รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

"การปรับปรุงคุณภาพเงินสเตอร์ลิงโดยการเติมธาตุซิลิคอน"
ตามแผนปรับโครงสร้างอุตสาหกรรม ระยะที่ 2

โดย อาจารย์ ดร. เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร และคณะ

มกราคม 2546

สัญญาเลขที่ RDG 5/0017/2544

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

"การปรับปรุงคุณภาพเงินสเตอร์ลิงโดยการเติมธาตุซิลิคอน"
ตามแผนปรับโครงสร้างอุตสาหกรรม ระยะที่ 2

โดย

คณะผู้วิจัย	สังกัด
ดร. เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร	ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
นาง ศิริรัตน์ นิสารัตนพร	ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยร่วมกับสำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม

ชุดโครงการพัฒนาอุตสาหกรรมอัญมณีและเครื่องประดับ

กิตติกรรมประกาศ

รายงานฉบับสมบูรณ์ของโครงการการปรับปรุงคุณภาพเงินสเตอร์ลิงโดยการเติมธาตุซิลิคอนนี้ สามารถทำสำเร็จลุล่วงได้เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ช่วยเหลือและให้แนวทางการสนับสนุนจากบุคคลและองค์กรที่เกี่ยวข้องตามที่ได้ระบุได้ในกิติกรรมประกาศนี้

แรกสุดคณะผู้วิจัยปรารถนาที่จะขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ให้ทุนสนับสนุนการวิจัยมาโดยตลอดอย่างต่อเนื่อง จนทำให้การดำเนินการวิจัยราบรื่น โดยเฉพาะอย่างยิ่งได้รับการประสานงานคอยช่วยเหลือดูแลอย่างดีมาโดยตลอด คณะผู้วิจัยจึงใคร่ขอขอบพระคุณอย่างยิ่งแก่ รองศาสตราจารย์ ดร. ทวีป ศิริรัศมี และทีมงานประสานงานโครงการทุกท่าน

ขอขอบคุณบริษัท ครีเอทีฟ เจมส์ แอนด์จิวเวอรี่ จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการหล่อชิ้นงานตัวอย่าง และช่วยเตรียมวัสดุต่าง ๆ ที่ใช้ในกระบวนการหล่อแบบ Lost - wax นี้

ท้ายสุดนี้ คณะผู้วิจัยขอใช้โอกาสนี้ขอบคุณแก่ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ในการจัดเตรียมการวิจัย และสนับสนุนเครื่องมือในการทำวิจัยต่าง ๆ และขอขอบคุณนิสิตปริญญาตรี นิสิตปริญญาโททุกท่านในโครงการ ตลอดจนเจ้าหน้าที่ที่มีส่วนช่วยเหลือและผลักดันให้งานวิจัยของโครงการสำเร็จลุล่วงไปได้

บทสรุปผู้บริหาร

อุตสาหกรรมเครื่องประดับของไทยจัดเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสามารถและศักยภาพในการนำรายได้เข้าสู่ประเทศสูง โดยมีมูลค่าการส่งออกอยู่ในสิบอันดับแรก ใน ปี พ.ศ. 2545 ที่ผ่านมา ได้มีมูลค่าการส่งออกสินค้าอัญมณีและเครื่องประดับประมาณ 93,090 ล้านบาท ซึ่งรวมอุตสาหกรรมส่งออกเครื่องประดับเงินที่มีมูลค่าส่งออก 13,305 ล้านบาทด้วย อย่างไรก็ตาม อุตสาหกรรมนี้ยังอาศัยแรงงานฝีมืออยู่มาก และยังต้องการการพัฒนาในด้านเทคโนโลยีทั้งทางด้านการผลิตและการบริหารการจัดการ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงและราคาเหมาะสมต่อการแข่งขันที่รุนแรงมากขึ้น วัตถุดิบส่วนใหญ่ทั้งโลหะมีค่า อัญมณี ตลอดจนเครื่องจักรอุปกรณ์และวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิต เช่น โลหะผสมสำเร็จรูปหรือที่เรียกว่า อัลลอย ก็ยังต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ทำให้สูญเสียเงินตราไปกับวัสดุและวัตถุดิบเหล่านี้ ในแต่ละปีเป็นจำนวนมาก

ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับเงินก็เหมือนกับที่กล่าวมา ผู้ผลิตจำเป็นต้องสนองความต้องการของผู้บริโภคที่ต้องการเครื่องประดับเงินที่มีความต้านทานการหมองดีขึ้น ทำให้กระบวนการการผลิตแบบเดิมที่ใช้โลหะทองแดงบริสุทธิ์มาผสมกับเนื้อโลหะเงิน ผลิตเป็นเงินสเตอร์ลิงเกรด 925 มีจุดด้อย เพราะกรรมวิธีนี้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความต้านทานการหมองไม่ดีนัก ผู้ผลิตจึงจำเป็นต้องพัฒนาสูตรอัลลอยใหม่ขึ้นหรือซื้อ อัลลอยจากต่างประเทศที่มีราคาค่อนข้างสูง ซึ่งข้อมูลและสูตรอัลลอย ตลอดจนเทคนิคในการผลิตอัลลอยสำเร็จรูปเป็นความลับ อย่างไรก็ดี จากการค้นคว้าและวิจัยพบว่าธาตุที่น่าจะมีส่วนช่วยในการต้านทานการหมอง คือ ธาตุซิลิคอน นอกจากนี้ธาตุซิลิคอนยังเป็นตัวลดออกซิเจน (ดีออกซิไดซ์) ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจที่จะศึกษาถึงอิทธิพลของธาตุซิลิคอนนี้ต่อความสามารถในการลดออกซิเจนและเพิ่มความต้านทานการหมองของโลหะเงินสเตอร์ลิง คณะผู้วิจัยจึงได้เสนอโครงการ “การปรับปรุงคุณภาพเงินสเตอร์ลิงโดยการเติมธาตุซิลิคอน” นี้ ภายในแผนปรับโครงสร้างอุตสาหกรรมระยะที่ 2 โดยโครงการนี้ได้รับการสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม (สศอ.) ผ่านสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) เมื่อ 15 มกราคม 2544 เป็นต้นมา ระยะการดำเนินการวิจัยเป็นเวลา 2 ปี โดยมีวัตถุประสงค์การวิจัยดังนี้

1. เพื่อศึกษาอิทธิพลของธาตุซิลิคอนต่อการลดลงของออกซิเจนในโลหะเงินสเตอร์ลิง
2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของธาตุซิลิคอนต่อโครงสร้างจุลภาคและความแข็งของโลหะเงินสเตอร์ลิง
3. เพื่อศึกษาความสามารถในการต้านทานการหมองของโลหะผสมภายหลังเติมธาตุซิลิคอน
4. เพื่อศึกษากระบวนการผลิตอัลลอยใช้ในการผลิตโลหะเงินสเตอร์ลิงในกระบวนการหลอมโลหะภายใต้บรรยากาศปกติ
5. เพื่อนำผลการศึกษาวิจัยเผยแพร่ให้ผู้ประกอบการและช่างหล่อโดยตรง

การดำเนินการวิจัยในโครงการ คณะผู้วิจัยได้แบ่งกลุ่มของโลหะที่จะศึกษาและวิจัยออกเป็น 2 กลุ่ม โดยกลุ่มแรกคือ การศึกษาอิทธิพลของซิลิคอนในโลหะเงินสเตอร์ลิงเมื่อเติมซิลิคอนในรูปของมาส

เตอร์อัลลอยที่ประกอบขึ้นจากทองแดงและซิลิคอน และในกลุ่มที่สอง เป็นโลหะเงินสเตอร์ลิงที่เติมซิลิคอนในรูปของแคลเซียมซิลิไซด์ นอกจากนี้ในกลุ่มแรก คณะผู้วิจัยยังศึกษาอิทธิพลของซิลิคอน โดยปรับปริมาณเนื้อโลหะเงินให้มี 2 เกรด กล่าวคือ เกรดที่มีเนื้อเงิน 92.5% โดยน้ำหนัก และเกรดที่มีเนื้อโลหะเงิน 95.0% โดยน้ำหนัก เนื่องจากปริมาณเนื้อโลหะเงินจะส่งผลต่อการต้านทานการหมองด้วย

ผลการวิจัยพบว่า เมื่อเติมซิลิคอนในปริมาณ 0-0.5% ในรูปของมาสเตอร์อัลลอย ทองแดงซิลิคอนในโลหะเงินสเตอร์ลิงทั้ง 2 เกรดจะให้ผลต่อผิวโลหะหลังการหล่อ โดยเมื่อเพิ่มปริมาณซิลิคอน ผิวงานหล่อจะเปลี่ยนสีจากสีเทาดำเป็นผิวสีขาวมากขึ้น ซึ่งเป็นผลจากซิลิคอนที่ทำปฏิกิริยากับอากาศก่อนทองแดง ทำให้การเกิดทองแดงออกไซด์ (ที่มีสีเทาดำหรือน้ำตาลแดง) เกิดขึ้นได้ยาก โดยปริมาณซิลิคอนที่ทำให้ผิวงานหล่อมีสีขาวจะเริ่มตั้งแต่ 0.1% โดยน้ำหนักขึ้นไป ในด้านคุณสมบัติการต้านทานการหมองพบว่าความสามารถในการต้านทานการหมองดีขึ้น จากการทดลองโดยใช้บรรยากาศเป็นโซเดียมซัลไฟด์อิ่มตัว เมื่อปริมาณซิลิคอนในเนื้อโลหะมากขึ้น โดยดูได้จากค่าการเปลี่ยนแปลงสี (DE) มีค่าต่ำลงเมื่อเทียบกับโลหะเงินสเตอร์ลิงที่ไม่เติมธาตุซิลิคอน ปริมาณเนื้อโลหะเงินก็เป็นปัจจัยที่สำคัญอีกตัวหนึ่งเมื่อเทียบความต้านทานการหมองและผิวสีของโลหะหลังหล่อ พบว่าโลหะเงิน โลหะเงินสเตอร์ลิงที่มีปริมาณเนื้อโลหะเงินสูง (95%) จะให้ความต้านทานต่อการหมองดีกว่าโลหะเงินเสตอร์ลิงที่มีปริมาณเนื้อโลหะเงินต่ำ (92.5%) อย่างไรก็ตาม จากการพิจารณาคุณสมบัติทางกล พบว่าค่าความเหนียวของโลหะเงินสเตอร์ลิงที่เติมซิลิคอนจะลดลงอย่างมาก เมื่อเทียบกับโลหะที่ไม่เติมธาตุซิลิคอน ซึ่งสามารถอธิบายโดยดูจากโครงสร้างจุลภาคของโลหะ โดยปกติแล้วโครงสร้างของโลหะเงินผสมทองแดงจะมีเฟส α เป็นเฟสหลัก และมีโครงสร้างยูเทคติกปรากฏให้เห็นบ้าง แต่เมื่อเติมธาตุซิลิคอน พบว่า การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นไปอย่างชัดเจน โดยเกิดเฟสที่มีทองแดงผสมซิลิคอนขึ้นมา โดยเฟสดังกล่าวจะอยู่ตามขอบเกรนของเฟส α และเมื่อปริมาณซิลิคอนเพิ่มขึ้นมาก เฟสทองแดง-ซิลิคอนจะผนึกรวมตัวกันคล้ายโครงสร้างตาข่ายเกิดขึ้น ซึ่งเฟสนี้มีความแข็งแรงสูงและเปราะ จึงทำให้คุณสมบัติความเหนียวของโลหะลดลง ดังนั้นแม้ว่าซิลิคอนจะเป็นธาตุที่ช่วยให้ผิวงานหล่อขาวและความต้านทานต่อการหมองสูงขึ้น แต่ก็มีผลต่อคุณสมบัติทางกล จากการวิจัยพบว่าปริมาณซิลิคอนที่เหมาะสมที่จะให้ความแข็งแรง ความแข็ง ตลอดจนความต้านทานการหมองที่ดีจะอยู่ในช่วง 0.02 – 0.2% โดยน้ำหนัก

จากการศึกษาวิจัยในกลุ่มที่สอง ซึ่งเป็นโลหะเงินสเตอร์ลิงผสมธาตุซิลิคอนในรูปของแคลเซียม-ซิลิไซด์ โดยคณะผู้วิจัยพบว่า แคลเซียมซิลิไซด์มีจุดหลอมตัวต่ำประมาณ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งจะให้อุณหภูมิในการหลอมโลหะที่ผสมแคลเซียมซิลิไซด์ไม่สูงมากนัก และสาเหตุอีกประการคือ แคลเซียมจัดเป็นตัวลดออกซิเจนที่ดีอีกตัวหนึ่ง ตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์แล้ว ธาตุแคลเซียมมีความสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ดีกว่าทองแดงและเงิน ซึ่งน่าจะช่วยให้ลดออกซิเจนในน้ำโลหะได้ ผลการวิจัยในเรื่องอิทธิพลของการลดออกซิเจนของแคลเซียมซิลิไซด์ พบว่าปริมาณออกซิเจนในน้ำโลหะจะลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณแคลเซียม- ซิลิไซด์ อย่างไรก็ตาม ปัจจัยที่ต้องคำนึงในกระบวนการผลิตคือ ระยะเวลาการหลอม คณะผู้วิจัยได้ปรับเปลี่ยนระยะเวลาการหลอม (หรือกวนน้ำโลหะ) พบว่า ระยะเวลาการหลอมนานขึ้น แม้ว่าปริมาณ

ออกซิเจนยังอยู่ในระดับต่ำแต่จะทำให้ซิลิคอนและแคลเซียมในน้ำโลหะลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างการหลอม สิ่งนี้ส่งผลต่อความสามารถในการต้านทานการหมองของโลหะลดลง และผิวสีของโลหะหลังผ่านการหล่อดำเทามากขึ้น ผลการวิจัยพบว่า ระยะเวลาการหลอมในบรรยากาศปกติที่นานมากขึ้น (มากกว่า 6 นาที) จะทำให้เกิดผิวทองแดงออกไซด์ง่ายขึ้น เนื่องจากปริมาณซิลิคอนลดลง นอกจากนี้ยังพบปรากฏการณ์คล้ายการเกิดโครงร่างตาข่ายในกลุ่มแรก เมื่อปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์เพิ่มมากขึ้น แต่เนื่องจากปริมาณที่เติมไม่สูงมากนัก จึงไม่เห็นโครงตาข่ายชัดเจน โครงสร้างจุลภาคที่พบจึงเห็นเฟสทองแดงซิลิคอนที่มีรูปร่างเป็นแท่งยาวขึ้น ส่วนความต้านทานการหมองของโลหะกลุ่มที่สองนี้ มีผลเหมือนกับโลหะกลุ่มแรก กล่าวคือ การเติมแคลเซียมซิลิไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณซิลิคอนในน้ำโลหะเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความต้านทานการหมองสูงขึ้น โดยดูจากค่าการเปลี่ยนแปลงสีและสีผิวชิ้นงานหลังทดสอบ พบว่ามีค่าการเปลี่ยนแปลงสีลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์

จากการศึกษาและวิจัยในโครงการนี้ สามารถสรุปให้เห็นถึง ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาค คุณสมบัติทางกล ส่วนผสมทางเคมีและความต้านทานการหมองของโลหะเงินสเตอร์ลิงได้เป็นอย่างดี ธาตุซิลิคอนในโลหะเงินสเตอร์ลิงมีส่วนช่วยในด้านการลดออกซิเจนในน้ำโลหะ ความต้านทานการหมองและสีผิวโลหะหลังหล่อ แต่จะส่งผลในทางลบต่อคุณสมบัติทางกล เช่น ความเหนียวและความแข็งแรงของโลหะ ดังนั้น ปัจจัยที่ต้องคำนึงคือ ส่วนผสมทางเคมีของโลหะ ปัจจัยตัวแปรในการผลิต เช่น สภาวะบรรยากาศ ระยะเวลาการหลอมโลหะ ซึ่งจะส่งผลต่อปริมาณซิลิคอนในเนื้อโลหะอย่างมาก และส่งผลต่อไปยังคุณสมบัติดังกล่าว ข้อเสนอแนะในงานวิจัยต่อเนื่องจากโครงการนี้คือ การศึกษาถึงคุณลักษณะฟิล์มที่เกิดขึ้นที่ช่วยกันหมอง การวิเคราะห์การแตกหักของชิ้นงาน การพัฒนาสูตรอัลลอยและนำไปใช้ในการผลิตจริงในระดับ อุตสาหกรรมต่อไป

Abstract

The effects of silicon on anti-tarnish and mechanical properties of sterling silver (silver content more than 92.5%) were investigated. The amount of silicon additions was varied from 0-0.5% by weight. To obtain the homogeneous melting and perform the experiment easier silicon additive was prepared in the form of master alloy with the copper to silicon ratio of 90:10 To prevent the silicon loss during melting the experiments were done using an induction caster with vacuum system and covering with argon gas. Anti-tarnish property test of cast specimens was obtained by inserting the specimens in the atmosphere of sulfur preparing from saturated Na_2S solution. After finishing test, the surface of specimens were examined by using spectrophotometer to find out the difference of color change. It was found that increasing in silicon content produced better tarnish resistance. In addition silicon also provided the casting surface of silicon-added sterling silver more shiny and white than those of specimens without silicon. Silver content also affected to the anti-tarnish property. For example, more silver content (95%Ag) in specimens more tarnish resistance could be obtained when compared with low silver content (92.5%) However the microstructural analysis which examined by using both optical and scanning electron microscopes indicated that with increasing silicon contents the microstructure of silicon-added specimens changed to net work formation of copper silicon rich phase occurring at grain boundary. This was due to the low solubility limit of silicon in silver. As a result, the ductility decreased significantly with increasing very small amount of silicon (0.04%) The suitable content of silicon additive was approximately in the range of 0.02-0.2% by weight. This value providing both good tarnish resistance and proper mechanical properties.

Sterling silver with calcium silicide additive were also investigated. The results indicated that calcium and silicon acted as deoxidizing elements in order to reduce the oxygen in molten metal. It was also found that calcium silicide gave the same effects on both anti-tarnish property and casting surface color as silicon additive. However the loss of calcium and silicon had to take in account due to the low density of calcium silicide to make the occurrence of oxidation reaction with air easily. The holding time during open-air melting had affected to the quantity of silicon in solidified metal too. The suitable holding time was not more than 6 minutes otherwise the loss of silicon and calcium was high in quantity.

บทคัดย่อ

ผลของซิลิคอนต่อคุณสมบัติการต้านทานการหมองและคุณสมบัติทางกลของโลหะเงินสเตอร์ลิง (ปริมาณเงินมากกว่า 92.5%) ได้ถูกศึกษา ปริมาณของซิลิคอนที่เติมอยู่ในช่วง 0 ถึง 0.5% โดยน้ำหนัก การเตรียมซิลิคอนผลิตขึ้นโดยอยู่ในรูปของมาสเตอร์อัลลอยที่มีอัตราส่วนระหว่างทองแดงกับซิลิคอนเท่ากับ 90:10 เพื่อทำให้การหลอมได้โลหะที่มีส่วนผสมสม่ำเสมอและทำให้การทดลองง่ายขึ้น การทดลองหลอมโลหะจะใช้เครื่องหล่อหลอมโลหะแบบเหนี่ยวนำด้วยไฟฟ้าที่มีระบบสุญญากาศและปกคลุมด้วยก๊าซอาร์กอนเพื่อป้องกันการสูญเสียซิลิคอนระหว่างการหลอม การทดสอบคุณสมบัติการต้านทานการหมองของชิ้นงานที่หล่อทำได้โดยใส่ชิ้นงานในบรรยากาศซัลเฟอร์ที่เตรียมขึ้นจากสารละลายโซเดียมซัลไฟด์อิ่มตัว หลังจากทดสอบเสร็จสิ้น ผิวชิ้นงานได้นำมาตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงสีโดยใช้เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ การตรวจสอบพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซิลิคอนจะทำให้ความต้านทานการหมองดีขึ้น นอกจากนี้ซิลิคอนยังช่วยให้ผิวงานหล่อของชิ้นงานที่เติมซิลิคอนมีผิวเงาและขาวขึ้นมากกว่าผิวของชิ้นงานที่ปราศจากซิลิคอน ปริมาณเงินยังมีผลต่อคุณสมบัติการต้านทานการหมองด้วย ตัวอย่างเช่น ปริมาณเงินสูงขึ้น (95%) จะได้ความต้านทานการหมองสูงขึ้นด้วยเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่เมื่อปริมาณเงิน 92.5% อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มปริมาณซิลิคอนทำให้โครงสร้างเปลี่ยนเป็นโครงร่างตาข่ายที่เกิดจากเฟสของทองแดง-ซิลิคอนที่ขอบเกรน ด้วยผลประการนี้ความเหนียวลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อปริมาณซิลิคอนเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย (0.04%) ปริมาณซิลิคอนที่เหมาะสมจะอยู่ในช่วง 0.02-0.2% โดยน้ำหนัก ซึ่งจะให้ความต้านทานการหมองร่วมกับคุณสมบัติทางกลที่ดี

โลหะเงินสเตอร์ลิงที่เติมแคลเซียมซิลิไซด์ก็ได้นำมาตรวจสอบด้วยเช่นกัน ผลการทดลองชี้ให้เห็นถึงแคลเซียมและซิลิคอนเป็นธาตุดีออกซิไดซิ่งที่จะลดปริมาณออกซิเจนในน้ำโลหะ นอกจากนี้แคลเซียมซิลิไซด์ยังให้ผลทั้งการต้านทานการหมองและสีผิวงานหล่อเช่นเดียวกับซิลิคอน อย่างไรก็ตามการสูญเสียแคลเซียมและซิลิคอนต้องถูกนำมาพิจารณาด้วยเพราะแคลเซียมซิลิไซด์มีความหนาแน่นต่ำทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศได้ง่าย ระยะเวลาการหลอมในบรรยากาศเปิดมีผลต่อปริมาณซิลิคอนในโลหะด้วย ระยะเวลาการหลอมที่เหมาะสมไม่ควรเกิน 6 นาทีมิฉะนั้นซิลิคอนและแคลเซียมจะสูญเสียในปริมาณสูง

สารบัญ

สารบัญตาราง

สารบัญรูป

บทที่ 1
บทนำ

โครงการ "การปรับปรุงคุณภาพเงินสเตอร์ลิงโดยการเติมธาตุซิลิคอน" ภายใต้แผนปรับโครงสร้างอุตสาหกรรมระยะที่ 2 เริ่มโครงการโดยได้รับการสนับสนุน การวิจัย จากสำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรม (สศอ.) ผ่านสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) เมื่อ วันที่ 15 มกราคม 2544 เป็นต้นมา โดยมีระยะเวลาโครงการ 2 ปี และมีทีมของบุคลากรที่ทำการวิจัยใน โครงการนี้ ดังต่อไปนี้

1. อาจารย์ ดร.เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร	หัวหน้าโครงการ
2. นางศิริรัตน์ นิสารัตนพร	นักวิจัย
3. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ	ผู้ช่วยวิจัย
4. นายศุภลักษณ์ ปัทมโรจน์	ผู้ช่วยวิจัย
5. นางสาวซองทอง จรัสสิงห์	เจ้าหน้าที่ธุรการ

1.1 ความเป็นมาของโครงการ

แม้ว่าประเทศไทยได้ประสบปัญหาวิกฤตการณ์ทางเศรษฐกิจตั้งแต่ปี พ.ศ. 2540 เป็นต้นมาทำให้อุตสาหกรรมหลายประเภทประสบปัญหารุนแรง อย่างไรก็ตามอุตสาหกรรมเครื่องประดับของไทยจัดเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสามารถในการสร้างและนำรายได้เข้าประเทศสูง และยังคงเป็นอุตสาหกรรมที่มีความมั่นคงและมีเสถียรภาพสูงอีกด้วย ปัจจัยหนึ่งที่แสดงถึงความมั่นคงและเสถียรภาพของอุตสาหกรรมนี้คือ ปริมาณการนำเข้าวัตถุดิบ อาทิ เช่น เม็ดเงิน และเม็ดทอง เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตตัวเรือนโลหะประกอบอัญมณีหรือเครื่องประดับอัญมณีต่าง ๆ ปริมาณการนำเข้าตั้งแต่ปี 2538 ถึง พฤษภาคม 2542 แสดงไว้ในตารางที่ 1.1 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงปริมาณการนำเข้าและมูลค่าการนำเข้าเม็ดเงินบริสุทธิ์โลหะเงินผสมและโลหะทอง

จากตารางที่ 1.1 ข้อมูลสถิติการนำเข้า แสดงให้เห็นว่าแม้ว่าวิกฤตการณ์ทางด้านเศรษฐกิจที่เกิดขึ้นกับประเทศไทยในช่วงปี 2540 เป็นต้นมา ก่อให้เกิดความสูญเสียอย่างมากมายในอุตสาหกรรมอื่น แต่ในอุตสาหกรรมอัญมณีและเครื่องประดับ โดยเฉพาะอุตสาหกรรมเครื่องประดับเงินแทบจะไม่ได้รับผลกระทบในด้านลบเลย ดูได้จากตัวเลขปริมาณการนำเข้าเนื้อโลหะเงินที่อยู่ในสภาพไม่ได้ผ่านการขึ้นรูป (Silver, Unwrought) รหัส 7106.910-107/KG ตามตารางที่ 1.1 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงปริมาณการนำเข้าตั้งแต่ปี 2538-2541 อยู่ในช่วง 300,000 - 400,000 กิโลกรัม ไม่ได้ลดลงเลยแม้แต่น้อย นอกจากนี้มูลค่าการนำเข้ายังสูงมากในปี 2541 ซึ่งมีการปรับอัตราการแลกเปลี่ยนเงินตรา โดยมูลค่าการนำเข้าโลหะตามรหัสนี้เป็น 2,572,986,662 บาท (ปริมาณ 373,686 กิโลกรัม) เมื่อเทียบกับ ปี 2539 (ปีก่อนเกิดวิกฤตการณ์) มูลค่าการนำเข้า 1,356,390,481

บาท (ปริมาณ 323,156 กิโลกรัม) ดังนั้น แม้ว่าการลอยตัวค่าเงินบาท (เสมือนกับค่าเงินบาทลดลง) จะก่อให้เกิดปัญหาด้านวัตถุดิบที่มีต้นทุนสูงขึ้น

ตารางที่ 1.1 แสดงสถิติการนำเข้าโลหะเงินและโลหะทองของประเทศไทยตามรหัสสินค้า

รหัสสินค้า	ประเภทสินค้า		ปี พ.ศ.				
			2538	**2539**	**2540**	**2541**	**2542**
			มกราคม-ธันวาคม	**มกราคม-ธันวาคม**	**มกราคม-ธันวาคม**	**มกราคม-ธันวาคม**	**มกราคม-พฤษภาคม**
7106.910-107/KG	Silver, Unwrought	ปริมาณ (kg)	380,777	323,156	323,764	373,686	119,402
		มูลค่า (บาท)	943,763,622	1,356,390,481	1,593,491,967	2,572,986,662	776,691,975
7106.910-208/KG	Silver Alloys Unwrought	ปริมาณ (kg)	22,561	15,616	26,212	16,254	3,435
		มูลค่า (บาท)	61,831,902	46,801,813	91,807,143	66,466,406	23,046,736
7108.120-003/KG	Gold in other Unwrought forms	ปริมาณ (kg)	-*	34,381	34,436	67,828	14,739
		มูลค่า (บาท)	-*	9,778,458,869	8,346,277,115	7,955,201,269	3,654,592,782

แหล่งที่มา : สถิติการนำเข้า-ส่งออกของประเทศไทย กรมศุลกากร

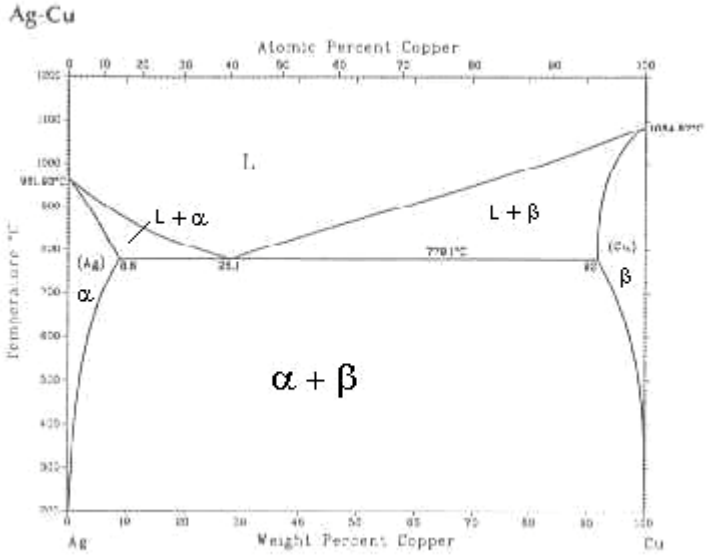
* ไม่สามารถค้นหาข้อมูลได้ เนื่องจากข้อจำกัดด้านเวลาในการสืบค้น

