

## บทที่ 2

### ปริทรรศน์วรรณกรรม

#### 2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับโลหะเงิน (Silver, Ag)

##### 2.1.1 ความเป็นมาของโลหะเงิน (Silver) และเงินสเตอร์ลิง (Sterling Silver)

มนุษย์รู้จักโลหะเงินตั้งแต่สมัยโบราณ มีหลักฐานปรากฏว่ามีการค้นพบโลหะเงินหลังทองคำและทองแดงไม่นานนัก ชาวอียิปต์ให้สัญลักษณ์วงกลมแก่ทองคำ หมายถึงโลหะสมบูรณ์แบบ ส่วนโลหะเงินให้สัญลักษณ์ครึ่งวงกลม เพื่อแสดงว่าเป็นโลหะที่มีความสมบูรณ์แบบรองจากทองคำ ต่อมาครึ่งวงกลมนี้หมายถึงดวงจันทร์ด้วย เพราะโลหะเงินมีความแวววาวสูงหรือสว่างทำนองเดียวกับดวงจันทร์ ชาวโรมันเรียกโลหะเงินว่า Argentum ซึ่งเป็นที่มาของสัญลักษณ์ Ag โดยปกติจะพบเงินในรูปของสารประกอบเงินซัลไฟด์

ในสมัยก่อนโลหะเงินได้ถูกนำมาใช้เป็นตัวกลางแลกเปลี่ยนสินค้าต่างๆ ซึ่งทำมาจากโลหะเงินบริสุทธิ์ และต่อมาเป็นโลหะเงินผสมชนิดต่างๆ ทำให้คนไม่มั่นใจในความบริสุทธิ์ของเนื้อเงิน จึงต้องมีกฎหมายมาบังคับควบคุมความบริสุทธิ์ของเนื้อเงิน คือ มาตรฐานสำหรับเหรียญกษาปณ์เงินหรือแผ่นเงิน ต้องมีเนื้อโลหะเงินบริสุทธิ์ 92.5 เปอร์เซ็นต์ และโลหะอื่นซึ่งโดยปกติจะเป็นโลหะทองแดง 7.5 เปอร์เซ็นต์ เพราะทองแดงมีความสามารถในการเพิ่มความแข็ง อย่างเช่นในปัจจุบันเหรียญกษาปณ์จะทำด้วยโลหะผสมเงิน-ทองแดง (90%Ag - 10%Cu) หรือโลหะผสมเงิน ทองแดง และนิกเกิล

##### 2.1.2 ประโยชน์ของโลหะเงินและเงินสเตอร์ลิง

ในสมัยก่อนใช้ทำเหรียญกษาปณ์ ต่อมานำมาทำเครื่องประดับต่างๆ โดยผสมทองแดงเข้าไปด้วยเพื่อให้เนื้อเงินบริสุทธิ์มีความแข็งมากขึ้น ปัจจุบันเงินถูกนำไปใช้ในการทำสารประกอบทางเคมีมาก และเนื่องจากมีความไวแสงและการสะท้อนแสงสูงจึงถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมทางภาพถ่าย นอกจากนี้ยังใช้ทำอุปกรณ์ไฟฟ้า อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เพราะสามารถนำไฟฟ้าได้ดี และยังใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ฉาบกระจกทำกระจกเงา (สามารถพัฒนาเพื่อใช้ในเทคโนโลยีพลังงานแสงอาทิตย์ได้) ตลอดจนใช้ในทางทันตกรรม เช่น โลหะเงินอมัลกัมที่ใช้อุดฟัน (dental amalgam) นอกจากนี้โลหะผสมเงิน-ทองแดงที่จัดอยู่เขตติด คือมีทองแดงเป็นองค์ประกอบ 28.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นำมาใช้เป็นโลหะช่วยประสานเพราะมีจุดหลอมเหลวต่ำ

