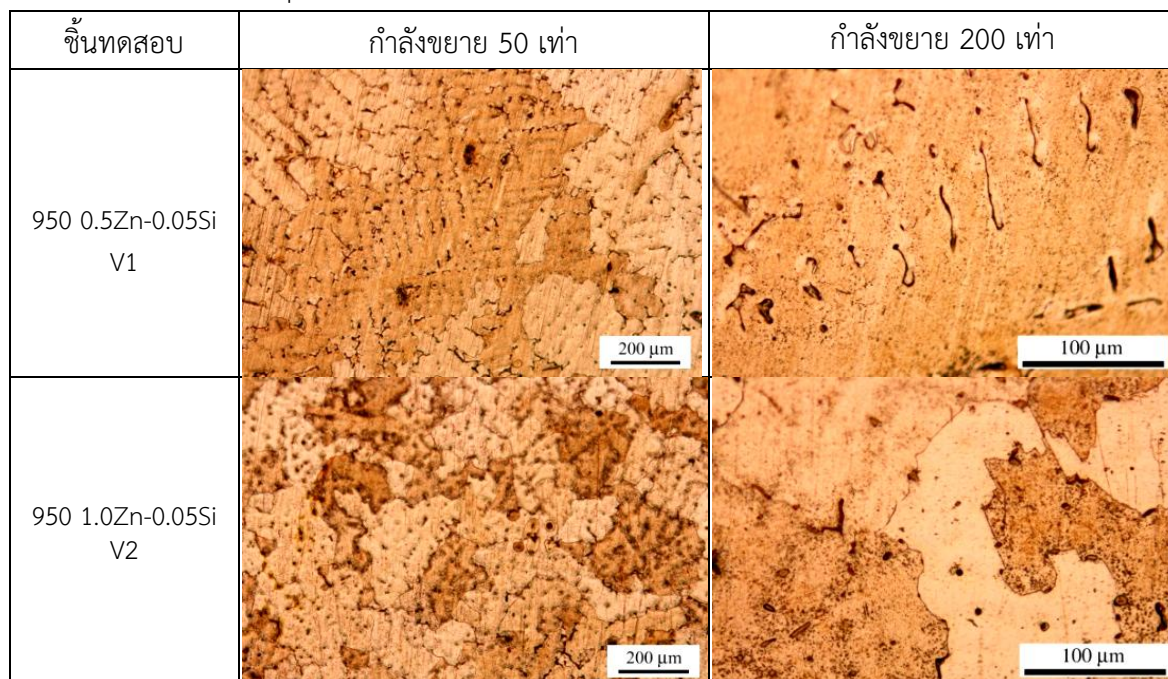
ขั้นตอนทดสอบ	กำลังขยาย 50 เท่า	กำลังขยาย 200 เท่า
950 0.1Pd V1		
950 0.5Pd V2		
950 1.5Pd V3		
950 0.1Pd T1		