ตามอัตราการแลกเปลี่ยนเงินตราก็ตามแต่ข้อมูลสถิติการนำเข้าของกรมศุลกากร แสดงให้เห็นว่าผู้ผลิตในอุตสาหกรรมเครื่องประดับ มีความสามารถและศักยภาพในทางการค้าสูง โดยสามารถขายผลิตภัณฑ์ทั้งในประเทศ และส่งออกไปต่างประเทศได้อย่างดี จึงทำให้มูลค่าการนำเข้าและปริมาณการนำเข้าเพิ่มขึ้น และสิ่งนี้คือศักยภาพและความเสถียรภาพของอุตสาหกรรมนี้ และแน่นอนว่าอุตสาหกรรมนี้จะสร้างรายได้จากการส่งออกกลับเข้าประเทศไทยมากขึ้น (นับเป็นอันดับที่ 6 ของสินค้าส่งออกการผลิตในปี 2540) ถ้าได้รับการพัฒนาและส่งเสริมใน ทุก ๆ ด้านรวมทั้งด้านความรู้และเทคโนโลยีการผลิตต่าง ๆ

อย่างไรก็ตาม ผู้ผลิตและผู้ประกอบการในอุตสาหกรรมอัญมณีและเครื่องประดับเงินส่วนใหญ่จัดอยู่ในกลุ่มผู้ประกอบการรายย่อยและระดับกลางที่เรียกกันว่า SME โดยมีกระบวนการผลิตและเทคโนโลยีในการผลิตในลักษณะดั้งเดิมที่ได้รับการตกทอดจากบรรพบุรุษ มีหลักวิชาการผลิตเฉพาะตัวที่ได้รับการถ่ายทอดประสบการณ์และความชำนาญของผู้ผลิตและช่างฝีมือ นอกจากนี้เครื่องมือและอุปกรณ์ในการผลิตของผู้ผลิต และผู้ประกอบการในกลุ่มนี้ยังคงมีประสิทธิภาพไม่สูงเทียบเท่ากับผู้ประกอบการรายใหญ่ อาทิเช่น เครื่องหลอมยังคง เป็นหัวไฟซึ่งในปัจจุบันแม้ว่าผู้ผลิตบางแห่งหันมาปรับเปลี่ยนเป็นเครื่องหลอมที่ใช้การเหนี่ยวนำ ไฟฟ้า แต่ยังคงเป็น การหลอมภายใต้บรรยากาศปกติ (ไม่ใช่สภาวะที่เป็นสุญญากาศ) และการหล่อหรือการเทน้ำโหละลงแบบหล่อ ก็ยังเป็นลักษณะของการใช้เครื่องจักรประเภทหล่อด้วยการเหวี่ยงอยู่จำนวนมาก สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจมาจากเครื่องหล่อโลหะประเภทนี้มีราคาถูกและมีการผลิตขึ้นได้เองในประเทศ จึงเป็นที่นิยมใช้และไม่ต้องการลงทุนในเครื่องจักรที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าแต่ราคาแพง ดังนั้นปัญหาด้านคุณภาพของชิ้นงานผลิตภัณฑ์ตัวเรือนโลหะเงินที่ได้จากการหล่อด้วยกรรมวิธีดังกล่าวนี้ จึงมักพบว่าเป็นปัญหารูพรุนที่เกิดขึ้นอันเนื่องมาจากสาเหตุฟองอากาศ หรือฟองก๊าซ (Gas Porosity) ที่มักเรียกกันตามภาษาชาวบ้านว่า<u>ตามด</u> นอกจากนี้ปัญหาอื่นเกี่ยวกับคุณภาพของผิว เช่น การทนทานต่อการหมอง สาเหตุของการหมองในโลหะเครื่องประดับเงินเกิดจากโลหะเงินทำปฏิกิริยากับธาตุซัลเฟอร์แล้วเกิดเป็นซิลเวอร์ซัลไฟด์ที่มีสีดำ และปฏิกิริยาการเกิด ซัลไฟต์นี้จะรวดเร็วมากขึ้นโดยเฉพาะในบรรยากาศที่มีความชื้นสูง ทำให้ผลิตภัณฑ์โลหะเงินหมองเปลี่ยนสีเป็นสีดำ ปัญหาดังกล่าวทำให้ความนิยมในการใช้เครื่องประดับเงินลดลง ดังนั้นความต้านทานการหมองจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่ผู้ผลิตให้ความ สนใจอย่างยิ่ง ตลอดจนผู้ผลิตโลหะผสมสำเร็จรูปหรืออัลลอยพยายามพัฒนา คุณสมบัติของอัลลอยให้ความต้านทานการหมองสูงขึ้น ซึ่งข้อมูลและสูตรตลอดจนเทคนิคในการผลิตโลหะ อัลลอยสำเร็จรูปเป็นความลับ และราคาของอัลลอยที่นำเข้ามาจากต่างประเทศยังอยู่ในระดับสูงมากอีกด้วย

โลหะเงินสเตอร์ลิง ประกอบขึ้นจากโลหะเงินที่มีปริมาณอย่างน้อย 92.5% โดยน้ำหนักและธาตุผสมอื่นอีก 7.5% โดยน้ำหนัก ปกติแล้วธาตุที่นำมาผสมกับเงินเพื่อผลิตเป็นเงินสเตอร์ลิงคือธาตุทองแดง ในอดีตเงินผสมเกรด 925 ชนิดนี้นำมาใช้ผลิตเป็นเหรียญกษาปณ์ที่มีคุณภาพต่อมาได้ผลิตเป็นเครื่องใช้เครื่องตกแต่ง รวมทั้งเครื่องประดับอัญมณีเนื่องจากความสามารถในการขึ้นรูปได้ดีและมีความสวยงาม จากแผนภูมิสมดุลรูปที่ 1.1 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของเงินสเตอร์ลิงอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 900°C ในช่วงที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700-850°C โลหะเงินชนิดนี้จะเป็นสารละลายของแข็งเฟสเดียวคือเฟส α และเมื่อเย็นตัวลงมา

ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 700°C จนถึงอุณหภูมิห้องจะมี 2 เฟสคือ เฟส α และเฟส β เฟส β จัดเป็นสารละลายของแข็งที่มีธาตุทองแดงสูง และเป็นเฟสที่สร้างความแข็งแรงให้กับโลหะเงินสเตอร์ลิงนี้ ในกรณีที่โลหะเงินมีธาตุทองแดงเกิน 8.8% ซึ่งเป็นจุดสูงสุดที่เฟส α จะมีความสามารถในการละลายทองแดงได้ ดังนั้น จะเกิดโครงสร้างยูเทคติก อันเนื่องจากปฏิกิริยายูเทคติกที่ส่วนผสม 28.1% ทองแดง ณ อุณหภูมิ 779.1°C ซึ่งจะเป็นโครงสร้างที่มีความแข็งสูง มักพบในโลหะเงินผสมทองแดงเกรด 800 ที่ใช้ทำเครื่องตกแต่ง อาทิ ถ้วยแจกัน โครงสร้างจุลภาพของเงินสเตอร์ลิงแสดงไว้ในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.1 แสดงแผนภูมิสมดุลของโลหะผสมของเงินและทองแดง

รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเงินสเตอร์ลิง

ในการหลอมโลหะเงินสเตอร์ลิงต้องทำที่อุณหภูมิสูงกว่า 950°C โดยปกติใช้อุณหภูมิ 1000 - 1050°C ขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิต อย่างไรก็ตามเมื่อโลหะเงินสเตอร์ลิงอยู่ในสภาพของเหลวในบรรยากาศที่

มีก๊าซออกซิเจนอยู่ ออกซิเจนสามารถละลายเข้าสู่น้ำโลหะได้อย่างดี โดยความสามารถในการละลายออกซิเจนมีค่าสูงสุดที่ 0.33% และเมื่อโลหะเย็นตัวลดอุณหภูมิลงมาความสามารถในการละลายออกซิเจนของโลหะเงินก็จะลดลง ดังนั้นในช่วงโลหะแข็งตัวก็จะเกิดไล่ออกซิเจนออกมา ส่งผลให้เกิดรูพรุนจากฟองก๊าซหรือตามดขึ้นได้ในเนื้อโลหะ ปรากฏการณ์นี้นับเป็นปัญหาที่สำคัญอย่างยิ่งในงานหล่อที่ทำการหลอมในสภาวะบรรยากาศที่มีออกซิเจนอยู่ เช่นกระบวนการหลอมด้วยหัวไฟ (Torch) หรือการหลอมด้วยเตาอินดักชั่นที่ไม่ได้คลุมบรรยากาศด้วยก๊าซเฉื่อยหรือสุญญากาศ นอกจากนี้ออกซิเจนที่อยู่ในเนื้อโลหะจะทำปฏิกิริยากับทองแดง เกิดเป็นทองแดงออกไซด์ ส่งผลให้คุณสมบัติทางกลลดลงและยังก่อให้เกิดปัญหาที่เรียกว่าจุดดำจุดแดง เกิดขึ้นที่ผิวชิ้นงานอีกด้วย ทำให้คุณภาพผิวของเครื่องประดับไม่เป็นที่ต้องการของตลาด

การป้องกันการละลายของออกซิเจนในโลหะหลอมเหลว ทำได้โดยการคลุมผิวโลหะในช่วงการหลอมและหล่อด้วยก๊าซเฉื่อยหรือทำการหล่อหลอมด้วยเตาหลอมที่มีระบบสุญญากาศ แต่ค่อนข้างยุ่งยากในการปฏิบัติงานหรือต้องมีค่าใช้จ่ายต้นทุนสูงอันเนื่องจากเตาที่มีประสิทธิภาพดังกล่าวมีราคาแพง อย่างไรก็ตามยังมีทางเลือกอีกทางคือ การกำจัดออกซิเจนในน้ำโลหะซึ่งนับเป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้กันมาก วิธีการนี้อาศัยการเติมธาตุผสมบางชนิดที่มีความสามารถในการขจัดออกซิเจนได้ดี เช่น สังกะสีและซิลิคอน ธาตุผสมเหล่านี้เรียกว่า ตัวลดออกซิเจน (Deoxidizer) ธาตุสังกะสีเป็นโลหะที่นิยมนำมาใช้ในการลดออกซิเจน แต่ธาตุนี้มีจุดเดือดเป็นไอที่อุณหภูมิ 906°C ดังนั้น การกำหนดปริมาณของธาตุสังกะสีดังกล่าวและขั้นตอนการปฏิบัติค่อนข้างลำบาก นอกจากนี้ไอที่เกิดจากธาตุสังกะสียังเป็นพิษต่อมนุษย์ ในขณะที่ธาตุซิลิคอนเป็นธาตุที่จับตัวกับออกซิเจนเกิดเป็นซิลิคอนไดออกไซด์ลอยขึ้นมาเป็นตะกรันอยู่บนผิวของน้ำโลหะ ซึ่งสามารถตักออกได้และไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ นอกจากนี้ยังจับตัวกับออกซิเจนได้ดีกว่าสังกะสีอีกด้วย

ในด้านความต้านทานการหมองเมื่อเติมธาตุซิลิคอนเข้าไปส่งผลให้ความต้านทานหมองเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจที่จะศึกษาถึงอิทธิพลของธาตุซิลิคอนนี้ต่อความสามารถในการลดออกซิเจนและเพิ่มความต้านทานการหมองของโลหะเงินสเตอร์ลิง และหาปริมาณที่เหมาะสมที่จะใช้เป็นทั้งตัวลดออกซิเจนและตัวเพิ่มความต้านทาน การหมอง อันเนื่องมาจากฟิล์มซิลิคอน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาอิทธิพลของธาตุซิลิคอนต่อการลดลงของออกซิเจนในโลหะเงินสเตอร์ลิง

1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของธาตุซิลิคอนต่อโครงสร้างจุลภาคและความแข็งของโลหะเงินสเตอร์ลิง

1.2.3 เพื่อศึกษาความสามารถในการต้านทานความหมองของโลหะผสมภายหลังเติมธาตุซิลิคอน

1.2.4 เพื่อศึกษากระบวนการผลิตอัลลอยใช้ในการผลิตโลหะเงินสเตอร์ลิงในกระบวนการหลอมโลหะภายใต้บรรยากาศปกติ

1.2.5 เพื่อนำผลการศึกษาวิจัยเผยแพร่ให้ผู้ประกอบการและช่างหล่อโดยตรง

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษารวบรวมข้อมูลพื้นฐานของโลหะเงินและธาตุผสมต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับโลหะเงินสเตอร์ลิงและหาปริมาณธาตุซิลิคอนหรือสารประกอบจากซิลิคอนที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการผสมกับโลหะเงินสเตอร์ลิง

1.3.2 ศึกษากระบวนการหล่อหลอมโลหะเงินสเตอร์ลิงในเตาหลอมอินดักชั่น โดยเติมธาตุซิลิคอนตามอัตรา ส่วนต่าง ๆ ที่ได้จากการค้นคว้า และทำการหลอมโลหะเงินสเตอร์ลิงที่ไม่เติมธาตุดังกล่าว เพื่อไว้ใน การทดสอบเปรียบเทียบ

1.3.3 ศึกษาวิจัยส่วนผสมทางเคมีของโลหะเงินสเตอร์ลิง เพื่อตรวจสอบปริมาณออกซิเจน และปริมาณธาตุ ซิลิคอนที่มีอยู่ในเนื้อโลหะ

1.3.4 ศึกษาความสามารถในการต้านทานการหมอง (Tarnish Resistance) ของโลหะที่ผสมซิลิคอนและไม่ผสม

1.3.5 ศึกษาอิทธิพลของธาตุซิลิคอนต่อโครงสร้างจุลภาคและคุณสมบัติด้านความแข็ง

1.4 ระยะเวลาการดำเนินการ 2 ปี (เริ่ม 15 มกราคม 2544 – 14 มกราคม 2546)

1.5 กิจกรรมและผลที่คาดว่าจะได้รับ

กิจกรรม	ผลที่คาดว่าจะได้รับ
เดือนที่ 1-3 1. ศึกษา ค้นคว้าและรวบรวม ข้อมูลพื้นฐานของโลหะเงินและธาตุผสมต่าง ๆ เกี่ยวกับโลหะเงินสเตอร์ลิง จากเอกสาร วารสาร และตำรา ทั้งในและต่างประเทศ 2. จัดเตรียมหาเครื่องมือ และอุปกรณ์ 3. จัดซื้อ โลหะมีค่า และสารเคมี สำหรับการทดลองช่วงแรก	1. ได้ข้อมูลทางวิชาการเบื้องต้นเกี่ยวกับโลหะเงิน และ ธาตุผสมโดยเฉพาะอิทธิพลของธาตุซิลิคอน 2. ได้เครื่องมือ อุปกรณ์ที่จำเป็นในงานวิจัย 3. ได้โลหะเงิน ทองแดงและสารเคมีที่ต้องการ
เดือนที่ 4-6 1. ศึกษาข้อมูลเกี่ยวกับอิทธิพลของธาตุซิลิคอน โดยละเอียดและ หาข้อมูลด้านเทคนิคการหลอมโลหะผสมนี้ 2. จัดหาโลหะมีค่าและธาตุผสม สำหรับ การทดลอง (ต่อ) 3. จัดเตรียมเครื่องมือ และอุปกรณ์ (ต่อ)	1. ได้ข้อมูลรายละเอียดในเชิงลึกของธาตุซิลิคอน และกำหนด ช่วงปริมาณของซิลิคอนที่เป็นตัวแปรหลักในการวิจัย และได้ข้อมูลเทคนิคการผสมและหลอมโลหะผสมชนิดนี้ 2. ได้โลหะเงินบริสุทธิ์ และธาตุซิลิคอน 3. เครื่องมือและอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่เตรียมไว้ในการทดลอง
เดือนที่ 7-9 1. ทำวิจัยและทดลองหลอมเงินสเตอร์ลิงที่ไม่ผสมธาตุซิลิคอน ด้วยกระบวนการหลอมแบบอินดักชั่น 2. ตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของเงินสเตอร์ลิง 3. หาปริมาณธาตุออกซิเจนในเงินผสม	1. ได้โลหะเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดง (ไม่เติมซิลิคอน) และได้ อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมในการผลิตโลหะผสม 2. ได้ส่วนผสมทางเคมีของโลหะเงินสเตอร์ลิง เพื่อใช้ในการ เปรียบเทียบต่อไป 3. ได้ปริมาณออกซิเจน เพื่อเป็นข้อมูลเปรียบเทียบ
เดือนที่ 10-12 1. จัดซื้อโลหะมีค่าและสารเคมี เพิ่มเติม 2. ทำวิจัยและทดลองหลอมเงินสเตอร์ลิงที่ผสมธาตุซิลิคอนใน อัตราส่วนต่าง ๆ 3. ตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของเงินสเตอร์ลิง 4. หาปริมาณธาตุออกซิเจนในเงินสเตอร์ลิงผสมซิลิคอน 5. ตรวจสอบความต้านทานการหมองของโลหะ	1. ได้โลหะมีค่าและวัสดุต่าง ๆ สำหรับวิจัยในช่วงสอง 2. ได้โลหะเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงและซิลิคอน และได้ข้อมูล ด้านการผลิตโลหะผสมชนิดนี้ 3. ได้ข้อมูลส่วนผสมทางเคมี เงิน ทองแดง และซิลิคอน 4. ได้ข้อมูลปริมาณออกซิเจนที่ละลายอยู่ในเนื้อโลหะ 5. ได้ข้อมูลความต้านทานการหมอง

กิจกรรม	ผลที่คาดว่าจะได้รับ
เดือนที่ 13-15 1. ทำวิจัยและทดลองหลอมเงินสเตอร์ลิงที่ผสมธาตุซิลิคอนในอัตราส่วนต่าง ๆ (ต่อ) 2. ตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของเงินสเตอร์ลิง (ต่อ) 3. หาปริมาณธาตุออกซิเจนในเงินสเตอร์ลิงผสมซิลิคอน (ต่อ) 4. ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด (SEM) และแบบแสง และความแข็ง 5. ตรวจสอบความต้านทานการหมอง (ต่อ)	1. ได้โลหะเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงและซิลิคอน และได้ข้อมูลด้านการผลิตเพิ่มเติม 2. ได้ข้อมูลส่วนผสมทางเคมี เพิ่มเติมจาก เดือนที่ 10-12 3. ได้ข้อมูลเกี่ยวกับปริมาณออกซิเจน เพิ่ม 4. ได้ข้อมูลโครงสร้างจุลภาคของโลหะเงินสเตอร์ลิงและโลหะเงินสเตอร์ลิงผสมซิลิคอน 5. ได้ข้อมูลความต้านทานการหมองของโลหะ
เดือนที่ 16-18 1. ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและความแข็ง (ต่อ) 2. คัดเลือกปริมาณซิลิคอนที่เหมาะสม เพื่อศึกษา อิทธิพลของเวลาในช่วงการหลอม และประสิทธิภาพของซิลิคอน 3. หลอมเงินสเตอร์ลิงผสมซิลิคอน โดยเปลี่ยนเวลาในการหลอม และวัดปริมาณออกซิเจน โครงสร้างจุลภาคและความแข็ง 4. ตรวจสอบความต้านทานการหมอง	1. ได้ข้อมูลโครงสร้างจุลภาค เพิ่มเติมจากเดือนที่ 13-15 2. ได้ข้อมูลปริมาณซิลิคอนที่เหมาะสม และประสิทธิภาพของซิลิคอน 3. ได้เวลาในช่วงการหลอมที่เหมาะสมในการผลิต ได้ข้อมูลปริมาณธาตุออกซิเจน โครงสร้างจุลภาคแล ความแข็ง 4. ได้ข้อมูลความต้านทานการหมองในโลหะผสมที่ช่วงเวลาการหลอมต่างกัน
เดือนที่ 19-21 1. ทดลองหลอมจริงในโรงงาน (ในกรณีได้รับความร่วมมือจากโรงงาน) ด้วยการหลอมภายใต้บรรยากาศปกติ 2. ตรวจสอบสภาพผิวของโลหะที่ได้จากข้อ 1 3. ตรวจสอบปริมาณ ซิลิคอน โครงสร้างจุลภาค และความแข็ง 4. ศึกษากระบวนการผลิตโลหะผสมสำเร็จรูป และทดลองผลิต	1. ได้โลหะเงินสเตอร์ลิงผสมซิลิคอน จากการหลอมที่โรงงานที่ให้ความร่วมมือ 2. ได้ข้อมูลสภาพผิว และรูพรุนจากก๊าซ 3. ได้ข้อมูล ปริมาณซิลิคอน โครงสร้างจุลภาค และความแข็ง 4. ได้เทคนิคการผลิตโลหะสำเร็จรูป และข้อมูลการผลิตต่าง ๆ ความรู้ทางด้านโลหวิทยาการผลิตอัลลอย และการแก้ไขปัญหางานหล่อในสภาวะบรรยากาศปกติ
เดือนที่ 22-24 1. วิเคราะห์ผลทั้งหมดและสรุปผล 2. จัดสัมมนาถ่ายทอดความรู้ และเทคโนโลยี 3. จัดทำรายงานฉบับเต็ม	1. ได้ข้อมูลอิทธิพลของธาตุซิลิคอนต่อคุณภาพเงินสเตอร์ลิง 2. เผยแพร่ความรู้แก่ผู้ประกอบการ ผู้ผลิต และผู้สนใจ . เทคโนโลยีในการผลิตอัลลอยหรือโลหะผสมที่ใช้ในโลหะเงินสเตอร์ลิง . ความรู้ทางด้านโลหวิทยาในด้านการแก้ไขปัญหางานหล่อในสภาวะบรรยากาศปกติ . พัฒนากระบวนการผลิตและปรับปรุงคุณภาพการผลิตโลหะเงินสเตอร์ลิง . แก้ไขปัญหาด้านรูพรุนที่เกิดขึ้นจากฟองก๊าซ

	3. ได้รายงานฉบับเต็ม

1.6 แผนการดำเนินงาน

แผนงานโครงการ	ปี 2544-2545				ปี 2545-2546			
	ม.ค. – มี.ค.	เม.ย. – มิ.ย.	ก.ค. – ก.ย.	ต.ค. – พ.ย.	ม.ค. – มี.ค.	เม.ย. – มิ.ย.	ก.ค. – ก.ย.	ต.ค. – พ.ย.
1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูล โลหะเงินสเตอร์ลิงและธาตุผสม	↔	↔						
2. จัดหาโลหะมีค่า ธาตุผสมและสารเคมี		↔		↔				
3. จัดหาและจัดเตรียมเครื่องมือ อุปกรณ์		↔						
4. ทดลองวิจัยหลอมโลหะเงินสเตอร์ลิงที่ไม่เติมและเติมธาตุซิลิคอนตามอัตราส่วนที่ระบุ			↔	↔	↔	↔		
5. วิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีและปริมาณของธาตุออกซิเจนและซิลิคอนในโลหะที่ผลิต			↔	↔	↔	↔	↔	
6. ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค และความแข็ง					↔	↔		
7. คัดเลือกโลหะผสมที่มีปริมาณซิลิคอนที่เหมาะสมทำการทดสอบอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการหลอมหลังเติมธาตุซิลิคอน						↔		
8. ตรวจสอบความต้านทานการหมองของโลหะเงินผสม				↔	↔	↔	↔	
9. นำผลไปวิจัยไปทดลองหล่อจริงในโรงงาน (กรณีที่ได้รับความร่วมมือจากโรงงาน) และศึกษากระบวนการผลิตโลหะสำเร็จรูป							↔	
10. จัดสัมมนาเพื่อเผยแพร่ความรู้								↔
11. สรุป ผลและจัดทำรายงาน								↔

1.7 การวิเคราะห์ผลตอบแทนทางเศรษฐกิจของโครงการ

การวิจัยในหัวข้อนี้จะช่วยผู้ประกอบรายย่อยและขนาดกลาง (SME) เป็นหลัก โดยมีผลตอบแทนทาง ด้านเศรษฐกิจดังนี้

1. ลดการนำเข้าโลหะผสมสำเร็จรูปที่มีราคาแพงจากต่างประเทศ และ สามารถผลิตโลหะผสมสำเร็จรูปไว้ ใช้ได้เอง ราคาของโลหะผสมที่นำเข้ามีราคาสูง 3,000-4,000 บาทต่อกิโลกรัม บางชนิดสูงถึง8,000 บาทต่อกิโลกรัม ในขณะที่โลหะผสมจากการวิจัยนี้จะมีราคาประมาณ ไม่เกิน 2,000 บาท ปริมาณนำเข้าเนื้อเงินที่นำมาผลิตเป็นเครื่องประดับเงินในปี 2541 คือ 90% จากยอดปริมาณนำเข้าทั้งหมด (336,317 กิโลกรัม หรือ 2,315 ล้านบาท) ต้องใช้โลหะผสมอย่างน้อย 25,000 กิโลกรัม (100 ล้านบาท) แต่ยอดนำเข้าโลหะผสมในปี 2541 คือ 16,254 กิโลกรัม (66,466,406 บาท) ดังนั้นถ้าคิดว่า 50% ของ โลหะผสมที่นำเข้าทั้งหมดใช้ในวงการผลิตเครื่องประดับเงิน ดังนั้นสามารถลดค่าใช้จ่ายลงได้โดย ประมาณ 2000 บาท/กโลกรัม x 8,000 กิโลกรัม/ปี = 16 ล้านบาทต่อปี
2. สร้างผลตอบแทนให้กับผู้ประกอบการสูงขึ้น ปริมาณของเสียลดลง และประหยัดเวลาในการผลิตปกติ ในโรงงาน SMEs ปริมาณของเสียที่ต้องนำไปซ่อมเฉลี่ย 30-40% จากปริมาณการผลิต และส่วนใหญ่ มากกว่า 90% ของปริมาณของเสียมาจากปัญหาการหล่อ ดังนั้นคาดว่าโลหะผสมจากงานวิจัยนี้จะ ช่วยลดปัญหาปริมาณของเสียลงเหลือประมาณไม่เกิน 10% ซึ่งคาดว่าจะประหยัดค่าซ่อมแซมได้มาก
3. ลดการนำเข้าเครื่องจักรเลเซอร์ที่ต้องมาใช้ซ่อมแซมผลิตภัณฑ์ เครื่องหล่อระบบสุญญากาศที่มี ราคาแพง ประมาณ 2-4 ล้านบาทต่อเครื่อง และหันมาใช้เครื่องหล่อในประเทศ เครื่องละ 200,000- 400,000 บาท ดังนั้นต้นทุนด้านเครื่องจักรจะลดลงถึง 10 เท่า โดยปกติเครื่องจักรดังกล่าวนำเข้าจาก ต่างประเทศปีละ 10-20 เครื่อง (20-80 ล้านบาท)
4. เพิ่มขีดความสามารถในการแข่งขันกับประเทศคู่แข่ง เนื่องจากคุณภาพผลิตภัณฑ์ดีและราคาถูก และใช้เครื่องหลอมโลหะที่ทำขึ้นเองในประเทศ (ต้นทุนต่ำ) ซึ่งมูลค่าการส่งออกในปี 2540 สำหรับ เครื่องประดับเงินอยู่ที่ 5,823 ล้านบาท และนำเข้าเนื้อเงิน 323,764 กิโลกรัม เมื่อเทียบกับปี 2541 ยอดการนำเข้าอยู่ที่ 373,686 กิโลกรัม เพิ่มขึ้น 49,922 กิโลกรัม (15%) ดังนั้นเพิ่มยอดได้อีกอย่างน้อย 10% เพราะต้นทุนการผลิตต่ำลง
5. ความนิยมใช้เครื่องประดับเงินเพิ่มขึ้น เนื่องจากคุณภาพของผลิตภัณฑ์ในด้านความต้านทานการหมอง ได้รับการปรับปรุงให้เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลต่อปริมาณรายได้จากการส่งออกและการบริโภคในประเทศสูงขึ้น

บทที่ 2
การดำเนินงานวิจัยและกิจกรรมที่เกี่ยวข้อง

การดำเนินงานวิจัยโครงการนี้มีระยะเวลาในการวิจัย 2 ปี ตั้งแต่ 15 มกราคม 2544 ถึง 14 มกราคม 2546 และสามารถสรุปผลการดำเนินงานได้ ดังนี้