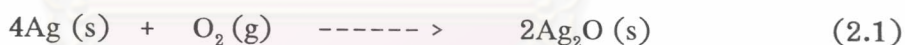
### 2.1.3 สมบัติทางกายภาพ

เงินบริสุทธิ์เป็นโลหะที่มีสีขาวแวววาวสูง และมีความเสถียรมากโลหะหนึ่ง และในสภาวะที่ให้ความร้อนแก่โลหะ จะมีคุณสมบัติในการบิดโค้งงอ ดีเป็นแผ่นบางๆ และดึงเป็นเส้นได้ ดีมารองจากทองคำ (Au) และพัลลาเดียม (Pd) เงินจัดอยู่ในกลุ่มโลหะมีค่า (precious metals) ซึ่งมีทั้งหมด 8 ชนิด โดยโลหะมีค่าอีก 7 ชนิดที่เหลือ ได้แก่ รูทีเนียม (Ruthenium; Ru) โรเดียม (Rhodium; Rh) พัลลาเดียม (Palladium; Pd) ออสเมียม (Osmium; Os) อิริเดียม (Iridium; Ir) แพลตตินัม (Platinum; Pt) และทองคำ (Gold; Au) โดยเงินบริสุทธิ์สามารถนำไฟฟ้าและนำความร้อนได้ดีที่สุด แต่เนื่องจากมีราคาแพงจึงไม่นำไปใช้ประโยชน์ในด้านนี้มากนัก ได้มีการนำโลหะเงินไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ โดยแบ่งประเภทของเงินได้หลายประเภท ได้แก่ เงินบริสุทธิ์ เงินบริตาเนีย (ปริมาณเงิน 95.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) เงินสเตอร์ลิง (ปริมาณเงิน 92.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และเงินประเภทอื่นๆ เช่น 800Ag, Pink Silver เป็นต้น

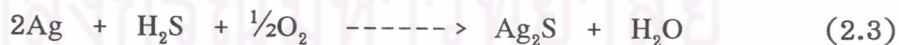
เงินบริสุทธิ์ มีจุดหลอมเหลว 961 องศาเซลเซียส จุดเดือด 2210 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เท่ากับ 10.5 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีโครงสร้างผลึกแบบ FCC (face-centered cubic) ส่วนเงินสเตอร์ลิงมีจุดหลอมเหลว 896 องศาเซลเซียส

### 2.1.4 สมบัติทางเคมี

- เงินเป็นธาตุที่เสถียรมาก จึงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงในอากาศแห้งและชื้น
- ถ้าอากาศมีออกซิเจน จะทำปฏิกิริยากับเงิน เกิดฟิล์มออกไซด์ดังสมการที่ (2.1) และ (2.2)



- ถ้าในอากาศมีซัลเฟอร์ (S) ซึ่งได้จากไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $\text{H}_2\text{S}$ ) เงินจะเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ผิว โดยซัลเฟอร์จะทำปฏิกิริยากับเงิน เกิดฟิล์มของสารประกอบเงินซัลไฟด์ ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) มีสีน้ำตาลเข้มแกมเขียวถึงดำเคลือบที่ผิว ทำให้เกิดการหมอง ปฏิกิริยาการเกิดฟิล์ม  $\text{Ag}_2\text{S}$  แสดงได้ดังสมการที่ (2.3) <sup>(8)</sup>



- เงินทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก เกิดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ดังสมการที่ (2.4)



- โลหะเงินสามารถเกิดสารประกอบและผสมกับโลหะได้หลายชนิด ที่สำคัญ คือ โลหะผสมเงิน - ทองแดง เช่น เงินสเตอร์ลิง เป็นต้น

