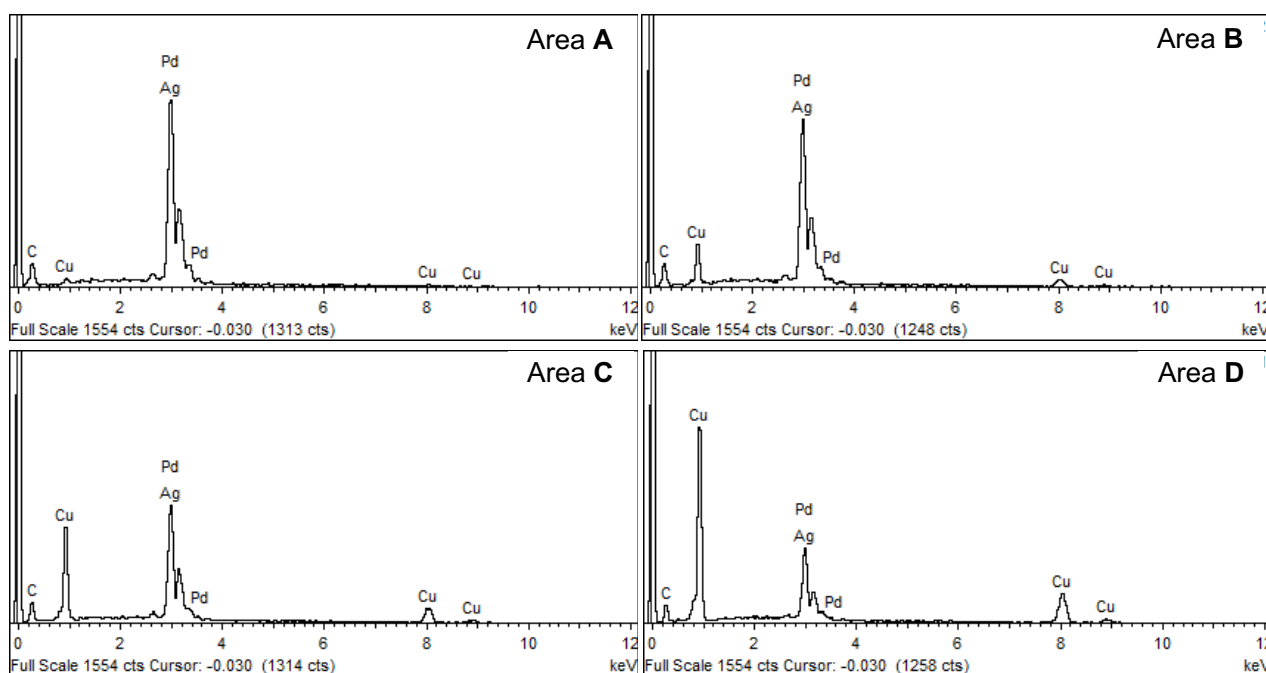
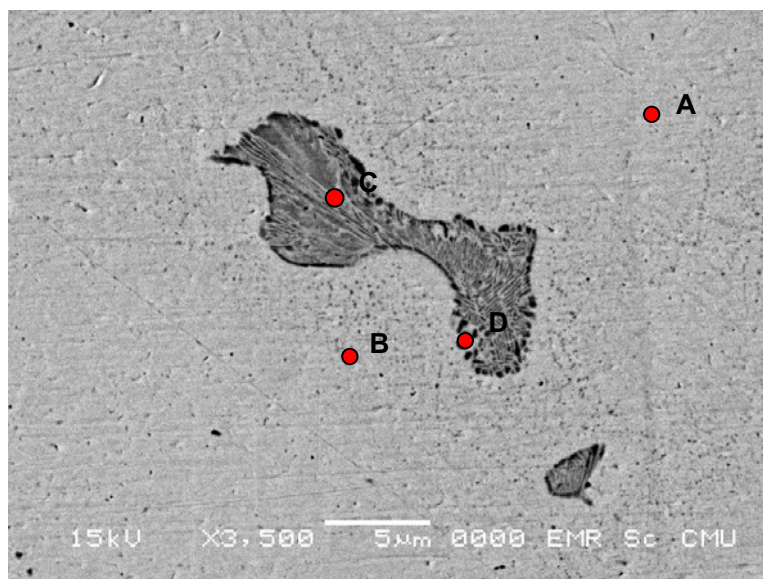


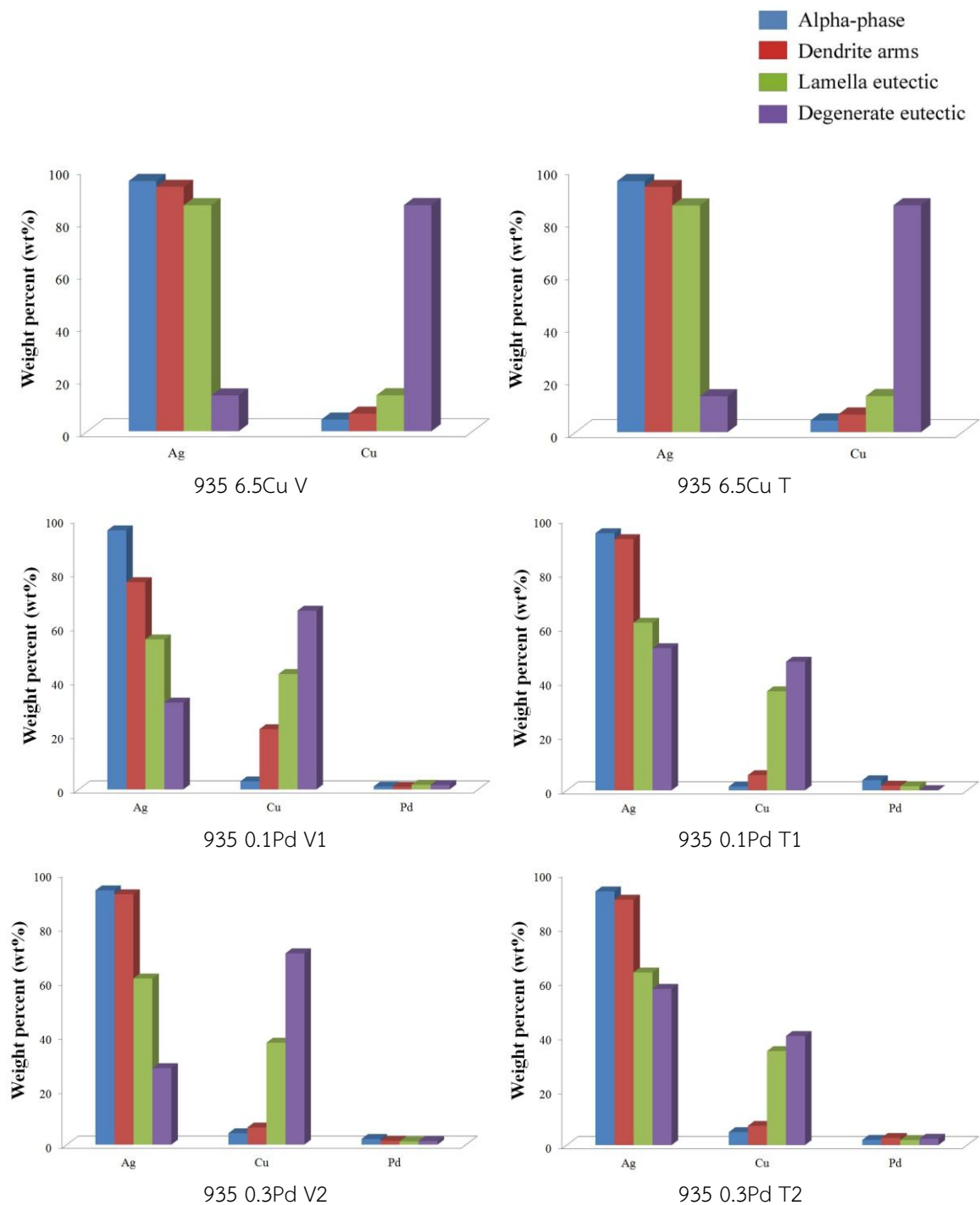


รูปที่ 4.10 ภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับและการวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในขั้นตอนสอบ 935 0.1Pd V1

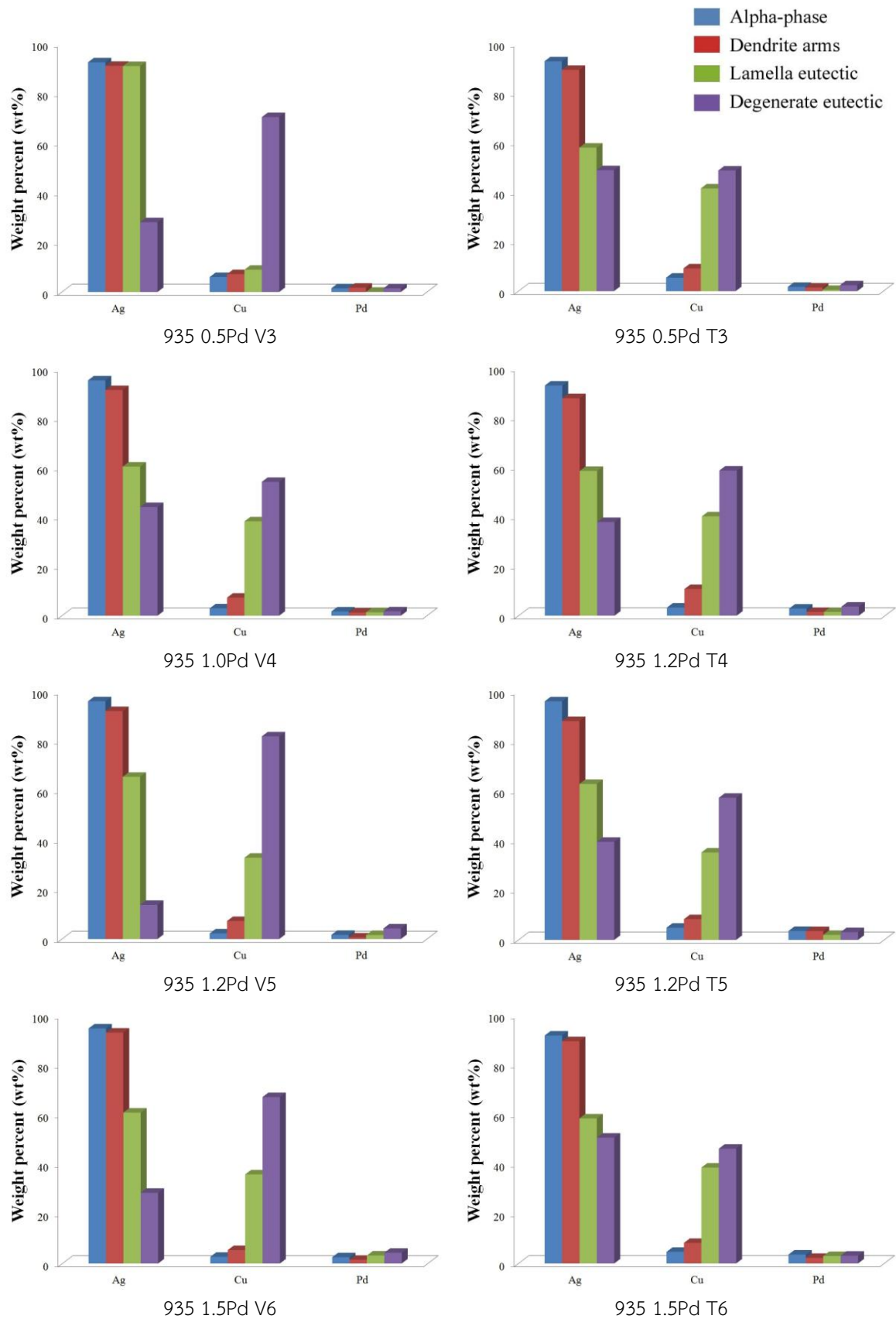
การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในชิ้นทดสอบโลหะผสมเงิน 935 ในทุกชิ้นทดสอบจำนวน 4 บริเวณ คือ A-D ดังกล่าวข้างต้น สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.17 และแผนภูมิเปรียบเทียบปริมาณเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของธาตุจากการหล่อภายใต้ระบบสุญญากาศและเปลวไฟแสดงดังรูปที่ 4.11

ตารางที่ 4.17 การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในชิ้นทดสอบโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu และ Ag-Cu-Pd

Samples	Ag-Cu-Pd (wt%)			
	α -phase	Area B	Lamella eutectic structure	Degenerated eutectic copper
935 6.5Cu V	95.55-4.45-0	93.30-6.70-0	86.27-13.73-0	13.67-86.33-0
935 6.5Cu T	95.97-1.03-0	92.06-7.94-0	66.30-33.70-0	50.09-49.91-0
935 0.1Pd V1	95.90-3.01-1.09	76.74-22.29-0.97	55.55-42.73-1.72	32.16-66.19-1.65
935 0.3Pd V2	93.71-4.21-2.08	92.27-6.32-1.41	61.23-37.58-1.19	28.19-70.50-1.31
935 0.5Pd V3	92.48-6.02-1.50	91.08-7.21-1.71	90.95-8.96-0.08	28.09-70.42-1.49
935 1.0Pd V4	95.32-2.97-1.71	91.40-7.32-1.28	60.41-38.21-1.38	44.02-54.21-1.77
935 1.2Pd V5	96.04-2.27-1.69	92.08-7.28-0.64	65.53-32.84-1.63	13.83-81.86-4.31
935 1.5Pd 6V	94.78-2.71-2.51	93.11-5.40-1.49	60.84-35.92-3.23	28.52-67.13-4.35
935 0.1Pd T1	94.88-1.40-3.72	92.70-5.59-1.71	61.83-36.63-1.54	52.45-47.46-0.09
935 0.3Pd T2	93.34-4.76-1.90	90.31-7.06-2.63	63.54-34.58-1.88	57.51-40.15-2.34
935 0.5Pd T3	92.85-5.44-1.71	89.37-9.20-1.43	57.96-41.51-0.53	48.88-48.72-2.40
935 1.0Pd T4	92.89-3.27-2.84	87.77-10.74-1.49	58.42-40.09-1.49	37.81-58.56-3.63
935 1.2Pd T5	92.04-4.91-3.05	88.13-8.34-3.53	62.78-35.20-2.02	39.49-57.21-3.30
935 1.5Pd T6	91.76-4.66-3.58	89.46-8.28-2.26	58.41-38.59-3.00	50.64-46.21-3.15



รูปที่ 4.11 การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu และ Ag-Cu-Pd หล่อ
สภาวะสุญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟ



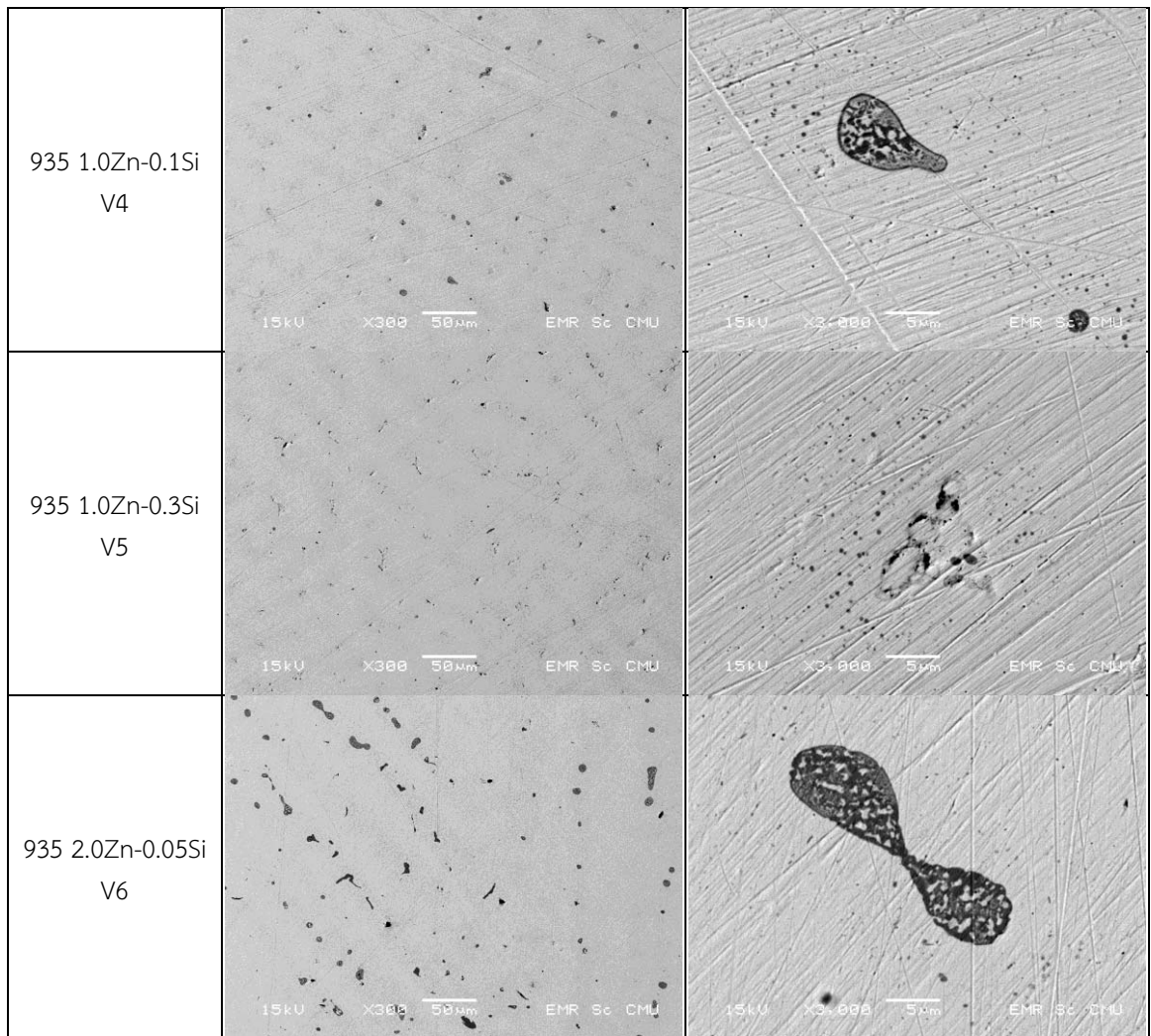
รูปที่ 4.11 (ต่อ) การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Pd หล่อสภาวะ
สุญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟ

4.6.3 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si

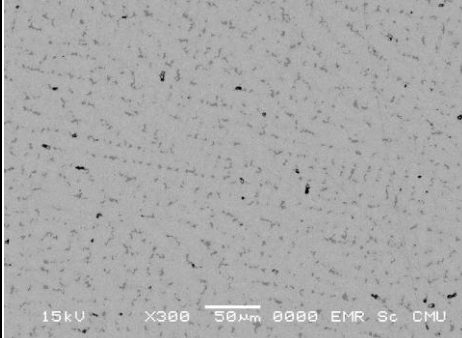
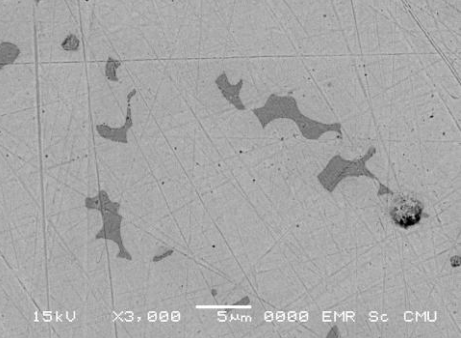
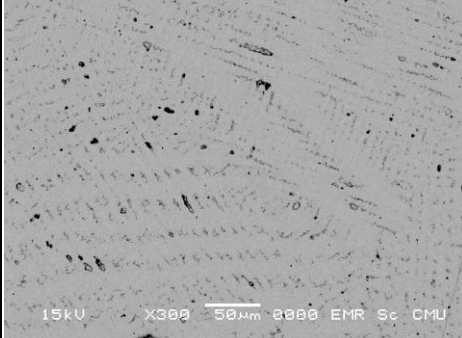
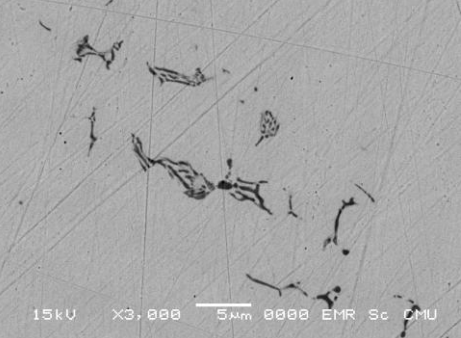
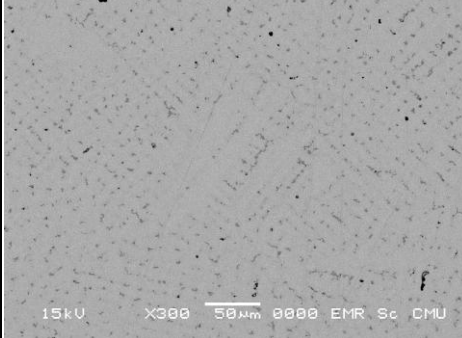
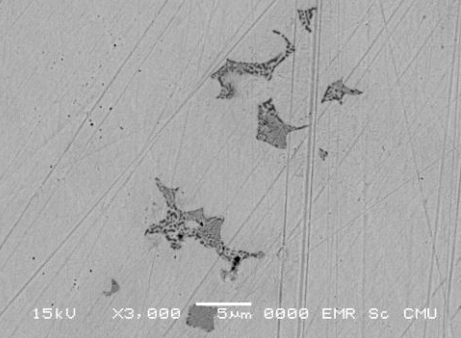
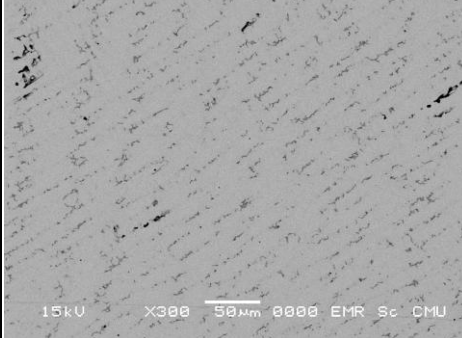
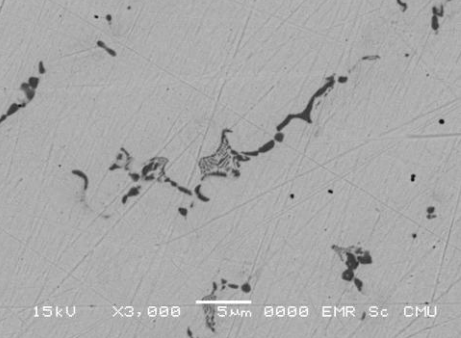
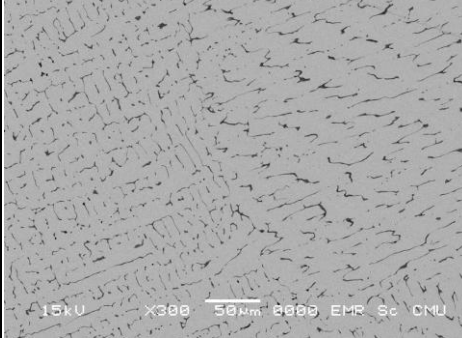
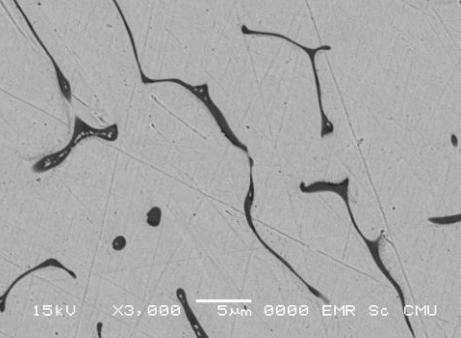
การศึกษาโครงสร้างจุลภาคจากภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับในโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อในสภาวะสุญญากาศและเปลวไป พบโครงสร้างเดนไดรต์และโครงสร้างลามัลลายเทคติกกระจายอยู่ทั่วไปในโครงสร้างเช่นเดียวกับโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Pd ดังแสดงในตารางที่ 4.18 และ 4.19 ตามลำดับ โลหะผสมระบบ Ag-Cu-Zn-Si มีแนวโน้มของโครงสร้างลามัลลายเทคติกน้อยลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ Zn และ Si ดังโครงสร้างของชิ้นทดสอบ 935 Zn-Si T4 และโครงสร้างลามัลลายเทคติกนี้ไม่ปรากฏในชิ้นทดสอบ 935 Zn-Si T5 และ 935 Zn-Si T6 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม Ag-Cu-Zn-Si และการวิเคราะห์ธาตุแบบจุด ด้วย EDS ใน 4 บริเวณในลักษณะเดียวกับการวิเคราะห์ EDS ในโลหะผสมเงิน 935 หล่อในระบบสุญญากาศ คือ บริเวณ A) เฟสหลักของโครงสร้างเดนไดรต์ บริเวณ B) บริเวณขอบของเดนไดรต์ บริเวณ C) โครงสร้างลามัลลายเทคติก และบริเวณ D) โครงสร้างดีเจนเนอเรตยูเทคติก ตามลำดับ ลักษณะบริเวณวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS แสดงดังรูปที่ 4.12

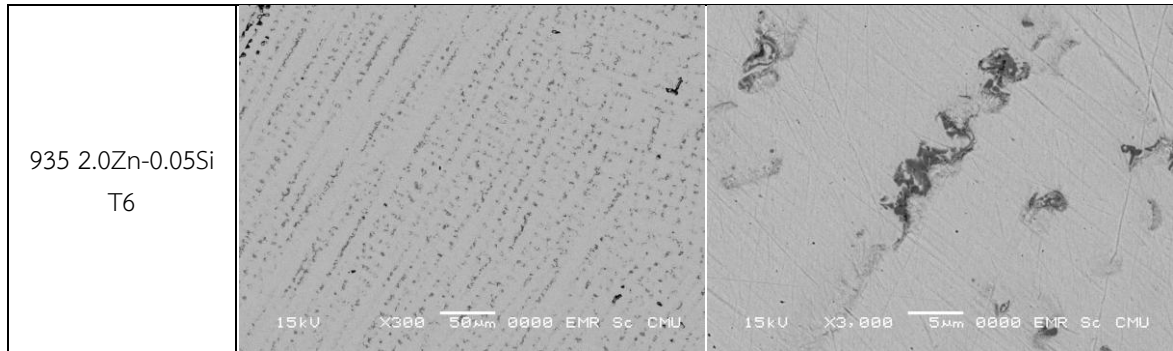
ตารางที่ 4.18 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อในระบบสุญญากาศ

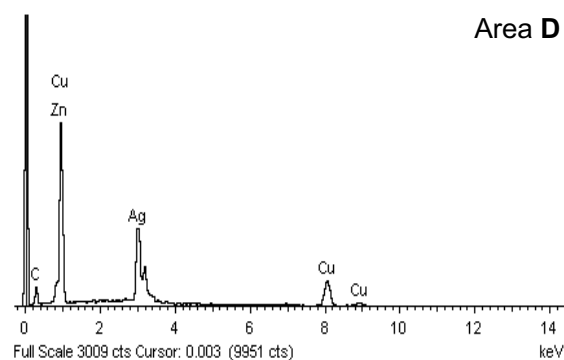
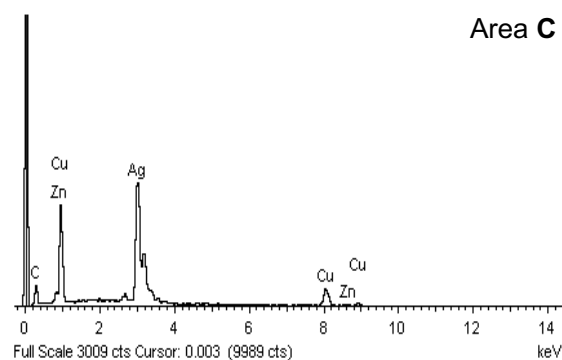
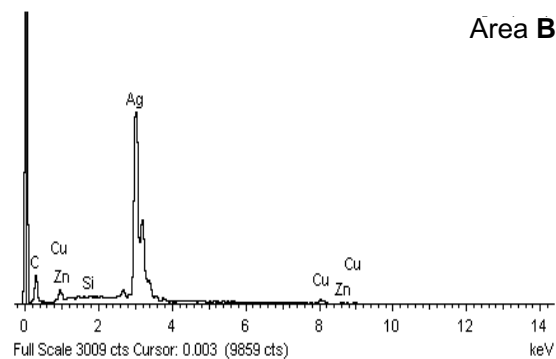
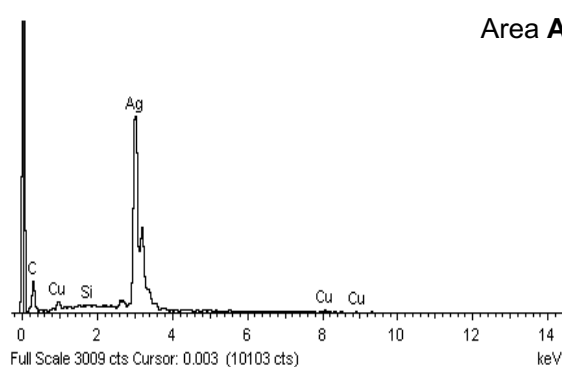
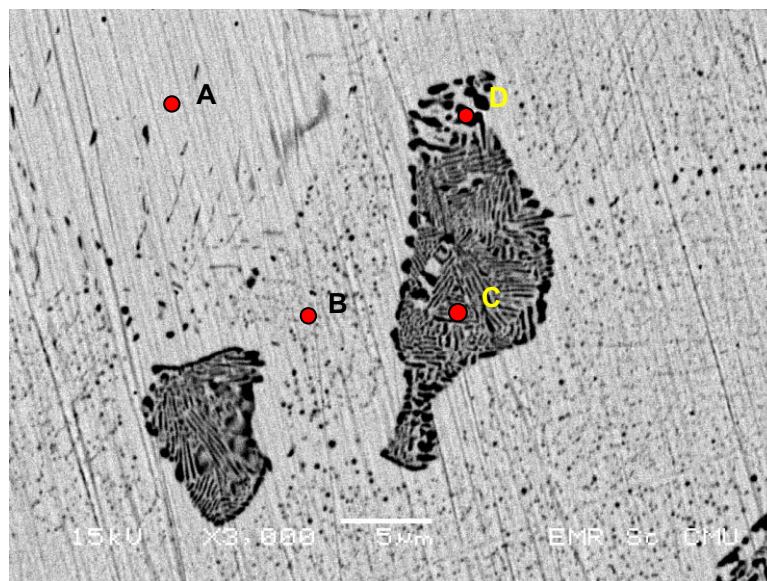
ชิ้นทดสอบ	กำลังขยาย 300 เท่า	กำลังขยาย 3000-3500 เท่า
935 0.5Zn V1		
935 0.05Si V2		
935 0.5Zn-0.05Si V3		



ตารางที่ 4.19 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu- Zn-Si หล่อด้วยเปลวไฟ

ขั้นตอนทดสอบ	กำลังขยาย 300 เท่า	กำลังขยาย 3000-3500 เท่า
935 0.5Zn T1		
935 0.05Si T2		
935 0.5Zn-0.05Si T3		
935 1.0Zn-0.1Si T4		
935 1.0Zn-0.3Si T5		