2.1 ผลที่ได้ปฏิบัติในช่วงเดือนที่ 1-6

จากการศึกษาข้อมูล คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาแผนภูมิสมดุลของระบบ 2 ธาตุ และ 3 ธาตุ และได้เตรียมอุปกรณ์และวัตถุดิบ เช่น โลหะเงิน โลหะทองแดง และมาสเตอร์อัลลอยทองแดง-ซิลิคอนที่มีอัตราส่วนระหว่างทองแดงต่อซิลิคอน เท่ากับ 70:30 และนำมาเจืออยู่ในรูปโลหะทองแดงผสมซิลิคอนในอัตราส่วน 90:10 นอกจากนี้คณะผู้วิจัยยังสนใจในการศึกษาการเติมธาตุซิลิคอนในรูปของแคลเซียมซิลิไซด์ เนื่องจากจุดหลอมเหลวของสารประกอบแคลเซียมซิลิไซด์นี้อยู่ในระดับต่ำ กล่าวคือ มีจุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง 800-900°C ซึ่งอยู่ในช่วงการวิจัยและเหมาะที่จะนำไปใช้ในอุตสาหกรรมจริง และตัวธาตุแคลเซียมยังมีคุณสมบัติในด้านการรวมตัวกับออกซิเจนได้ดี จึงมีผลในการลดออกซิเจนในน้ำโลหะได้อีกทางหนึ่งด้วย

2.2 ผลที่ได้ปฏิบัติในช่วงเดือนที่ 7-12

ความก้าวหน้าในครั้งนี้คือการหล่อหลอมชิ้นงานโลหะเงินผสมทองแดงและมาสเตอร์อัลลอยที่มีซิลิคอนในรูปของทองแดงผสมซิลิคอนในอัตราส่วน 90:10 โดยใช้เครื่องหล่อดูดสุญญากาศที่มีความสามารถในการควบคุมบรรยากาศให้เป็นบรรยากาศอาร์กอน ส่งผลให้การสูญเสียซิลิคอนในเนื้อโลหะน้อยลง การหล่อโลหะเงินสเตอร์ลิงผสมนี้ได้ปรับเปลี่ยนส่วนผสมโดยจะศึกษาอิทธิพลของซิลิคอนในโลหะตั้งแต่ส่วนผสมซิลิคอน 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5% โดยน้ำหนัก เพื่อเปรียบเทียบ คุณสมบัติทางกลและความสามารถในการกันหมองกับโลหะเงินสเตอร์ลิง 925 ที่ไม่เติมซิลิคอน นอกจากนี้ คณะผู้วิจัยยังศึกษาอิทธิพลของซิลิคอนในโลหะเงินผสมเกรด 950 ที่มีเนื้อเงินในโลหะถึง 95% สาเหตุที่นำเงินเกรดนี้มาศึกษาเนื่องจากในอุตสาห-กรรมการผลิตเงินสเตอร์ลิงส่วนใหญ่จะผลิตผลิตภัณฑ์เงินโดยเติมโลหะเงินมากกว่า 92.5% ขึ้นไป แม้ว่าในทางวิชาการจากคำนิยามจะถือว่าการใช้เงินสูงกว่า 92.5% โดยน้ำหนัก ก็ยังจัดอยู่ในกลุ่มเงินสเตอร์ลิงได้ แต่จะเป็นการสิ้นเปลืองเนื้อเงิน อย่างไรก็ตามในทางปฏิบัติผู้ผลิตก็ยังคงใส่เงินมากกว่า 92.5% โดยปกติใช้เนื้อเงินประมาณ 93-95% ด้วยสาเหตุสองประการคือ หนึ่งเพื่อป้องกันการตกมาตรฐานเมื่อได้รับการตรวจสอบเนื้อเงินในผลิตภัณฑ์ และเหตุผลประการที่สองเพื่อป้องกันการหมองเพราะการเติมเงินมากจะทำให้การหมองยากขึ้น ในกรณีหลังนี้ผู้ผลิตบางแห่งถึงกับเติมเนื้อเงิน 97% หรือใช้เงินบริสุทธิ์เลยทีเดียว

คณะผู้วิจัยยังศึกษาอิทธิพลของธาตุซิลิคอนเมื่อเติมอยู่ในรูปแคลเซียมซิลิไซด์ เหตุผลที่ใช้มาสเตอร์อัลลอยในรูปแคลเซียมซิลิไซด์ เนื่องจากมาสเตอร์อัลลอยในรูปทองแดงซิลิคอนมีจุดหลอมเหลวสูงซึ่ง อาจจะทำให้การผลิตเงินสเตอร์ลิงต้องใช้อุณหภูมิสูง นอกจากนี้แคลเซียมยังเป็นธาตุที่จับออกซิเจนได้ดีกว่าซิลิคอน ทำให้ปริมาณซิลิคอนสูญเสียในระหว่างการหลอมน้อยลง นั่นคือปริมาณซิลิคอนจะเหลืออยู่

ในน้ำโลหะใกล้เคียงกับปริมาณตั้งต้นและน่าส่งผลให้การกันหมองจากซิลิคอนสมบรูณ์ยิ่งขึ้น จึงเป็นที่น่าสนใจที่จะเติมแคลเซียมและเชื่อว่าเหมาะที่จะนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้จริงอีกด้วย

2.3 ผลที่ได้ปฏิบัติในช่วงเดือนที่ 13-18

ผลการดำเนินงานของการวิจัยในช่วงนี้ คือการหลอมชิ้นงานเพิ่มเติมในอัตราส่วนที่ได้กำหนดไว้ และทำการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมี ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค และคุณสมบัติทางกลของชิ้นงานที่ผ่านการหลอมและหล่อในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน นอกจากนี้ยังทำการศึกษาคุณสมบัติด้านความต้านทานการหมองโดยนำไปบรรจุใส่ภาชนะในบรรยากาศที่มีซัลเฟอร์เพื่อให้เกิดการหมอง และปรับเปลี่ยนตัวแปรเวลาและนำไปวัดระดับของการหมองด้วยการสะท้อนแสงของผิวโลหะ

2.4 ผลที่ได้ปฏิบัติในช่วงเดือนที่ 19-24

ผลการดำเนินงานวิจัยในช่วงนี้ คือ การรวบรวมข้อมูล ผลการทดลองทั้งหมด และทำการวิเคราะห์สรุปผลการวิจัย เพื่อจัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์ รวมถึงการทดลองซ้ำหรือวิเคราะห์ตรวจสอบผลการทดลองซ้ำอีกครั้ง ส่วนการจัดสัมมนาถ่ายทอดความรู้และเทคโนโลยี รวมถึงผลงานวิจัยจะจัดขึ้นในวันศุกร์ที่ 28 มีนาคม 2546 ณ ห้องประชุมนริศรานุวัติวงศ์ ชั้น 4 มหาวิทยาลัยศิลปากร ตลิ่งชัน โดยมีหัวข้อบรรยาย ดังนี้

- โลหวิทยาของการหล่อโลหะ
- การปรับปรุงคุณสมบัติของเงินสเตอร์ลิง โดยการเติมธาตุซิลิคอน
- ปัญหาและการแก้ไขงานหล่อเครื่องประดับ

งานสัมมนาในครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการจัดจากแผนปรับโครงสร้างอุตสาหกรรมระยะที่ 2 ในโครงการถ่ายทอดความรู้และเทคโนโลยี ซึ่งดำเนินงานโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (สกว.)

2.5 กิจกรรมต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

2.5.1 การเยี่ยมชมโรงงาน

คณะผู้วิจัยได้เยี่ยมชมโรงงานผู้ประกอบการขนาดใหญ่และเล็กที่ดำเนินกิจการในด้านการผลิตเครื่องประดับอัญมณี เงินและทอง โรงงานผลิตวัตถุดิบที่เกี่ยวข้องกับเครื่องประดับ โรงงานเครื่องประดับเทียม รวมทั้งสิ้น 8 ครั้ง ในช่วงระยะเวลา 2 ปีที่ทำการวิจัยดังนี้

1.	บริษัท ครีเอทีฟ เจมส์ แอนด์ จิวเวอรี่ จำกัด	1	ครั้ง
2.	บริษัท H.C. Starck จำกัด	1	ครั้ง
3.	ศูนย์การค้าพลอย จังหวัดจันทบุรี (ถนนศรีจันทร์)	1	ครั้ง
4.	บริษัท ภักดี แฟตตอรี่	1	ครั้ง
5.	บริษัท โอล์ดมูน จำกัด	1	ครั้ง
6.	บริษัท World Pearl จำกัด	1	ครั้ง

7. บริษัท ยูหลิม โกล์ด จำกัด 1 ครั้ง

8. ห้างทอง ซินเจี้ยงเซียง ชั้น 1 นี โอ สยาม 1 ครั้ง

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณผู้ประกอบการตามรายนามข้างต้นในความเอื้อเฟื้อและการสนับสนุนให้ข้อมูลวิชาการและเทคนิคการปฏิบัติต่าง ๆ ที่อาจเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อคณะผู้วิจัย มา ณ ที่นี้

อย่างไรก็ตาม จากการเยี่ยมชมกิจการ คณะผู้วิจัยพบว่า ผู้ประกอบการด้านการผลิตเครื่องประดับแท้ส่วนใหญ่มีความสนใจในการผลิตอัลลอยเพื่อใช้เอง อันจะเป็นการลดค่าใช้จ่าย เนื่องจากอัลลอยนำเข้ามีราคาแแพงมากตามคุณภาพและธาตุผสมที่ใส่

2.5.2 การประชุมสัมมนา อบรมและเผยแพร่

รายละเอียดของการเข้าร่วมประชุม เข้าร่วมกิจกรรมเผยแพร่ความรู้ หรือการจัดสัมมนาต่าง ๆ ที่คณะผู้วิจัยได้มีส่วนร่วมในกิจกรรม มีดังต่อไปนี้

1. วันที่ 13 กันยายน 2544 ได้บรรยายหัวข้อ เรื่อง เทคนิคการตรวจสอบความบริสุทธิ์ของทอง ที่ศูนย์แสดงสินค้าอิมแพท เมืองทองธานี โดยอาจารย์ ดร. เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร เป็นวิทยากร

2. วันที่ 22 กรกฎาคม 2545 ได้เข้าร่วมสัมมนาหัวข้อ เรื่อง มาตรการกีดกันทางการค้าที่ไม่ใช่กฎหมาย จัดโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ห้องประชุมนริศรานุวัติวงศ์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ตลิ่งชัน

3. วันอังคารที่ 5 พฤศจิกายน 2545 ได้เข้าร่วมประชุม เรื่อง การนำเสนอร่างรายงานของการประเมินโครงการภายใต้แผนปรับโครงสร้างอุตสาหกรรมในปีที่ 1 ณ ห้องกษัตริย์ศึก 2 ชั้น 4 โรงแรมโซลทวิน ทาวเวอร์

4. วันที่ 6 พฤศจิกายน 2545 เข้าร่วมสัมมนา เรื่อง เครื่องมือที่ใช้ทำพิมพ์แบบมีคอมพิวเตอร์ควบคุม ที่บริษัท เกรสไวท์ จำกัด

บทที่ 3
ปริทรรศน์วรรณกรรม

3.1 เงินสเตอร์ลิง

เงินสเตอร์ลิงเป็นโลหะผสมที่มีเงินเป็นธาตุผสมหลัก (Base Metal) ผสมกับทองแดงและธาตุผสมอื่น ๆ ตามคำนิยามของมาตรฐานอุตสาหกรรมของไทยใน มอก. 21-2515[1] เงินมาตรฐาน (Standard Silver หรือ Sterling Silver) หมายความว่า โลหะเงินที่อาจมีโลหะชนิดอื่นปนไม่เกินร้อยละ 7.5 โดยน้ำหนัก

วิวัฒนาการการผลิตเงินสเตอร์ลิงเริ่มต้นมาจากการเริ่มรู้จักใช้โลหะเงินทำเครื่องมือเครื่องใช้ เครื่องประดับ รวมถึงการใช้เป็นเหรียญกษาปณ์ในอียิปต์โบราณและเอเชียกลาง จนต่อมา ภูมิภาคยุโรปได้มีการนำมาใช้มากขึ้นในการผลิตเครื่องใช้และในการทหาร จนกลายเป็นภูมิภาคที่มีความเจริญสูงสุดในด้านการผลิตโลหะ ต่อมาได้มีความพยายามใช้โลหะอื่นที่หาง่ายในยุคนั้นมาเจือปน เช่น ตะกั่วและทองแดง โดยพบว่าเมื่อนำโลหะทองแดงผสมกับโลหะเงินจะให้คุณสมบัติบางอย่างดีกว่าเงินบริสุทธิ์ เช่น มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ทำให้เงินไม่อ่อนนิ่มจนเกินไป แต่ก็ยังคงความขาว ความสวยงามเป็นมันวาวและความทนทานต่อการกัดกร่อน จนต่อมาทางราชสำนักอังกฤษได้ตรากฎของทางราชสำนักขึ้นเพื่อประกาศใช้เป็นข้อกำหนดมาตรฐานในการผลิตเครื่องใช้ที่ทำด้วยเงินสเตอร์ลิงว่า ***"Each pound troy of Sterling Silver must contain 11 troy ounces, 2 dwt. of the fine silver"*** * ซึ่งถือว่าเป็นครั้งแรกที่มีการกำหนดมาตรฐานของเงินสเตอร์ลิงและได้ยึดถือจนถึงทุกวันนี้

จากประวัติศาสตร์ที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่า บทบาทของโลหะเงินเริ่มแรกเกิดจากการใช้เงินบริสุทธิ์ในการผลิตเครื่องประดับและเป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนสินค้า ต่อมาเริ่มมีการคิดค้นผลิตเงินสเตอร์ลิงขึ้นและเป็นที่นิยมกันมากจนสามารถนำมาใช้แทนเงินบริสุทธิ์ในการผลิตเหรียญกษาปณ์ จนกลายเป็นเงินมาตรฐาน (Standard Silver) ใช้แพร่หลายมากขึ้น นอกจากนั้นยังสามารถใช้ผลิตเครื่องมือเครื่องใช้ตลอดจนทำเครื่องประดับเพราะยังคงมีความสวยงามไม่ต่างจากการใช้เงินบริสุทธิ์มากนักและมีสมบัติทางกลที่ดี

ความนิยมใช้เงินสเตอร์ลิงในปัจจุบันมีอยู่อย่างมากทั่วทุกภูมิภาคของโลก ในประเทศไทยมีการผลิตเงินสเตอร์ลิงเพื่อการส่งออกมูลค่าหลายพันล้านบาท ดังปรากฏในตารางที่ 3.1[2] จะเห็นได้ว่ามีแนวโน้มของการผลิตเครื่องประดับเพื่อการส่งออกสูงขึ้นมาก นับตั้งแต่ปี 2533 เป็นต้นมาพบว่าการส่งออกอัญมณีมีแนวโน้มลดลง แต่เครื่องประดับเงินและทองกลับมีมูลค่าการส่งออกเพิ่มขึ้นทุกปี จากสถิติจะเห็นว่า เครื่องประดับเงินมีมูลค่าการส่งออกเพิ่มขึ้นสูงมากถึงร้อยละ 43.4 และร้อยละ 43.7 ในปี พ.ศ. 2540 และ พ.ศ. 2541 ตามลำดับ และมีมูลค่าการส่งออกเพิ่มขึ้นสูงมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องประดับ และอัญมณีทุกชนิด

---

* 1 pound troy = 12 troy ounces, 1 troy ounce = 20 dwt (penny weight)

ดังนั้น ตลาดเครื่องประดับเงินจึงมีความน่าสนใจมากที่สุด การพัฒนาคุณภาพของเครื่องประดับที่ทำด้วยเงินสเตอร์ลิงจึงเป็นสิ่งที่สำคัญมากและต้องการการพัฒนาอย่างเร่งด่วน

ตารางที่ 3.1 ข้อมูลสถิติการส่งออกอัญมณีและเครื่องประดับของประเทศไทย

มูลค่า : ล้านบาท

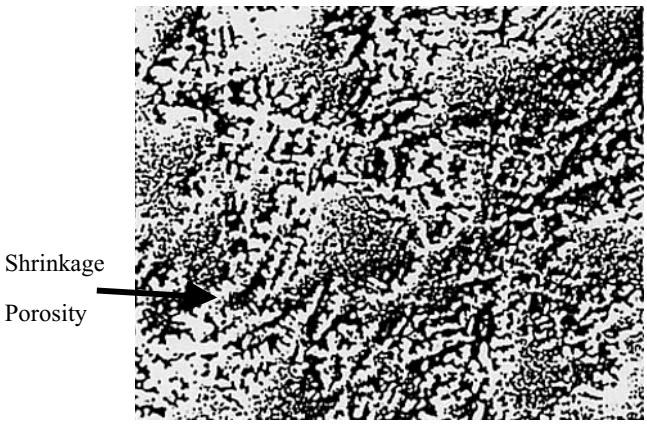
ปี	อัญมณี								เครื่องประดับ										รวม	
	ไข่มุก 7101	Δ%	เพชร 7102	Δ%	พลอย 7103	Δ%	อัญมณีสังเคราะห์ 7104	Δ%	เครื่องประดับเงิน 7113 110 002	Δ%	เครื่องประดับทอง 7113 190 100 7113 190 201	Δ%	เครื่องประดับแพลทตินั่ม 7113 190 302	Δ%	เครื่องประดับชนิดอื่น ๆ	Δ%	เครื่องประดับอัญมณีเทียม 7117	Δ%	อัญมณีและเครื่องประดับ	Δ%
2533	20.4		7996.5		14048.6		632.7		2602.1		9539.2		552.7		118.8		1404.7		36915.5	
2534	23.2	13.9	10628.0	32.9	12809.9	-8.8	763.7	20.7	2676.3	2.8	8883.9	-6.8	779.0	40.9	125.6	5.7	1443.1	2.7	38132.6	3.2
2535	34.8	50.2	9475.9	-10.8	11077.5	-13.5	818.6	7.1	3362.6	25.6	11766.1	32.4	720.6	-7.4	179.0	42.5	1763.8	22.2	39198.9	2.7
2536	14.9	-57.2	12045.1	27.1	11369.7	2.6	612.0	25.2	3607.1	7.2	12963.7	10.1	883.6	22.6	161.8	-9.6	1713.5	-2.8	43371.2	10.6
2537	28.0	87.9	14913.7	23.8	11326.3	-0.3	568.4	-7.1	3726.4	3.3	13749.7	6.0	836.1	-5.3	190.0	17.4	1750.1	2.0	47088.7	8.5
2538	142.9	410.0	18888.5	26.7	10549.8	-6.8	445.4	-21.6	3747.4	0.5	15532.9	12.9	1116.4	33.5	201.8	6.2	1873.4	7.0	52498.6	11.5
2539	404.6	182.7	20230.3	7.1	10093.0	-4.3	451.0	1.3	4059.2	8.3	15939.2	2.6	1234.4	10.5	44.7	-77.8	1816.5	-3.0	54272.9	3.4
2540	175.4	-56.6	15899.5	-21.4	9468.3	-6.1	524.5	16.3	5823.5	43.4	20595.4	29.2	1174.3	-4.8	52.3	7.0	1909.1	5.1	55622.3	2.5
2541	75.8	-56.7	13180.7	-16.6	9239.8	-1.7	504.2	-3.9	8371.6	43.7	22260.6	8.0	1051.4	-10.4	119.4	-40.3	2553.0	33.7	57356.5	3.1
2543	82.74		20977.91		9372.20		588.15		10071.82		22309.0		569.94		272.80		2518.85		66763.65	
2544	129.46		22158.64		8937.15		595.58		12048.67		30184.0		1488.49		807.62		3040.60		79390.41	
2545	152.90	18.07	25339.0	14.09	8973.5	1.28	596.8	0.02	13305.6	10.38	28491.6	-5.71	551.7	-64.27	2201.3	24.51	3311.6	8.79	82924.0	3.0

ที่มา : ศูนย์สถิติการพาณิชย์ โดยความร่วมมือของกรมศุลกากร
สมาคมผู้ค้าอัญมณีไทยและเครื่องประดับ

หมายเหตุ : ปี 2541 เป็นตัวเลขเบื้องต้น
Δ% อัตราการขยายตัวร้อยละ

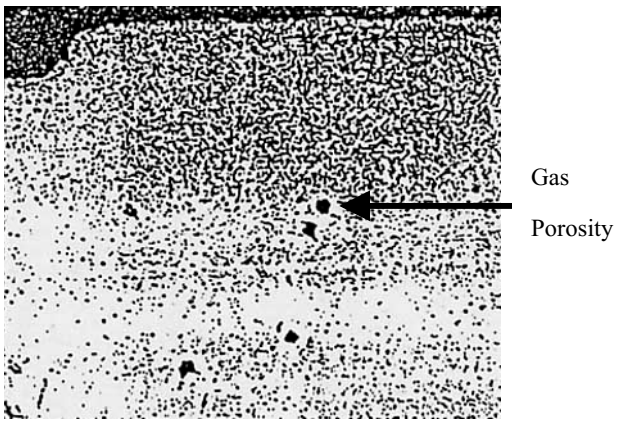
การผลิตเงินสเตอร์ลิงมีกรรมวิธีการผลิตได้หลายกระบวนการ เช่น การหลอมในเตาโดยอาศัยหลักการการเหนี่ยวนำไฟฟ้า หรือที่เรียกกันว่าการหลอมแบบอินดักชัน (Induction Melting) ทั้งในระบบสุญญากาศหรือในบรรยากาศปกติ หรือปกคลุมก๊าซเฉื่อยก็ได้ การหลอมโดยใช้หัวพ่นไฟ (Torch) ในบรรยากาศปกติ ส่วนกรรมวิธีการหล่อมีการหล่อแบบดูด หรือการหล่อแบบเหวี่ยง (Centrifugal Casting) การหลอมโลหะเงินและทองแดงบริสุทธิ์ โดยปกติทำที่อุณหภูมิ 1050-1100°C แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงในแบบหล่อตามปกติ ถ้าไม่มีการควบคุมบรรยากาศที่ดีแล้ว ในบรรยากาศนั้นมีออกซิเจนอยู่ผลที่เกิดขึ้นขณะทำการหลอมคือ ออกซิเจนละลายเข้าไปในโลหะหลอมเหลวและความสามารถในการละลายของออกซิเจนขึ้นอยู่กับความดันบรรยากาศของออกซิเจนเหนือผิวน้ำโลหะ อันก่อให้เกิดปัญหาต่าง ๆ ขึ้นในผลิตภัณฑ์ทั้งรูพรุนจากก๊าซ และเกิดเป็นออกไซด์ของทองแดงซึ่งมีอยู่สองลักษณะคือ Cuprous Oxide (Cu_2O) ซึ่งมีสีแดงอมชมพู และ Cupric Oxide (CuO) มี สีน้ำตาลหรือสีดำ ออกไซด์ทั้งสองนี้จะมีลักษณะเป็นจุดดำแดงขึ้นในเนื้อเงินสเตอร์ลิง ทำให้ความสวยงามและคุณสมบัติทางกลลดลงอีกด้วย ในขณะที่การเกิดฟองก๊าซในโลหะหลังการเย็นตัวลงก่อให้เกิดปัญหาต่อคุณภาพของโลหะโดยตรง จึงเป็นปัญหาที่อุตสาหกรรมเครื่องประดับเงินกำลังพยายามแก้ไขกัน

กลไกการเกิดโพรงก๊าซในเงินสเตอร์ลิงมีอยู่ 2 ประเภทใหญ่ ๆ คือ 1) เกิดจากการหดตัวของเนื้อโลหะในขณะที่โลหะแข็งตัว ซึ่งการชดเชยน้ำโลหะเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ทำให้เกิดโพรงขึ้น เรียกว่า โพรงที่เกิดจากการหดตัวของน้ำโลหะ (Shrinkage Porosity) ดังรูปที่ 3.1 (ก) และ 2) โพรงจากการที่ออกซิเจนอะตอมในเนื้อโลหะรวมตัวกันเป็นฟองก๊าซอยู่ในน้ำโลหะแล้วไม่สามารถหนีออกได้ทันก่อนการแข็งตัวเสร็จสิ้นโดยเฉพาะการแข็งตัวแบบไร้ทิศทาง (Non-Directional Solidification) เพราะโดยปกติแล้วก๊าซและมลทินจะถูกขับออกจากเนื้อโลหะขณะแข็งตัว แต่เนื่องจากความสามารถในการละลายของออกซิเจนในน้ำโลหะมีปริมาณมากในช่วงที่ทำการหลอมที่อุณหภูมิเหนือจุดหลอมเหลวของโลหะเงิน ทำให้เกิดก๊าซจำนวนมากในงานหล่อและเกิดเป็นโพรงหรือรูพรุนรูปทรงกลมขนาดเล็ก ที่เรียกว่า รูพรุนก๊าซ (Gas Porosity) ดังรูปที่ 3.1



(ข)

(ก) โพรงจากการหดตัวของน้ำโลหะ



(ข) รูพรุนก๊าซ

รูปที่ 3.1 โพรงหรือรูพรุนที่พบในเงินสเตอร์ลิง

นอกจากนี้ออกซิเจนยังสามารถทำปฏิกิริยากับทองแดงทำให้เกิดออกไซด์ของทองแดงลักษณะที่พบจะเป็นมลทินออกไซด์ (Oxide Inclusion) เกิดอยู่ทั่วไปในเนื้อโลหะหล่อ โดยเฉพาะที่ใกล้ผิวซึ่งกลายเป็นจุดแข็ง (Hard Spots) ที่สามารถมองเห็นได้ชัดเจนบนผิวโลหะหลังผ่านการขัดตกแต่งผิว นอกจากนี้การเกิดออกซิเดชันดังกล่าวขณะที่น้ำโลหะสัมผัสกับอากาศจะเกิดฟิล์มออกไซด์ที่ผิวและมีความหนืดเพิ่มขึ้น ทำให้โลหะหลอมเหลวรอบ ๆ บริเวณนั้นมีความสามารถในการไหล (Fluidity) ลดลงด้วย บางกรณีเมื่อโลหะแข็งตัวแล้วจะพบออกไซด์สีแดงบนผิวใกล้กับบริเวณที่เกิดโพรงแบบหดตัวขึ้น

แนวทางในการแก้ปัญหาการละลายของออกซิเจนในเงินสเตอร์ลิงหลอมเหลวคือ การป้องกันมิให้น้ำโลหะสัมผัสกับบรรยากาศที่มีออกซิเจน ทำได้โดยใช้กรรมวิธีการหลอมโลหะในระบบสุญญากาศ หรือกรรมวิธีหลอมโลหะในบรรยากาศที่คลุมผิวด้วยก๊าซเฉื่อย หรือใช้เปลวไฟแบบรีดิวซิ่ง (Reducing Flame) คลุมผิว ทันทีขณะที่เทลงในแบบ กรรมวิธีที่ได้กล่าวมาได้ผลดีทั้งสามวิธี แต่มีข้อจำกัดต่างกันคือ การหลอมในระบบสุญญากาศต้องลงทุนสูงมาก เพราะใช้เทคโนโลยีขั้นสูง ส่วนการหลอมในบรรยากาศก๊าซเฉื่อยนั้นอาจจะเกิดการป้องกันได้ไม่สมบูรณ์นัก การป้องกันอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้ในอดีตคือ การใช้แผ่นกราไฟต์วางให้ลอยคลุมผิวน้ำโลหะป้องกันทั้งการละลายของออกซิเจนและการเกิดออกไซด์ และยังเป็นการช่วยกวาดตะกรันขณะเทสู่แบบด้วย ข้อจำกัดที่พบคือ กราไฟต์ต้องไม่เล็กเกินไปเพราะจะจมในเนื้อโลหะหลอมเหลวได้ และไม่ใหญ่จนกระทั่งหยิบออกได้ยาก

นอกจากการป้องกันแล้วการแก้ไขเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่ต้องพิจารณาโดยการลดก๊าซออกซิเจน (Degassing) ด้วยการเติมธาตุผสมบางอย่างลงในโลหะหลอมเหลวเพื่อทำหน้าที่รวมตัวกับออกซิเจนแล้วสามารถลอยหนีออกมาจากน้ำโลหะได้ แต่มีข้อจำกัดคือ อาจทำให้ส่วนผสมเปลี่ยนแปลงไป แต่มีข้อดีคือ ง่ายต่อการปฏิบัติและการลงทุนเครื่องจักรต่าง ๆ ซึ่งทำให้วิธีนี้มีความน่าสนใจสำหรับทำการศึกษาวิจัยโดยเมื่อพิจารณาถึงความสามารถในการเกิดออกไซด์ของธาตุที่น่าจะใช้ไล่ก๊าซได้จากแผนภูมิของ Ellingham ในรูปที่ 3.2 นั้น จะเห็นว่าธาตุที่สามารถรวมตัวกับออกซิเจนได้ดีกว่าทองแดงและเงินมีหลายชนิด เช่น ธาตุแมกนีเซียม แคลเซียม ซิลิคอน และอะลูมิเนียม ซึ่งมีความสามารถในการเกิดออกไซด์ได้สูงมาก และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับกรรมวิธีการไล่ก๊าซออกจากโลหะผสมชนิดอื่น ๆ เช่น ในการผลิตเหล็กนิยมเติมธาตุซิลิคอนที่อยู่ในรูปของเฟอโร-ซิลิคอนซึ่งได้ผลดี ดังนั้น ด้วยเหตุผลเดียวกันนี้ ซิลิคอนน่าจะใช้เป็นตัวไล่ก๊าซออกซิเจนได้ในโลหะเงินสเตอร์ลิง อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาจุดหลอมตัวของธาตุซิลิคอนบริสุทธิ์พบว่ามีจุดหลอมตัวสูง ดังนั้นจึงควรใช้เติมในรูปของ Master Alloy หรือสารประกอบซิลิไซด์ เมื่อพิจารณาถึงสารประกอบกลุ่มนี้พบว่า แคลเซียมสามารถรวมตัวกับซิลิคอนแล้วมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าซิลิคอนบริสุทธิ์