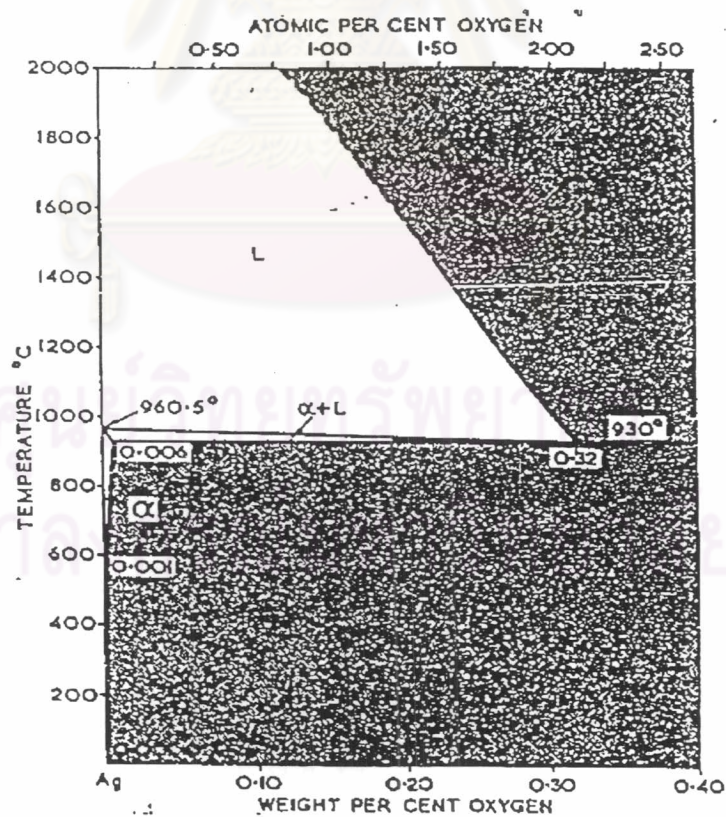
## 2.2 ปัญหาสำคัญที่เกิดขึ้นกับเงินสเตอร์ลิง

ปัญหาที่พบส่วนใหญ่ในการผลิตเครื่องประดับ จากการหลอมและหล่อโลหะ การตกแต่งขึ้นรูป และการใช้งานของเงินสเตอร์ลิง แบ่งได้ 3 ประเภท ได้แก่

1. การละลายของออกซิเจนในโลหะเงินหลอมเหลว
2. การเกิดการหมองจากคอปเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวโลหะ
3. การเกิดการหมองจากซัลเฟอร์ที่เกิดขึ้นบนผิวโลหะ