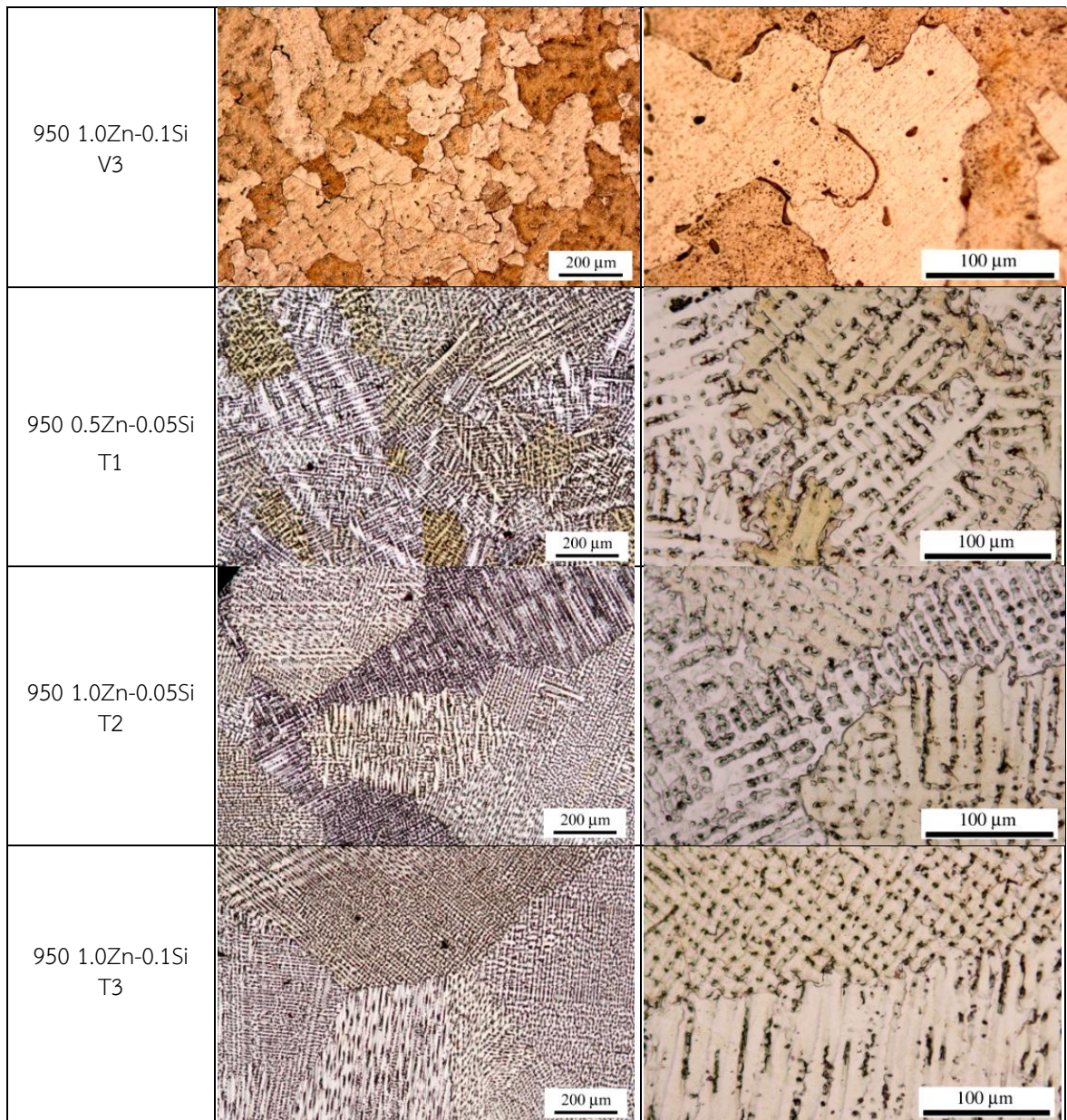


4.5.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si

โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินสเตอร์ลิง 950 เจือด้วย Zn และ Si หล่อในระบบ
สูญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟแสดงดังตารางที่ 4.13 จากภาพพบว่าโครงสร้างยูเทคติกส่วนมากเกิด
การเปลี่ยนแปลงจากลักษณะลามายูเทคติกเป็นเฟสลักษณะยาวเรียงตัวตามขอบเดนไดรต์ ซึ่งเห็น
ได้อย่างชัดเจนในโลหะผสมเงินหล่อด้วยระบบสูญญากาศ (0.5-1.0 wt%Zn และ 0.05-0.1 wt%Si)

ตารางที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม 950 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si





จากการเปรียบเทียบศึกษาโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 และ 950 หล่อภายใต้
สภาวะอากาศด้วยปั๊ม และหล่อภายใต้สภาวะบรรยากาศและเย็นตัวในเบ้าโลหะ พบว่า โครงสร้าง
จุลภาคของโลหะเงินสเตอร์ลิงมีลักษณะไม่ต่างกันคือ มีโครงสร้างหลักเป็นเดนไดรต์และโครงสร้างยูเทค
ตติกระจายตัวทั่วไปในบริเวณที่มีทองแดงสูง ซึ่งขนาดของเดนไดรต์และโครงสร้างยูเทคตติจะต่างกัน
ขึ้นกับอัตราการเย็นตัวของโลหะมากกว่าสภาวะแวดล้อมในการหล่อและเบ้าหล่อ