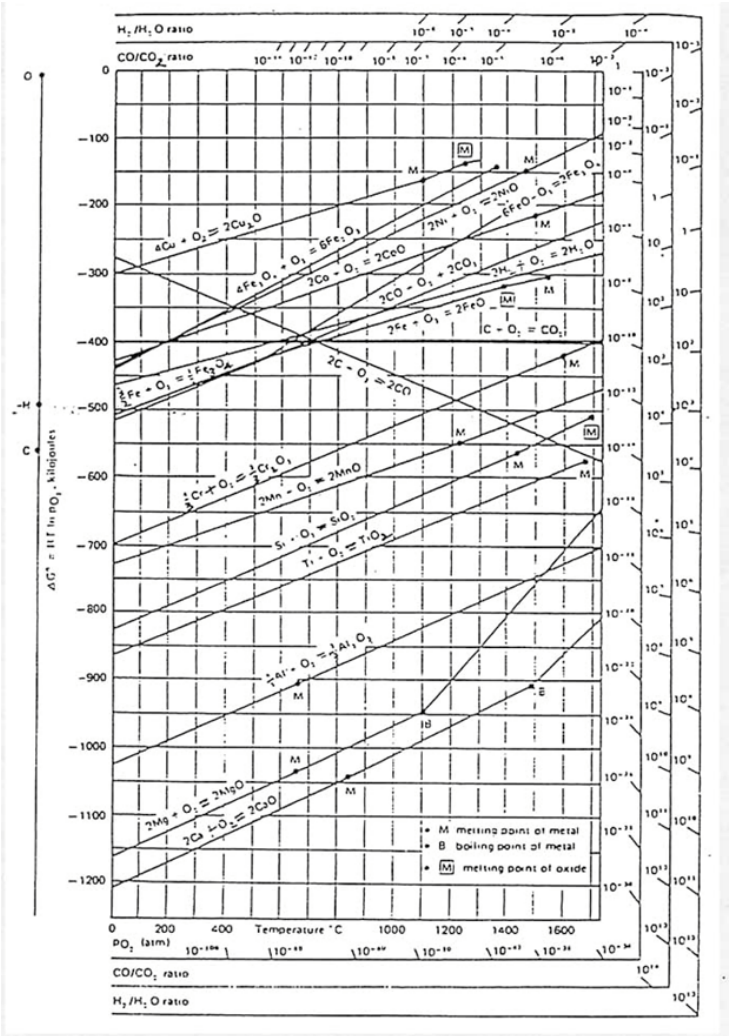
ปัญหาที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งด้านคุณสมบัติทางเคมีคือ ความต้านทานการหมองขึ้นที่ผิวของโลหะ โดยเฉพาะการสัมผัสกับบรรยากาศที่มีซัลไฟด์สูง ทำให้เครื่องใช้หรือเครื่องประดับที่ทำด้วยเงินสเตอร์ลิงเกิดการหมองขึ้นได้ง่าย

แนวทางในการแก้ปัญหาการหมองของเงินสเตอร์ลิงนั้น ที่ผ่านมาผู้ผลิตเครื่องประดับมักจะแก้ปัญหาด้วยการใช้กรรมวิธีการชุบผิวโลหะเงินด้วยทอง แพลตตินัม โรเดียมหรือชุบน้ำยากันหมอง นอกจากนี้ยังมีนักวิจัยหลายท่านได้พยายามสร้างโลหะเงินสเตอร์ลิงชนิดใหม่ ๆ โดยการเติมธาตุผสมต่าง ๆ เพื่อให้ได้เงินสเตอร์ลิงที่มีคุณสมบัติทนต่อการหมอง (Tarnishing Resistance Sterling) ได้ดี [4] จากการวิจัยในรายงานของ Richard V. carrano[3] พบว่าส่วนผสมที่ค้นพบนั้นสามารถแก้ปัญหาการหมองได้ แต่อย่างไรก็ตามส่วนผสมดังกล่าวไม่อยู่ในมาตรฐานการผลิตเงินสเตอร์ลิงที่กำหนดให้ธาตุผสมแต่ละตัวมีส่วนผสมทางเคมีได้ไม่เกินค่าที่กำหนดเอาไว้ ดังนั้น จึงไม่เป็นที่ยอมรับกัน นอกจากนี้มีรายงานเกี่ยวกับการเติมธาตุผสมบางชนิดในโลหะเงินแล้วสามารถช่วยให้โลหะเงินสเตอร์ลิงสามารถทนต่อการหมองได้มากขึ้น เช่นอะลูมิเนียม (Al) เจอรมาเนียม (Ge) สังกะสี (Zn) และซิลคอน (Si)

3.2 การเกิดฟิล์มออกไซด์จากการเติมธาตุผสม

ความเป็นไปได้ที่จะสามารถใช้ซิลิคอนและแมงกานีส เติมลงไปในเงินสเตอร์ลิงเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติความต้านทานการหมอง โดยการเกิดฟิล์มออกไซด์ สามารถพิจารณาจากข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ ดังนี้

3.2.1 แผนภาพเอลลิงแฮม (Ellingham Diagram)



รูปที่ 3.2 แผนภาพเอลลิงแฮม

จากแผนภาพเอลลิงแฮมจะพบว่า ความสามารถในการทำปฏิกริยากับออกซิเจนของซิลิคอนนั้น ดีกว่าเงินและทองแดง โดยมีค่าความดันไอสมดุลของก๊าซออกซิเจน ที่อุณหภูมิต่างๆต่ำกว่าเงินและทองแดงมาก

3.2.2 Gibb Free Energy of Formation of O_2 (ΔG^0)

ในตารางที่ 3.2 แสดง ค่าพลังงานอิสระในการทำปฏิกริยากับ O_2 จำนวน 1 โมล ที่ 25^oC, 200^oC, 600^oC, 800^oC ของธาตุต่าง ๆ

ตารางที่ 3.2 แสดงค่าพลังงานอิสระในการทำปฏิกริยากับ O_2 1 โมล

		ΔG^o (kJ / mole O_2) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ			
ธาตุ	ปฏิกิริยา	25^oC	200^oC	600^oC	800^oC
Ag	$4\,Ag + O_2 \rightarrow 2\,Ag_2O$	- 22.40	-	-	-
Cu	$4\,Cu + O_2 \rightarrow 2\,Cu_2O$	- 295.92	- 273.84	- 212.40	- 183.88
Si	$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$	- 825.00	- 787.50	- 718.75	- 687.30
Mn	$2\,Mn + O_2 \rightarrow 2\,MnO$	- 726.26	- 700.90	- 646.78	- 616.26
Ge	$Ge + O_2 \rightarrow Ge\,O_2$	- 518.98	- 486.08	- 410.88	- 373.28
Zn	$2\,Zn + O_2 \rightarrow 2\,ZnO$	- 650.00	- 610.00	-	-

จากตารางจะพบว่าพลังงานอิสระของการเกิดสารประกอบออกไซด์ของ SiO_2 จะมีค่าต่ำกว่าของ Ag_2O และ Cu_2O ในทุก ๆ อุณหภูมิ ดังนั้น ซิลิคอนจึงมีความสามารถในการที่จะเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ก่อนเงินและทองแดง และถ้าซิลิคอนอยู่ในรูปสารประกอบไม่ว่าจะเป็น Ca_2Si หรือเป็นโลหะทองแดงผสมซิลิคอนก็จะละลายได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าซิลิคอนบริสุทธิ์ นอกจากนี้ธาตุแคลเซียมในสารประกอบ Ca_2Si ยังสามารถใช้เป็นตัวลดออกซิเจน (Deoxidizer) ได้ดี โดยอาศัยคุณสมบัติที่สำคัญคือความสามารถในการละลายที่อุณหภูมิต่ำและทำปฏิกิริยารวมกับออกซิเจนได้ดี แล้วฟอร์มตัวเป็นออกไซด์ ซึ่งสามารถลอยหนีออกมาจากน้ำโลหะได้

3.3 การวัดออกซิเจนในโลหะหลอมเหลวด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมี

การวัดปริมาณออกซิเจนในโลหะของแข็งโดยปกติแล้วจะใช้เครื่องวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนโดยอาศัยหลักการให้ความร้อนแก่โลหะที่อุณหภูมิหนึ่งแล้วทำการดูดก๊าซที่ละลายอยู่ทั้งออกซิเจนและไนโตรเจนออกจากโลหะ ปริมาณที่วัดได้ทั้งหมดคือก๊าซที่หลงเหลืออยู่ในโลหะนั้น ส่วนการวัดการละลายของก๊าซในสภาวะโลหะหลอมเหลว จะใช้หลักการวัดค่า Electromotive Force (emf) ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีการนำมาใช้มานาน เนื่องจากมีความถูกต้อง เชื่อถือได้ และง่ายต่อการวิเคราะห์ผล เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้นั้นจะเลือกใช้ตามความเหมาะสม ซึ่งตัวแปรที่สำคัญที่ต้องพิจารณา คือ ระดับปริมาณก๊าซที่ละลายในโลหะที่ต้องการวัด Kubachewski, Alcock และ Spencer [(5)] ได้อธิบายถึงส่วนประกอบของเซลล์ ทั้งสามส่วนได้แก่

Solid Oxide Electrolyte, Metal Contact Electrode และ Reference Electrode และได้กำหนดวิธีการเลือกใช้ไว้ว่า ในกรณีของโลหะที่มีปริมาณออกซิเจนสูง ($pO_2 > 10^{-20}$ atm) ควรใช้ Solid Electrolyte ที่ทำด้วย ZrO_2 Base (with CaO) แต่สำหรับในโลหะที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำ ($pO_2 > 10^{-30}$ atm) วิธีการที่เหมาะสมคือ การใช้ Thoria Base Eletrolyte ในขณะที่ระดับออกซิเจนมีความแตกต่างกันมากของขั้วไฟฟ้า จะใช้ครึ่งเซลล์ผสมกันระหว่าง ZrO_2.CaO กับ Thoria Base Eletrolyte

การเลือกใช้ Reference Electrode แบบ Pt-NiO และแบบ Pt, Air พบว่าอย่างหลังจะง่ายและสะดวกต่อการใช้และการวิเคราะห์มากกว่า วิธีการวัดจะทำการจุ่มปลายของ Solid Oxide Electrolyte ลงในโลหะหลอมเหลว จนเกิดความแตกต่างระหว่างระดับของออกซิเจนในโลหะหลอมเหลวกับภายใน Reference Electrode ค่า emf ที่วัดได้ในหน่วย mV จะแปรผกผันกับปริมาณการละลายของออกซิเจนในน้ำโลหะ กล่าวคือ เมื่อปริมาณออกซิเจนสูงขึ้น ค่า emf ที่ได้จากการวัดมีค่าลดลงดับรูปที่ 3.3 และความสัมพันธ์ระหว่างค่า emf กับปริมาณออกซิเจนสามารถเขียนได้ดังสมการที่ 1 (Dompas และ Lockyer[6])

$$EMF = (RT/4F)\ \ln\left(Po_2/Po_2\right) \qquad (1)$$

เมื่อค่า EMF คือ ค่าแรงดันทางไฟฟ้า (Electromotive Force)า มีหน่วยเป็น มิลลิโวลต์ (mV)

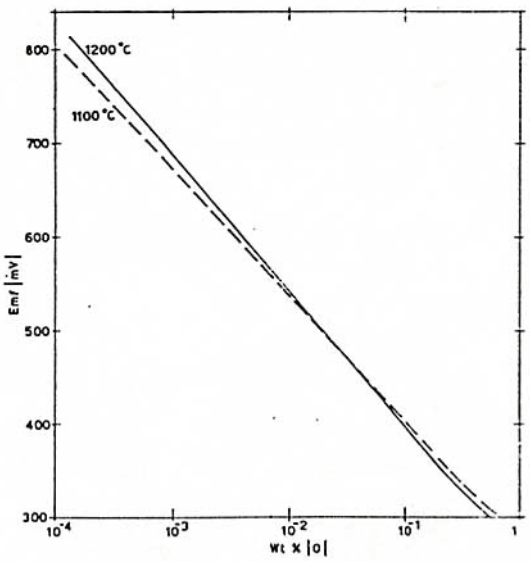
R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ มีค่าเป็น 8.431 J/mole-K

T คือ อุณหภูมิของโลหะหลอมเหลว (Kelvin)

F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเป็น 96,487 (Coulomb/mole)

Po_2 คือ ความดันออกซิเจนในโลหะหลอมเหลว

Po_2 คือ ความดันออกซิเจนใน Reference Electrode



รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า emf ที่วัดได้ด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมีกับปริมาณออกซิเจนจาก

การคำนวณด้วยสมการ (1) ที่อุณหภูมิ 1100°C (เส้นทึบ) และ 1200°C (เส้นปะ)

ปริมาณออกซิเจนที่ละลายอยู่ในโลหะหลอมเหลวที่สภาวะสมดุลของการละลายจะเป็นไปดังสมการเคมี (2) ซึ่งต้องใช้ระยะเวลาหนึ่งในการปล่อยให้เข้าสมดุลทางเคมี

$$\frac{1}{2}O_2(g) = \underline{O}\,(liq.) \qquad (2)$$

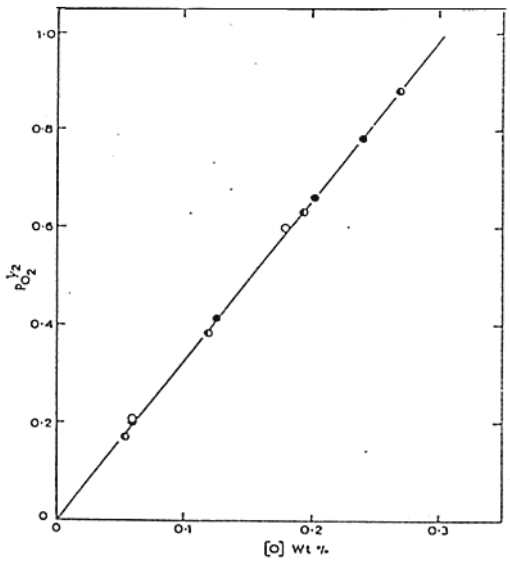
ค่าคงที่สมดุล (k) = $a_o/(Po_2)^{1/2}$ เมื่อระดับออกซิเจนที่ละลายในโลหะหลอมเหลวมีระดับต่ำ โดยเชื่อว่าการละลายของออกซิเจนจะเป็นไปตาม Henry's Law ดังนั้น จะสามารถเปลี่ยนความสัมพันธ์ระหว่างความดันออกซิเจนกับสัดส่วนโมลของออกซิเจนในน้ำโลหะให้กลายเป็นสมการเชิงเส้นที่เรียกว่า Sievert's Law ได้ดังสมการที่ (3) ซึ่งเราสามารถสร้างกราฟความสัมพันธ์นี้ได้ดังรูปที่ 3.4[7] ซึ่งเห็นได้ว่ามีความสัมพันธ์ในลักษณะเชิงเส้น และความชันของกราฟคือ ส่วนกลับของค่าคงที่สมดุล

$$X_o = C(Po_2)^{1/2} \qquad (3)$$

เมื่อค่า X_o คือ สัดส่วนโดยโมลของออกซิเจนในโลหะหลอมเหลว

Po_2 คือ ความดันออกซิเจนในโลหะหลอมเหลว

C คือ ค่าคงที่ของสมการ

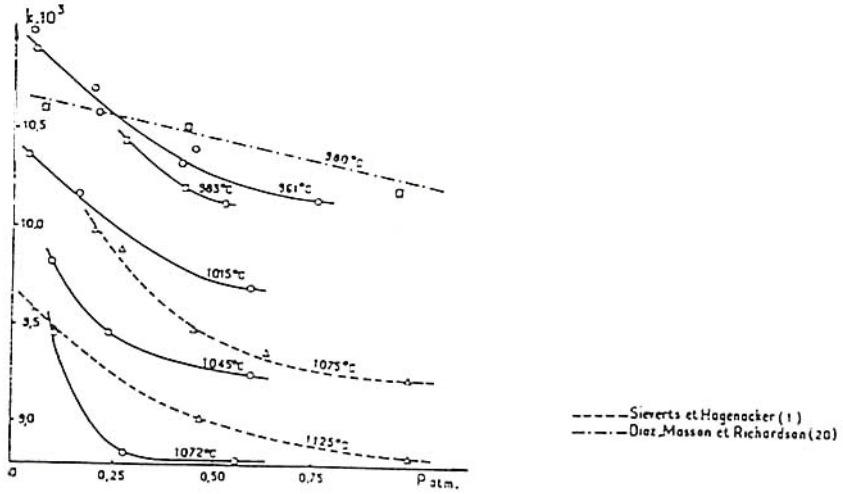


รูปที่ 3.4 การละลายของออกซิเจนในโลหะเงินหลอมเหลวที่ 980°C เป็นฟังก์ชันของความดันย่อยของออกซิเจน

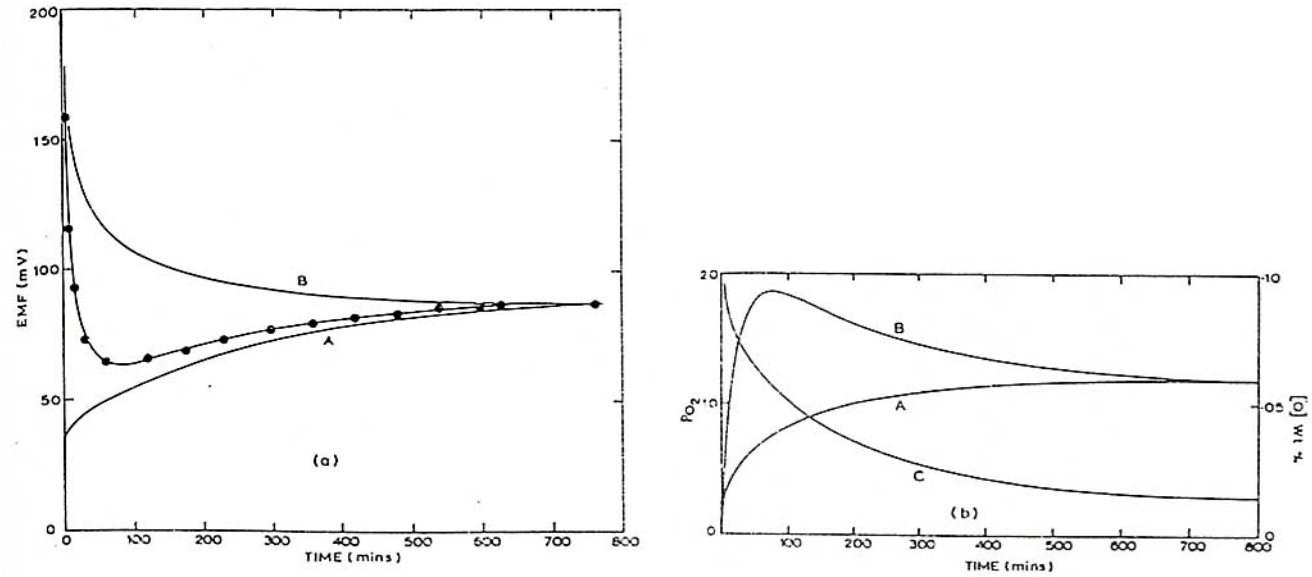
3.4 การละลายของออกซิเจนและการเกิดออกไซด์

ผลงานการทดลองวัดปริมาณออกซิเจนในโลหะเงินหลอมเหลวที่ผ่านมา ได้ข้อสรุปที่ตรงกันเป็นส่วนมาก โดยเป็นไปตามทฤษฎีของ Sievert's Law ดังเช่นการเปรียบเทียบผลการทดลองของ Sievert et Hagenaker กับ Diaz, Masson และ Richardson[8] ผลที่ได้สอดคล้องกันดังรูปที่ 3.5 จะเห็นว่าค่าคงที่สมดุลจะลดลงเมื่ออุณหภูมิและความดันออกซิเจนมีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่าคงที่สมดุล (k) มีความสัมพันธ์ในลักษณะผกผันกับอุณหภูมิ (T) ความต้านทานออกซิเจน (Po_2) และสัดส่วนโมลของออกซิเจน (X_o)

การทดลองของ Diaz และคณะ[7] ดังรูปที่ 3.6 จะเห็นว่าช่วงแรกการละลายจะใช้เวลาไม่ถึง 1 ชั่วโมงออกซิเจนจะละลายได้จำนวนมาก จากนั้นต้องใช้เวลานานถึง 7-8 ชั่วโมง จึงจะเกิดการอิ่มตัวของออกซิเจนในโลหะเงิน ซึ่งแสดงค่าความสามารถในการละลายของออกซิเจนในน้ำโลหะเงิน ในช่วงแรกมีค่าสูงมากและลดลงเมื่อเข้าสู่จุดสมดุล



รูปที่ 3.5 เส้นแสดงการแปรเปลี่ยนค่าคงที่สมดุล (k) ตามความดันของออกซิเจนและอุณหภูมิ



a b

รูปที่ 3.6 แสดงผลการวัดค่า Emf ในเงินที่ 982°C โดยไม่มีการกวนในสภาพที่มีความดันออกซิเจนเหนือน้ำโลหะเงิน 0-20 cm Hg โดย

(a) A : emf คำนวณจากความดันออกซิเจนเหนือผิวโลหะ

B : emf คำนวณจากความดันออกซิเจนในน้ำโลหะ

● : emf ที่วัดได้ในน้ำโลหะ

(b) A : ความเข้นข้นของออกซิเจนในเงิน

B : ความเข้มข้นของออกซิเจนคำนวณจาก emf ที่วัดได้ในน้ำโลหะในเงิน

C : ความดันออกซิเจนเหนือผิวโลหะ

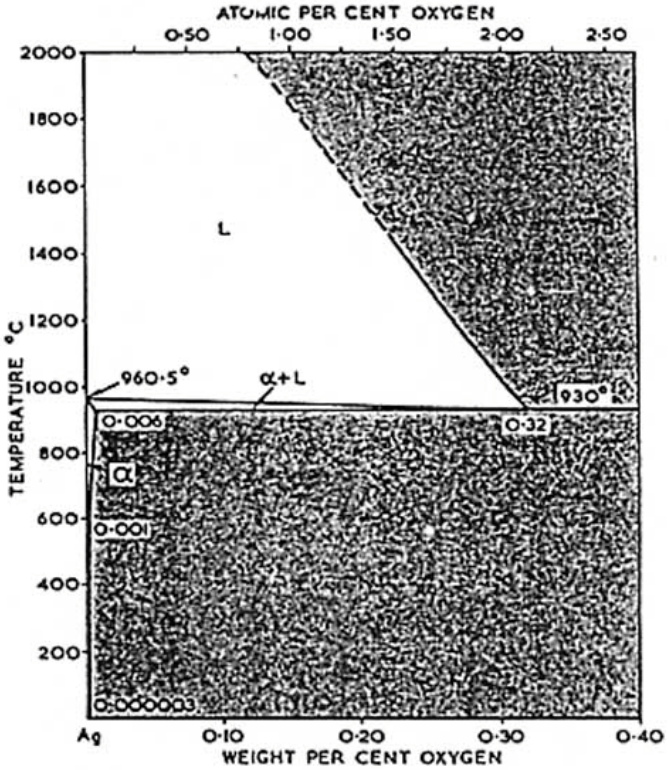
Lawrence Addicks[9] กล่าวว่า ณ ช่วงอุณหภูมิใกล้จุดหลอมเหลวของเงินความสามารถในการละลายของออกซิเจนในเงินมีค่าต่างกันมากถึง 20 เท่าของปริมาตรที่ละลายเมื่อมีความแตกต่างอุณหภูมิเพียง 50°C จาก 973°C เป็น 923°C และ J.C. Chatson[10] ได้อ้างถึงการค้นพบการละลายต่ำสุดที่ 400°C ของ Eichenauer และ Muller ในปี 1962ว่า ค่าต่ำสุดนี้จะน้อยกว่าที่อุณหภูมิใกล้จุดหลอมเหลวถึง 10 เท่า ดังนั้นความสามารถในการละลายมีค่าสูงสุดที่ 0.32% wt ดังรูปที่ 3.7 และออกซิเจนส่วนเกินจะทำปฏิกิริยากับเงินออกไซด์นี้เมื่ออุณหภูมิต่ำลงจะสลายกลับเป็นเงินกับออกซิเจน อย่างไรก็ตาม ข้อมูลการเปลี่ยนแปลงปริมาณออกซิเจนที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 3.3[11] และ Podgurski และ Davis[12] ได้หาความสัมพันธ์ของการละลายของออกซิเจนในโลหะเงินได้ตามสมการ (4) ซึ่งได้จากข้อมูลในตารางที่ 3.4 ผลที่ได้นี้ใกล้เคียงกัน คือ การละลายจะสูงสุดที่ประมาณ 0.305% ของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 973°C

$$\text{Log } S = -0.840 - (2250/T) + \tfrac{1}{2}\log P \qquad (4)$$

เมื่อค่า S คือ ค่าการละลายของออกซิเจนในเนื้อโลหะ (cm^3 of O_2/g)

T คือ อุณหภูมิ (Kelvin)

P คือ ความดันย่อยของออกซิเจนในบรรยากาศ (mm. Hg)



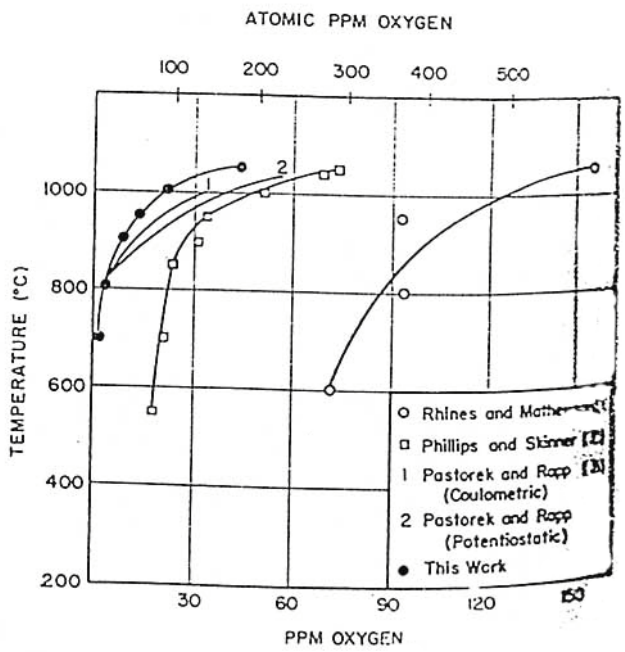
รูปที่ 3.7 แผนภูมิสมดุลของระบบ Ag-O แสดงการละลายของออกซิเจนที่ความดันของออกซิเจน 1 บรรยากาศ (โลหะผสมในพื้นที่แรเงาไม่สามารถเกิดขึ้นได้ที่ความดันออกซิเจน 1 atm

ตารางที่ 3.3 ผลของอุณหภูมิและความดันต่อการละลายออกซิเจนในเงินหลอมเหลว

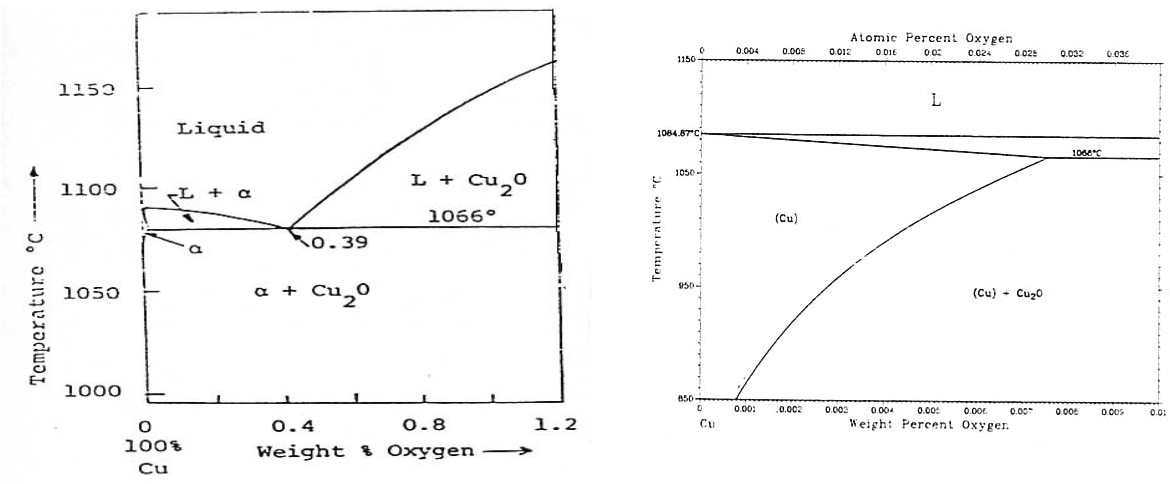
อุณหภูมิของโลหะเงิน	ค่าการละลายของออกซิเจน, S	ออกซิเจน (% wt.) ในเงิน
300	-	$3 * 10^{(-5)}$
400	-	0.00014
500	-	0.00044
600	-	0.00107
700	-	0.00216
800	-	0.00381
900	-	0.00614
973	213.5	0.305
1024	205.6	0.295
1075	194	0.277
1125	185	0.264