### 2.2.1 การละลายของออกซิเจนในโลหะเงินหลอมเหลว

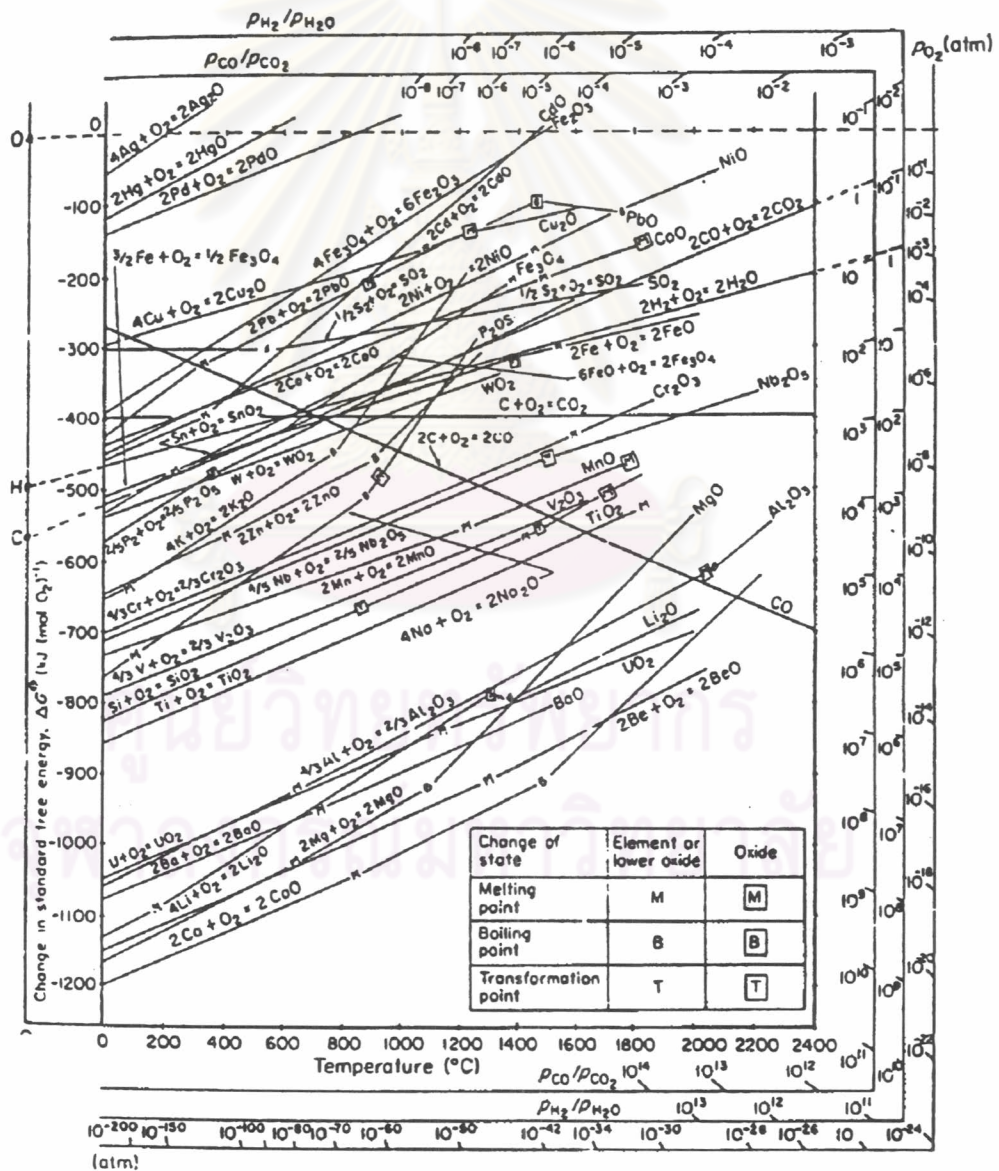
การละลายของออกซิเจนในโลหะหลอมเหลว เกิดขึ้นในกระบวนการหลอมโลหะที่อุณหภูมิเหนือจุดหลอมเหลวของโลหะเงินสเตอร์ลิง โดยออกซิเจนจะละลายเข้าไปในน้ำโลหะ น้ำโลหะจะเกิดการแข็งตัว ปริมาณออกซิเจนที่มีในงานหล่อจะทำให้เกิดรูพรุนขึ้นในชิ้นงาน โดยปริมาณของออกซิเจนที่ละลายในโลหะเงิน แสดงได้ดังแผนภูมิสมดุลเฟสของระบบเงินและออกซิเจน ดังรูปที่ 2.1 จะเห็นว่าที่อุณหภูมิห้อง โลหะเงินไม่สามารถดูดซับออกซิเจนได้เลย แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ออกซิเจนจะละลายในเงินได้มากขึ้นโดยเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนถึงอุณหภูมิหลอมเหลวของเงิน คือ 960.5 องศาเซลเซียส จะพบว่าออกซิเจนละลายในโลหะเงินได้มากถึง 10 เท่าของออกซิเจนที่ละลายในโลหะเงินที่อุณหภูมิห้องโดยปริมาตร<sup>(9)</sup>