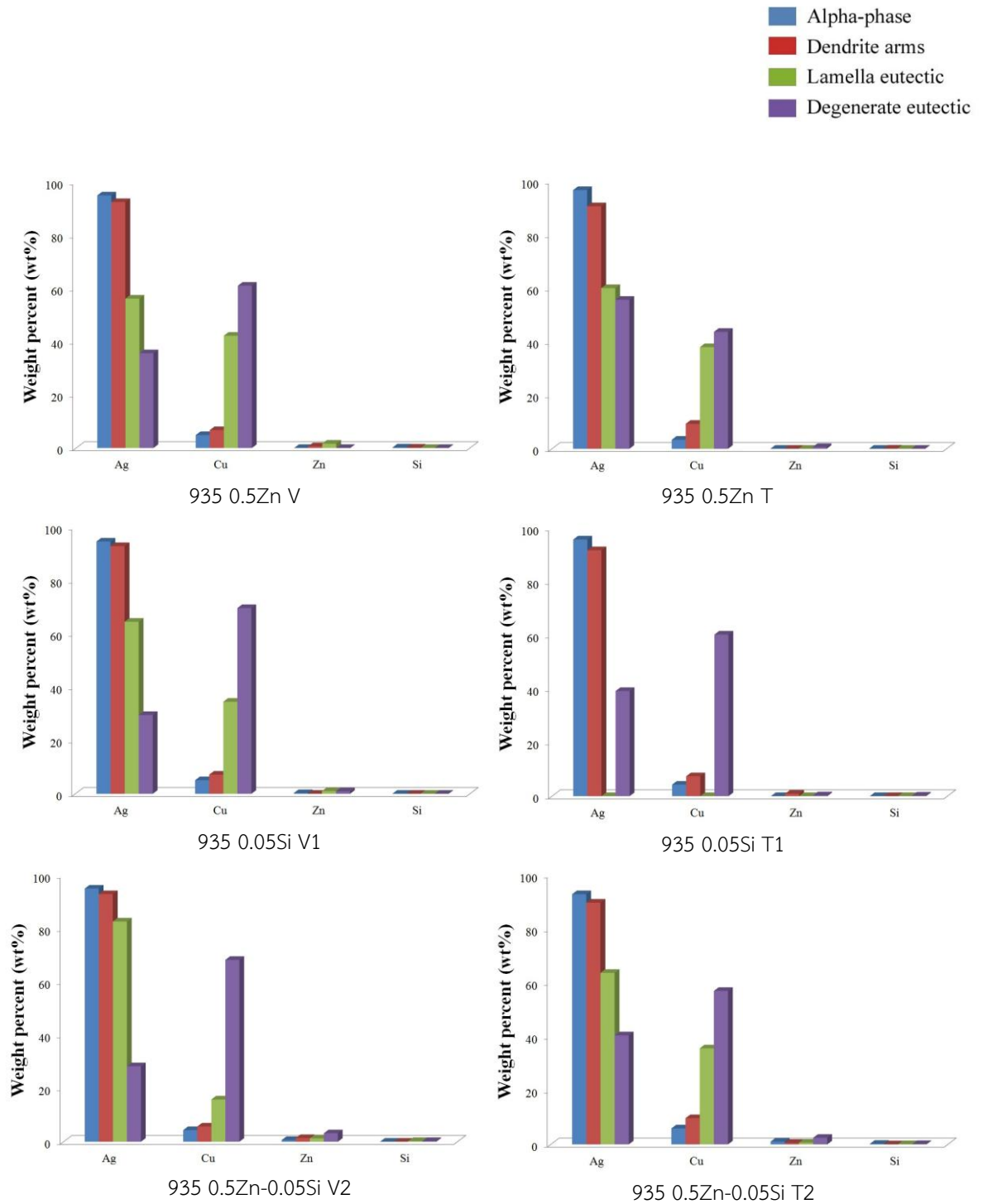
รูปที่ 4.12 ภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับและการวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในขั้นตอนทดสอบ 935 0.5Zn V1

จากการวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในขั้นตอนทดสอบโลหะผสมเงิน 935 ในทุกขั้นตอนทดสอบจำนวน 4 บริเวณ คือ A-D ดังกล่าวข้างต้น สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.20 และแผนภูมิเปรียบเทียบปริมาณธาตุในการหล่อระบบสุญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟ ดังแสดงในรูปที่ 4.13

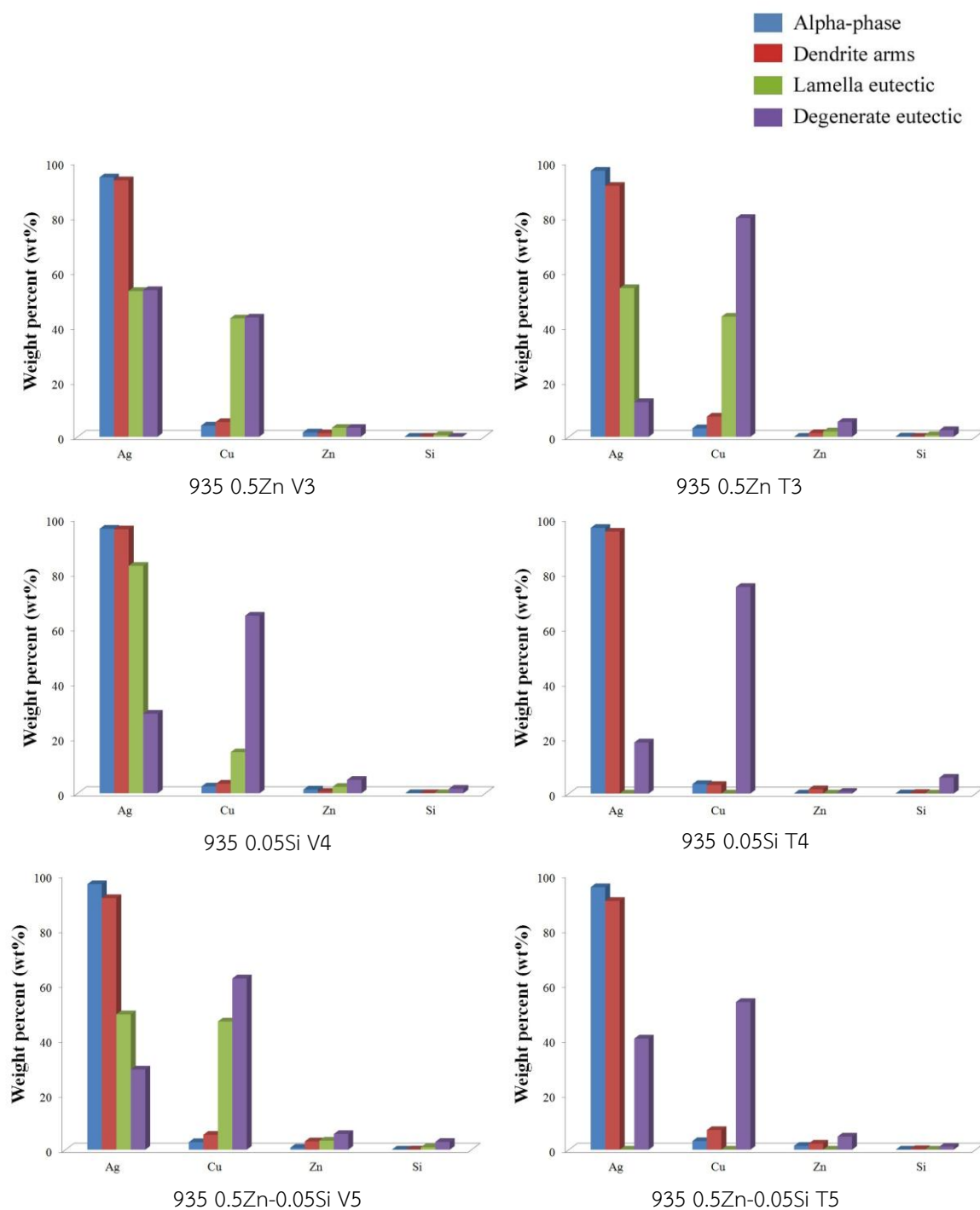
ตารางที่ 4.20 การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในชิ้นทดสอบโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si

Samples	Ag-Cu-Zn-Si (wt%)			
	α -phase	Area B	Lamella eutectic structure	Degenerated eutectic copper
935 0.5Zn V1	94.95-4.86-0-0.19	92.47-6.73-0.65-0.15	56.15-42.21-1.64-0	35.64-61.03-3.33-0
935 0.05Si V2	94.55-5.10-0.26-0.09	92.82-7.18-0-0	64.47-34.50-1.03-0	29.50-69.59-0.94-0
935 0.5Zn-0.05Si V3	95.01-4.35-0.62-0.02	92.92-5.71-1.37-0	82.65-15.85-1.27-0.23	28.33-68.26-3.18-0.23
935 1.0Zn-0.1Si V4	94.35-4.07-1.58-0	93.26-5.37-1.33-0.04	53.01-43.06-3.26-0.67	53.35-43.38-3.26-0.01
935 1.0Zn-0.3Si V5	96.18-2.48-1.34-0	95.98-3.47-0.55-0	82.69-14.91-2.31-0.09	28.92-64.57-4.86-1.65
935 2.0Zn-0.05Si V6	96.55-2.74-0.71-0	91.49-5.42-3.01-0.08	49.23-46.61-3.28-0.88	29.17-62.28-5.71-2.84
935 0.5Zn T1	96.63-3.37-0-0	90.59-9.35-0-0.06	60.02-37.98-0-0	55.66-43.69-0.65-0
935 0.05Si T2	95.71-4.29-0-0	91.69-7.42-0.89-0	N/A	39.21-60.27-0.32-0.20
935 0.5Zn-0.05Si T3	92.85-5.92-1.04-0.19	89.71-9.73-0.56-0	63.66-35.64-0.63-0.07	40.47-56.96-2.44-0.13
935 1.0Zn-0.1Si T4	96.76-3.11-0-0.13	91.26-7.36-1.38-0	54.07-43.68-1.96-0.59	12.62-79.57-5.40-2.41
935 1.0Zn-0.3Si T5	96.51-3.42-0-0.07	95.14-3.11-1.56-0.19	N/A	18.56-75.05-0.63-5.76
935 2.0Zn-0.05Si T6	95.47-3.13-1.40-0	90.45-7.15-2.19-0.21	N/A	40.41-53.71-4.78-1.10

หมายเหตุ N/A = no analyze



รูปที่ 4.13 การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อสภาวะ
สุญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟ

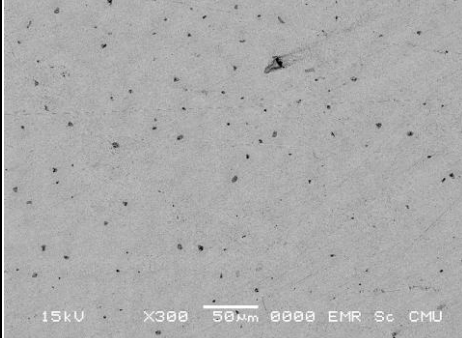
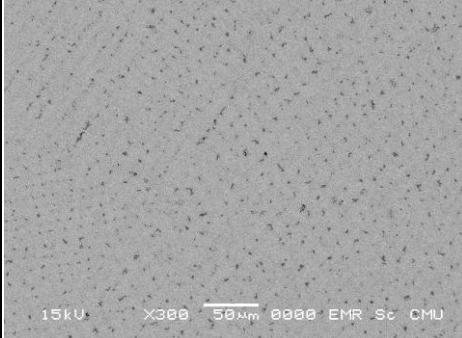
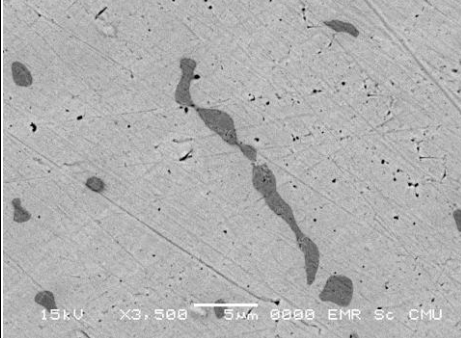


รูปที่ 4.13 (ต่อ) การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในโลหะผสมเงิน 935 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อสถานะ
สุญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟ

4.6.4 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu

ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ไม่แตกต่างจากโลหะผสมเงิน 935 แต่โครงสร้างยูเทคติกมีปริมาณน้อยกว่ามาก เนื่องจากมีปริมาณทองแดงน้อยกว่า พิจารณาโครงสร้างของโลหะผสมเงิน 950 หลอมในระบบสภาวะอากาศ ดังแสดงในตารางที่ 4.21

ตารางที่ 4.21 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 95.0Ag-5.0Cu

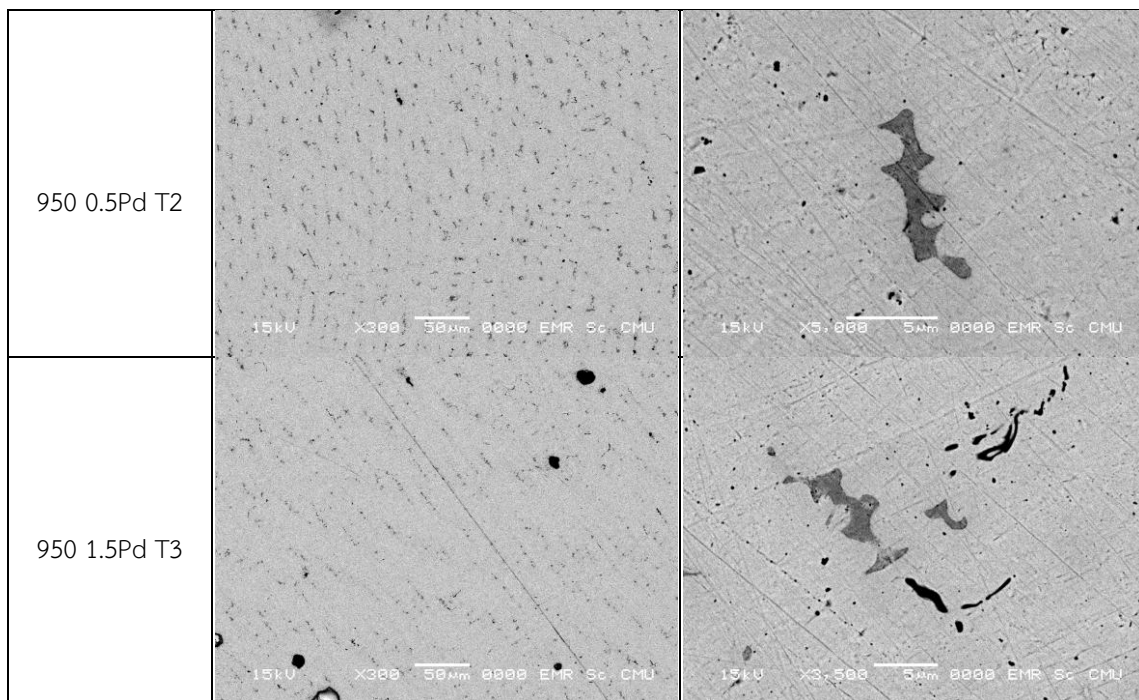
ชนิดทดสอบ	กำลังขยาย 300 เท่า	กำลังขยาย 3000-3500 เท่า
950 5.0Cu V		
950 5.0Cu T		

4.6.5 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Pd

จากการเจือธาตุ Pd ในโลหะผสมเงินสเตอร์ลิง 950 พบว่าการเจือด้วย Pd นั้นไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างยูเทคติก แต่ลักษณะโครงสร้างลามัลลายูเทคติกจะไม่แสดงชัดเจนดังในโลหะผสมเงิน 935 อย่างไรก็ตามการเจือด้วย Zn และ Si ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างยูเทคติกอย่างชัดเจนจากลักษณะลามัลลายูเทคติก เป็นโครงสร้างของ Cu-Si phase ดังแสดงในตารางที่ 4.22