ตารางที่ 3.4 แสดงผลของความดันออกซิเจนต่อการละลายของออกซิเจนในโลหะเงินที่ 970°C

ความดันของออกซิเจน (Po_2)	ค่าการละลายของออกซิเจน, S	$(Po_2)^{½}/S$
1203	248	0.14
760	193.5	0.14
488	157	0.13
346	134	0.14
209	108	0.13
150	93	0.13
120	82	0.13
39	44	0.14



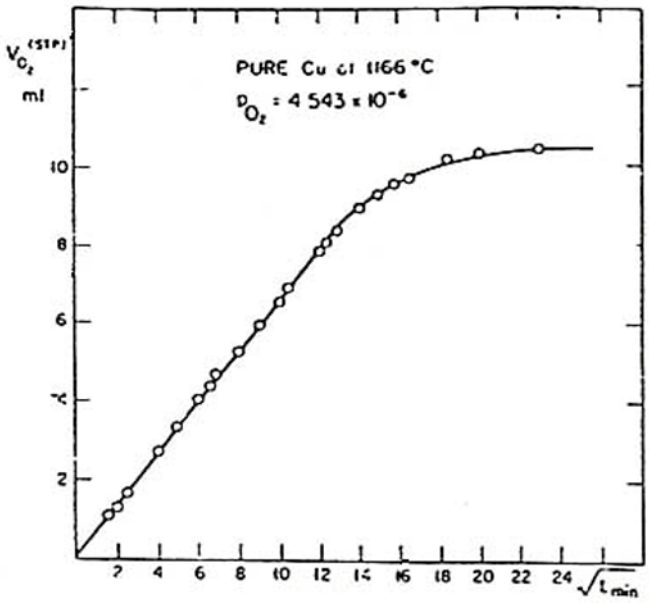
รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับการละลายของออกซิเจนในทองแดง (สถานะของแข็ง)



(ก) (ข)

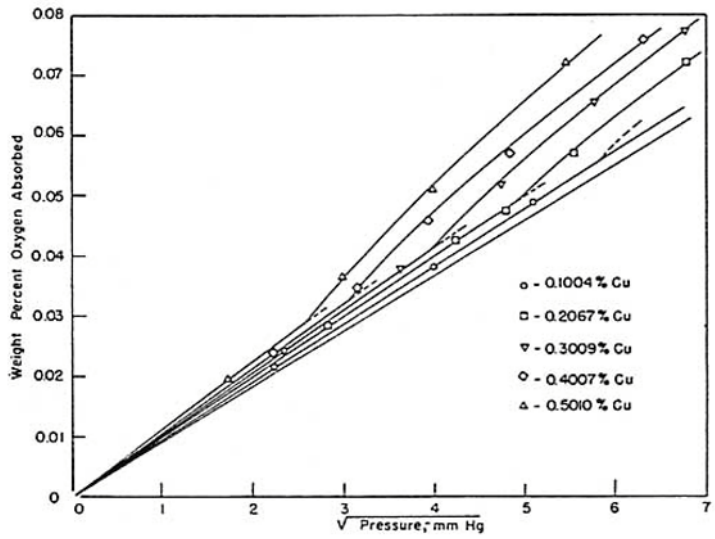
รูปที่ 3.9 แผนภูมิสมดุล Cu-O

การละลายของออกซิเจนในทองแดงที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะเป็นลักษณะเดียวกันกับในเงิน กล่าวคือ ออกซิเจนจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิ ส่วนระยะเวลาที่ใช้ในการเข้าสู่สมดุลการละลายที่อุณหภูมิใด ๆ ของออกซิเจนในเงินในรูปที่ 3.6 ของ Diaz และ Richardson[13] เปรียบเทียบกับระยะเวลาเข้าสู่สมดุลของการละลายออกซิเจนในทองแดงในรูปที่ 3.10 ของ El-Naggar และ Parlee[14] พบว่าการละลายของออกซิเจนในเงินจะช้ากว่าในทองแดง ในขณะที่ปริมาณการละลายออกซิเจนที่สมดุลในทองแดงจะต่ำกว่าในเงิน ตัวอย่างเช่นที่อุณหภูมิ 1056°C ออกซิเจนละลายได้สูงสุดเพียง 0.007%



รูปที่ 3.10 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณออกซิเจนที่ถูกละลายในโลหะทองแดงหลอมเหลวและเวลาที่สังเกตได้

การละลายของออกซิเจนในเงินผสมระบบ Ag-Cu-O มีตัวแปรที่ต้องพิจารณาเพิ่มเติมจากอุณหภูมิและความดันบรรยากาศคือ ส่วนผสมของทองแดง Parlee และ Sacris[15] ได้ศึกษาถึงระบบโลหะเงินที่มีทองแดงละลายเพียงเล็กน้อย พบว่าการเพิ่มปริมาณทองแดงในเงินเพียงเล็กน้อยในขณะที่มีออกซิเจนละลายอยู่จะเกิดออกไซด์ของทองแดงขึ้นดังรูปที่ 3.11 และเมื่อเพิ่มปริมาณของทองแดงมากขึ้นออกไซด์



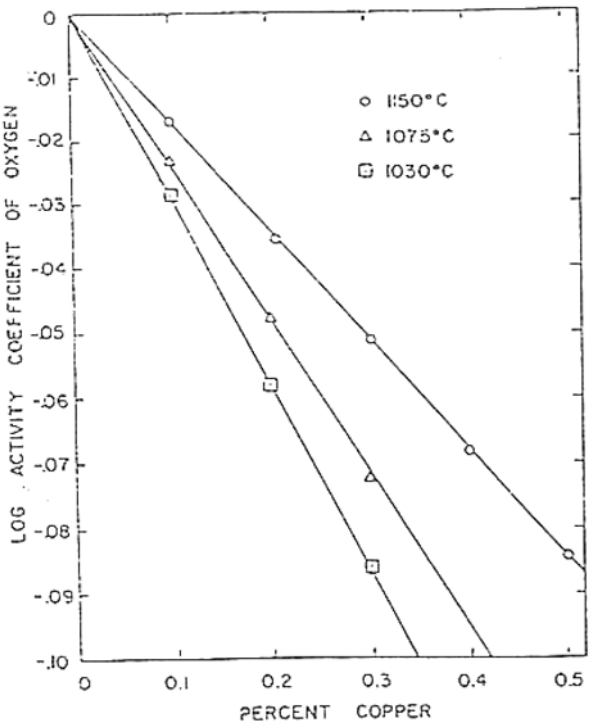
สามารถเกิดขึ้นได้ดีขึ้น

รูปที่ 3.11 แสดงการดูดออกซิเจนของโลหะผสม ในระบบ Ag-Cu ที่อุณหภูมิ 1150°C

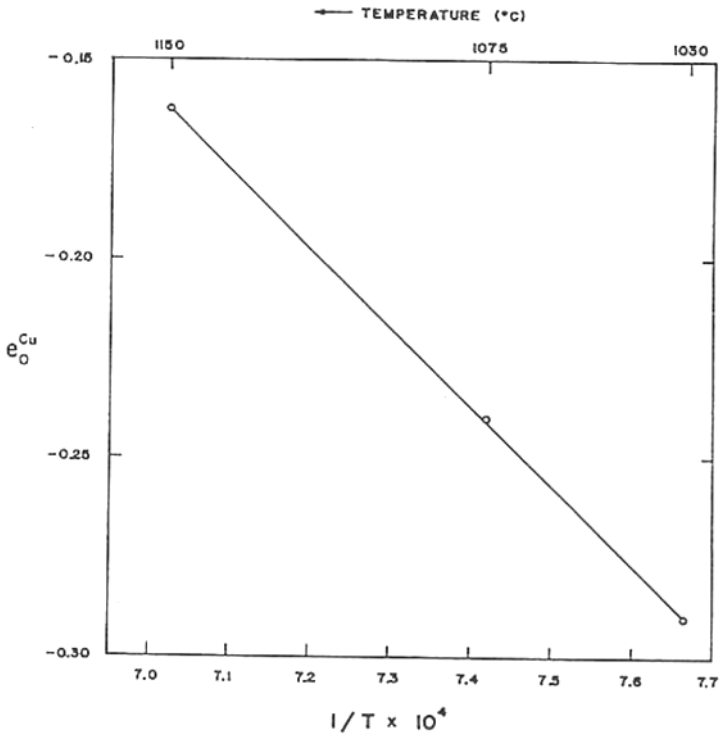
เมื่อโลหะเงินผสมทองแดงมีส่วนผสมทองแดงมากขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการละลายของออกซิเจนลดลงตามไปด้วย โดยที่สภาวะสมดุลของการละลายออกซิเจนในระบบ Ag-Cu-O ของ Parlee และ Sacris [15] นี้ค่า Activity Coefficient(f_o) ซึ่งจะสัมพันธ์กับปริมาณทองแดงแบบเส้นตรงดังรูป 3.12 ซึ่งจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิด้วย ส่วนค่า Activity Interaction Parameter (e_O^{Cu}) ซึ่งหาได้จากสมการ (4) เมื่อนำมาเขียนกราฟหาความสัมพันธ์ของค่า e_O^{Cu} กับอุณหภูมิก็จะได้ความสัมพันธ์ดังสมการ (6) และรูปที่ 3.13

$$e_O^{Cu} = \partial(\log f_o)/\partial(\%Cu) \qquad (5)$$

$$e_O^{Cu} = 1.218 - 1965/T \qquad (6)$$

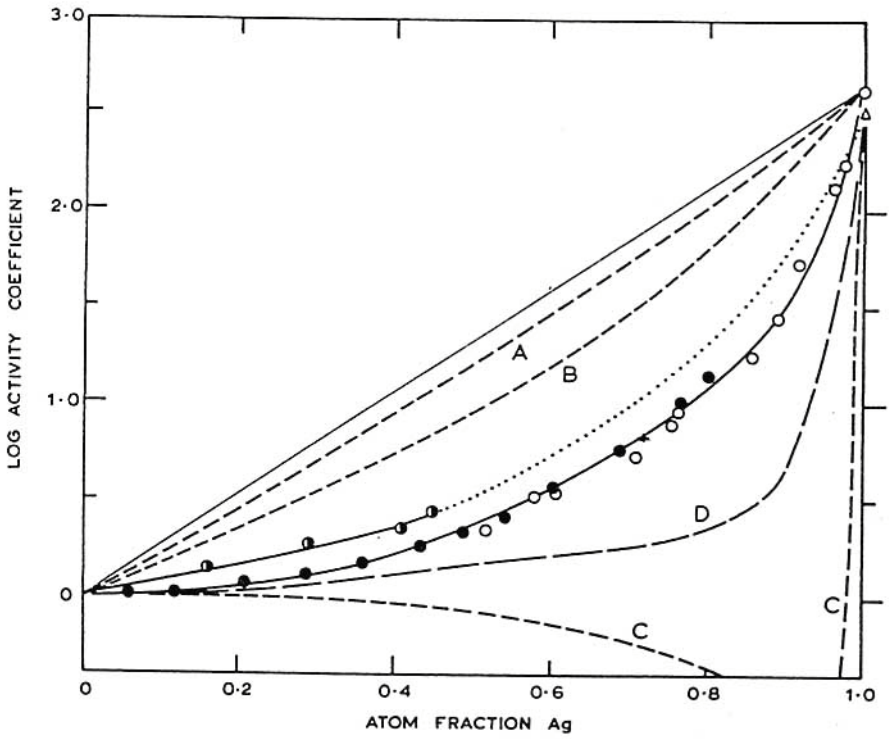


รูปที่ 3.12 ผลของทองแดงต่อค่า Activity Coefficient ของออกซิเจนในระบบ Ag-Cu ที่ความดันของออกซิเจน 9 mm-Hg



รูปที่ 3.13 ผลของอุณหภูมิต่อค่า Interaction Coefficient ของออกซิเจนกับทองแดง ในโลหะเงินหลอมเหลว

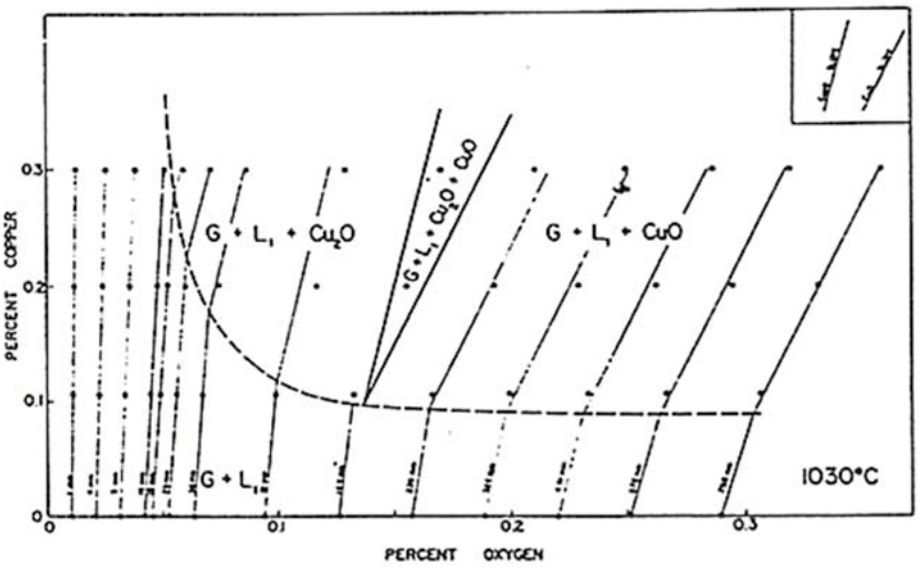
การศึกษาของ Fruehan และ Richardson[16] ที่ 1100°C เมื่อนำโลหะเงินหลอมเหลวและทองแดงหลอมเหลวที่มีออกซิเจนละลายอยู่ทั้งสองชุดมาผสมกัน ค่าออกซิเจนที่วัดได้ในโลหะผสมจะมีค่าเท่ากับผลรวมของออกซิเจนในโลหะบริสุทธิ์ก่อนการผสม และยังพบว่าที่ส่วนผสมเดียวกัน ไม่ว่าจะทำการเติมเงินในทองแดงหรือเติมทองแดงในเงินผลที่ได้เหมือนกัน แต่ที่ส่วนผสมต่างกันพบว่า ค่า Activity Coefficient จะเปลี่ยนค่าตามส่วนผสมดังรูปที่ 3.14 โดยเชื่อว่าการละลายของออกซิเจนในโลหะผสมที่ทุกส่วนผสมจะเป็นไปตาม Henry's Law เช่นเดียวกับการละลายของออกซิเจนในเงินหรือในทองแดงบริสุทธิ์ จากรูปจะเห็นว่า ที่เปอร์เซนต์ทองแดงในเงินน้อย ๆ ค่า Activity Coefficient จะลดลงเมื่อปริมาณทองแดงในเงินมากขึ้นจนกระทั่งสัดส่วนอะตอมของเงินในระบบเท่ากับ 0.8-0.9 ค่า Activity Coefficient จะค่อย ๆ ลดลง แสดงว่าการละลายของออกซิเจนในระบบ Ag-Cu-O จะต่ำกว่าในระบบ Ag-O



รูปที่ 3.14 การแปรเปลี่ยนค่า Activity Coefficient ของออกซิเจน ตามสัดส่วนอะตอมของเงินในระบบ Ag-Cu-O เมื่อ A : Regular Model, B : Quasichemical Model (z = 8)
C : "Molecular" Quasichemica Model, D : Quasichemical Model (z = 1)
● : 1100°C (เริ่มด้วย Cu+O), O : 1100°C (เริ่มด้วย Ag+O), ◑ : 1200°C (เริ่มด้วย Cu+ O)
Δ : 1200°C (เริ่มด้วย Ag+O)

3.5 การลดก๊าซออกซิเจนในโลหะเงินผสม

เมื่อพิจารณาถึงการเกิดออกไซด์ของเงินผสมจากผลการศึกษาของ Parlee และ Sacris[15] จะทำให้เกิดสมดุลใหม่ของการละลาย โดยเริ่มจากเมื่อสัดส่วนระหว่าง O/Cu ในสมดุลเดิมมีมากพอที่จะเริ่มเกิดออกไซด์ของ $CuO_{0.529}$ ขึ้นก่อน จากนั้นเมื่อเพิ่มการละลายของออกซิเจนโดยการเพิ่มความดัน จะทำให้ออกไซด์ที่ได้มีเสถียรภาพมากขึ้นจนกลายเป็น Cu_2O และ CuO ตามลำดับ ออกไซด์นี้ก็จะอิ่มตัวที่สมดุลใหม่ สมดุลของการเกิดออกไซด์ของระบบจะเป็นไปดังรูปที่ 3.15 สำหรับระบบที่มีทองแดงปริมาณน้อย ๆ ที่ 1030°C



รูปที่ 3.15 กราฟที่พลอตจาก Isoactivity Lines ที่ 1030°C ของระบบ Ag-Cu-O ที่ปริมาณทองแดงน้อย ๆ (Silver-rich corner)

ในกระบวนการสกัดโลหะให้บริสุทธิ์ เช่น การทำโลหะเงินให้บริสุทธิ์จะอาศัยหลักการเกิดออกไซด์ได้ด้วยเช่นกัน โดยสารมลทิน เช่น ทองแดงจะถูกดึงออกจากเนื้อโลหะเงิน โดยจะรวมกับออกซิเจนในโลหะหลอมเหลวได้ดีกว่าเงินทำให้ได้ออกไซด์ของมลทิน (ทองแดงออกไซด์) กลายเป็นตะกรัน (Slag) หรือในการทำทองแดงให้บริสุทธิ์ก็จะใช้วิธีเติม P, Si, CO/CO^2 หรือการปรับค่า emf ของเซลล์ไฟฟ้าเคมี ดังนั้นเมื่อพิจารณาเงินสเตอร์ลิงที่มีทองแดงผสมอยู่ จะพบว่าทองแดงมีผลต่อการลดออกซิเจนในเนื้อโลหะเงินด้วย แต่การลดออกซิเจนในโลหะผสม Ag-Cu-O ที่มีทองแดงจำนวนมากนั้นมักจะใช้ธาตุผสมบางชนิดช่วยลดออกซิเจน เพราะทองแดงออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะก่อให้เกิดปัญหาผิว ตัวเรือนเป็นคราบดำคราบแดงหรือจุดดำแดง ทำให้คุณภาพผิวตัวเรือนลดลง ดังนั้นแม้ทองแดงจะช่วยลดปัญหาตามดจากการละลายก๊าซออกซิเจน แต่ก่อให้เกิดปัญหา คุณภาพผิวต่ำแทน

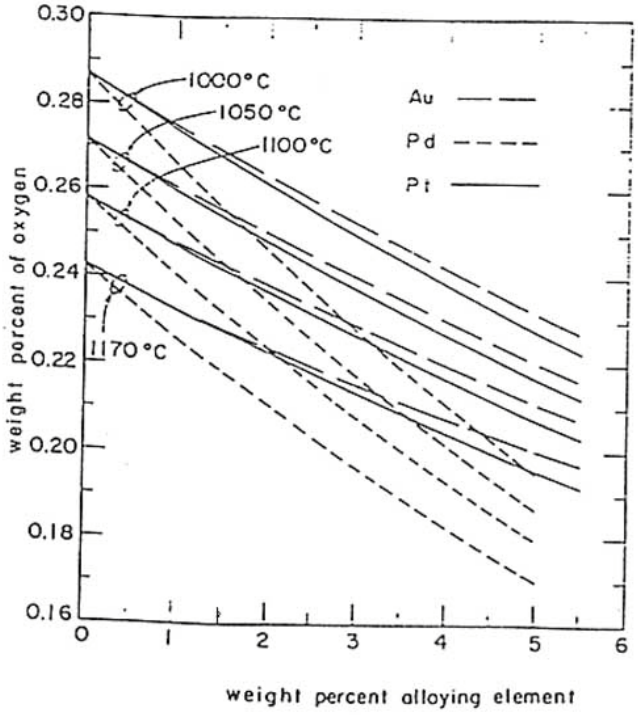
ที่ผ่านมาแม้ว่าจะมีการศึกษาระบบ Ternary ของ Ag-Cu-O มาบ้างแล้ว แต่พบว่าจะกล่าวเพียงการเกิดออกไซด์ที่สมดุลมากกว่าที่จะกล่าวถึงการละลายของออกซิเจนตรง ๆ จากคำอ้างของ Fruehan และ Richardson[16] ที่ว่าไม่มีการเกิดออกไซด์ ขณะที่ทำการศึกษาระบบ Ag-Cu Alloys ทุก ๆ ส่วนผสมค่า Activity Coefficient ที่ได้จะต่ำกว่าผลของ Parlee และ Sacris ถึง 20% และต่ำกว่าที่ได้จากผลของ Model ต่าง ๆ ดังเส้น A, B, C ในรูปที่ 3.14 ซึ่งอาศัยข้อมูลของ Binary System ที่ผ่านมาใช้ในการคำนวณแบบคร่าว ๆ

โดยสรุปแล้วผลของทองแดงในเงินผสมที่มีเพียงเล็กน้อยก็สามารถลดปริมาณออกซิเจนได้ และจะเกิดเป็นออกไซด์บางส่วน แต่ในกรณีเงินผสมที่มีทองแดงมากขึ้น เช่น เงินเหรียญหรือเงินสเตอร์ลิงการ

ละลายของทองแดงที่มีปริมาณมากพอจะเกิดออกไซด์ทันทีโดยเฉพาะในสภาวะที่มีก๊าซออกซิเจนสูง เช่น ในอากาศปกติ กลไกการเกิดออกไซด์เร็วขึ้น ดังเช่นรายงานการวิจัยของ Nuda และ Geiger[17] ที่ว่า การลดออกซิเจนใน 3 ระบบ ได้แก่ ระบบ Cu-O, Ag-50Cu และ Ag-0.5Cu พบว่า ในเงินเกือบบริสุทธิ์จะมีค่า Oxygen Diffusivity (D_o) สูงที่สุด รองลงมาคือ Ag-50Cu และ Cu-O ตามลำดับ แสดงว่าออกซิเจนสามารถแพร่เข้าไปในโลหะเงินได้เร็วมาก ส่วนโลหะทองแดงจะสามารถจับออกซิเจนได้ดีเป็นพิเศษ การแพร่ของออกซิเจนจึงช้า เมื่อทำการลดออกซิเจนในทองแดงจะพบว่าช่วงท้ายของกระบวนการยังคงเหลือออกซิเจนระดับหนึ่ง และจะเกิดการละลายกลับของออกซิเจนได้ดี ในการทดลองเป่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ลดออกซิเจนโดยเกิดปฏิกิริยาให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ปรากฏว่า สัดส่วน CO_2/CO ลดลง ซึ่งตรงกับการอธิบายของ Robert A. Rapp และคณะ[18] ที่ว่า เมื่อออกซิเจนลดลงถึงระดับต่ำสุดแล้วจนไม่สามารถลดลงได้ต่อไปอีก อันเป็นผลจากความสามารถในการดูดจับออกซิเจนของทองแดง

ดังนั้น ในกรณีของ Ag-50 Cu Alloy ที่มีค่า D_o มากกว่าทองแดง และน้อยกว่าโลหะเงิน การละลายของออกซิเจนในโลหะผสมนี้น่าจะมากกว่าทองแดงและน้อยกว่าโลหะเงินด้วย เมื่อทำการทดลองลดออกซิเจนในโลหะผสมนี้ ในรายงานของ Nunda และ Geiger[17] พบว่า เมื่อใช้ CO ลดก๊าซออกซิเจนในโลหะผสม Ag-50Cu จะได้สัดส่วน CO_2/CO มากขึ้น ในช่วงท้ายของการลดก๊าซ แสดงว่ามีการละลายกลับของออกซิเจนน้อยกว่าในโลหะทองแดง

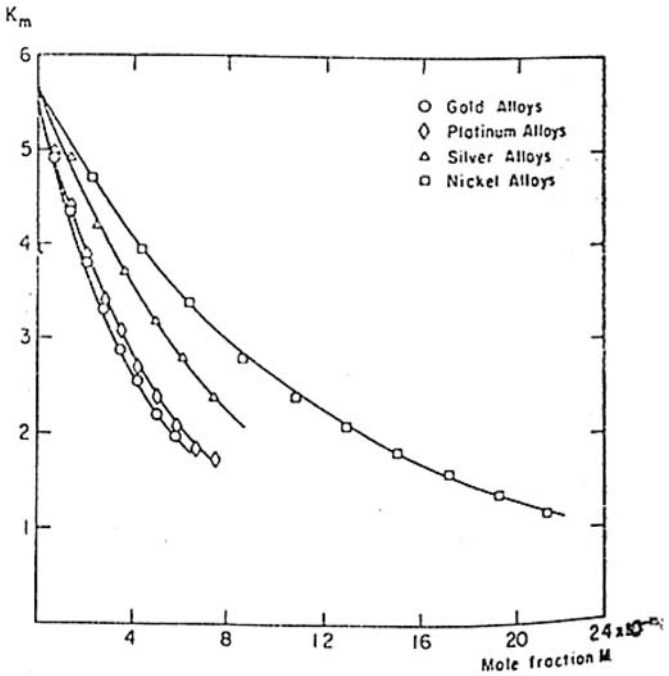
เมื่อพิจารณาจากการลดออกซิเจนออกจากโลหะเงินในกรณีการทดลองของ Lupis และ Elliott[19] โดยใช้ Au, Pt, Pd ซึ่งได้ผลดังรูปที่ 3.16 จะเห็นว่า เมื่อ Nobility ของเงินมากขึ้นออกซิเจนจะลดลง หรือปริมาณธาตุผสมที่เป็นโลหะมีตระกูลมีมากขึ้น จะทำให้ปริมาณของออกซิเจนในเนื้อโลหะลดลง



รูปที่ 3.16 ผลของธาตุผสม (M wt%) ในระบบ Ag-M-O ต่อ การละลายของออกซิเจน ในเงินที่ความดันออกซิเจน 1 atm

ถึงแม้ว่าไม่มีข้อมูลการละลายของออกซิเจนในเงินผสมทองแดงที่ 1100°C แต่ข้อสมมุติฐานที่น่าจะเป็นไปได้คือ การละลายของออกซิเจนในเงินผสมทองแดงเท่ากับผลรวมของการละลายของออกซิเจนในเงินบริสุทธิ์กับการละลายของออกซิเจนในทองแดงก่อนที่นำมาผสมกัน ดังนั้น ค่าการละลายของออกซิเจนในทองแดงในรูปของการละลายเท่ากับ 0.0075 wt% ที่ 1066°C และการละลายของออกซิเจนในเงินบริสุทธิ์เท่ากับ 0.32 wt%

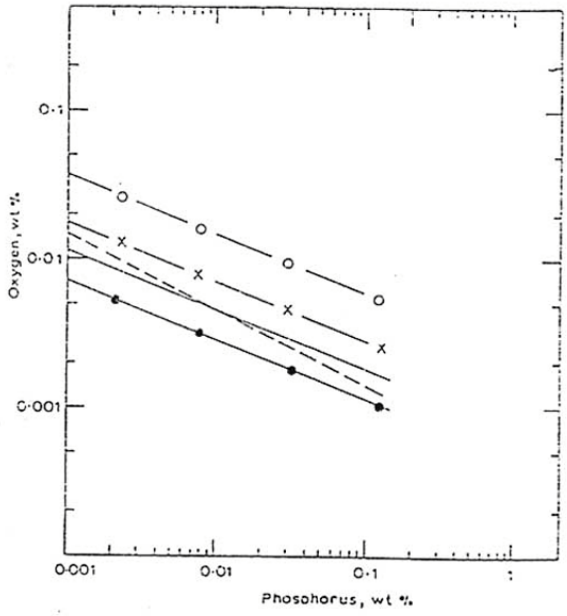
หลักการเพิ่ม Nobility แก่โลหะเงินในรูป 3.16 สามารถนำประยุกต์ใช้กับการลดออกซิเจนในทองแดงผสม ในกรณีที่ความดันออกซิเจนต่ำมาก ๆ เมื่อปริมาณของโลหะมีค่า (%M) ในทองแดงเพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าคงที่สมดุล (Km) ของการละลายออกซิเจนลดลง ดังรูปที่ 3.17 ของ El-Naggar และ Parlee[20] ซึ่งให้ผลในการลดออกซิเจนคล้ายคลึงกับการลดออกซิเจนในเนื้อโลหะเงิน (รูป 3.16)