รูปที่ 2.1 แผนภูมิสมดุลเฟสของระบบเงินและออกซิเจน<sup>(10)</sup>

แนวทางในการแก้ไขปัญหาการละลายของออกซิเจนในเงินสเตอร์ลิงหลอมเหลว คือ การป้องกันไม่ให้น้ำโลหะสัมผัสกับบรรยากาศที่มีออกซิเจน ทำได้โดยใช้การหลอมโลหะและหล่อโลหะในสภาวะสุญญากาศ หรือหลอมในบรรยากาศที่ใช้ก๊าซเฉื่อยปกคลุม ซึ่งต้องลงทุนสูงมาก เพราะต้องใช้เครื่องมือพิเศษในการหล่อ อีกวิธีหนึ่งคือการเติมธาตุผสมบางชนิดลงไปเพื่อธาตุผสมนี้จะได้รวมตัวกับออกซิเจนแล้วลอยออกมาจากน้ำโลหะ ธาตุเหล่านี้เรียกว่า ตัวลดออกซิเจน (deoxidizer) ได้แก่ อะลูมิเนียม เจอร์มาเนียม สังกะสี แคดเมียม และซิลิกอน

จากการศึกษาข้อมูลทางเทอร์โมไดนามิกส์ รูปที่ 2.2 แสดงแผนภูมิของเอลลิงแฮมแฮม (Ellingham diagram) และตารางที่ 2.1 แสดงค่าพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) ของปฏิกิริยาระหว่างธาตุต่างๆ กับออกซิเจน พบว่าธาตุแมงกานีสสามารถรวมตัวกับออกซิเจนได้ง่าย จึงมีความสามารถในการเป็นตัวลดออกซิเจนได้เช่นกัน



รูปที่ 2.2 แผนภูมิของ Ellingham สำหรับการเกิดออกไซด์ของธาตุต่างๆ (11)

ตารางที่ 2.1 แสดงค่า Gibbs free energy ของธาตุต่างๆ ในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจน

ธาตุ	ปฏิกิริยา	Gibbs free energy (kJ/mole O <sub>2</sub> ) ที่อุณหภูมิต่างๆ			
		25 °C	200 °C	600 °C	800 °C
Ag	4Ag + O <sub>2</sub> --- > 2Ag <sub>2</sub> O	-22.40	-	-	-
Cu	4Cu + O <sub>2</sub> --- > 2Cu <sub>2</sub> O	-295.92	-273.84	-212.40	183.88
Ge	Ge + O <sub>2</sub> --- > GeO <sub>2</sub>	-518.98	-488.08	-410.88	-373.28
Al	4/3Al + O <sub>2</sub> --- > 2/3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1050.00	-1010.00	-	-
Zn	2Zn + O <sub>2</sub> --- > 2ZnO	-650.00	-610.00	-	-
*Mn	2Mn + O <sub>2</sub> --- > 2MnO	-726.26	-700.90	-646.78	-616.26

หมายเหตุ \* ธาตุแมงกานีสเป็นธาตุที่ศึกษาในงานวิจัยนี้

### 2.2.2 การเกิดการหมองจากคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผิวโลหะ

การเกิดคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผิว ทำให้เงินสเตอร์ลิงมีสีผิวเป็นสีเทาดำ และสีชมพูอมแดง ซึ่งเป็นสีของ CuO(cupric oxide) และ Cu<sub>2</sub>O(cuprous oxide) ตามลำดับ ปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้ เกิดขึ้นขณะให้ความร้อนแก่โลหะที่อุณหภูมิประมาณ 600 – 800 องศาเซลเซียส ในสภาวะบรรยากาศ โดยฟิล์มออกไซด์ของ CuO ที่เกิดขึ้นสามารถขจัดออกได้ง่าย โดยการจุ่มลงในสารละลายร้อนของกรดกำมะถัน 7 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เรียกวิธีการนี้ว่า Pickling