4.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด

การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยการตรวจสอบด้วยภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) ซึ่งสามารถแสดงถึงความแตกต่างของเฟส (phase contrast) ทำให้ทราบถึงลักษณะเฟสและการกระจายตัวของโครงสร้าง และการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของเฟสจากการวิเคราะห์แบบจุด (point analysis) โดยการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry, EDS) ของโลหะผสม 935Ag ทุกระบบในชิ้นงานหลังหล่อและหลังการบ่มแข็ง แสดงรายละเอียดดังนี้

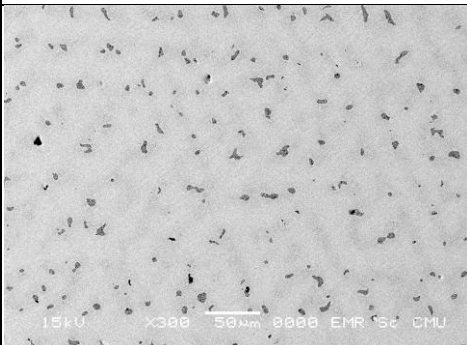
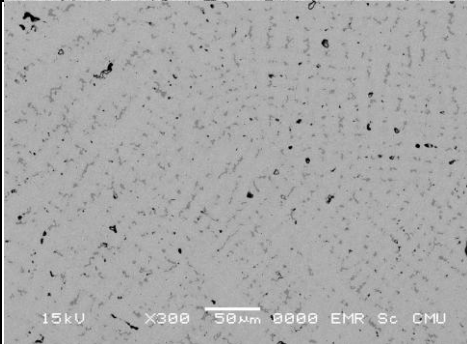
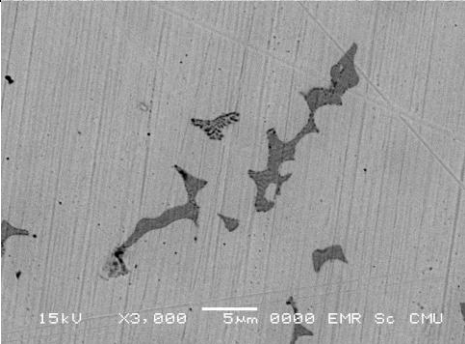
4.6.1 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu

จากการตรวจสอบด้วยภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับของโลหะผสมเงิน 935 (93.5Ag-6.5Cu) ซึ่งใช้เป็นโลหะผสมเงินมาตรฐานในการวิจัยที่กำลังขยายต่ำ 300 เท่า แสดงดังตารางที่ 4.14 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยายต่ำ เพื่อต้องการทราบลักษณะโครงสร้างโดยรวมและการกระจายตัวของเฟสต่าง ๆ ในขณะที่ยากำลังขยายสูง (3000-5000 เท่า) เพื่อศึกษาลักษณะของโครงสร้างยูเทคติกที่กำลังขยายสูงขึ้น

ภาพถ่ายกำลังขยายต่ำของโลหะผสมเงินหลังหล่อแสดงลักษณะการกระจายตัวของโครงสร้างยูเทคติก (เฟสสีเข้ม) กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในโลหะเฟสหลัก (matrix) โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินสภาวะหลังหล่อ สามารถแบ่งได้เป็น 4 บริเวณ คือ

- 1) เฟสหลัก (matrix) เป็นโครงสร้างเดนไดรต์ ที่มีปริมาณเงินเป็นองค์ประกอบสูง (Ag-rich) หรือเฟสอัลฟา (α -phase)
- 2) บริเวณขอบของเดนไดรต์หรือแขนเดนไดรต์ (dendrite arms) ซึ่งมีการแยกตัวของทองแดงตกเป็นตะกอนทองแดง (Cu segregation หรือ Precipitated copper phase) ขนาดเล็ก สีดำ จำนวนมากกระจายทั่วทั้งบริเวณขอบเดนไดรต์ เป็นเฟสที่มีปริมาณของทองแดงสูง (Cu-rich) หรือเรียกว่า เฟสเบตา (β -phase)
- 3) โครงสร้างลามัลลายูเทคติก (lamella eutectic structure) เป็นบริเวณที่มีโครงสร้างของเฟสอัลฟา และเบตาเรียงตัวสลับเป็นชั้นๆ
- 4) โครงสร้างรีเจนเนอเรตยูเทคติกของทองแดง (degenerated eutectic copper) เป็นเฟสที่มีปริมาณทองแดงสูง ในโครงสร้างนี้จะไม่มีการเรียงตัวสลับเป็นชั้นๆ ของโครงสร้างของเฟสอัลฟาและเบตา จะมีเพียงทองแดงเป็นองค์ประกอบเพียงชนิดเดียว มักพบบริเวณใกล้เคียงกับโครงสร้างลามัลลายูเทคติก