รูปที่ 3.17 ผลของธาตุผสม (M% wt) ในระบบ Cu-M-O ต่อ ค่าคงที่สมดุล K_m ของระบบ

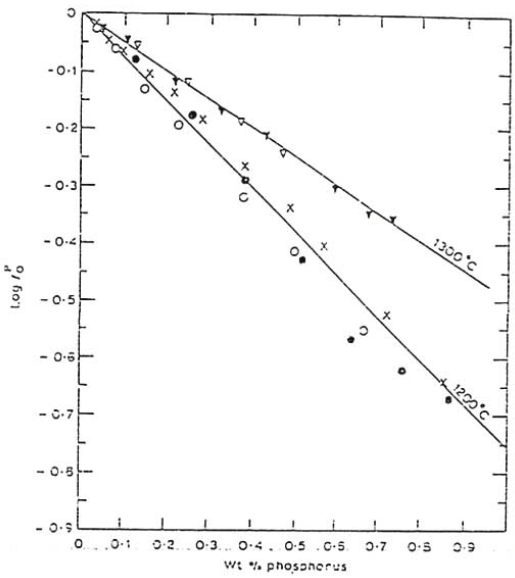
วิธีการที่สำคัญในการกำจัดออกไซด์ของทองแดงคือ การผสม Cu-P ลงใน Cu-O เพื่อลดออกซิเจนได้ผลดังรูปที่ 3.18-3.19 ของ Jacob และ Jeffes[23] และเมื่อเปรียบเทียบกับผลการเติม Si ใน Cu-O ในรูป ที่ 3.20-3.21 ของ Alan Hendry และ Bell[24] ผลของธาตุผสม P และ Si ต่อปริมาณออกซิเจนในโลหะทองแดงนั้น เมื่อวัดออกมาในรูปของค่า Interation Parameter ของการละลายออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 1250°C พบว่า e_O^P = -72.26 ซึ่งเป็นลบมากกว่า e_O^{Si} = -62.0 แสดงว่าฟอสฟอรัสมีอิทธิพลต่อการลด

ออกซิเจนมากกว่า อย่างไรก็ตาม ปัญหาของฟอสฟอรัสจะมีมากกว่าซิลิคอน เช่น ฟอสฟอรัสจะรวมตัวกับทองแดงเกิดเป็นสารประกอบ (Cu_3P) ทำให้โลหะเปราะ โดยปกติการใช้งานฟอสฟอรัสจะใช้ในลักษณะเป็น

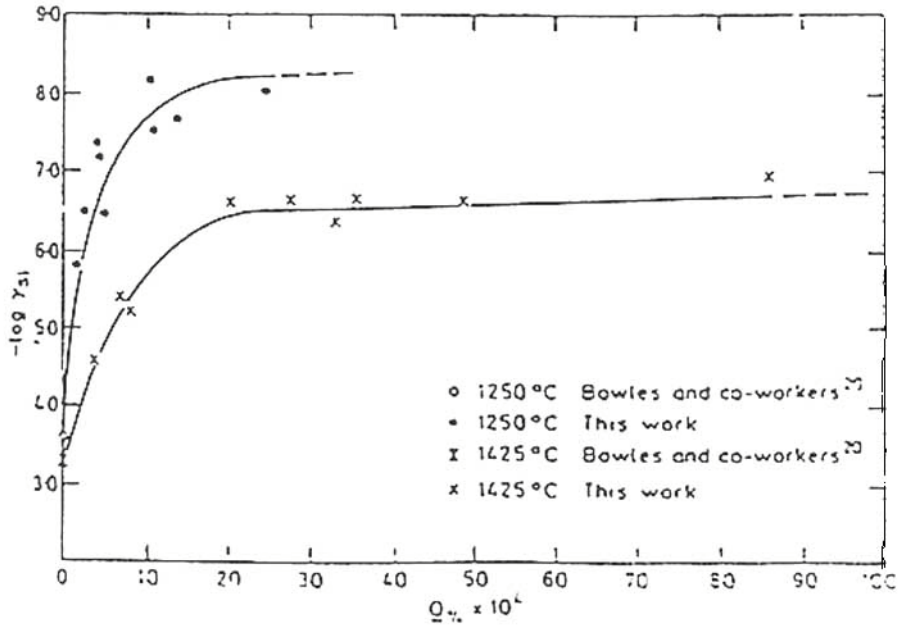


ตัวลดออกซิเจน แต่เพียงอย่างเดียว ในขณะที่ซิลิคอนนอกจากเป็นตัว deoxidize แล้วยังช่วยในด้านกันหมองด้วย

รูปที่ 3.18 สมดุลของออกซิเจนและฟอสฟอรัสในทองแดงหลอมเหลว
ในสมดุลของ Copper Phosphate Slag

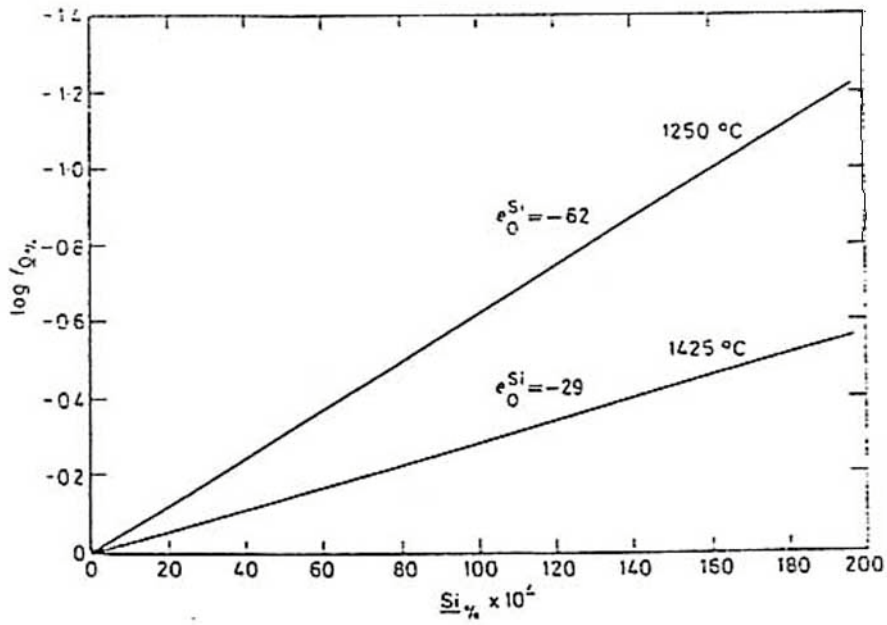


รูปที่ 3.19 การเปลี่ยนแปลงค่า Activity Coefficient ของออกซิเจนในทองแดง



ตามปริมาณของฟอสฟอรัส

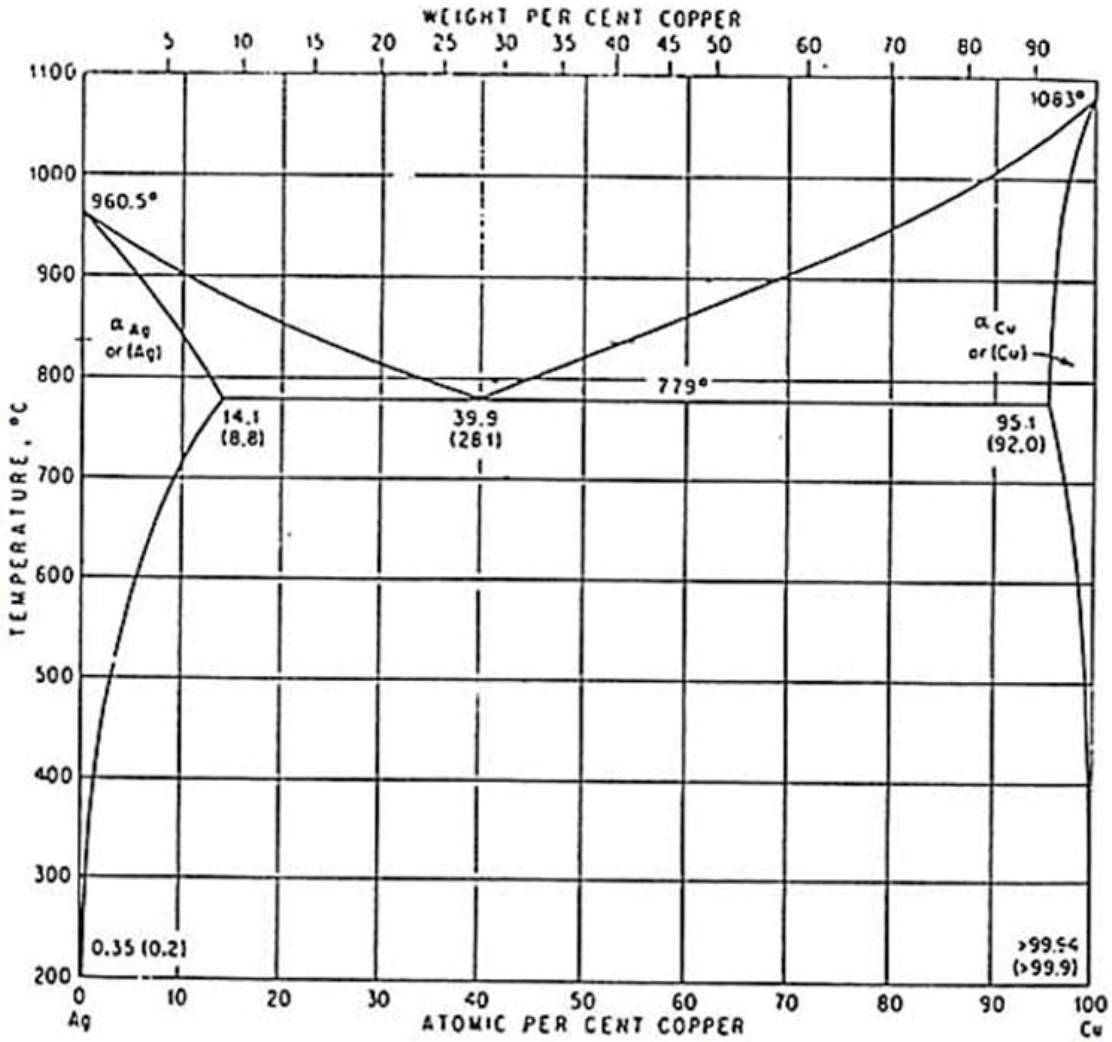
รูปที่ 3.20 การเปลี่ยนแปลงค่า Activity Coefficient ของซิลิคอนในทองแดงตามปริมาณของออกซิเจน



รูปที่ 3.21 การเปลี่ยนแปลงค่า Activity Coefficient ของออกซิเจนในทองแดงตามปริมาณของซิลิคอน

3.6 แผนภูมิสมดุลเฟส (Phase Equilibrium Diagrams)

3.6.1 แผนภูมิสมดุลระบบโลหะผสมเงิน-ทองแดง (Ag-Cu)

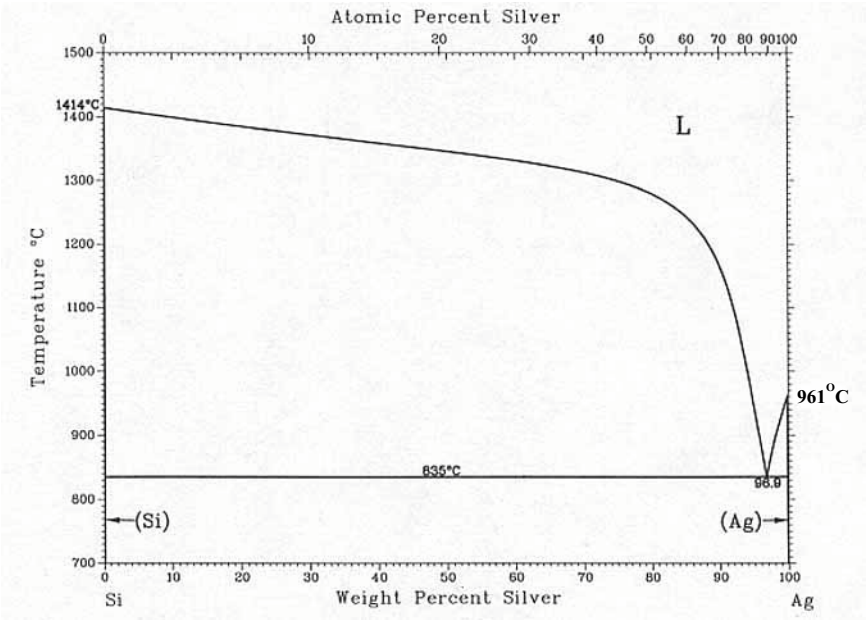


รูปที่ 3.22 แผนภูมิสมดุลระบบโลหะผสม Ag-Cu

ทองแดงเป็นโลหะที่มักถูกนำมาผสมกับโลหะเงิน เพื่อใช้ผลิตเป็นเงินสเตอร์ลิง ดังนั้นเมื่อพิจารณาจากแผนภูมิสมดุลระบบโลหะผสม เงิน–ทองแดง ในรูปที่ 3.22 จะเห็นว่าทองแดงสามารถละลายอยู่ในเงินได้ในรูปสารละลายของแข็ง (Solid Solution) หรือ เฟสอัลฟา (α) สูงสุด 8.8% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 780°C และความสามารถในการละลายของทองแดงนี้จะลดลงเรื่อยๆไม่ว่าจะเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ ตามเส้น Solidus และเส้น Solous ตามลำดับ จากแผนภูมิสมดุลพบว่าอุณหภูมิหลอมเหลว (Liquidus Temperature) ของเงิน สเตอร์ลิง ที่มีปริมาณทองแดง 7.5% โดย น้ำหนักคือ 880°C และอุณหภูมิแข็งตัว (Solidus

Temperature) อยู่ที่ 800°C นอกจากนี้ ยังพบว่าโครงสร้างยูเทคติกที่ประกอบด้วยเฟส 2 ชนิดคือ เฟลอัลฟ้า (α) และ เฟสเบตา (β) เกิดที่ 28.1% ทองแดงโดยน้ำหนัก ณ อุณหภูมิ 780 ^{o}C ในกรณีอัตราการเย็นตัวเป็นไปอย่างช้า ๆ จะพบว่า เงินสเตอร์ลิงจะไม่ปรากฏโครงสร้างยูเทคติกให้เห็น โครงสร้างนี้จะเห็นเมื่ออัตราการเย็นตัวเป็นแบบไม่สมดุลและในงานหล่อ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาเส้น Solous หรือขีดความสามารถในการละลายของทองแดงใน เฟสอัลฟา พบว่าความสามารถในการละลายของทองแดงในเงินสเตอร์ลิงอยู่ที่ปริมาณทองแดง 7.5% โดยน้ำหนัก ณ อุณหภูมิ 760°C และเมื่อลดอุณหภูมิต่ำลงพบว่าทองแดงสามารถละลายในเฟสอัลฟาได้น้อยลงอย่างมาก โดยจะแยกตัวออกมาเป็นเฟสเบตา (β) ล้อมรอบเกรนของเฟสอัลฟา (α) จากพฤติกรรมดังกล่าวจึงทำให้เงินสเตอร์ลิงสามารถเพิ่มความแข็งแรง โดยกระบวนการทำความร้อนได้ เช่นการบ่มเพิ่มความแข็ง (Age hardening) อย่างไรก็ตามในวงการเครื่องประดับไทยยังไม่ค่อยมีการเพิ่มความแข็งด้วยวิธีนี้มากนัก

3.6.2 แผนภูมิสมดุลระบบโลหะผสม Ag – Si

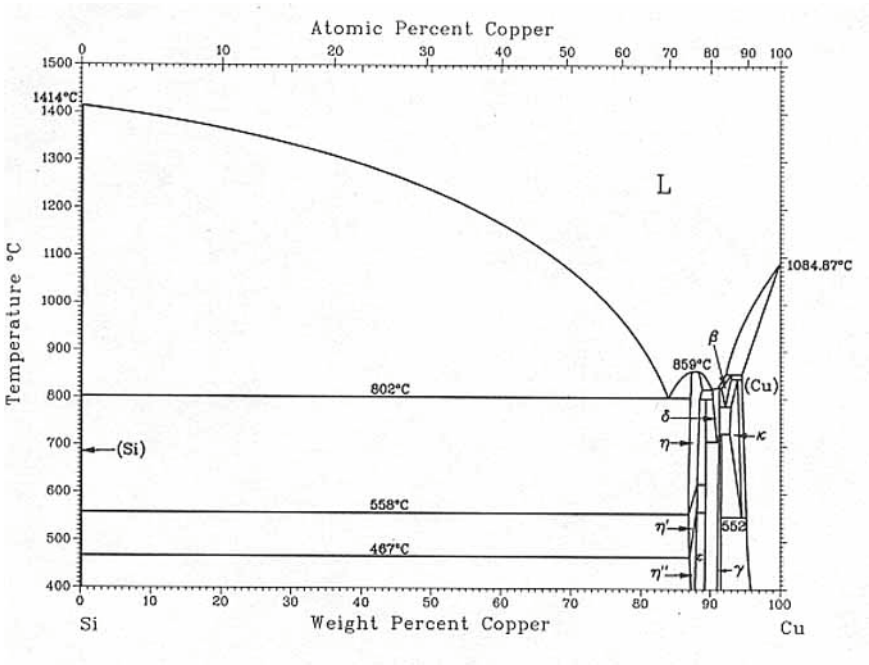


รูปที่ 3.23 แผนภูมิสมดุลระบบโลหะผสม Ag – Si

จากแผนภูมิสมดุลระบบโลหะผสมเงิน-ซิลิคอน ดังรูปที่ 3.23 จะพบว่า ธาตุซิลิคอนแทบจะไม่สามารถละลายในเงินเป็นในรูปของละลายของแข็งได้เลย และพบจุดยูเทคติกที่อุณหภูมิ 835°C โดยส่วนผสมทางเคมีอยู่ที่เงิน 96.9% โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยังพบว่า โครงสร้างยูเทคติกประกอบด้วยเฟสเงินและเฟสซิลิคอน ซึ่งความสามารถในการละลายระหว่างกันของธาตุทั้งสองต่ำมาก ทำให้ไม่เกิดสารละลายของแข็งขึ้น แต่จะเป็นเฟสของเงินบริสุทธิ์กับซิลิคอนบริสุทธิ์ อย่างไรก็ตาม ในการทดลองนี้มีการเติมซิลิคอนในช่วง 0.1-0.5% โดยน้ำหนัก โดยเติมซิลิคอนในรูปของคอบเปอร์ซิลิไซด์ ซึ่งอาศัยทองแดงเป็นโลหะที่ให้ซิลิคอนมาละลายอยู่เพื่อป้องกันการแยกตัวซิลิคอนออกมาเป็นเฟสซิลิคอนบริสุทธิ์ เพราะซิลิคอนเป็นเฟสที่

เปราะมาก อย่างไรก็ตามซิลิคอนที่อยู่ในทองแดงก็มีผลทำให้เฟสทองแดงมีความแข็งเพิ่มและความเหนียวลดลง ซึ่งจะอธิบายต่อไปในหัวข้อ 4.5.3

3.6.3 แผนภูมิสมดุลระบบ โลหะผสม Cu-Si

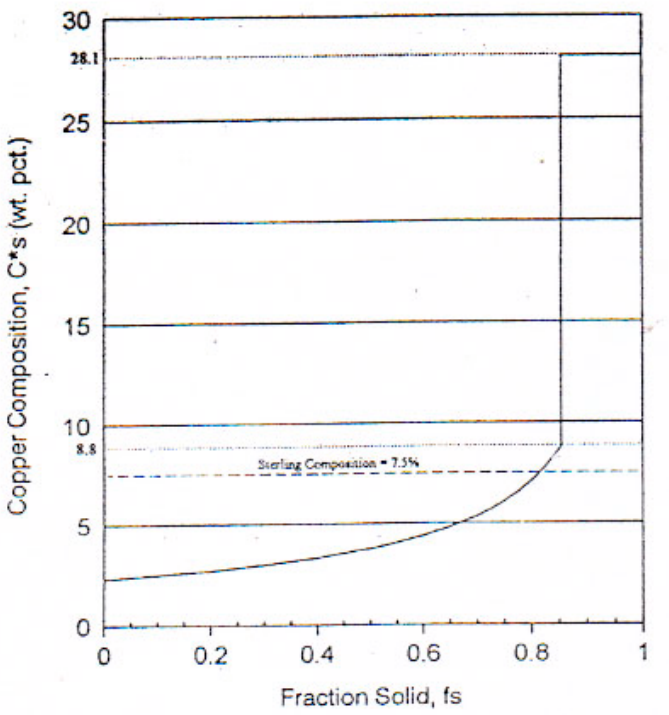


รูปที่ 3.24 แผนภูมิสมดุลระบบ โลหะผสม Cu-Si

จากการทดลอง ซิลิคอนที่ใช้ในรูปคอปเปอร์ซิลิไซด์ที่ อัตราส่วนระหว่างทองแดงต่อซิลิคอนเท่ากับ 70 -30 โดยน้ำหนัก ทำให้ต้องพิจารณาถึงอุณหภูมิหลอมเหลวของโลหะผสมนี้ ด้วยจากแผนภูมิสมดุลพบว่า โลหะผสมทองแดง-ซิลิคอนที่ส่วนผสมนี้ จะมีจุดหลอมตัวอยู่ที่ประมาณ1070^{O} C ดังนั้นในการหลอมจะต้องหลอมที่อุณหภูมิสูงกว่านี้เพื่อให้แน่ใจว่าทองแดง-ซิลิคอนสามารถละลายได้หมด ทองแดงซิลิคอนในอัตราส่วนดังกล่าวจะมีคุณสมบัติเปราะ แตกหักได้ง่าย และมีสีขาว หลังจากนั้นจึงนำไปผลิตเป็น Master Alloy ที่มีอัตราส่วนระหว่างทองแดงต่อซิลิคอนเท่ากับ 90:10 เพื่อลดจุดหลอมเหลวและง่ายต่อการผลิตเป็นชิ้นงานเงินสเตอร์ลิงที่ผสมซิลิคอนต่อไป

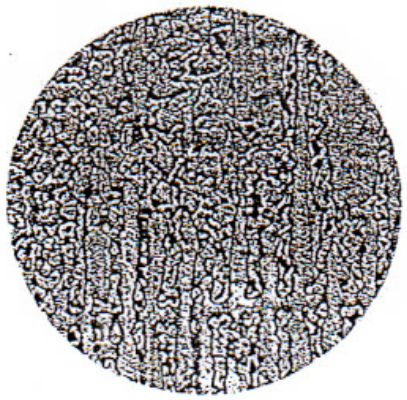
3.7 โครงสร้างจุลภาคของเงินสเตอร์ลิง

ในสภาพการหล่อปกติ การแข็งตัวของโลหะผสมเงินสเตอร์ลิง จะเป็นแบบไม่สมดุล ส่วนผสมทางเคมีจึงมีการเปลี่ยนแปลงจากแผนภูมิสมดุลระบบโลหะผสม เงิน – ทองแดง ซึ่งอธิบายดังกราฟ



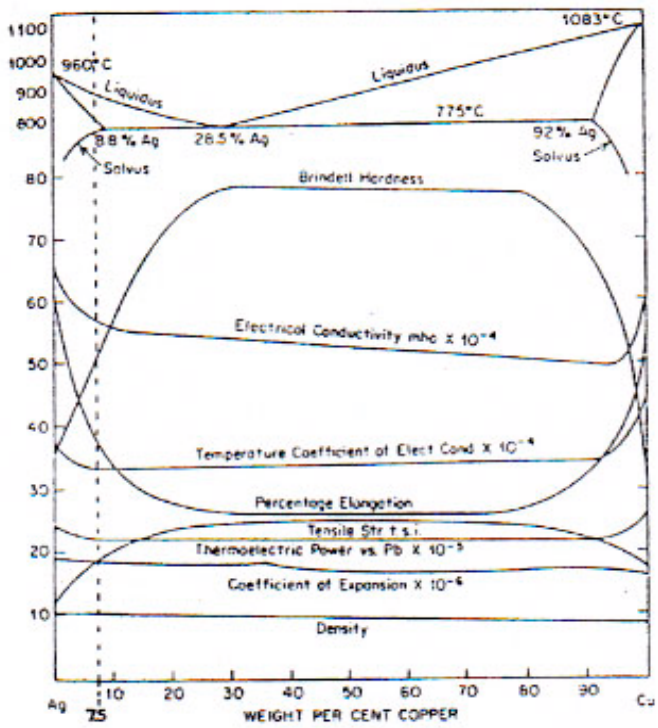
รูปที่ 3.25 กราฟแสดงความเข้มข้นของทองแดงกับสัดส่วนการแข็งตัวของ Ag – Cu 7.5% wt

จากกราฟความเข้มข้นของทองแดงกับสัดส่วนการแข็งตัวตามรูปที่ 3.25 ข้างต้น อธิบายไว้ว่า ความเข้มข้นของทองแดงจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ระหว่างการแข็งตัว จนถึงขีดจำกัดความสามารถในการละลายของทองแดง ในเฟสที่มีปริมาณเงินมาก คือเฟส α ซึ่งมีปริมาณทองแดงละลายอยู่ที่ขีดจำกัดนี้เท่ากับ 8.8% โดยน้ำหนัก และที่ขีดจำกัดการละลายนี้ ของเหลวที่เหลืออยู่ จะให้เฟสยูเทคติก ที่ 28.1% Cu ซึ่งเฟสนี้ประกอบด้วยเฟสที่มีทองแดงมาก (β) กับเฟสที่มีเงินมาก (α) หลังจากการแข็งตัวของเงินสเตอร์ลิงอย่างสมบูรณ์แล้ว จะได้โครงสร้างที่มีลักษณะ Segregation Structure ที่มีลักษณะเป็นโครงสร้างเดนดริติริก (dendritic Structure) ที่ประกอบด้วยเฟสที่มีทองแดงมาก (β) ซึ่งจะเห็นเป็นสีเข้ม และเฟสที่มีเงินมาก (α) ซึ่งจะเห็นเป็นสีอ่อนดังรูปที่ 3.26 นอกจากนี้ จากกราฟยังเห็นได้ว่ามีลักษณะของการเกิดคอริ่ง (Coring) ให้เห็นอีกด้วย



รูปที่ 3.26 โครงสร้างจุลภาคของเงินสเตอร์ลิง (โครงสร้างเดนไดรท์คือ เฟส α โครงสร้างที่มีสีดำ (เข้ม) คือโครงสร้างยูเทคติก)

3.8 คุณสมบัติทางกลของเงินสเตอร์ลิง



รูปที่ 3.27 คุณสมบัติต่างๆ ของระบบโลหะผสมเงิน – ทองแดง

แผนภูมิ รูปที่ 3.27 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณทองแดง แผนภูมิสมดุล คุณสมบัติทางกลและฟิสิกส์ อื่น ๆ ของระบบโลหะผสมเงิน-ทองแดง ซึ่งจะเห็นได้ว่า ค่าความแข็งของเงินสเตอร์ลิงจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณทองแดงจนถึงที่ 28.5%wt (จุดยูเทคติก) จากนั้นค่าจะคงที่ไปจนถึง 80%wt ของ

ทองแดง และเมื่อปริมาณทองแดงเพิ่มไปกว่าจุดนี้ ความแข็งจะลดลงอันเนื่องมาจากเกิด primary β เพิ่มสูงขึ้น ค่าความแข็งที่เพิ่มขึ้นนี้มาจากเฟสทองแดง (β) และโครงสร้างยูเทคติก โดยปกติแล้วเงินสเตอร์ลิงที่ได้จากการหลอมเหลวแล้วปล่อยให้เย็นตัวในอากาศจะมีความแข็งประมาณ 63-76 Hv ขณะที่เงินบริสุทธิ์จะมีค่าความแข็งอยู่ที่ 27 Hv

ส่วนความเหนียวของโลหะผสมจะลดลงเมื่อปริมาณทองแดงเพิ่มขึ้นจนถึง 28.5 %wt และจะคงที่จนกระทั่งถึง 80%wt

กลไกที่ทำให้ความแข็งแรงของเงินสเตอร์ลิงมีค่ามากกว่าเงินบริสุทธิ์ คือการเพิ่มความแข็งแรงโดยการละลายของธาตุในสภาพสารละลายของแข็ง (Solid Solution Hardening) และการเพิ่มความแข็งแรงโดยการตกตะกอน (Precipitation Hardening) หรือที่เรียกว่าการบ่มเพิ่มความแข็ง (Age Hardening) ซึ่งจะได้ความแข็งสูงถึง145 Hv ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า เมื่อเทียบกับความแข็งก่อนบ่ม (63-76 Hv) ขั้นตอนในการบ่มเพิ่มความแข็ง เริ่มด้วยการอบให้เป็นเฟสเดียวกัน (Solution treatment) ที่ 745 ^{O}C เป็นเวลา 30นาที แล้วทำการอบชุบให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Quenching) และอบบ่ม (Aging) ที่ 300 ^{O}C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.9 ความต้านทานต่อการหมองของโลหะเงินผสม