ตารางที่ 4.22 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Pd

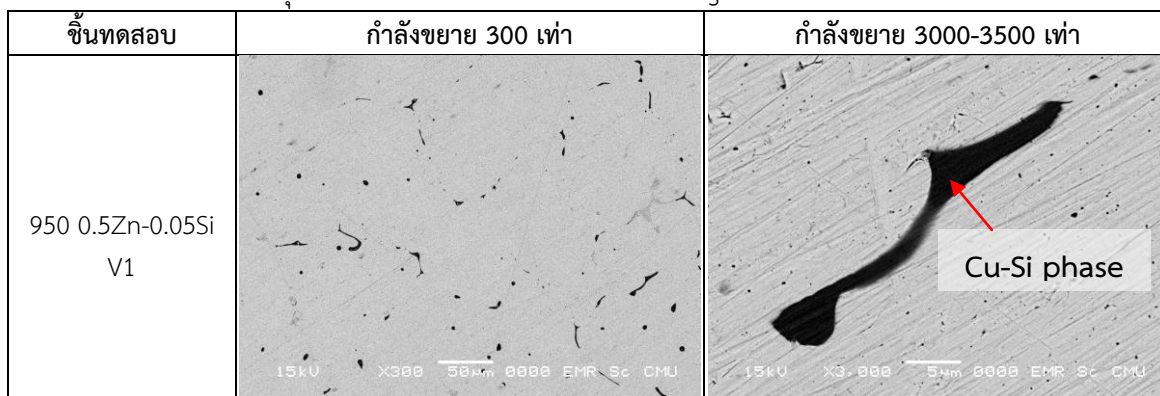
ชนิดทดสอบ	กำลังขยาย 300 เท่า	กำลังขยาย 3000-3500 เท่า
950 0.1Pd V1		
950 0.5Pd V2		
950 1.5Pd V3		
950 0.1Pd T1		



4.6.6 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si

ในการหล่อโลหะผสมเงิน 950 ด้วยเปลวไฟนั้นพบว่ามีแตกต่างจากการหล่อภายใต้สภาวะสุญญากาศคือ เฟสมีลักษณะเป็นเฟสสีเทาแต่ไม่ปรากฏลักษณะของโครงสร้างลามายูเทคติกที่ชัดเจน โดย Cu-Si phase จะปรากฏชัดเจนในตัวอย่างที่เจือด้วย 1.0 wt%Si (950 Zn-Si T3) ดังแสดงในตารางที่ 4.23

ตารางที่ 4.23 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si



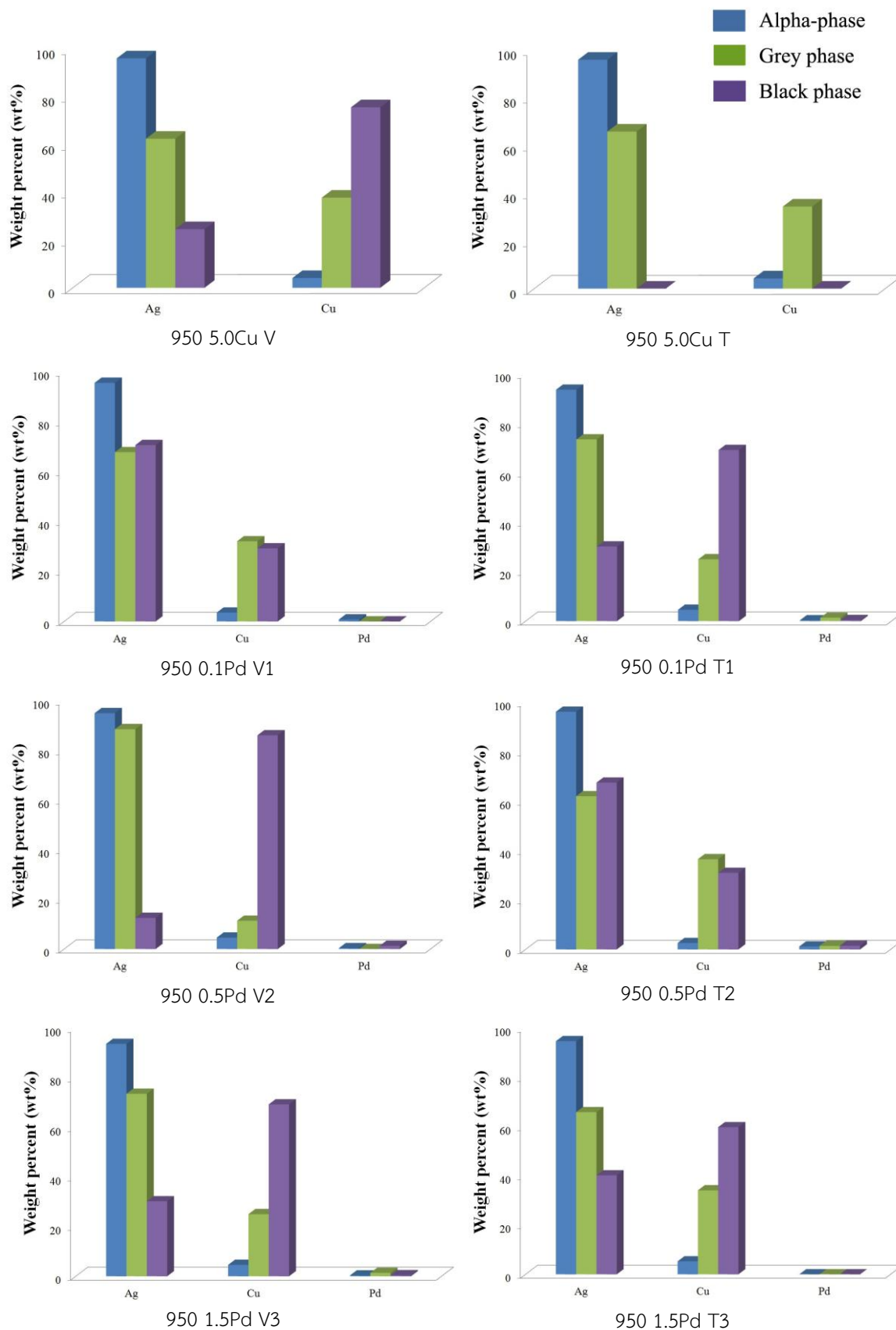
950 1.0Zn-0.05Si V2		
950 1.0Zn-0.1Si V3		
950 0.5Zn-0.05Si T1		
950 1.0Zn-0.05Si T2	N/A	
950 1.0Zn-0.1Si T3		

ตารางที่ 4.24 แสดงผลการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค EDS ในโครงสร้างของโลหะผสมเงิน 950 และการเปรียบเทียบปริมาณธาตุดังรูปที่ 4.14-4.15 โดย รูปที่ 4.13 ยืนยันการเกิด Cu-Si phase ในโลหะที่เจือด้วย Si ดังแสดงชัดเจนในโครงสร้างจุลภาคของ 950 Zn-Si T3 (1.0Zn-0.1Si) จากการวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS จึงสามารถยืนยันผลของ Si ต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างแลเมลายุทเทคติกเป็นโครงสร้างของ Cu-Si phase

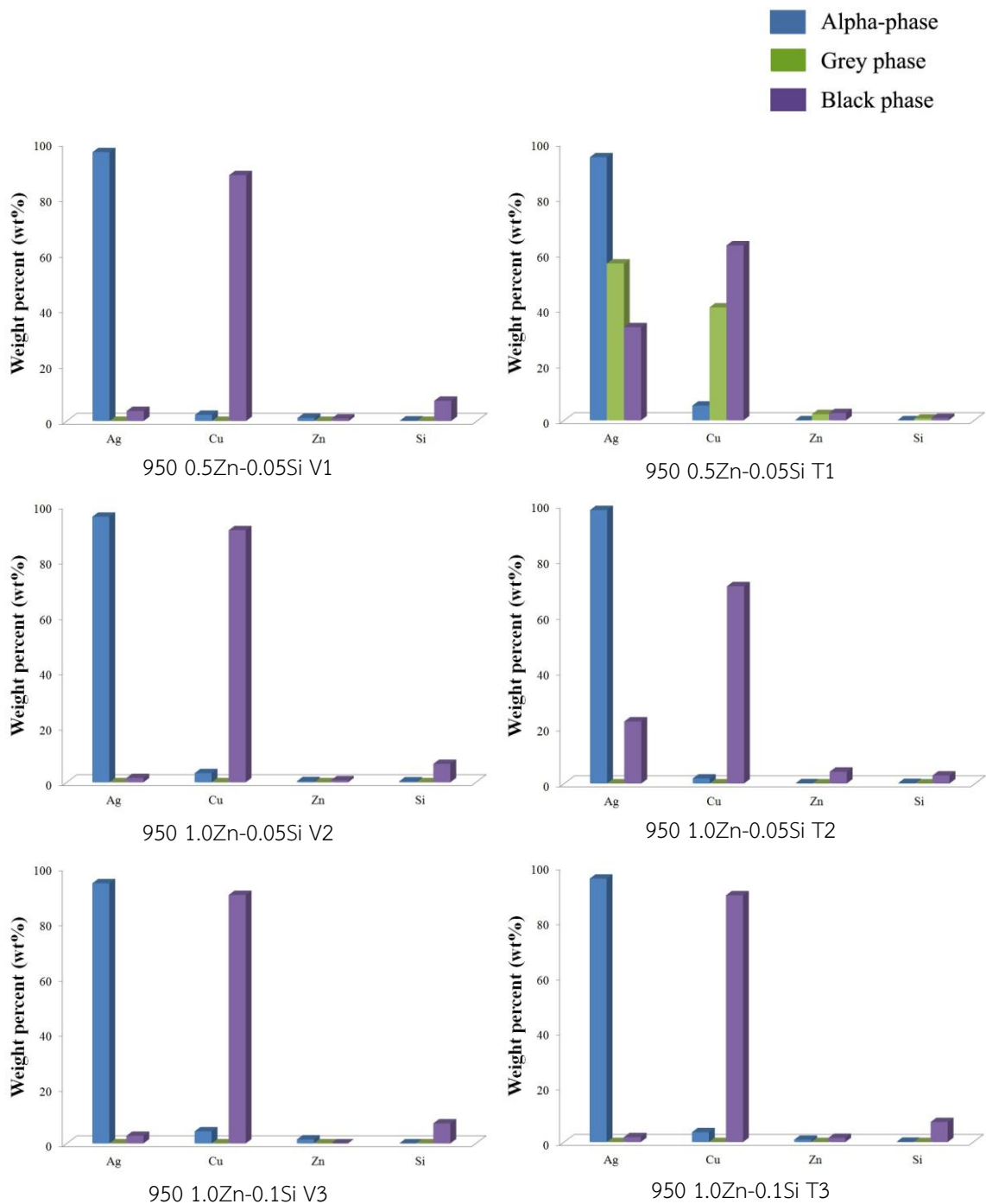
ตารางที่ 4.24 การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในชิ้นทดสอบโลหะผสมเงิน 950

Samples	Composition (wt%)		
	α -phase	Grey phase	Black phase
Ag-Cu (wt%)			
950 5.0Cu V	95.92-4.08	62.32-37.68	24.53-75.47
950 5.0Cu T	95.74-4.26	65.69-34.31	N/A
Ag-Cu-Pd (wt%)			
950 0.1 V1	95.65-3.56-0.79	67.86-32.14-0.00	70.69-29.31-0.00
950 0.5 V2	95.04-4.60-0.36	88.60-11.40-0.00	12.58-86.14-1.28
950 1.6 V3	93.72-4.78-1.50	73.58-25.05-1.37	30.23-69.32-0.45
950 0.1 T1	97.05-2.46-0.49	66.51-32.40-1.09	70.25-29.75-0.00
950 0.5 T2	96.20-2.60-1.20	62.03-36.52-1.45	67.52-30.99-1.49
950 1.5 T3	94.72-5.28-0.00	65.88-34.12-0.00	40.22-59.78-0.00
Ag-Cu-Zn-Si (wt%)			
950 0.5Zn-0.05Si V1	96.57-2.20-1.07-0.16	N/A	3.57-88.30-0.90-7.23
950 1.0Zn-0.05Si V2	95.93-3.31-0.41-0.35	N/A	1.56-91.04-0.74-6.66
950 1.0Zn-0.1Si V3	94.19-4.38-1.43-0.00	N/A	2.76-89.98-0.00-7.26
950 0.5Zn-0.05Si T1	94.72-5.28-0.00-0.00	56.46-40.64-2.22-0.68	33.53-62.98-2.61-0.88
950 1.0Zn-0.05Si T2	98.02-1.79-0.05-0.14	N/A	22.23-70.72-4.21-2.84
950 1.0Zn-0.1Si T3	95.49-3.57-0.86-0.08	N/A	1.75-89.48-1.51-7.26

หมายเหตุ N/A = no analyze



รูปที่ 4.14 การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu และ Ag-Cu-Pd หล่อ
สภาวะสุญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟ



รูปที่ 4.15 การวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS ในโลหะผสมเงิน 950 ระบบ Ag-Cu-Zn-Si หล่อสภาวะ
สุญญากาศและหล่อด้วยเปลวไฟ

4.7 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านในงานวิจัยฉบับนี้ เลือกศึกษาเฉพาะตัวอย่างที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุดในแต่ละระบบ โดยการเปรียบเทียบจากความแข็งและความสามารถในการต้านทานการหมองที่ดีที่สุดในสภาวะหลังหล่อและหลังบ่มแข็ง ดังรายละเอียดผลการวิจัยในรายงานการวิจัย ปีที่ 1 ได้แก่

- 1) 935 Ag-Cu (7.5Cu)
- 2) 935 Pd V4 (1.0Pd)
- 3) 935 Zn-Si V4 (1.0Zn-0.1Si)

เนื่องจากข้อจำกัดในการเตรียมตัวอย่างและรายละเอียดการวิเคราะห์มีความยากและซับซ้อน และจากการทดลองหาสภาวะที่ดีที่สุดในการเตรียมตัวอย่าง TEM พบว่าโลหะแต่ละชนิดจะมีความไวต่อการกัดด้วยสารละลายเคมีไม่เท่ากัน เนื่องจากปัจจัยหลายด้าน เช่น สภาวะในการเย็นตัว ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของโลหะนั้น ๆ และธาตุเจือต่างๆ ที่เติมในระหว่างการหล่อโลหะ ปัจจัยเหล่านี้ล้วนมีผลต่อความไวในการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างโลหะกับสารละลายที่ใช้ โดยจากการทดลองสามารถสรุปสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวอย่างสำหรับโลหะสภาวะหลังหล่อ ได้ดังตารางที่ 4.25

ตารางที่ 4.25 สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมตัวอย่าง TEM ของโลหะผสมเงิน 935 สภาวะหลังหล่อ ด้วย Twin-jet electropolishing