ตารางที่ 4.14 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินสเตอร์ลิง 93.5Ag-6.5Cu

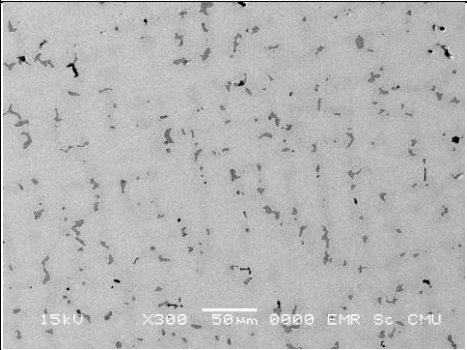
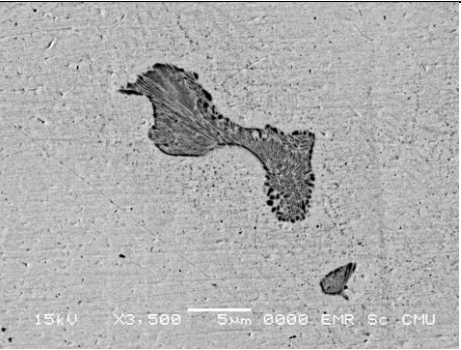
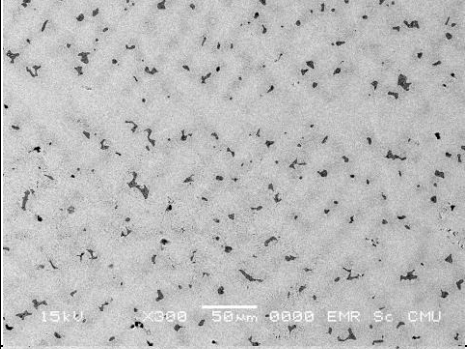
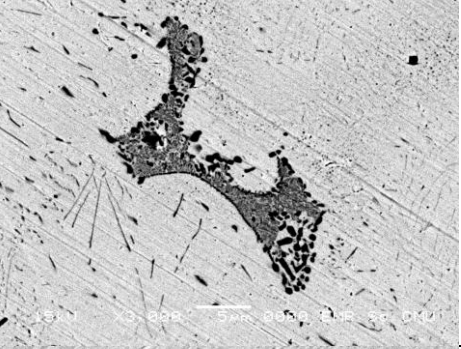
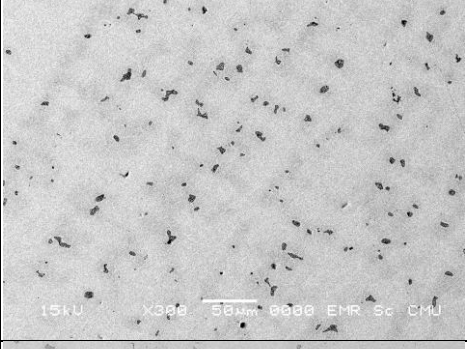
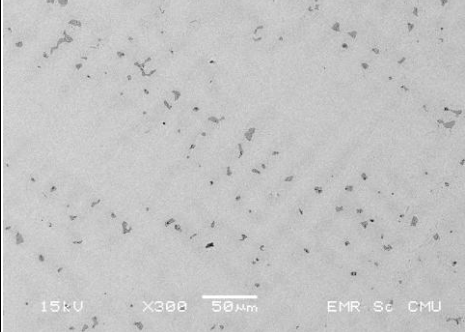
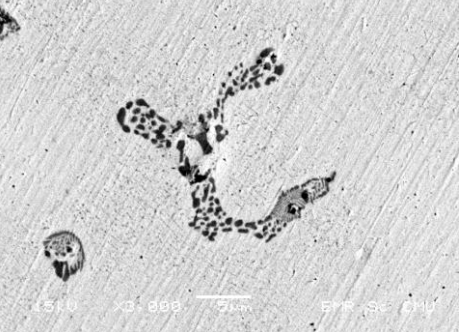
ชนิดทดสอบ	กำลังขยาย 500 เท่า	กำลังขยาย 3000-3500 เท่า
935 6.5Cu V		
935 6.5Cu T		