ในบรรดาโลหะมีค่าทั้งมวล โลหะเงินสามารถทำปฏิกิริยาซัลเฟอร์ในบรรยากาศได้ดีที่สุด สารประกอบซัลไฟต์ที่เกิดขึ้นจะมีสีดำที่ผิวนอก สภาวะที่เกิดซัลไฟต์ได้ง่ายคือ บรรยากาศที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงในห้องครัว หรือบรรยากาศที่มีซัลเฟอร์ปริมาณมากพอที่จะเกิดการหมองได้ เช่นก๊าซจากท่อไอเสียรถยนต์หรือจากโรงงาน ต่าง ๆ ที่มีซัลเฟอร์อยู่ ลักษณะทางกายภาพของเงินซัลไฟต์จะทำให้ผิวเงินมีลักษณะด้าน (Dulling) นอกจากเงินซัลไฟด์ที่เกิดจากในบรรยากาศมี H_2S หรือ SO_2 แล้วยังมีสารประกอบอย่างอื่นที่ทำให้เกิดเงินซัลไฟด์ได้ เช่น สารโพลิเมอร์บางชนิดที่มีซัลเฟอร์ผสมอยู่ (ถุงพลาสติก) ความชื้นในบรรยากาศนับว่าเป็นตัวแปรที่ช่วยให้เกิดการหมองขึ้นได้ง่ายยิ่งขึ้น

รายงานของ Raub[23] เสนอว่า ความหนาของชั้นฟิล์มขึ้นกับปริมาณธาตุผสม โดยเฉพาะการมีปริมาณทองแดงในเงินมากกว่า 80% จะเกิดแต่ฟิล์มของ Cu_2S และ Cu_2O เท่านั้น ไม่สามารถเกิดฟิล์มของ Ag_2S ได้ แต่จะเกิดได้เมื่อมีเงินมากกว่า 83% และยังได้สรุปว่าการเกิดออกไซด์ฟิล์มขึ้นก่อนที่จะทำการทดสอบการหมอง จะให้โลหะผสมเกิดการหมองได้ช้าลง ข้อสรุปนี้ตรงกันกับผลการทดลองของ H. Royal ที่ทำการศึกษาการเกาะตัวของออกไซด์ฟิล์มบนฐานที่เป็นเงินหรือเงินสเตอร์ลิง แล้วนำไปทดสอบการหมองและตรวจฟิล์ม ซัลไฟต์ที่เกิดขึ้นด้วยการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDX) นอกจากนี้ H. Royal ยังพบว่าคุณสมบัติของออกไซด์ที่ทนต่อการหมองได้ดีคือ ต้องมีความหนามาก และมีความแข็งแรงดีด้วย สภาพความแตกต่างบริเวณผิวนอกของชิ้นงานจากการเตรียมผิวก่อนการทดสอบ (โครงสร้างมหภาค) จะมีผลต่อการหมองมากกว่าลักษณะความแตกต่างภายในของผลึก (โครงสร้างจุลภาค)

เทคโนโลยีที่ช่วยเพิ่มการต้านทานการหมองของเงินสเตอร์ลิงมีหลายชนิด เช่น การเคลือบผิว เช่นการจุ่มน้ำยากันหมอง จะไม่ได้ผลดีนัก แต่การทำ Electrolysis Coating จะได้ฟิล์มใสที่ทนทานได้ดี และ

สามารถพัฒนาต่อไปใช้ในอุตสาหกรรมได้ เมื่ออาศัยหลักการเกิดออกไซด์ หรือฟิล์มใสนี้ช่วยต้านการหมอง จึงมีการศึกษาอิทธิพลของธาตุผสมต่าง ๆ ในเงินหรือเงินสเตอร์ลิง เช่น ซิลิคอน อะลูมิเนียม เบริลเลียม เยอมาเนียม พัลลาเดียม อินเดียม สังกะสี แคดเมียม และพบว่าการเติมซิลิคอนหรือ เติม Cu-Si เพียงเล็กน้อยในเงินจะทำให้คุณสมบัติต้านทานการหมองเพิ่มขึ้นแต่ไม่ได้อธิบายเหตุผลไว้[25] อย่างไรก็ตาม ได้มีการบันทึกแสดงผลของการทดลองผสมซิลิคอนในเงินที่เปอร์เซ็นต์สูงถึง 1.47% จะสามารถทนการหมองได้ดีในขณะที่อะลูมิเนียม เบริลเลียม จะไม่สามารถเกิดฟิล์มขึ้นได้เองจึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในเงินสเตอร์ลิง

นอกจากนี้ มีการค้นพบว่าสังกะสีและแคดเมียม มีคุณสมบัติที่ช่วยเพิ่มความต้านการหมองได้ดี โดยในระบบโลหะผสมสองธาตุนั้นพบว่า โลหะผสมระหว่าง Ag-Zn และ Ag-Cd เป็นโลหะผสมที่ทนการหมองได้ดีที่สุด อย่างไรก็ตาม แคดเมียมเป็นโลหะที่มีโทษต่อร่างกายมาก ส่วนโลหะพัลลาเดียมและอิมเดียมจากการทดลองของ Vidhayanathan และ Prasad[26] นั้น พบว่า อินเดียมจะทนต่อการหมองได้ดีขึ้นเมื่อปริมาณมากขึ้น แต่พัลลาเดียมสามารถทนทานได้ดีที่ทุกส่วนผสม แม้ว่าจะเป็นโลหะทีมีราคาแพง

ผลการเปรียบเทียบเงินสเตอร์ลิงเมื่อเติมและไม่เติมเยอมาเนียมของ Metal Europ[27] พบการเกิดโครงสร้างทั้งแบบ Ag-rich Solid Solution, Cu-rich Solid Solution และ Metallic Compound ของ Cu_5Ge โดยผลการเปรียบเทียบเงินสเตอร์ลิงจะเกิด Cu_2S ก่อน Ag_2S ทำให้กลายเป็นสีดำช้าในขณะที่ GeO_X จะสามารถช่วยไม่ให้เกิดการหมองขึ้น จนมีการจัดทำเป็นมาตรฐานไว้ใน STD ISO 4538 และ STD UTC20-471

กลไกการเกิดออกไซด์บนผิวโลหะโดยอาศัยความสามารถในการเกิดออกไซด์ของธาตุผสมที่ดีกว่าโลหะธาตุหลักนี้เรียกว่า Selective Oxidation ปรากฏการณ์นี้ถูกเรียกเป็นครั้งแรกโดย Price และ Thomus ถ้าออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวนั้นมีความหนามากพอ และไม่มีช่องว่างพอที่จะเกิดออกไซด์ของธาตุหลัก (Main Oxidation) ภายหลังได้ หรือเรียกได้ว่า ออกไซด์สามารถคลุมผิวได้ทั้งหมด และฟิล์มออกไซด์ดังกล่าวทำหน้าที่เสมือนเป็นชั้นฟิล์มป้องกันผิว (Protective Layer) ในกรณีของโลหะทองแดงที่มีธาตุผสมอื่นเพียงเล็กน้อย เมื่อเกิดอนุภาคออกไซด์ของธาตุผสมขึ้นก่อนแล้วฟิล์มออกไซด์ของธาตุผสมก็จะสามารถป้องกันการเกิดออกไซด์ของทองแดงทั้งสองแบบได้ (Cupric Oxide และ Cuprous Oxide) ส่วนคุณสมบัติที่สำคัญของออกไซด์ (Oxide Layer) หรือ Subscale คือ มีแรงตึงผิวมาก แข็งแรง มีเสถียรภาพสูงทนทานต่อการแพร่ผ่านของออกซิเจนหรือซัลเฟอร์ได้ดี ความสามารถในการแพร่ผ่านของอิออนบวกและอิออนลบต่ำ โดยเฉพาะกรณีของโลหะเงินผสมที่มีซิลิคอน และอะลูมิเนียมจะสามารถช่วยป้องกันอากาศและซัลเฟอร์ได้ แต่ไม่ควรมีปริมาณธาตุผสมดังกล่าวสูงมากนัก

จากความพยายามในการค้นหาโลหะเงินสเตอร์ลิงที่สามารถทนทานต่อการหมอง หรือไม่เกิดการหมองขึ้นเลยนั้น ตั้งแต่ปี 1912 เป็นต้นมาทำให้เกิดการค้นพบโลหะผสมหลายตัวที่สำคัญคือ Silanca ในปี 1922 แต่ไม่ได้มีการนำไปผลิตเพียงแต่มีการพัฒนากลายเป็นโลหะผสมที่ทนต่อการหมองได้อย่างสมบูรณ์ และส่วนผสมทางเคมียังไม่ถูกต้องตามมาตรฐานการผลิตเงินสเตอร์ลิง ซึ่งเป็นข้อจำกัดด้านการผลิต ดังนั้นจึงไม่เป็นที่ยอมรับกันมากนัก สาเหตุดังกล่าวทำให้การพัฒนาด้านนี้หยุดชะงักลงไป โดยสรุปแล้วการป้องกัน

ไม่ให้โลหะสัมผัสกับอากาศสามารถทำได้หลายวิธีดังนี้ 1) โดยการเคลือบผิวโลหะผสมด้วยโลหะที่ทนการหมองได้ดี 2) การหุ้มห่อโลหะหรือควบคุมบรรยากาศมิให้มีซัลเฟอร์ และ 3) การผสมด้วยธาตุผสมที่ช่วยให้ทนต่อการหมองได้ดี เมื่อโลหะหมองวิธีการที่ใช้ในการกำจัดความหมองสามารถกระทำได้ดังนี้ กรณีที่เห็นฟิล์มบางการเผาที่อุณหภูมิ 350-600°C หรือการจุ่มในสารละลายร้อน 0.1 N ของ NaCl, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ หรือการทำ Electrolysis เป็นกรรมวิธีที่เพียงพอที่ขจัดฟิล์มได้ ถ้าเป็นฟิล์มหนาถึง 30-70 เท่า ต้องทำการขัดละเอียดจึงสามารถกำจัดออกได้

กระบวนการวัดความหมองของโลหะเงินหรือเงินสเตอร์ลิงตามระบบของ CIE Lab Systemนั้นเป็นการวัดค่าความสว่าง (Lightness, L) ค่าสีแดง-เขียว คือ a และค่าสีน้ำเงิน-เหลือง คือ b โดยอาศัยหลักการสะท้อนแสงจากผิวนอกของวัตถุ แล้ววัดด้วยเครื่องวัดระดับสีที่เรียกว่าสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) การเปลี่ยนแปลงของค่าที่วัดได้จะเป็นดัชนีวัดการหมองที่เกิดขึ้นกับโลหะผสมโดยมีตัวแปรสำคัญต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องคือ สภาวะแวดล้อมบรรยากาศ อุณหภูมิ ความละเอียดของผิวโลหะ ความชื้นสัมพันธ์ ส่วนผสมและโครงสร้างของโลหะผสม เนื่องจากการเกิดการหมองเป็นกระบวนการที่ซับซ้อนและง่ายต่อการแปรตามส่วนผสมและตัวกลางที่เปลี่ยนไป

การวิจัยเกี่ยวกับการทดสอบการหมองที่ผ่านมาพบข้อสรุปบางอย่างที่เกี่ยวกับการเลือกใช้ตัวแปรที่เหมาะสมกล่าวคือ ตัวกลางที่เลือกใช้โดยมากได้แก่ NH_4S_2, K_2S, Na_2S, SO_2 ซึ่งสามารถเลือกใช้ได้ตามความเหมาะสมและความสะดวก ส่วนลักษณะของผิวตัวอย่างที่จะทำการทดสอบเป็นตัวแปรที่สำคัญอีกตัวหนึ่ง จากการทดลองของ Rykhtsaum และ Agarwal[28]) พบว่าผิวที่เหมาะสมต่อการทดสอบวัดค่าสี และการทดสอบด้วยสายตาปกติไม่ควรเป็นผิวที่เรียบมากเพราะสายตาจะมองไม่เห็นสีที่แท้จริง และค่าสีที่เปลี่ยนไปจะต้องใช้กระจกสะท้อนแสงช่วยในการวัดค่าสีจึงจะสามารถวัดค่าสีที่กระจายออกไปได้ทั้งหมดจึงจะเป็นค่าที่ถูกต้อง ในทางปฏิบัติควรเลือกใช้ความละเอียดที่ 600 Grit จะเหมาะสมที่สุดยอมรับได้ทั้งการวัดด้วยสายตาและเครื่องวัดค่าสี โดยไม่ต้องใช้กระจกสะท้อนแสง (Specular Component) ช่วย เพราะจะมีผลต่อการวัดค่าสีน้อยมาก และสายตาสามารถสังเกตได้โดยตรงถึงการเปลี่ยนแปลงสีผิว และแนวการขัดผิวควรแบบ Random Patte

ค่าการเปลี่ยนแปลงของสีสามารถวิเคราะห์ด้วยสายตาได้โดยตรง แต่เมื่อต้องการทราบเชิงปริมาณ สามารถใช้เครื่องวัดค่าสีวัดได้ โดยที่ผ่านมาเครื่องที่ใช้กันจะใช้หลักการวัดค่า L, a, b จากนั้นคำนวณหาค่าความเปลี่ยนแปลงของสีเทียบกับมาตรฐานหรือค่าความเปลี่ยนแปลงของสีหลังทดสอบ เทียบกับค่าสีของชิ้นงานก่อนการทดสอบตามสมการ

$$DE^2 = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)$$

เมื่อ $\Delta L = L_2 - L_1$, $\Delta a = a_2 - a_1$, $\Delta b = b_2 - b_1$

เมื่อค่า L_1 , L_2 คือ ค่าความสว่างของชิ้นงานก่อนและหลังทดสอบ

a_1 , a_2 คือ ค่าสีแดง – เขียวของชิ้นงานก่อนและหลังทดสอบ

b_1 , b_2 คือ ค่าสีน้ำเงิน – เหลืองของชิ้นงานก่อนและหลังทดสอบ

ค่า DE ที่วัดได้นี้เป็นค่าทางเวกเตอร์ มีความหมายโดยรวมของค่าสีที่เปลี่ยนไป (ดูภาคผนวก)[29]

3.10 การทดลองวัดคุณสมบัติการหมองของเงินสเตอร์ลิง [30, 31]

เงินสเตอร์ลิงเป็นเครื่องประดับที่ส่งออกสำคัญชนิดหนึ่งของไทย โดยดูจากยอดส่งออกสินค้าเครื่องประดับ ติดสิบอันดับแรกของไทยตั้งแต่ปี 2535 เป็นต้นมา เครื่องประดับเงินเป็นที่นิยมใช้เนื่องจากราคาไม่แพงเหมือเครื่องประดับทอง แต่ข้อด้อยของเครื่องประดับเงิน คือ เกิดการหมองได้ง่าย

การหมองของเงินสเตอร์ลิงหมายถึง ผิวของเงินสเตอร์ลิงจากสีเงินวาวกลายเป็นสีดำ สีน้ำตาลอ่อน สีน้ำเงินอ่อน สีน้ำเงินอ่อนออกดำถึงสีน้ำเงินดำ หรือการเปลี่ยนสีผิวเงินสเตอร์ลิงที่ แวววาวอย่างสมบูรณ์ เนื่องมาจากการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรือสารประกอบที่มีออกซิเจน กำมะถันหรือสารประกอบที่มีกำมะถัน หากทำปฏิกิริยากับคลอไรด์หรือสารประกอบที่มีคลอไรด์จะกลายเป็นสีขาวแล้วเปลี่ยนเป็นสีม่วงเมื่อถูกแสงแดด ผิวที่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรือสารประกอบที่มีออกซิเจนจะเกิดสารเคลือบผิวออกซิดิก (Oxidic Coating) ผิวที่ทำปฏิกิริยากับกำมะถันหรือสารประกอบที่มีกำมะถันจะเกิดสารเคลือบผิวซัลฟิดิก (Sulfidic Coating) ผิวที่ทำปฏิกิริยากับคลอไรด์หรือสารประกอบที่มีคลอไรด์จะเกิดสารเคลือบผิวคลอริดิก (Chloridic Coating) การหมองของเงินสเตอร์ลิงทำให้สูญเสียความสวยงามและราคาตกต่ำ ดังนั้นมีการศึกษาวิจัยการหมอง และการพัฒนาเงินสเตอร์ลิงที่เพิ่มคุณสมบัติความต้านทานการหมองได้ จึงเป็นส่วนหนึ่งที่ผู้ผลิตเครื่องประดับต้องการอย่างยิ่ง

เงินเป็นโลหะที่มีอิเล็กตรอนนอกสุด 1 ตัว ง่ายต่อการจ่ายอิเล็กตรอนให้แก่ธาตุอื่น โดยเฉพาะธาตุที่มีความสามารถรับอิเล็กตรอนมากเพื่อทำให้ตัวเองมีจำนวนอิเล็กตรอนนอกสุดครบตามทฤษฎีอะตอม ขณะเดียวกันเงินก็จะมีเสถียรภาพเพราะจำนวนอิเล็กตรอนนอกสุดครบตามทฤษฎีอะตอม ธาตุที่มีความสามารถรับอิเล็กตรอนสูง ได้แก่ธาตุในกลุ่มของที่ 5, 6 และ 7 ในตารางธาตุ ดังนั้นเงินจึงค่อนข้างจะเกิดปฏิกิริยากับธาตุในกลุ่มดังกล่าวได้ง่าย ปฏิกิริยาที่คาดว่าเกิดขึ้นเมื่อเงินทำปฏิกิริยากับออกซิเจน กำมะถันและคลอรีนเป็นดังนี้

$$Ag\,(s) + O_2\,(g) \longrightarrow Ag_2O\,(s)\ (\text{สีดำ}) \qquad 1$$

$$Ag\,(s) + S_2\,(g) \longrightarrow Ag_2S\,(s)\ (\text{สีดำ}) \qquad 2$$

$$Ag\,(s) + Cl_2\,(g) \longrightarrow AgCl\,(s)\ (\text{สีขาว}) \qquad 3$$

สมการปฏิกิริยาเงินกับสารประกอบออกซิเจน สารประกอบกำมะถัน และสารประกอบคลอไรด์ จะมีความซับซ้อนมากขึ้นและแตกต่างจากสมการ 1-3 ดังกล่าว

3.10.1 การป้องกันการหมอง

การป้องกันการหมองของเงินสเตอร์ลิงหรือการเพิ่มความต้านทานการหมองให้กับเงินสเตอร์ลิงอาจทำได้หลายวิธี ได้แก่

- การเคลือบผิวเงินด้วยแลกเกอร์ วิธีนี้ถ้าแลกเกอร์หลุดลอกสูญเสียไปก็ทำให้เนื้อเงินจะหมองได้
- การชุบผิวเงินด้วยน้ำยากันหมอง สารเคมีที่นำมาชุบจะมีธาตุโลหะที่มีความทนทานการกัดกร่อนได้ดี เช่น แพลตินัม โดยอาศัยหลักการ Electroless plating
- การชุบผิวเงินด้วยโลหะที่ทนการหมอง เช่น โรเดียม รูทิเนียม ทอง แพลตินัม นิกเกิล ด้วยไฟฟ้าหรือไม่ใช้ไฟฟ้า สำหรับนิกเกิลนิยมใช้น้อยเพราะ เกิดปัญหากับผิวของมนุษย์ ทำให้เกิดอาการพุพอง เป็นตุ่ม ที่เรียกว่า อาการแพ้นิกเกิล
- การผสมธาตุผสมที่สร้างฟิล์มป้องกันผิว เช่น ซิลิคอน แมงกานีส ให้ได้เงินสเตอร์ลิงที่ทนการหมองมาก ขึ้น

3.10.2 วิธีการวัดการทนหมอง

การวัดความสามารถการทนหมองโดยวิธี ***การวัดการสะท้อนแสงของผิว*** [32] วิธีนี้ใช้เครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) การวัดค่าความสว่าง L และค่าสี a, b ดังที่กล่าวในหัวข้อ 3.8 ที่สะท้อนจากผิวโลหะที่ผ่านการขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 และ 800 และชั่งน้ำหนักแล้ว จากนั้นแขวนชิ้นงานทดสอบไว้ในบรรยากาศก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ซึ่งได้จากการละลายโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) อิ่มตัวด้วยน้ำ ในภาชนะปิดเป็นเวลา 10 นาที, 30 นาที 1, 2, 3 และ 5 ชม. หลังการทดสอบชั่งน้ำหนักตัวอย่างแล้ววัดค่าความสว่าง L และค่าสี a, b อีกครั้ง ด้วยเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ นำค่าก่อนและหลังทดสอบทั้งหมดมาคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของสีผิวชิ้นงาน (DE) จากสูตร

$$DE = [\,(L_2 - L_1)^2 + (a_2 + a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2\,]^{1/2}$$

"1" และ "2" คือ การวัดก่อนและหลังการทดสอบในบรรยากาศของไฮโดรเจนซัลไฟด์

วิธีการนี้นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเทคโนโลยีการพิมพ์ (แต่ยังไม่ปรากฏเป็นมาตรฐานใด ๆ)

บทที่ 4
กระบวนการดำเนินงานวิจัย

4.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

4.1.1 เตาหลอมอินดักชันและอุปกรณ์หล่อหลอมโลหะ

4.1.1.1 เตาหลอมแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้า (Induction Furnace) พร้อมเครื่องระบายความร้อนด้วยน้ำไหลเวียนภายในแบบระบบปิด (รูปที่ 4.1)

4.1.1.2 เตาหลอมแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้าระบบสุญญากาศ พร้อมระบบหล่อดูดสุญญากาศ (YASUI K2) , (รูปที่ 4.2)

4.1.1.3 เบ้าหลอมกราไฟต์ขนาดปริมาตร 620 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 เซนติเมตร และความลึก 13 เซนติเมตร)

4.1.1.4 แท่งกราไฟต์กวนน้ำโลหะ

4.1.1.5 ท่อเซรามิคอะลูมินา 60% ทนอุณหภูมิ 1300°C ขนาด 6 X 10 X 30 ม.ม. ปลายเปิด 2 ข้าง และขนาด 2 X 4 X 30 ม.ม. ปลายเปิด 2 ด้าน

4.1.1.6 รางหล่อและแบบหล่อโลหะสำหรับเทน้ำโลหะ

4.1.1.7 เตาอบหรือเครื่องพ่นไฟ (Torch) เพื่ออุ่นรางเทน้ำโลหะ

4.1.1.8 หลอดดูดน้ำโลหะ

4.1.1.9 เทอร์โมคัปเปิลชนิด R-Type วัดอุณหภูมิช่วง 700-1700°C (+/-5°C)

4.1.1.10 เตาอบปูน

4.1.1.11 คีมจับกระบอกปูน

4.1.1.12 เครื่องฉีดล้างปูน

4.1.1.13 แท่นโลหะหรือโต๊ะวางกระบอกปูน

4.1.1.14 เครื่องผสมปูนระบบสุญญากาศ

4.1.1.15 เตาอบไล่เทียนด้วยระบบไอน้ำ

4.1.1.16 เครื่องกลึงชิ้นงาน

4.1.1.17 เลื่อยตัดโลหะ

4.1.2 เครื่องมือวัดปริมาณออกซิเจนในโลหะหลอมเหลวอุณหภูมิสูง

เซลล์ไฟฟ้าเคมีแบบของแข็งออกไซด์ หรือ Oxygen Probe ชนิด DL จากบริษัท Ceramics Oxide Fabrication จำกัด ประเทศออสเตรเลีย

4.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1.3.1 กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (Optical Microscope)

4.1.3.2 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope) พร้อมระบบ EDX

4.1.3.3 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจน (Leco Oxygen Analyser)

4.1.3.4 เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ (X-Ray Photo Electron Spectroscopy หรือ XPS)

4.1.3.5 เครื่องมือวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมี (Atomic Absorption Spectro-photometer)

4.1.3.6 เครื่องมือวัดค่าสีบนผิววัสดุสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer)

4.1.3.7 เครื่องทดสอบความต้านทานการดึง (Universal Tensile Machine)

4.1.3.8 เครื่องวัดความแข็งแบบไมโครวิกเกอร์ (Hardness Tester)

4.2 วัตถุดิบที่ใช้

4.2.1 เม็ดโลหะเงินบริสุทธิ์ (Fine Silver) ความบริสุทธิ์ 99.99%

4.2.2 เม็ดโลหะทองแดง (Cu) ความบริสุทธิ์ 99.99%

4.2.3 แคลเซียมซิลิไซด์ ($CaSi_2$) ความบริสุทธิ์ 99.99%

4.2.4 ผงคอปเปอร์ซิลิไซด์ อัตราส่วนทองแดงต่อซิลิคอน 70:30

4.2.5 แผ่นฟอยด์โลหะเงิน (Silver Foil) ความบริสุทธิ์ 99.99%

4.2.6 ผงบอแรกซ์

4.3 สารเคมี

4.3.1 กรดซัลฟุริก (H_2SO_4)

4.3.2 กรดโครมิก

4.3.3 กรดไฮโดรคลอริก (HCl)

4.3.4 แอมโมเนียไฮดรอกไซด์ หรือน้ำแอมโมเนีย (NH_4OH)

4.3.5 แอลกอฮอล์

4.3.6 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)

4.3.7 น้ำกลั่น

4.3.8 โซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S)

รูปที่ 4.1 เตาอินดักชันและอุปกรณ์พร้อมเครื่องระบายความร้อนแบบไหลเวียนภายใน

รูปที่ 4.2 เตาหลอมโลหะอินดักชันภายใต้ระบบสุญญากาศ

4.4 ขั้นตอนการทดลอง (รูปที่ 4.3)

4.4.1 กรรมวิธีการหลอมเพื่อวัดออกซิเจนในน้ำโลหะ

4.4.1.1 เตรียมส่วนผสมโดยน้ำหนักระหว่างเงินและทองแดง เท่ากับ 92.5 ต่อ 7.5 โดยน้ำหนักโลหะรวมเท่ากับ 100 กรัม

4.4.1.2 ตั้งค่าอุณหภูมิของเตาหลอมไว้ที่ 1100°C เมื่ออุณหภูมิสูงถึงประมาณ 600°C ก็ทำการเทเม็ดโลหะเงินและทองแดงรวมกันในเบ้าหลอมกราไฟต์ และเมื่อโลหะหลอมให้เริ่มจับเวลาที่อุณหภูมิ 1100°C แล้วชักตัวอย่างด้วยการดูดน้ำโลหะโดยใช้ท่ออะลูมินาขนาด 2x4x30 ม.ม. ปริมาตร 0.5 ลบ.ซม. ที่เวลา 0, 3, 5, 7, 10, 15, 19 นาที ตามลำดับ เพื่อนำไปวิเคราะห์ออกซิเจน ในขณะเดียวกันทำการวัดออกซิเจนในโลหะหลอมเหลวด้วยเครื่องวัดออกซิเจน เพื่อนำค่ามาเปรียบเทียบ

4.4.1.3 เทน้ำโลหะที่เหลือในเบ้าลงในแบบหล่อโลหะสังเกตการเกิดออกไซด์ที่ผิว

4.4.1.4 วิเคราะห์หาปริมาณออกซิเจนจากตัวอย่างที่ชักขึ้นมา ด้วยเครื่องวิเคราะห์ออกซิเจนในโลหะ (Leco Oxygen Analyser)

4.4.1.5 คำนวณปริมาณออกซิเจนที่วัดได้ในหน่วยของ emf (Volt) เป็นเปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก จาก Nernst's Equation เปรียบเทียบกับการวิเคราะห์ทางเคมี

4.4.1.6 หลอมเงินสเตอร์ลิงเมื่ออุณหภูมิถึงที่ 1100°C ให้หลอมต่ออีก 1 นาที และเติมด้วยผงแคลเซียมซิลิไซด์ 0.10 wt% (ห่อด้วยเงินแผ่นบาง) ทันทีที่เติมรีบทำการกวนเพื่อให้เกิดการละลายของแคลเซียมซิลิไซด์และช่วยให้เนื้อโลหะสม่ำเสมอเร็วขึ้นเป็นเวลาประมาณ 1 นาที หลังจากนั้นทำการชักตัวอย่างน้ำโลหะ พร้อมกับวัดออกซิเจนในน้ำโลหะด้วยเครื่องวัดออกซิเจน ณ ระยะเวลาหลังการกวน เท่ากับ 0, 3, 6, 9, 14 นาที ตามลำดับ

4.4.1.7 วิเคราะห์หาปริมาณออกซิเจนทั้ง 2 วิธี เพื่อเปรียบเทียบปริมาณออกซิเจนที่เหลือในโลหะของแข็งกับในโลหะหลอมเหลว