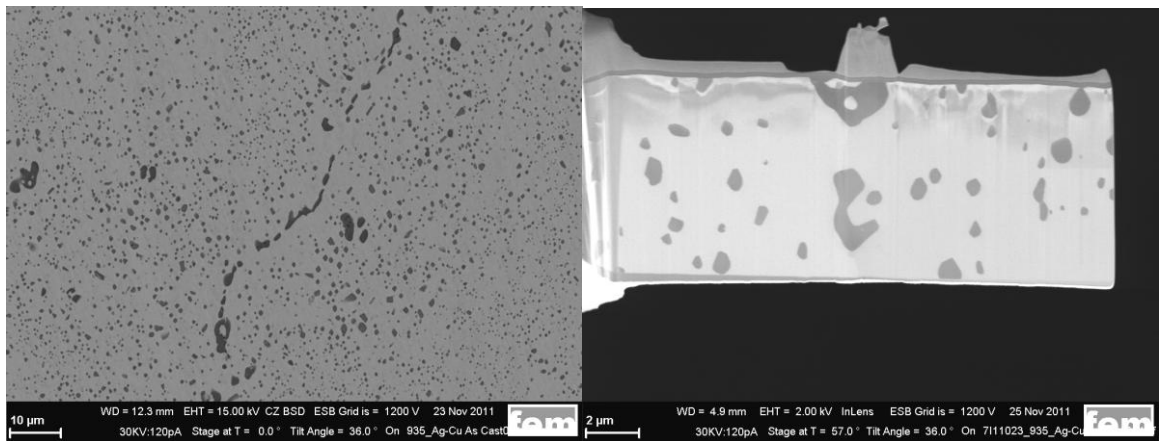
โลหะ	Voltage (Volts)	Current (mA)	Temp. (°C)
7.5Cu	15	219	อุณหภูมิห้อง
1.0Pd	9	199	อุณหภูมิห้อง
1.0Zn-0.1Si	15	234	อุณหภูมิห้อง

อย่างไรก็ตามเนื่องจากข้อจำกัดในการเตรียมตัวอย่างดังที่ได้กล่าวไปแล้ว เพื่อให้ได้ข้อมูลโครงสร้างจุลภาคจากการศึกษาด้วย TEM นั้นรายงานการวิจัยฉบับนี้จึงรายงานจากโครงสร้างจุลภาคที่ได้จากการเตรียมตัวอย่างทั้งสองวิธีคือ Twin-jet electropolishing และ FIB

4.7.1 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu

รูปที่ 4.16 แสดงโครงสร้างจุลภาคบริเวณขอบเกรน (Grain boundary) จากการเตรียมตัวอย่างด้วย FIB โดยรูปที่ 4.16a แสดงลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคทองแดงอยู่ทั่วไปในเฟสหลัก และรูปที่ 4.16b แสดงภาคตัดขวางของตัวอย่างบริเวณขอบเกรน

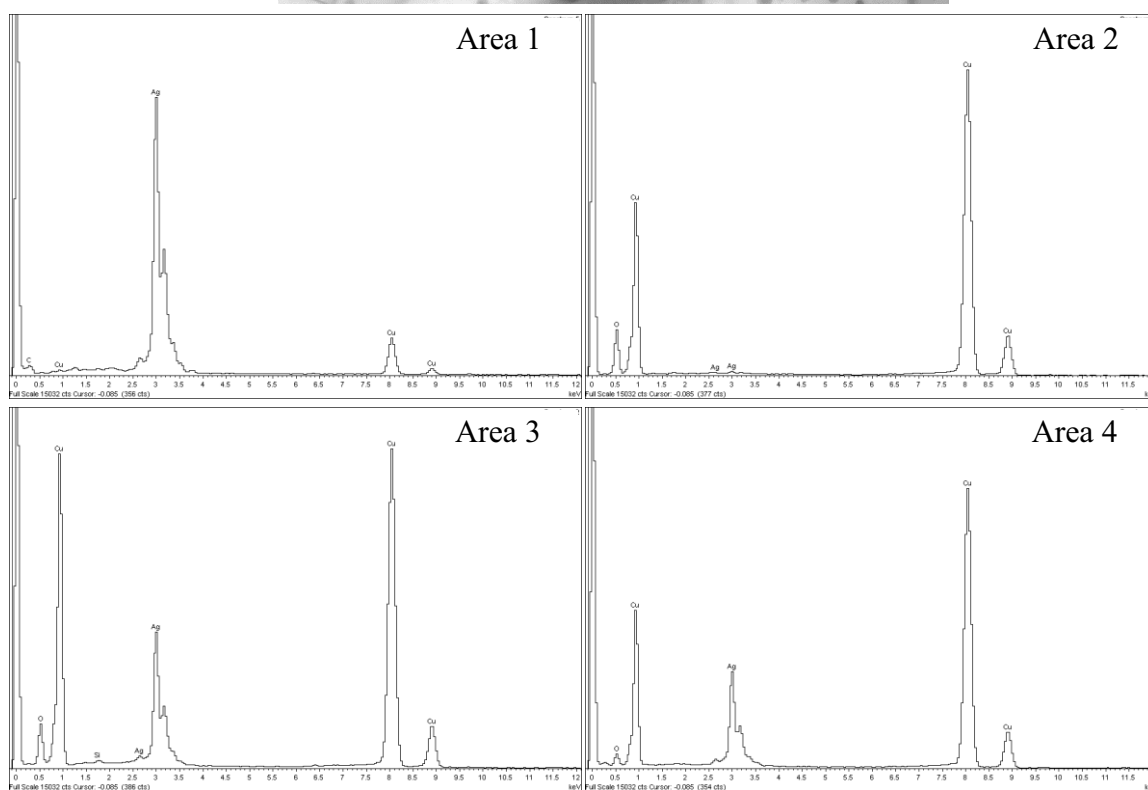
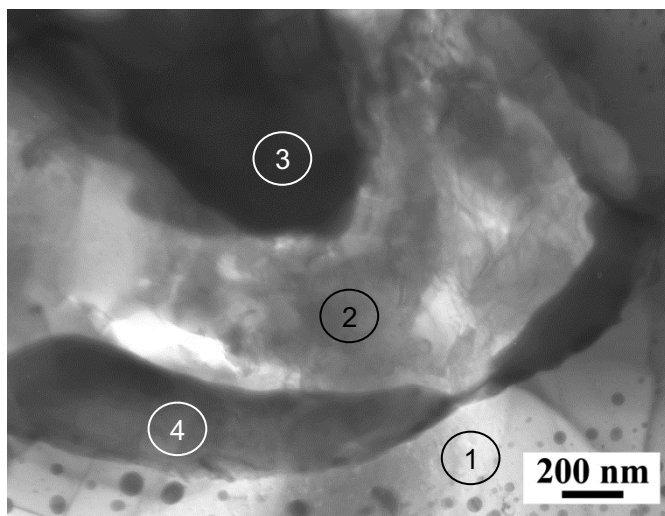
รูปที่ 4.17 แสดงลักษณะโครงสร้างของเฟสที่มีส่วนผสมของทองแดงสูง (Cu-rich phase) โดยจากการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีด้วยเทคนิค EDS และการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค SADP พบว่าเฟสดังกล่าวคือคอปเปอร์ออกไซด์ Cu_2O โดยเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.18 แสดงโครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยายสูง (ภายในกรอบสีแดง) พบ moiré fringes แสดงด้วยลูกศรสีแดง บริเวณขอบระหว่างเฟสคอปเปอร์ออกไซด์และเฟสหลัก



(a)

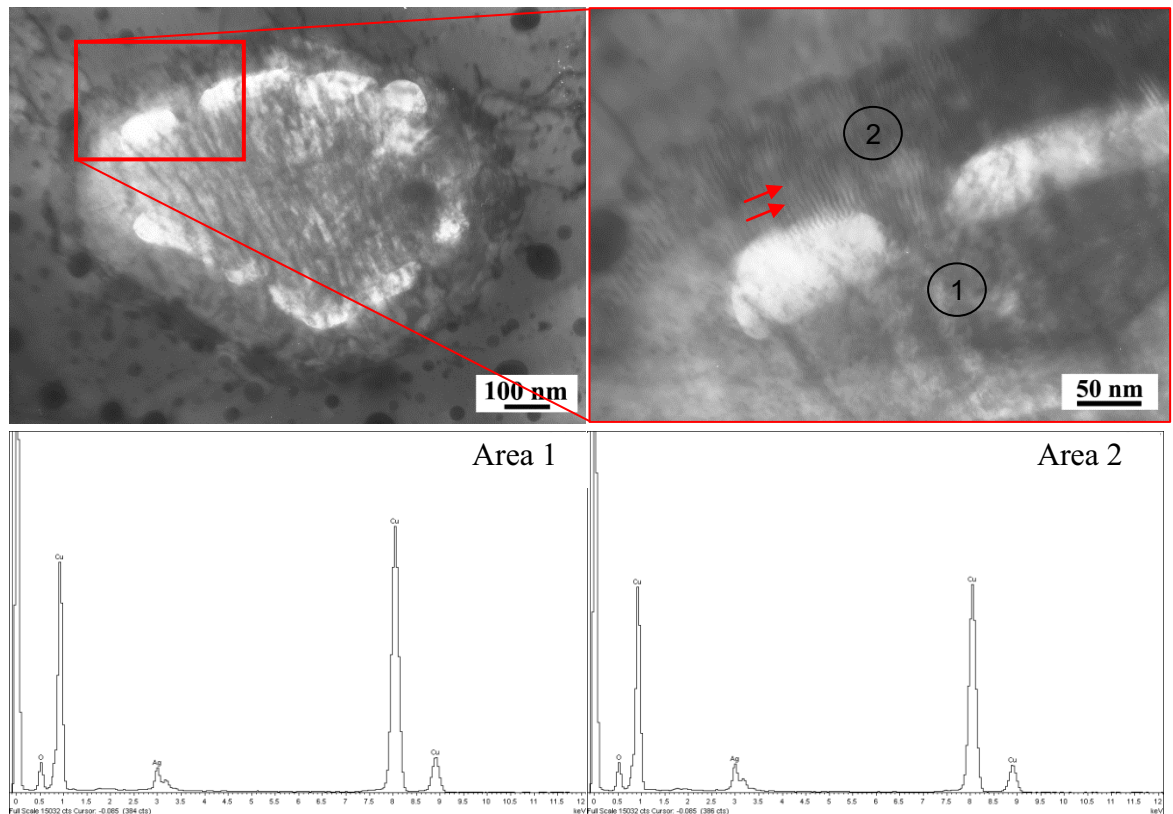
(b)

รูปที่ 4.16 โครงสร้างจุลภาคบริเวณขอบเกรนของโลหะผสมเงิน Ag-Cu (7.5wt%Ag) สภาวะหลังหล่อ (a) โครงสร้างจุลภาคโดยรวม (b) ภาพ Dark-field SEM-STEM บริเวณขอบเกรน



รูปที่ 4.17 Bright-field TEM และ EDS โลหะผสมเงิน Ag-Cu สภาวะหลังหล่อ

หมายเหตุ: Area 1 = Ag (Silver matrix)
Area 2 = Cu_2O (index from SADP)
Area 3 and 4 = $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Ag}$

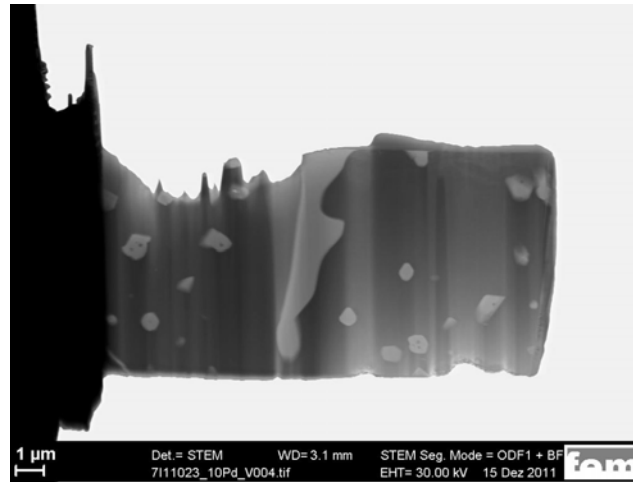


รูปที่ 4.18 Bright-field TEM และ EDS ของเฟส Cu_2O ในโลหะผสมเงิน Ag-Cu สภาวะหลังหล่อ

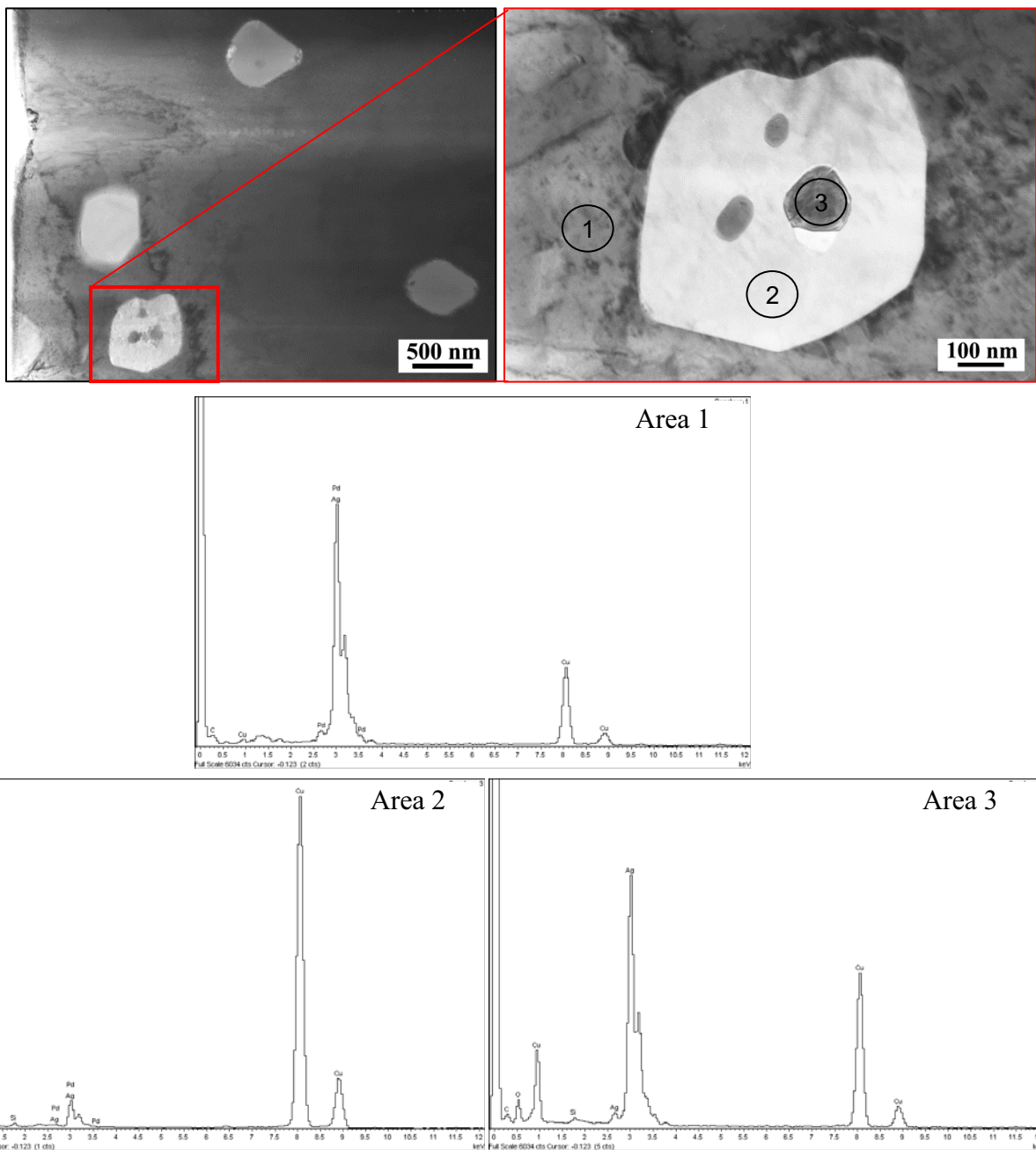
4.7.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Pd

รูปที่ 4.19 แสดงภาพ Bright-field SEM-STEM บริเวณขอบเกรน ของโลหะผสมเงิน 1.0wt%Pd สภาวะหลังหล่อ (เตรียมตัวอย่างด้วย FIB) พบอนุภาคขนาดใหญ่ของคอปเปอร์ออกไซด์ ตกตะกอนบริเวณขอบเกรน โดยจากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วย TEM ขนาดประมาณ 500 nm กระจายตัวทั่วไปในเฟสหลัก และการวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS และ SADP ยืนยันอนุภาคดังกล่าวเป็น คอปเปอร์ออกไซด์ (Cu_2O) ดังแสดงในรูปที่ 4.20