### 2.2.3 การเกิดการหมองจากซัลเฟอร์ที่เกิดขึ้นบนผิวโลหะ

ปัญหาที่สำคัญอีกอย่างหนึ่ง คือ การเกิดการหมองขึ้นที่ผิวโลหะ (tamishing) ภายใต้บรรยากาศซัลเฟอร์ โดยในสภาวะปกติโลหะเงินสเตอร์ลิงจะเกิดการหมองได้ง่ายกว่าในเงินบริสุทธิ์<sup>(12)</sup> เนื่องจากเงินสเตอร์ลิงมีปริมาณธาตุทองแดงผสมอยู่ด้วย โดยอัตราการหมองของโลหะผสมเงินและทองแดงจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของทองแดง และอัตราการหมองของเงินบริสุทธิ์และโลหะผสมเงินจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีความชื้นในอากาศสูง และโลหะเงินเกิดการสัมผัสกับบรรยากาศที่มีซัลเฟอร์สูง พวกสารประกอบซัลเฟอร์ เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H<sub>2</sub>S) จะทำให้เกิด Ag<sub>2</sub>S ซึ่งมีสีน้ำตาลเข้มแกมเขียวจนถึงดำเคลือบผิวโลหะ และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO<sub>2</sub>) จะทำให้เกิดเงินซัลเฟต (AgSO<sub>4</sub>) เคลือบที่ผิวแล้วเกิดการหมองขึ้น ทำให้เครื่องเงินมีสีผิวเปลี่ยนไป

### 2.3 วิธีป้องกันการหมองของโลหะเงินสเตอร์ลิง

แนวทางในการป้องกันการหมองอันเกิดจากคอปเปอร์ออกไซด์และเงินซัลไฟด์บนผิวโลหะเงินสเตอร์ลิง ทำได้โดยการชุบด้วยโลหะอื่นที่ทนต่อการหมอง เช่น ชุบทอง(Au) แพลตตินัม (Pt) หรือโรเดียม (Rh) ด้วยกระบวนการชุบเคลือบด้วยไฟฟ้า (electroplating) หรือชุบด้วยน้ำยากันหมองด้วยกระบวนการชุบเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (electrolessplating) นอกจากนี้การเติม

ธาตุผสมบางชนิดที่สามารถจับตัวกับออกซิเจนได้ดีลงไป ดังที่กล่าวในข้อ 2.2.1 เพื่อให้เกิดฟิล์มออกไซด์ของธาตุผสมนั้นขึ้นที่ผิว โดยถ้าฟิล์มนี้มีคุณสมบัติในการยึดติดเกาะผิวที่ดีมาก และสามารถปกคลุมผิวหน้าของโลหะได้ทั้งหมด จะทำให้ไม่มีช่องว่างพอที่จะเกิดฟิล์มออกไซด์ของธาตุหลัก เรียกชั้นฟิล์มนี้ว่า ชั้นฟิล์มป้องกันผิว (protective film) เนื่องจากมีคุณสมบัติในการปกป้องผิวโลหะ 2 ประการ คือ

- 1) ไม่ยอมให้ออกซิเจนใดๆ ผ่านไปสัมผัสกับโลหะ (impermeable)
- 2) เกาะติดผิวหน้าโลหะได้แน่น ไม่หลุดลอก และมีความเสถียรสูง (adherent film)

ถ้าชั้นฟิล์มออกไซด์นี้มีความแข็งแรงสูง ป้องกันการแพร่ผ่านของออกซิเจนหรือซัลเฟอร์ได้ดี ผิวโลหะก็จะไม่สัมผัสกับปัจจัยที่เอื้อให้เกิดการกัดกร่อนและการหมอง ทำให้สามารถป้องกันการหมองจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะเงินกับสารประกอบที่มีออกซิเจนหรือกำมะถันเป็นองค์ประกอบได้ สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาค้นคว้าเพิ่มเติมธาตุผสมแมงกานีส