4.4.1.8 ทำการหลอมโลหะตามขั้นตอนที่ 4.4.1.6-7 โดยปรับปริมาณของแคลเซียมซิลิไซด์จาก 0.1 wt% เป็น 0.2, 0.3, 0.5, 0.75, 1.0% โดยน้ำหนัก และวิเคราะห์ออกซิเจน

4.4.2 กรรมวิธีการหลอมเพื่อทดสอบคุณสมบัติอื่น ๆ

4.4.2.1 หลอมส่วนผสมเงินสเตอร์ลิงที่ไม่เติมแคลเซียมซิลิไซด์ และเติมแคลเซียมซิลิไซด์ 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.75, 1.0% โดยน้ำหนักจำนวน 2 ชุด ที่ 1100°C หลังเติมแคลเซียม- ซิลิไซด์ ทำการกวนเป็นเวลา 1 นาที และหลอมต่อไปโดยจับเวลา 1 นาที และ 6 นาทีหลังการเติม แคลเซียมซิลิไซด์ตามลำดับ จากนั้นทำการเทในแบบหล่อโลหะ

4.4.2.1 หลอมส่วนผสมอีก 2 ชุดคือ เงินสเตอร์ลิงที่เติมแคลเซียมซิลิไซด์ 0.3 และ 0.5%wt ตามลำดับและปรับเปลี่ยนการจับเวลาหลอม 3, 9, 14 นาที หลังการเติมแคลเซียม-ซิลิไซด์ และเทโลหะหลอมเหลวลงสู่แบบหล่อโลหะ

4.4.2.2 ตัดชิ้นงานหล่อทั้งหมดที่เทในแบบหล่อ เพื่อทดสอบการหมอง ทดสอบความแข็ง ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค และวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมี

4.4.3 กรรมวิธีการหลอมโลหะเงินสเตอร์ลิงที่ใช้มาสเตอร์อัลลอยทองแดงซิลิคอน

4.4.3.1 เตรียมมาสเตอร์อัลลอยทองแดงซิลิคอน โดยนำผงทองแดงซิลิคอนที่มีอัตราส่วนระหว่างทองแดงต่อซิลิคอน 70:30 มาเจือจางด้วยเม็ดทองแดงบริสุทธิ์ 99.99% โดยกำหนดอัตราส่วนทองแดงต่อซิลิคอนที่ต้องการ เท่ากับ 90:10 หลังจากนั้นนำมาตัดแบ่งตามปริมาณที่ต้องการใช้

4.4.3.2 ผสมเงิน ทองแดงและมาสเตอร์อัลลอยทองแดงซิลิคอนในเบ้ากราไฟต์ และหลอมโดยใช้เตาอินดักชันที่มีระบบหล่อดูดสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 1100 ^{o}C (รูปที่ 4.4)

4.4.3.3 เทน้ำโลหะหลอมเหลวลงแบบปูน (รูปที่ 4.5) ที่ผ่านการอบปูนด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 550 ^{o}C เมื่อโลหะแข็งตัว (รูปที่ 4.6) แล้วนำไปฉีดล้างปูนออก และถ่ายภาพชิ้นงานหล่อ หลังจากนั้นนำไปตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและคุณสมบัติทางกลอื่น ๆ ต่อไป

4.5 วิธีการตรวจวัดออกซิเจน การวิเคราะห์ชิ้นงานตัวอย่าง และการทดสอบคุณสมบัติ

4.5.1 การวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีของโลหะผสม

4.5.1.1 การวิเคราะห์ปริมาณของโลหะเงินด้วยการไตรเตรทตามมาตรฐาน ISO 11427

ก. ตัดชิ้นงานให้มีขนาดเล็กที่สุดเพื่อให้ง่ายต่อการละลายด้วยกรด หนัก 0.1 กรัม

ข. ละลายโลหะตัวอย่างด้วยกรดไนตริกผสมน้ำในอัตราส่วน 1 : 1 โดยปริมาตร โดยใช้อุณหภูมิประมาณ 70°C โลหะเงินจะเกิดปฏิกิริยากับไน-เตรท ได้สารละลายเงินไนเตรทในน้ำ

ค. ทำการไตรเตรทเพื่อหาปริมาณเงินในสารละลาย โดยใช้โพแตสเซียมโบรไมด์ (KBr) จนเริ่มเกิดตะกอนของเงินโบรไมด์ (AgBr) คำนวณปริมาณของ KBr ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ง. ใช้หลักการไฟฟ้าเคมี โดยมีอิเล็กโตรด Ag/AgBr ใช้สำหรับตรวจสอบการ เกิดขึ้นของ AgBr (Automatic Tritration) กรณีไตรเตรทแบบธรรมดาใช้สารละลายโพแตสเซียมไธโอไซด์ยาไนด์ (KSCN) เข้มข้น 10 กรัมต่อลิตร ผสมด้วย

เฟอร์ริกอัลลัม 2-3 หยด สำหรับใช้เป็นอินดิเคเตอร์ ที่จะทำให้เห็นจุดเริ่มเกิดการเปลี่ยนสีในสารละลาย (N-Spot) เป็นสีชมพู อ่อนเกือบขาว

จ. ใช้สารละลายมาตรฐาน AgBr ในการทดสอบเปรียบเทียบกับตะกอนที่เกิดขึ้นหลังการไตรเตรท กรณีทำการไตรเตรทแบบอัตโนมัติ

4.5.1.2 การวิเคราะห์ปริมาณของธาตุผสม Si, Ca ด้วยวิธี Atomic Absorption Spectroscopy

ก. ชั่งตัวอย่างที่เตรียมไว้ปริมาณ 0.3 กรัม ละลายในกรดไนตริกเข้มข้น จำนวน 10 มิลลิลิตร

ข. ใช้เวลา 2 ชั่วโมง ให้เกิดการละลายจนหมด แล้วทำการไล่ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (สีน้ำตาล) ออกให้หมด จากนั้นผสมน้ำ (Dilute) ให้ได้ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

ค. การวิเคราะห์ปริมาณซิลิคอนในโลหะผสมโดยวิธี Graphite Furnace Atomic Absorption ค่าที่อ่านได้เป็นหน่วยของหนึ่งส่วน (ppb) คำนวณกลับให้เป็น % โดยน้ำหนัก

ง. การวิเคราะห์ปริมาณของแคลเซียมใช้ Frameless Atomic Absorption ค่าที่อ่านได้เป็นหน่วยของหนึ่งส่วนในล้านส่วน (ppm) คำนวณกลับให้เป็น % โดยน้ำหนัก

4.5.2 วิธีการวัดออกซิเจนในโลหะหลอมเหลวด้วยหัววัดออกซิเจน

4.5.2.1 เตรียมเครื่องมือวัดออกซิเจน ทำการทดสอบการวัดอุณหภูมิของเครื่องวัดออกซิเจนในอากาศปกติก่อน ต้องอุ่นปลายหัววัดออกซิเจนให้ร้อนก่อนเป็นการปรับอุณหภูมิให้แก่ท่อเซรามิก เพื่อป้องกันการแตกของท่อเซรามิกเมื่อสัมผัสกับโลหะหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1100°C

4.5.2.2 จุ่มหัวเซนเซอร์ลงในน้ำโลหะเพื่อวัดออกซิเจน และอ่านค่าออกซิเจนที่มีหน่วยเป็นมิลลิโวลต์ การจุ่มหัววัดแต่ละครั้งไม่ควรนานเกิน 10 วินาที และทำการจุ่มวัดที่เวลา 0, 5, 10, 15, 20 นาที สำหรับการหลอมเงินสเตอร์ลิงที่ไม่เติมแคลเซียมซิลิไซด์ และสำหรับส่วนผสมเงินสเตอร์ลิง ภายหลังการเติมแคลเซียมซิลิไซด์ จุ่มวัดที่เวลา 3, 6, 9, 14 นาที หลังการเติม

4.5.2.3 คำนวณออกซิเจนจากค่า emf ที่วัดได้โดยใช้ Nernst's Equation

4.5.3 วิธีการวิเคราะห์ออกซิเจนด้วยเครื่องวิเคราะห์ออกซิเจน (Leco Oxygen Analyser)

4.5.3.1 ทำความสะอาดผิวชิ้นงานจากการชักตัวอย่างด้วยการต้มในกรดซัลฟุริกเข้มข้น 7-10% หรือขัดบางส่วนของผิวตัวอย่างที่ไม่ต้องการออก

4.5.3.2 ตัดชิ้นงานให้มีขนาดประมาณ 1 กรัม แล้วนำไปทดสอบหาปริมาณออกซิเจน โดยอาศัยหลักการของเคมีความร้อน

4.5.4 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

4.5.4.1 เตรียมชิ้นงานโดยการตัดชิ้นงานหล่อ แล้วเตรียมผิวโดยการขัดชิ้นงานด้วย กระดาษทราย เบอร์ขนาด 240 600 800 1000 และ 1200 Grit นำไปขัดละเอียดด้วยผงเพชรขนาด 9, 6, 3, 1 ไมครอน ตามลำดับ ล้างคราบสกปรกด้วยน้ำและแอลกอฮอล์ เป่าให้แห้ง จากนั้นกัดผิวชิ้นงานด้วยกรดโครโมซัลฟุริก เข้มข้น 0.76% โดยปริมาตร

4.5.4.2 ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง ถ่ายรูปโครงสร้าง

4.5.4.3 ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด และทำการ ตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีของเฟสด้วยเครื่อง EDX

4.5.5 การตรวจสอบความแข็ง

4.5.5.1 ขัดชิ้นงานให้ได้ระนาบด้วยกระดาษทรายถึงเบอร์ 1200 ขัดละเอียดด้วยผงเพชรขนาด 9, 6, 3, 1 ไมครอน

4.5.5.2 วัดความแข็งด้วยเครื่องวัดความแข็งไมโครวิกเกอร์และบันทึกผล

4.5.6 การทดสอบความต้านทานการหมอง

4.5.6.1 ตัดชิ้นงานหล่อขนาดประมาณ 1x1 ซ.ม. หนา 1 ม.ม. จำนวน 4 ชิ้นต่อหนึ่งตัวอย่าง ขัดผิวทั้งสองด้านด้วยกระดาษทรายขนาดเบอร์ 600

4.5.6.2 ชั่งน้ำหนักชิ้นงานก่อนการทดสอบ และวัดค่าความสว่าง L และค่าสี a, b ก่อนการทดสอบ ด้วยเครื่อง Spectrophotometer GRETAG – SPM 50 มุม 2 องศา D65A

4.5.6.3 แขวนชิ้นงานไว้เหนือสารละลายโซเดียมซัลไฟด์เข้มข้นในภาชนะมีฝาปิด และสังเกต การเปลี่ยนแปลงสีผิวชิ้นงานที่เวลาผ่านไป เมื่อครบเวลาทดสอบ 30, 60, 120, 180 นาที นำชิ้นงานออกจากภาชนะทดสอบการหมอง

4.5.6.4 ถ่ายภาพสีผิวชิ้นงาน ชั่งน้ำหนักหลังการทดสอบ และวัดค่าความสว่างและสีผิวชิ้นงานหลังการทดสอบ คำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของสีผิวชิ้นงาน

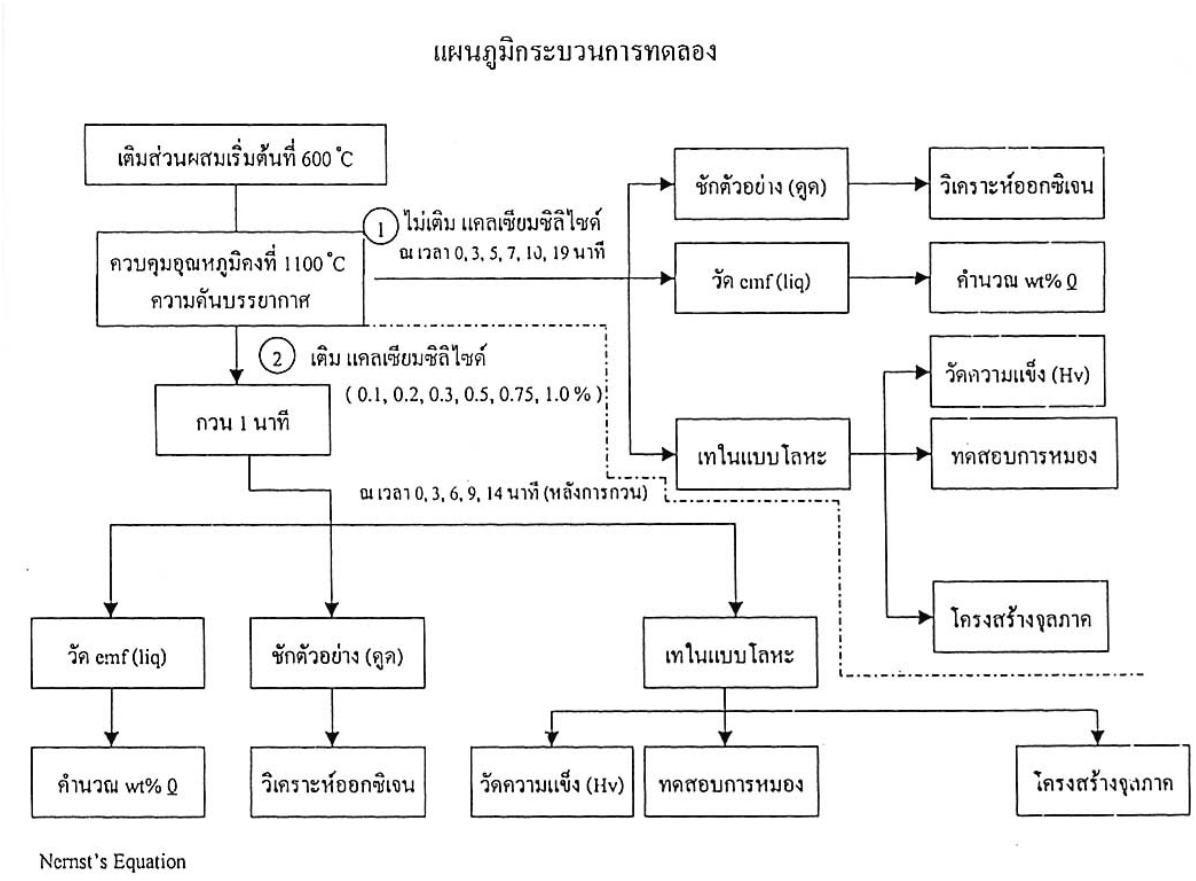
4.5.7 การทดสอบแรงดึง

4.5.7.1 นำชิ้นงานที่ได้จากการหล่อมากลึงให้ได้ขนาดตามมาตรฐานการทดสอบแรงดึง โดยชิ้นงานที่กลึงแล้วจะมี Gauge Length 25 มิลลิเมตร

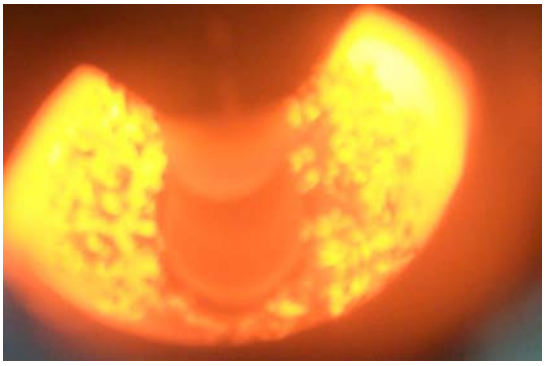
4.5.7.2 นำชิ้นงานที่ได้จากการกลึงมาขัดและทำเครื่องหมายระยะ Gauge Length 25 มิลลิเมตร

4.5.7.3 นำมาทดสอบแรงดึงโดยเครื่อง Universal Tensile Tester โดยความเร็ว Cross Head คงที่ที่ 5mm/min และใช้ Load 15 KN ที่อุณหภูมิ 25°C บันทึกข้อมูล

4.5.7.4 เมื่อดึงจนชิ้นงานขาดแล้ว นำมาวัดระยะยืดของชิ้นงานโดยใช้เวอร์เนีย



รูปที่ 4.3 แผนภูมิกระบวนการทดลอง



ก่อนหลอม

หลังหลอม

รูปที่ 4.4 สภาพโลหะก่อนและหลังหลอมภายในเตาหลอมอินดักชันระบบสุญญากาศ

รูปที่ 4.5 การหล่อโลหะลงกระบอกปูนโดยใช้ระบบดูดสุญญากาศ

รูปที่ 4.6 สภาพโลหะแข็งตัวในกระบอกปูน

บทที่ 5
ผลการวิจัยและการอภิปราย

5.1 การหลอมโลหะเงินสเตอร์ลิง

การหลอมโลหะเงินสเตอร์ลิงที่เติมซิลิคอนในโครงการวิจัยแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือเงินสเตอร์ลิงที่เติมซิลิคอนโดยใช้มาสเตอร์อัลลอยทองแดงซิลิคอนกับเงินสเตอร์ลิงที่เติมซิลิคอนในรูปของแคลเซียมซิลิไซด์

ในกรณีแรกที่ใช้มาสเตอร์อัลลอยคณะผู้วิจัยยังได้แบ่งเป็นกลุ่มย่อยอีก 2 กลุ่ม คือเงินเกรด 925 และเกรด 950 รูปที่ 5.1 แสดงถึงชิ้นงานเงินทั้ง 12 ชิ้น โดยปรับเปลี่ยนปริมาณของซิลิคอนตั้งแต่ 0-0.5% โดยน้ำหนัก จากรูปแสดงให้เห็นอิทธิพลของธาตุซิลิคอนต่อผิวงานหล่อ เมื่อเพิ่มปริมาณซิลิคอนผิวของงานหล่อจะมีคราบเทาดำน้อยลง ชิ้นงานด้านบนขวามือสุด (เกรด 925 0.5%Si) ของรูปมีผิวขาวกว่าชิ้นงานด้านซ้ายมือของรูปและชิ้นงานด้านล่างขวามือ (เกรด 950 0.5%Si) จะมีผิวงานหล่อขาวกว่าด้านซ้ายมือด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ชิ้นงานที่มีปริมาณเงินเกรด 950 ก็จะมีผิวขาวกว่าชิ้นงานเกรด 925 เมื่อเทียบที่ปริมาณซิลิคอนเท่ากัน สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะการเติมธาตุทองแดงในชิ้นงาน แม้ว่าจะเพิ่มคุณสมบัติเชิงกลให้กับชิ้นงานก็ตาม แต่ทองแดงสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ง่ายกว่าเงิน จึงทำ ให้เกิดเป็นออกไซด์ของทองแดงที่มีสีเทาดำในระหว่างการแข็งตัวของน้ำโลหะ ดังนั้นสามารถสรุปได้ 2 ประเด็นว่า 1) การปรับเพิ่มปริมาณเงินในโลหะทำให้การเกิดผิวทองแดงออกไซด์น้อยลง เนื่องจากปริมาณทองแดงลดลง และ 2) การเพิ่มปริมาณซิลิคอนทำให้ผิวทองแดงออกไซด์เกิดได้ยากขึ้น เพราะซิลิคอนสามารถจับออกซิเจนได้ดีกว่าทองแดง จึงเป็นตัวยับยั้งการเกิดผิวออกไซด์ของทองแดง

นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมซิลิคอนมีผลทำให้ขนาดของเกรนเงินสเตอร์ลิงมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับเงินสเตอร์ลิงที่ไม่เติมธาตุซิลิคอน รูปที่ 5.2 ก และ 5.2 ข แสดงถึงบริเวณปลายต้นโลหะหล่อของเงิน สเตอร์ลิงที่ไม่เติมและเติมธาตุซิลิคอนตามลำดับ จะเห็นได้ว่าโลหะที่ไม่เติมธาตุซิลิคอนจะมีขนาดเกรนที่ใหญ่อย่างเห็นได้ชัด อันเนื่องมาจากแผนภูมิสมดุลของเฟสระหว่างโลหะเงินกับทองแดงมีลักษณะเป็น Binary Eutectic และความสามารถละลายทองแดงในเงินอยู่ในช่วง 0-8.8% โดยน้ำหนัก ดังนั้นการเติมทองแดง 7.5% โดยน้ำหนัก ลงในเงินเพื่อผลิตเป็นเงินสเตอร์ลิง จัดว่าอยู่ในส่วนผสมที่มีลักษณะการแข็งตัวช่วงกว้างขึ้นกว่าเงินบริสุทธิ์ หรือเงินที่มีส่วนผสมทองแดงน้อยกว่า 7.5% โดยน้ำหนัก ทำให้เดนไดรท์มีขนาดใหญ่และน่าจะส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงกล เช่น ความแข็งและความเหนียว ในขณะที่ชิ้นงานที่เติมธาตุซิลิคอนมีลักษณะเกรนเล็กกว่าและค่อนข้างที่จะมีขนาดสม่ำเสมอกว่า สิ่งที่ทำให้เกิดการปรับลดขนาดเกรนน่าจะมาจากการเกิดนิวเคลียสเทียม ซึ่งเป็นผลมาจากความสามารถของการละลายของซิลิคอนในเงินมีจำกัดและอาจจะเกิดสารประกอบระหว่างทองแดงกับซิลิคอนก็ได้ รูปที่ 5.3 ก และ 5.3 ข แสดงผลของซิลิคอนต่อการลดขนาดเกรนในเงิน เกรด 950 ซึ่งให้ผลในลักษณะเดียวกันกับเงินสเตอร์ลิง

รูปที่ 5.1 ชิ้นงานหล่อเงินผสมทองแดง โดยใช้เครื่องหล่อดูดสุญญากาศ ปริมาณซิลิคอนที่เติมเข้าไป จากซ้ายไปขวาเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 % โดยน้ำหนัก และชิ้นงาน (แนวบน) เกรด 925 และชิ้นงาน (แนวล่าง) เกรด 950 ตามลำดับ

(ก)

(ข)

รูปที่ 5.2 ผิวงานหล่อบริเวณฐานต้นโลหะของโลหะเงินสเตอร์ลิง 925
ก) ไม่เติมซิลิคอน ข) เติมซิลิคอน 0.3% โดยน้ำหนัก (0.23% Si ที่ตรวจพบ)

(ก)

(ข)

รูปที่ 5.3 ผิวงานหล่อบริเวณฐานต้นโลหะของโลหะเงินผสมทองแดง เกรด 950
ก) ไม่เติมซิลิคอน ข) เติมซิลิคอน 0.5% โดยน้ำหนัก (0.44% Si ที่ตรวจพบ)

ในกรณีงานวิจัยที่เติมซิลิคอนโดยใช้แคลเซียมซิลิไซด์ พบว่าชิ้นงานหล่อเงินสเตอร์ลิงที่เติมและไม่เติมแคลเซียมซิลิไซด์จะมีผิวงานหล่อแตกต่างกัน โดยขึ้นกับปริมาณของการเติมแคลเซียมซิลิไซด์ และระยะเวลาหลอมโลหะที่นับหลังจากกวนแคลเซียมซิลิไซด์เป็นเนื้อเดียวกัน รูปที่ 5.4 แสดงอิทธิพลของปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์ต่อสีผิวด้านนอกของงานหล่อ โดยระยะเวลาหลอมโลหะที่นับจากกวนเป็นเนื้อเดียวกันเท่ากับ 0 นาที (เทโลหะทันทีหลังจากกวน) ปรากฏว่าผิวงานหล่อจะมีคราบสีดำสีแดงเกิดจากทองแดงออกไซด์เมื่อปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์อยู่ในระดับต่ำ (0.1%) และการเพิ่มปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์ทำให้ผิวงานมีคราบออกไซด์ลดลงผิวจะมีสีขาวมากขึ้น เมื่อพิจารณารูปที่ 5.5 พบว่าผลของปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์ในชิ้นงานหล่อเงินสเตอร์ลิงที่ระยะเวลาหลอมโลหะเท่ากับ 6 นาที มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันกับผิวชิ้นงานหล่อที่เวลาหลอม 0 นาที (รูปที่ 5.4) การเพิ่มปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์ทำให้ผิวงานหล่อขาวขึ้นคราบออกไซด์น้อยลง แต่เมื่อทำการหลอมเป็นเวลานานขึ้น (6 นาที) ก็พบว่าผิวงานหล่อจะมีคราบออกไซด์สูงกว่าผิวงานที่เทน้ำโลหะทันที (0 นาที) เมื่อเทียบที่ปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์เท่ากัน เมื่อศึกษาถึงผลของระยะเวลาหลอม (หลังจากกวน) ที่ปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์เท่ากับ 0.3 (รูป ที่ 5.6) และ 0.5% (รูปที่ 5.7) โดยน้ำหนัก โดยกำหนดระยะเวลาหลอมเท่ากับ 0, 3, 6, 9 และ 14 นาที พบว่าผิวงานหล่อที่เวลาการหลอมสั้นจะมีคราบออกไซด์น้อยกว่าผิวงานหล่อที่ใช้เวลาในการหลอมนาน เช่น ผิวงานหล่อของเงินสเตอร์ลิง (0.3% Ca_2Si) ที่เวลา 0 นาที (รูปที่ 5.6 ซ้ายสุด) จะมีผิวงานหล่อขาวกว่าชิ้นงานหล่อที่ใช้เวลาในการหลอมนานขึ้น (3, 6, 9 หรือ 14 นาที)

การเพิ่มระยะเวลาส่งผลให้ผิวคราบออกไซด์เกิดมากขึ้น เนื่องจากการใช้เวลาในการหลอมนานทำให้แคลเซียมและซิลิคอนถูกออกซิไดซ์กลายเป็นสารประกอบออกไซด์และลอยขึ้นมาอยู่เหนือน้ำโลหะหลอมเหลว ทำให้ปริมาณซิลิคอนและแคลเซียมในน้ำโลหะลดลง และเมื่อเทน้ำโลหะลงบนแบบเหล็ก ผิวของโลหะจึงเกิดออกซิไดซ์กับอากาศในระหว่างการแข็งตัวและผลที่ได้คือการเกิดคราบออกไซด์ เมื่อนำรูปที่ 5.4 เปรียบเทียบกับรูปที่ 5.1 ซึ่งทำการหลอมในสภาวะบรรยากาศที่แตกต่างกัน พบว่าคราบออกไซด์ในชิ้นงานหล่อที่หล่อในสภาวะบรรยากาศปกติ (รูปที่ 5.4) มีคราบออกไซด์มากกว่า โดยสังเกตจากผิวที่ดำเข้ม จากผลการวิจัยในช่วงนี้สามารถสรุปได้ว่า ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดคราบออกไซด์ มี 4 ชนิด คือ ปริมาณเนื้อโลหะเงิน ปริมาณของธาตุผสม ระยะเวลาในการหลอมและสภาวะบรรยากาศที่ใช้ในช่วงการหลอม

ด้วยประการฉะนี้ การเติมแคลเซียมซิลิไซด์เพื่อให้ประสบผลตามที่ต้องการ ต้องคำนึงถึงปริมาณของแคลเซียมซิลิไซด์ที่เติมเข้าไป และยังต้องพิจารณาถึงระยะเวลาการหลอมให้เหมาะสมอีกด้วย นอกจากนี้อาจจะต้องคำนึงถึงปัจจัยทางด้านสภาวะแวดล้อมอีกด้วย เช่น หลอมในบรรยากาศเปิดหรือปิด มีก๊าซคลุมหรือไม่ เพราะปัจจัยต่าง ๆ ดังกล่าวนี้จะส่งผลให้ปริมาณการละลายของซิลิคอนในน้ำโลหะเปลี่ยนไป และส่งผลต่อผิวงานหล่อที่เกิดขึ้นอีกด้วย อย่างไรก็ตามจากการทดลองและวิจัยพบว่า การหลอมโดยใช้ผง แคลเซียมซิลิไซด์ค่อนข้างยุ่งยากพอสมควร เพราะผงแคลเซียมซิลิไซด์มีน้ำหนักเบา จึงมักลอยขึ้นเหนือน้ำโลหะ และการเกิดออกซิไดซ์ของผงแคลเซียมซิลิไซด์เกิดได้ง่าย และกลายเป็นตะกรันลอยอยู่เหนือน้ำ

โลหะทำให้เทน้ำโลหะเพื่อหล่อลงแบบทำได้ลำบาก ข้อแนะนำคือ ควรเตรียมแคลเซียมซิลิไซด์ในรูปของมาสเตอร์อัลลอยเช่นกัน

รูปที่ 5.4 ผลของปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์ต่อผิวงานหล่อ เมื่อเวลาหลอมโลหะเท่ากับ 0 นาที (เทโลหะทันทีหลังจากกวน) โดยปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์เรียงจากบนลงล่าง คือ 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 และ 1.0% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

รูปที่ 5.5 ผลของปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์ต่อผิวงานหล่อ เมื่อเวลาหลอมโลหะเท่ากับ 6 นาที (นับหลังจากกวน) โดยปริมาณแคลเซียมซิลิไซด์เรียงจากซ้ายไปขวา คือ 0.1, 0.2, 0.5, 0.75 และ 1.0% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