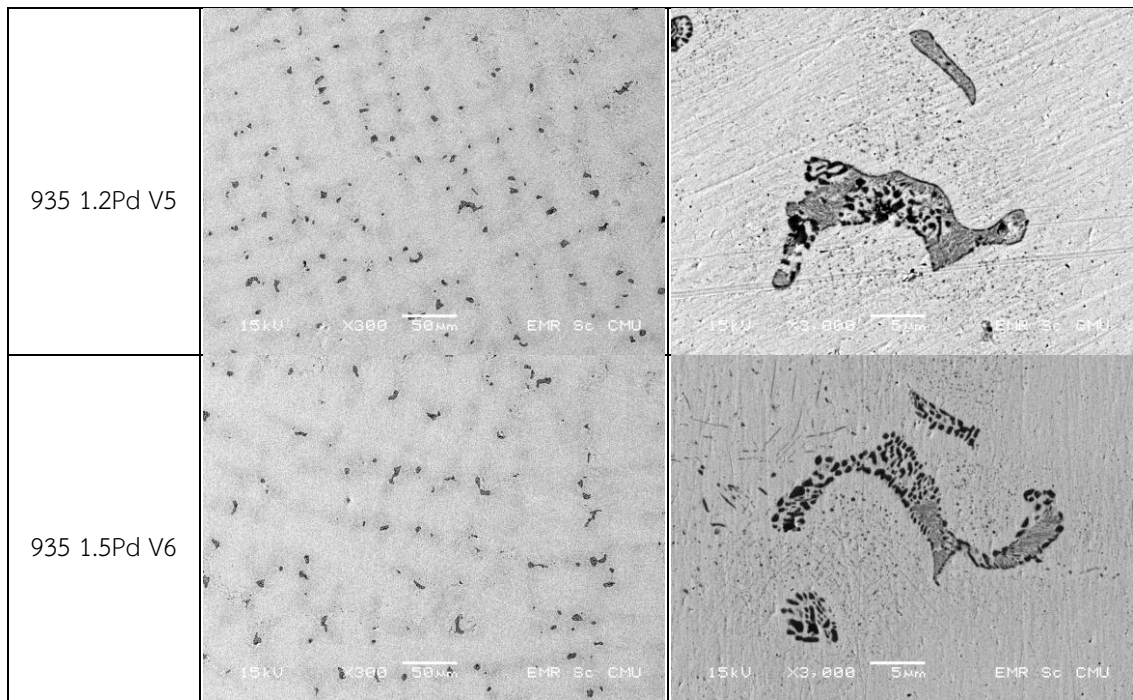
เนื่องจากโลหะผสมเงิน 935 หลอมด้วยเปลวไฟและเย็นตัวในเบ้าโลหะนั้นมีการเย็นตัวอย่างรวดเร็วระหว่างการเทน้ำโลหะและการทำเย็นอย่างรวดเร็วในน้ำ ดังนั้นโครงสร้างจุลภาคของโลหะเงินที่เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็วจึงมีโครงสร้างลามัลลายูเทคติกขนาดเล็กกว่าการเทน้ำโลหะหลอมลงเบ้าปูนซึ่งมีอุณหภูมิเบ้าประมาณ 600°C ดังเห็นได้ชัดเจนจากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาค

4.6.2 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Pd

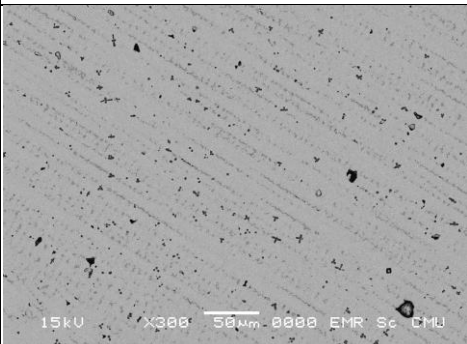
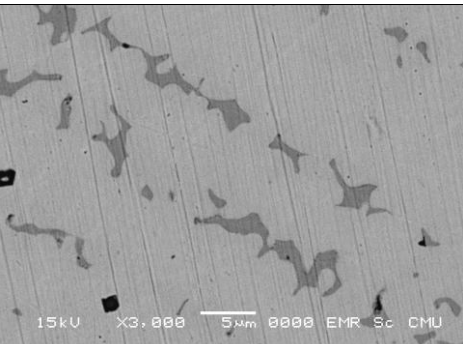
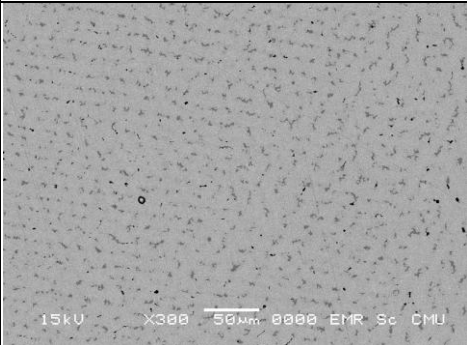
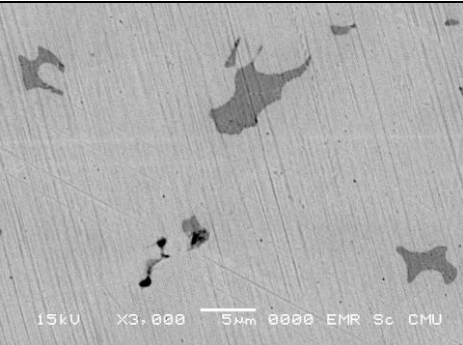
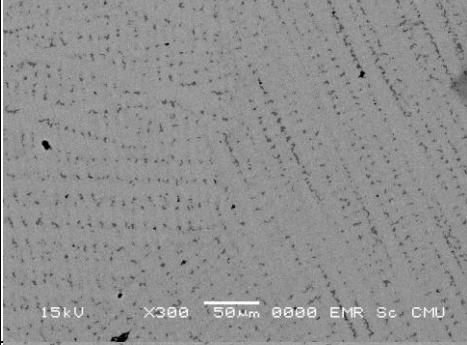
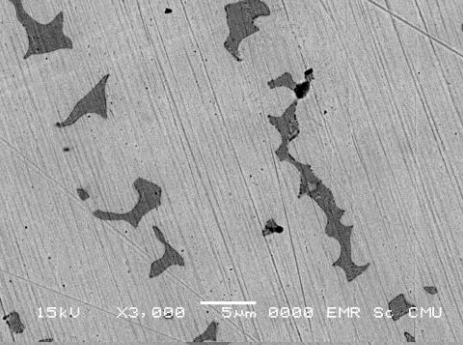
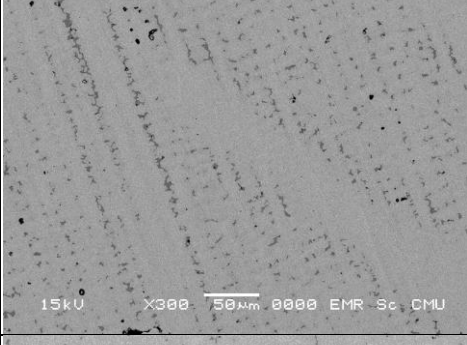
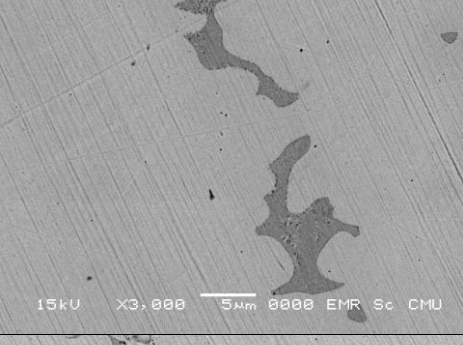
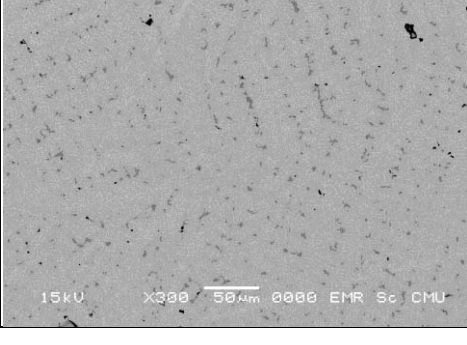
ภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Pd หล่อในระบบสุญญากาศและด้วยเปลวไฟ แสดงดังตารางที่ 4.15 และ 4.16 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคมีลักษณะโครงสร้างเดนไดรต์เป็นโครงสร้างหลัก และพบโครงสร้างยูเทคติกกระจายอยู่ทั่วไปในโครงสร้างหลัก