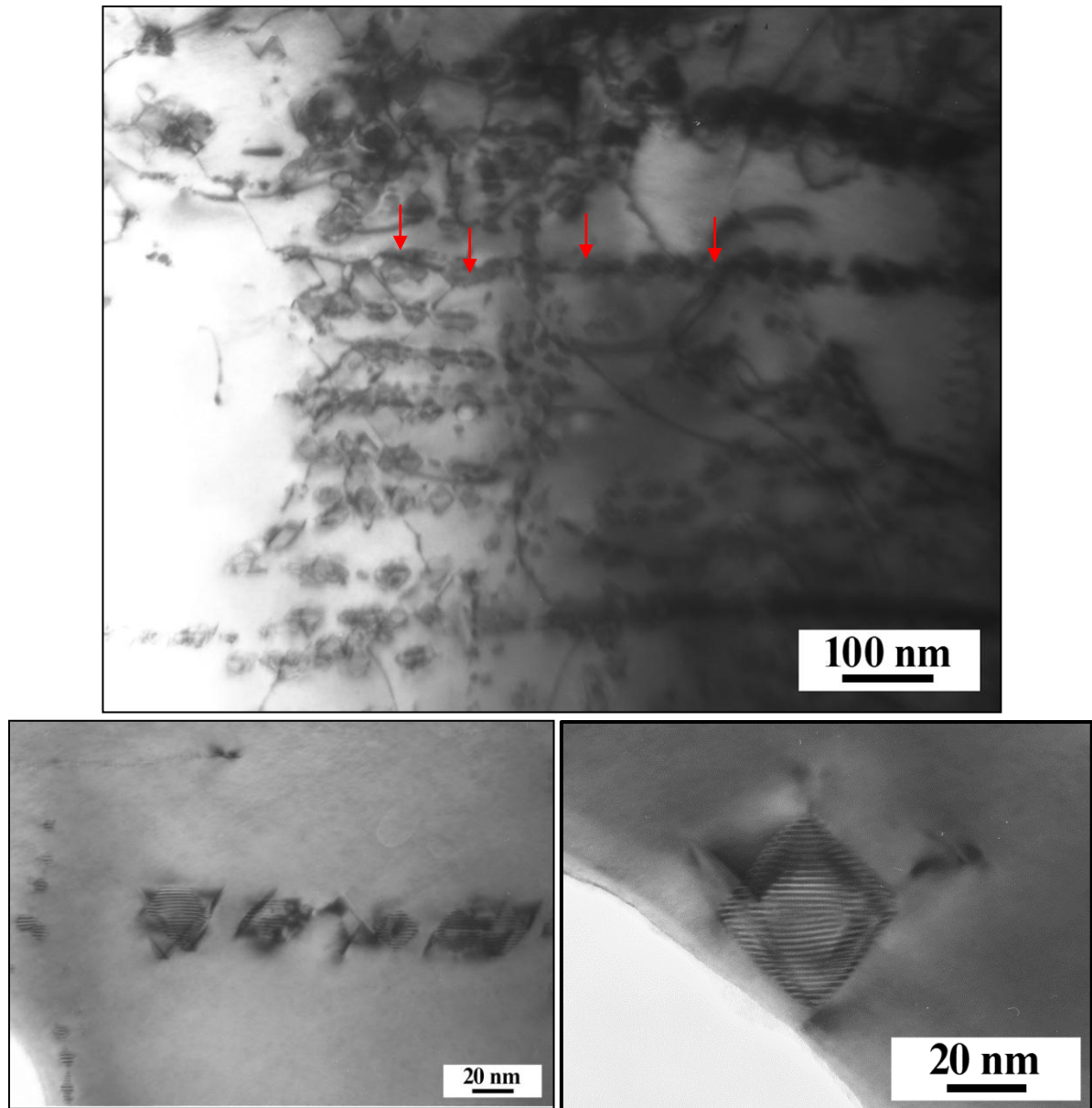
นอกจากนี้ จากตัวอย่างที่เตรียมด้วย Twin-jet electropolishing ยังพบตกตะกอนของเฟส ขนาดเล็กเรียงตัวแนวเส้นแบบมีทิศทาง ขนาดตะกอนประมาณ 20 nm ดังแสดงในรูปที่ 4.21 ซึ่งมี ลักษณะการเรียงตัวของอนุภาคเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Chen และคณะ (1996) ซึ่งได้สรุปว่า อนุภาคดังกล่าวคือ Cu_3Pd เมื่อพิจารณาแผนภูมิสมมูล Ag-Cu-Pd พบว่าที่ส่วนผสมของโลหะเงิน สเตอร์ลิง สามารถเกิดเฟส $\text{Ag}+(\text{Cu}, \text{Pd})$ ได้ Cu และ Pd นั้นเกิดโครงสร้างสารละลายของแข็ง (solid solution) โดยสามารถละลายเข้าด้วยกันที่อุณหภูมิสูง เฟสทองแดงที่มีปริมาณ Pd สูง (Cu-rich phase containing Pd) นี้หากมีปริมาณของ Pd มากพอคือประมาณ 10 wt% จะเกิดเป็น intermetallic phase ของ Cu_3Pd และ CuPd อย่างไรก็ตามเงินและแพลเลเดียมนั้นสามารถละลาย ได้ในทุกสภาวะ แต่แพลเลเดียมสามารถละลายเฟสของทองแดงได้มากกว่าในเฟสของเงิน



รูปที่ 4.19 ภาพ Bright-field SEM-STEM บริเวณขอบเกรน ในโลหะผสมเงิน 1.0Pd สภาวะ
หลังหล่อ



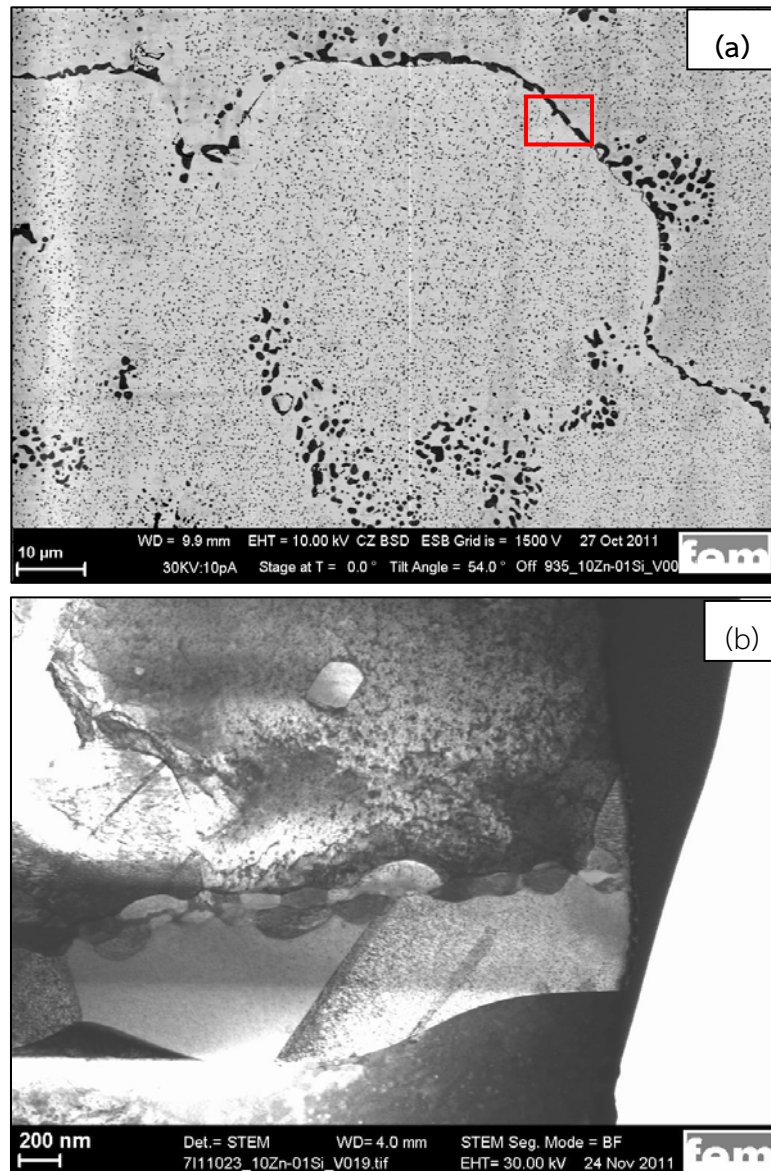
รูปที่ 4.20 Bright-field TEM และ EDS ของตะกอน Cu_2O ในโลหะผสมเงิน 1.0Pd สภาวะหลังหล่อ



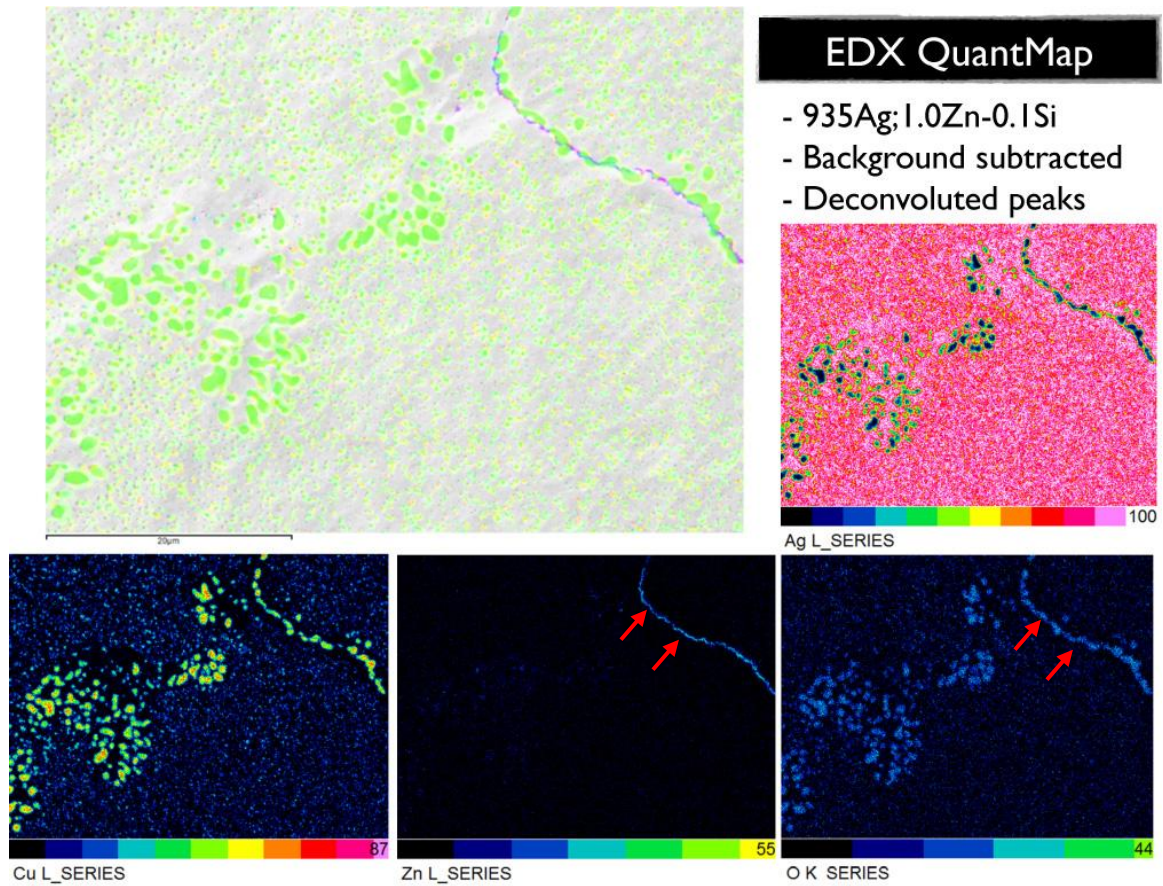
รูปที่ 4.21 Bright-field TEM โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน 1.0Pd สภาวะหลังหล่อ แสดง
ตะกอนของเฟส Cu-rich phase ที่มี Pd ผสม

4.7.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินระบบ Ag-Cu-Zn-Si

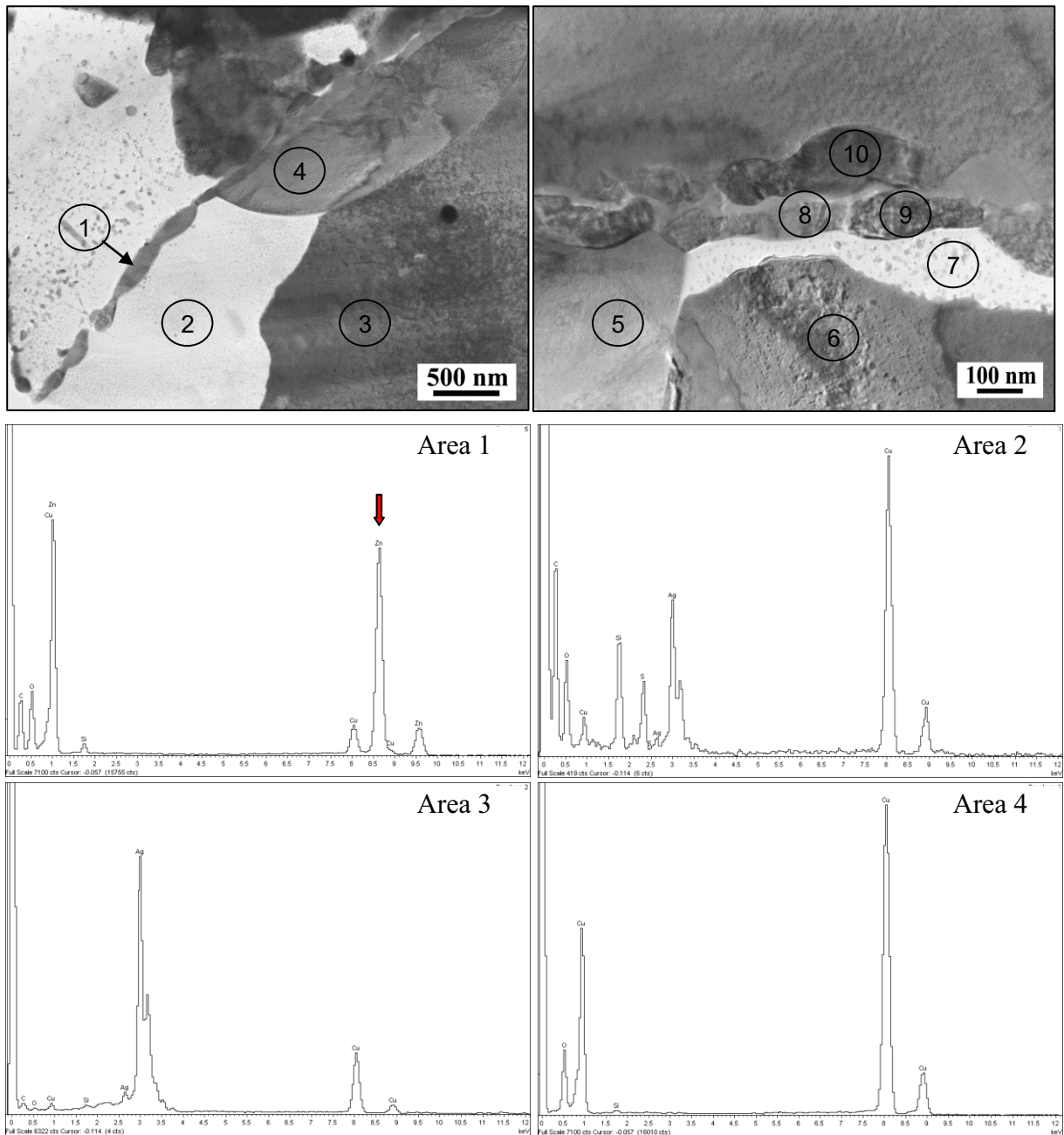
โครงสร้างของโลหะผสมเงิน 935 ที่ส่วนผสม 1.0wt%Zn-0.1wt%Si บริเวณขอบเกรน ศึกษาด้วยภาพจาก FIB แสดงดังรูปที่ 4.22 และเนื่องจากการวิเคราะห์ธาตุ EDX QuantMap พบ ลักษณะการเรียงตัวของ Zinc oxide บริเวณของเกรน ดังแสดงในรูปที่ 4.23 และ 4.24 ยืนยันการ แยกเฟสของสังกะสีจากโครงสร้างหลัก (ดังแสดงด้วยลูกศรสีแดงในรูปที่ 4.24) ตกตะกอนร่วมกับ ออกซิเจน ณ บริเวณดังกล่าว