## 2.4 วิธีวัดความสามารถในการต้านทานการหมอง

การวัดความสามารถในการต้านทานการหมอง มีหลายวิธี ได้แก่

### 2.4.1 การวัดค่าการเปลี่ยนแปลงสีผิว<sup>(13, 14)</sup>

วิธีนี้ใช้การวัดค่าความสว่าง  $L^*$  และค่าสี  $a^*$ ,  $b^*$  ที่สะท้อนจากผิวโลหะ จากการตรวจสอบด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) ทั้งก่อนและหลังการทดสอบในบรรยากาศที่มีซัลเฟอร์ ซึ่งได้จากการละลายโซเดียมซัลไฟด์นาโนไฮเดรต ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) ด้วยน้ำ นำค่าที่ได้ไปคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงสีผิวของชิ้นงาน (Color Difference;  $\text{DE}^*$ ) ด้วยมาตรฐานการวัดสีระบบ CIELAB (The Commission International d' Eclairage) ซึ่งแสดงได้ด้วยสูตร

$$\text{DE}^* = [(L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2]^{1/2} \quad (2.5)$$

เมื่อ  $L^*_1, L^*_2$  คือ ค่าความสว่าง ก่อนและหลังการทดสอบการหมองตามลำดับ

$a^*_1, a^*_2$  คือ ค่าสีแดง-เขียว ก่อนและหลังการทดสอบการหมองตามลำดับ

$b^*_1, b^*_2$  คือ ค่าสีเหลือง-น้ำเงิน ก่อนและหลังการทดสอบการหมองตามลำดับ

สำหรับการวัดค่าการเปลี่ยนแปลงสีในระบบนี้ จะใช้หลักการอธิบายเชิงคณิตศาสตร์ ซึ่งเป็นระบบที่นิยมมากที่สุดในการใช้สีตรงกันข้ามอธิบาย ได้แก่ สีเขียว-แดง สีเหลือง-น้ำเงิน และ สีขาว-ดำ ความหมายของค่าสี คือ

$L^*$  = ความสว่าง (Lightness)  $L^* = 0$  (ดำ),  $L^* = 100$  (ขาว)

$a^*$  = ค่าสีแดง-เขียว ถ้าสีแดง ค่า  $a^*$  จะเป็นค่าบวก ตั้งแต่ 0 ถึง 100

ถ้าสีเขียว ค่า  $a^*$  จะเป็นค่าลบ ตั้งแต่ -100 ถึง 0

$b^*$  = ค่าสีเหลือง-น้ำเงิน ถ้าสีเหลือง ค่า  $b^*$  จะเป็นค่าบวก ตั้งแต่ 0 ถึง 100

ถ้าสีน้ำเงิน ค่า  $b^*$  จะเป็นค่าลบ ตั้งแต่ -100 ถึง 0

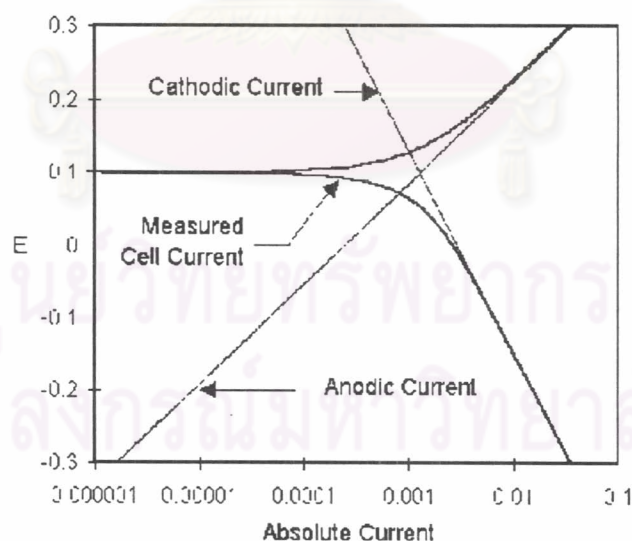
โดยค่า  $L^*$ ,  $a^*$  และ  $b^*$  ที่วัดได้สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการวัดความแตกต่างของสี จากวัตถุเดียวกันแต่มีสีเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการหมองของโลหะเงินสเตอร์ลิงได้ และค่า  $DE^*$  ที่คำนวณได้ หากเท่ากับ 1 แสดงว่าไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในชิ้นงานได้ แต่ถ้าค่า  $DE^*$  เท่ากับ 4 แสดงว่าสามารถเริ่มสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงด้วยสายตาในชิ้นงานได้ โดยค่า  $DE^*$  ที่เพิ่มสูงขึ้น จะมีความแตกต่างของสีผิวก่อนและหลังการทดสอบการกันหมองสูง