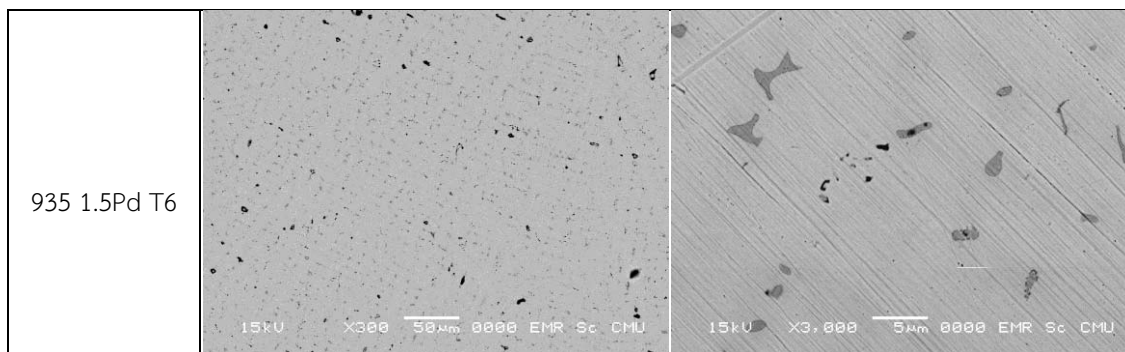
ตารางที่ 4.15 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Pd หล่อในระบบสุญญากาศ

ชั้นทดสอบ	กำลังขยาย 300 เท่า	กำลังขยาย 3000-3500 เท่า
935 0.1Pd V1		
935 0.3Pd V2		
935 0.5Pd V3		
935 1.0Pd V4		



ตารางที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Pd หล่อด้วยเปลวไฟ

ชนิดทดสอบ	กำลังขยาย 300 เท่า	กำลังขยาย 3000-3500 เท่า
935 0.1Pd T1		
935 0.3Pd T2		
935 0.5Pd T3		
935 1.0Pd T4		
935 1.2Pd T5		



จากการวิเคราะห์ธาตุแบบจุด (EDS point analysis) ในชิ้นตัวอย่าง 935 Pd V1 แสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่าโครงสร้างประกอบด้วย 4 บริเวณคือ บริเวณ A เป็นเฟสหลัก (matrix) ของโครงสร้างเดนไดรต์ซึ่งมีปริมาณเงินเป็นองค์ประกอบสูง (Ag-rich) หรือเฟสอัลฟา (α -phase) บริเวณ B เป็นบริเวณขอบของเดนไดรต์ซึ่งมีเฟสที่มีการแยกตัวของทองแดงตกตะกอนขนาดเล็กๆ (Copper segregation) กระจายตัวทั่วบริเวณ ตะกอนเหล่านี้มีขนาดเล็กกว่า $1\ \mu\text{m}$ เป็นเฟสที่มีปริมาณทองแดงสูง (Cu-rich) หรือเรียกเฟสเบต้า (β -phase) บริเวณ C เป็นโครงสร้างลามัลลายูเทคติก (lamella eutectic structure) ซึ่งมีเฟสอัลฟาและเบต้าเรียงตัวสลับกันเป็นชั้นๆ บริเวณ D เป็นโครงสร้างดีเจเนอเรตยูเทคติก (degenerated eutectic structure) ซึ่งมีปริมาณของทองแดงสูง อย่างไรก็ตามจากภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ จะเห็นว่าบริเวณเฟสหลักรอบโครงสร้างยูเทคติกไม่พบการตกตะกอนของทองแดง (Cu segregation) เนื่องจากการรวมตัวกันของอะตอมทองแดงในระหว่างการเกิดโครงสร้างดีเจเนอเรตยูเทคติก ทำให้โครงสร้างหลักของสารละลายของแข็งบริเวณนี้มีความเข้มข้นของทองแดงน้อย ไม่เพียงพอต่อการเกิด Cu segregation ดังกล่าว