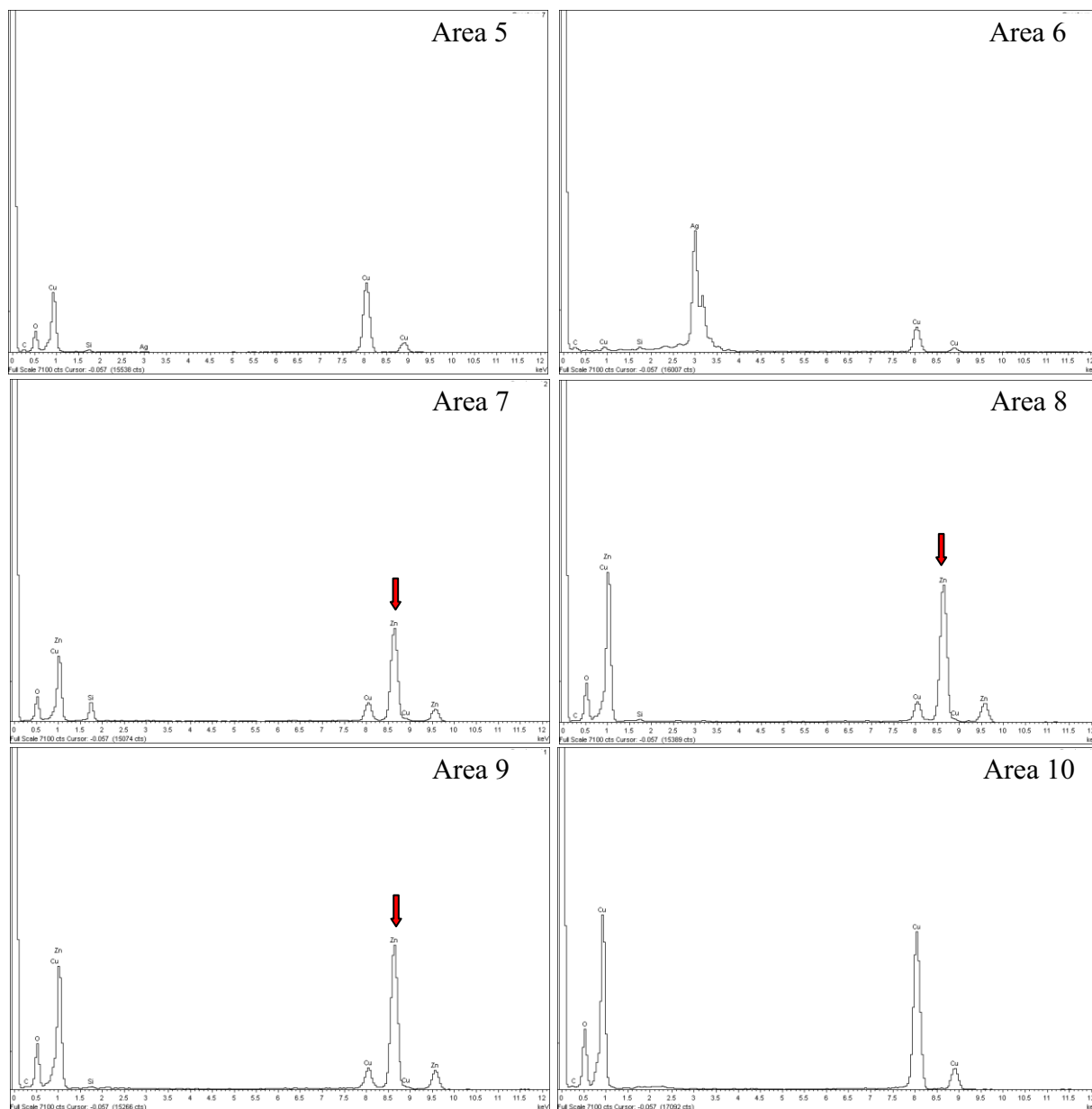
รูปที่ 4.22 โครงสร้างจุลภาคบริเวณขอบเกรนของโลหะผสมเงิน 1.0Zn-0.1Si สภาวะหลังหล่อ
(a) โครงสร้างจุลภาคโดยรวม (b) ภาพ Bright-field SEM-STEM บริเวณขอบเกรน



รูปที่ 4.23 EDX QuantMap โครงสร้างจุลภาคบริเวณขอบเกรนของโลหะผสมเงิน 1.0Zn-0.1Si
สภาวะหลังหล่อ แสดงการตกตะกอนของ Zn บริเวณขอบเกรน



รูปที่ 4.24 Bright-field TEM และ EDS ของเฟสที่เกิดขึ้นบริเวณขอบเกรนของโลหะผสม 1.0Zn-0.1Si
สภาวะหลังหล่อ

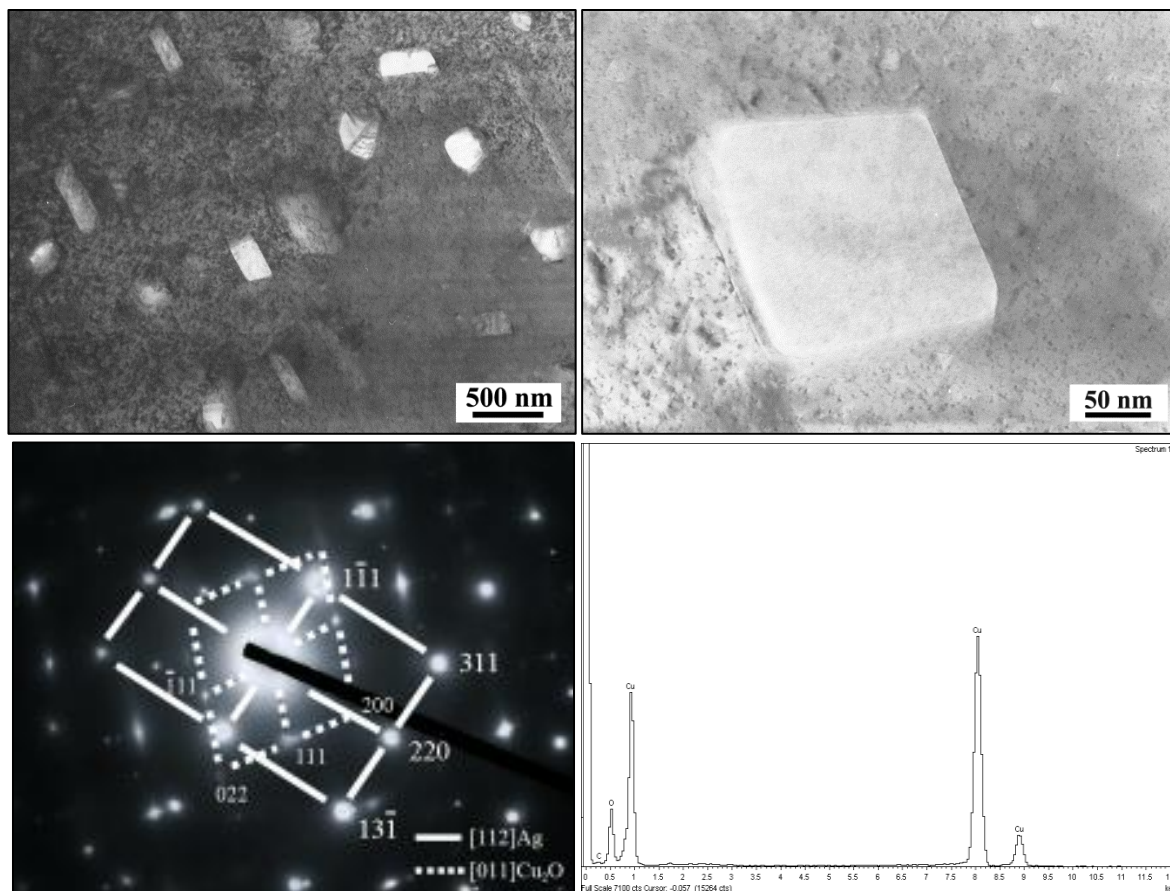


รูปที่ 4.24 (ต่อ) Bright-field TEM และ EDS ของเฟสที่เกิดขึ้นบริเวณขอบเกรนของโลหะผสม
1.0Zn-0.1Si สภาวะหลังหล่อ

หมายเหตุ

Area 1, 7, 8 และ 9 คือ ZnO

Area 4, 5 และ 10 คือ Cu₂O



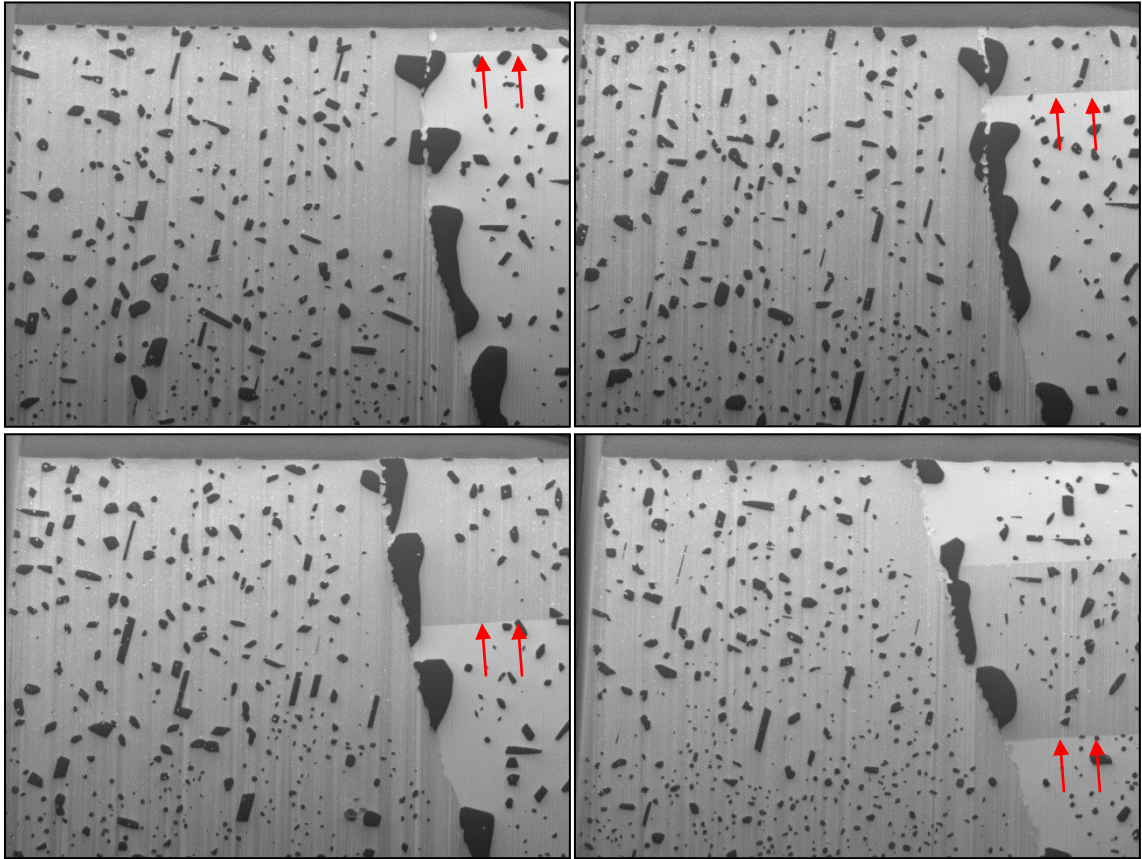
รูปที่ 4.25 Bright-field TEM, SADP และ EDS ของตะกอน Cu_2O ในเฟสหลักของ โลหะผสม 1.0Zn-0.1Si สภาวะหลังหล่อ

จากผลการวิเคราะห์ธาตุด้วย EDS และการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค SADP ดังรูป 4.25 ยืนยันการตกผลึกของ Cu_2O ในเฟสหลัก ดังนั้นจากการศึกษาจึงสามารถสรุปได้ว่า มีการตกตะกอนของอนุภาค Cu_2O ในทุกชั้นทดสอบคือทั้งในโลหะผสม Ag-Cu และโลหะผสมเงินเจือด้วย Pd และ Zn+Si อย่างไรก็ตามอนุภาคเหล่านี้สามารถมีธาตุอื่นละลายรวมอยู่ด้วย เนื่องจากธาตุเจือต่างๆ มีความสามารถละลายในทองแดงได้มากกว่าในเฟสเงิน ยกเว้น Pd ที่สามารถละลายทั้งในเฟสของเงินและทองแดง

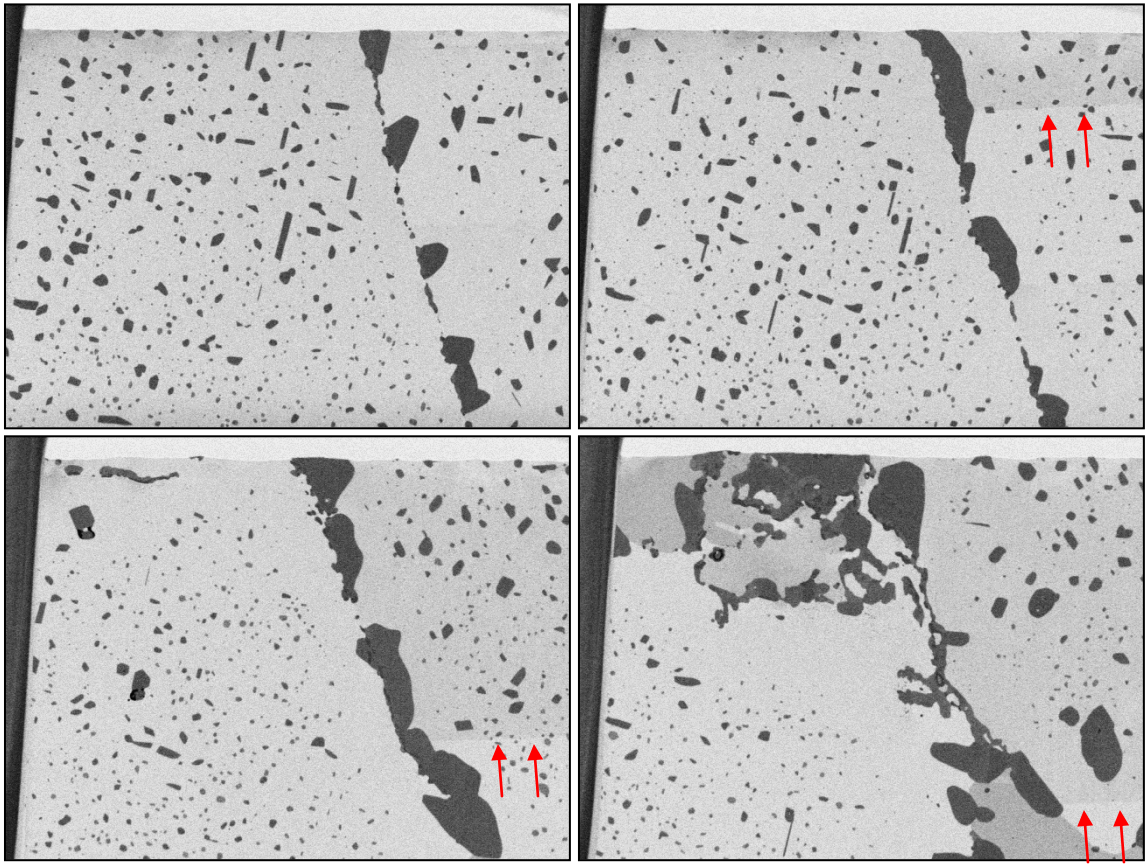
4.8 การศึกษาลักษณะการตกตะกอนและแบบจำลอง 3 มิติ

การศึกษาลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคตะกอนเหล่านี้โดยใช้เทคนิคการกัดพื้นผิวด้านด้วย Ga^+ ด้วยเครื่อง FIB โดยการเปิดผิวหน้าโลหะแต่ละชั้นและเก็บข้อมูลลักษณะโครงสร้าง ด้วยตัวตรวจวัด (detectors) 2 ชนิด เพื่อเก็บข้อมูลภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (BEI image) และ Tomography การวิจัยนี้กำหนดระยะระหว่างระนาบการกัดแต่ละชั้นประมาณ 60 nm ตัวอย่างลักษณะผิวภายใต้ตัวตรวจจับแบบ In-lens (In-lens detector) และตัวตรวจจับแบบ EsB (Energy selective backscatter) แสดงดังรูปที่ 4.26 และ 4.27 ตามลำดับ ลูกศรสีแดงแสดงทิศทางการเคลื่อนที่ของโครงสร้างผลึกแฝด (twining)

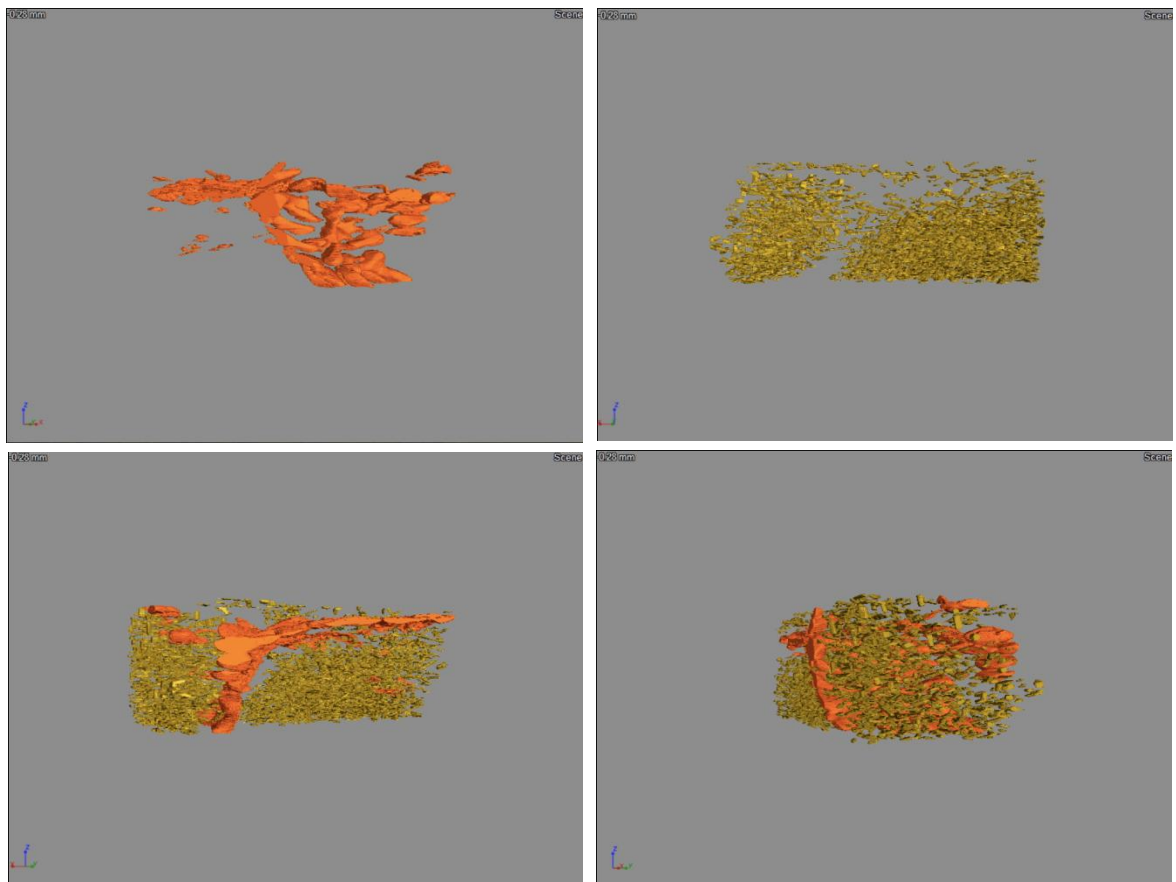
หลังการเก็บข้อมูลลักษณะโครงสร้างจุลภาคของแต่ละชั้น (layer-by-layer) โดยในการวิจัยนี้ทำการกัดและเก็บข้อมูลจำนวน 337 ครั้ง (337 รูป) ซึ่งเรียกว่า slice and view technique ข้อมูลทั้งหมดถูกนำมาประมวลผลเป็นโครงสร้างแบบ 3 มิติ (3D reconstruction) เพื่อแสดงถึงการลักษณะและขนาด รวมทั้งทิศทางการเรียงตัวของตะกอน ซึ่งพบว่าการเรียงตัวแบบมีทิศทางเฉพาะ (preferred orientation) นอกจากนี้จากแบบจำลองโครงสร้าง 3 มิติแสดงให้เห็นชัดเจนว่ามีการตกตะกอนของทองแดงขนาดใหญ่บริเวณขอบเกรน และมีการตกตะกอนขนาดเล็กๆ กระจายตัวทั่วไปในเฟสหลักของเงิน แสดงตัวอย่างดังรูปที่ 4.28 อย่างไรก็ตามโครงสร้าง 3 มิตินี้สามารถแสดงงานเป็นลักษณะภาคเคลื่อนไหวได้ ทำให้สามารถเข้าใจกลไกและลักษณะการตกตะกอนของเฟสต่างๆ ได้ง่ายขึ้น โดยบริเวณแสดงด้วยเฟสสีส้มคือเฟสทองแดงที่มีขนาดใหญ่ ตกตะกอนบริเวณขอบเกรน และเฟสสีเหลืองแสดงตะกอนทองแดงขนาดเล็ก ตกตะกอนแบบกระจายทั่วไปแบบมีทิศทางในเฟสหลัก



รูปที่ 4.26 FIB (In-lens detector) บริเวณผิวของโลหะ แสดงการเคลื่อนตัวของโครงสร้างผลึกแฝด



รูปที่ 4.27 FIB (EsB detector) บริเวณผิวของโลหะ แสดงการเคลื่อนตัวของโครงสร้างผลึกแฝด และ
เฟสซับซ้อนบริเวณ 3 เกรนต่อ



รูปที่ 4.28 โครงสร้าง 3 มิติ ของเฟสทองแดงบริเวณขอบเกรนและการตกตะกอนอนุภาคทองแดง
ขนาดเล็กในเฟสหลัก

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลโครงการวิจัย

จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินสำหรับเครื่องประดับและอหิพลของธาตุเจือแพลเลเดียม สังกะสี และซิลิกอน ต่อความแข็งและความต้านทานการหมอง สามารถสรุปได้ดังนี้

1. 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 935Ag ระบบ Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si ชิ้นทดสอบที่มีการต้านทานการหมองได้ดีที่สุดคือ 93.5Ag-5.5Cu-1.0Pd และ 93.5Ag-5.4Cu-1.0Zn-0.1Si
3. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในโลหะผสม 935Ag ระบบ Ag-Cu-Pd และ Ag-Cu-Zn-Si หล่อในระบบสุญญากาศ พบว่าเฟสหลักคือ Ag(111) และ Ag(200) และในบางสภาวะพบเฟส Cu(111) และ Cu(200) ซึ่งยืนยันการเกิดผลึกของทองแดง นั่นคือทองแดงบางส่วนเกิดการตกผลึกแยกจากสารละลายของแข็งของเงินและทองแดง (Ag-Cu solid solution)
4. โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินที่หล่อในสภาวะที่ต่างกันคือ หล่อในระบบสุญญากาศโดยเทน้ำโลหะลงในเบ้าปูนและหลอมด้วยเปลวไฟและเย็นตัวในเบ้าโลหะนั้นมีลักษณะเฟสไม่แตกต่างกัน แต่จะต่างกันที่ขนาดของโครงสร้างจุลภาคเนื่องจากกลไกของการเย็นตัวแตกต่างกัน คือโครงสร้างจุลภาคที่หลอมด้วยเปลวไฟมีการเย็นตัวช้ากว่าที่หลอมในเบ้าปูน ทำให้มีลักษณะโครงสร้างที่เล็กกว่า โดยโครงสร้างประกอบด้วย 2 เฟส คือ เฟสที่มีปริมาณเงินสูงหรือเฟสอัลฟา (α -phase) และเฟสที่มีปริมาณทองแดงสูงหรือเฟสเบต้า (β -phase) โดยสามารถแบ่งลักษณะโครงสร้างเป็น 4 บริเวณ คือ 1) โครงสร้างเดนไดรต์เป็นเฟสหลักเป็นเฟสที่มีปริมาณเงินสูง 2) บริเวณขอบเดนไดรต์ซึ่งมีปริมาณทองแดงสูงและพบการแยกตัว

ของทองแดงตกตะกอนขนาดเล็กๆ (Copper segregation) กระจายตัวทั่วบริเวณ 3) โครงสร้างลามัลลายูเทคติก ซึ่งมีเฟสอัลฟาและเบต้าเรียงตัวสลับกันเป็นชั้นๆ และ 4) โครงสร้างดีเจนเนอเรตยูเทคติกซึ่งมีปริมาณของทองแดงสูง โดยแพลเลเดียมสามารถละลายได้ในทุกเฟสขณะที่สังกะสีและซิลิกอนมีแนวโน้มการละลายเฉพาะเฟสที่มีปริมาณทองแดงสูงเท่านั้น

5. ชิ้นงานทดสอบพบออกไซด์ของ Cu_2O เป็นจำนวนมาก อาจเกิดจากควบคุมสภาวะการหล่อที่ไม่ดีพอ และส่งผลต่อการละลายแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกันในโครงสร้างหลังหล่อ การไม่ละลายของมาสเตอร์อัลลอยด์ส่งผลให้เกิด ZnO บริเวณขอบเกรน ในขณะที่ผลของซิลิกอนต่อโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินสามารถแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะคือ i) ตกตะกอนในรูปของ Cu-Si phase และ ii) ละลายในเฟสของ ZnO และ Cu_2O

5.2 ผลงานอื่น ๆ

5.2.1 การประชุมวิชาการระดับชาติ

- W. Kongmuang, **C. Chanmuang**, T. Chairuangsi and J.T.H. Pearce, Age-Hardening, Tarnish Resistance and Microstructure of 935Ag Jewelry Sterling, *The 4th Thailand Metallurgy Conference: Metallurgical Research for Thailand Development*, Oral presentations, November 17-19, 2010, Bangkok, Thailand, 43.
- **C. Chanmuang**, T. Chairuangsi and J.T.H. Pearce, Influence of Casting Techniques on 950Ag Jewelry Sterling, *28th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand*, Oral presentations, January 5-7, 2011, Chiang Rai, Thailand, 25.
- W. Kongmuang, **C. Chanmuang**, T. Chairuangsi and J.T.H. Pearce, Age-Hardening and Related Phase Transformation of 935Ag Jewelry Sterling, *28th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand*, Poster presentations, January 5-7, 2011, Chiang Rai, Thailand, 299.
- W. Kongmuang, T. Chairuangsi, J.T.H. Pearce and **C. Chanmuang**, *The 5th Thailand Metallurgy Conference: Metallurgical Research for Thailand Development*, Poster presentations, January 19-20, 2012, Bangkok, Thailand, 91.
- W. Kongmuang, T. Chairuangsi and **C. Chanmuang**, Effects of Electrolytes and Voltage in Twin-Jet Electropolishing of 935 Silver Alloys Containing Zn and Si, *29th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand*, Poster presentations, January 30 - February 7, 2012, Cha-Am, Thailand, 199.

5.2.2 งานวิจัยเพื่อตีพิมพ์ระดับนานาชาติ

- C. Chanmuang, T. Chairuangsi and J. T. H. Pearce, Influence of Casting Techniques on Hardness Properties, Tarnish Resistance and Microstructure of Jewelry Sterling Silver Alloys. (On process)
- C. Chanmuang, J. T. H. Pearce, U. Klotz, A. Heiß and T. Chairuangsi, Transmission Electron Microscopy of Ag-Cu-Zn-Si Jewelry Sterling. (On process)

5.3 คำขอบคุณ

นอกจากการเผยแพร่งานวิจัยในการประชุมระดับชาติดังกล่าวนี้นักวิจัยได้รับการสนับสนุนทุนเพื่อเดินทางทำวิจัยโดยใช้เครื่อง FIB และ SEM-STEM ณ FEM Research Institute; Precious Metal & Metal Chemistry ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมนี ซึ่งเป็นสถาบันวิจัยที่มีชื่อเสียงด้านโลหะเครื่องประดับระดับโลก เป็นเวลา 2 เดือน ระหว่างวันที่ 17 ตุลาคม 2555 – 16 ธันวาคม 2555 ด้วยทุนสนับสนุนการวิจัยจาก German Academic Exchange Service (DAAD) นักวิจัยจึงขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำหรับโอกาสที่ได้รับในการสนับสนุนงานด้านวิจัยและพัฒนาโลหะเครื่องประดับมา ณ โอกาสนี้

เอกสารอ้างอิง

วสันต์ คุรัตน์เวช กอบบุญ หล่อทองคำ และ เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร. ผลของแคลเซียมและซิลิกอนต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกลของโลหะผสมเงิน-ทองแดง. วารสารวิจัยวิทยาศาสตร์ (Section T). ปีที่ 4 ฉบับที่ 3 (2548) 211-218.

สมนึก วัฒนศรีกุล ศิริพร ดาวพิเศษ วชิร ฉายสุวรรณ สุรัตน์ วรรณศรี และ เดช เหมือนขาว, รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์โครงการการศึกษาและพัฒนาคุณสมบัติของโลหะเงินเพื่อการผลิตตัวเรือนเครื่องประดับ. (2544) คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.

เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร และ ศิริรัตน์ นิสารัตนพร, รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์โครงการการปรับปรุงคุณภาพเงินสเตอร์ลิงโดยการเติมธาตุซิลิกอน. (2546). ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

ASM Handbook, Vol 03: Alloy Phase Diagrams. ASM International, (1995) 523.

Basso, A., Bertoncetto, R., Bottelli, F., Carli, J., Fischer-Buehner, J. and Poliero, M. The Tarnishing of Silver Alloys: Causes and Possibilities, *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*, (2010) 1-25.

Chen, K.I., Chern Lin J.H. and Ju C.P., Microstructure and Segregation Behavior of Palladium in Silver-Copper-Palladium Alloys. *Journal of Dental Research* 75(7), (1996) 1497-1502.

Fischer-Buehner, J., An Update on Hardening of Sterling Silver by Heat Treatment. *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*, (2003) 29-47.

Grimwade, M., *Introduction to Precious Metals -Metallurgy for Jewelers & Silversmiths*. (2009) Maine : Brynmorgen Press.

Reti, A. M., Understanding Sterling Silver, *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*, (1997) 339-356. Smith, W. F., *Foundations of Materials Science and Engineering*, 2nd edition. (1993) New York : McGraw-Hill.