#### 2.4.2 การตรวจสอบพฤติกรรมการกัดกร่อนด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า

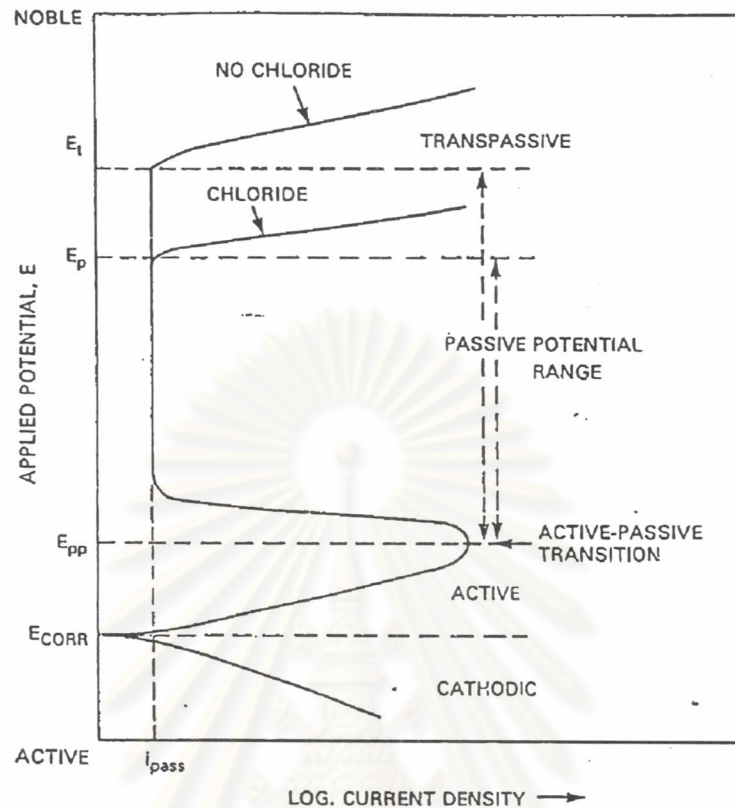
วิธีนี้ใช้การทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มที่เกิดขึ้น ด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า โดยการใช้การวัดเส้นโพลาริเซชัน (polarization curve) ของชิ้นตัวอย่างทดสอบ ในสารละลายที่กำหนด เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน ( $E_{\text{corr}}$ ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ( $I_{\text{corr}}$ ) ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (pitting potential;  $E_p$ ) ศักย์ไฟฟ้าพาสซีเวชันปฐมภูมิ (primary passivation potential,  $E_{pp}$ )

เส้นโพลาริเซชัน คือ ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานและกระแสการกัดกร่อน โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนที่ได้สามารถนำไปคำนวณหา ค่าอัตราการกัดกร่อน (corrosion rate) เพื่อทำนายพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะได้

ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน หรือ  $E_{\text{corr}}$  คือ จุดตัดของเส้นคาโทดิก (cathodic curve) ที่ผ่านเข้าสู่เส้นอโนดิก (anodic curve) กับแกนศักย์ไฟฟ้า ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 วิธีการหาค่า  $E_{\text{corr}}$  และ  $I_{\text{corr}}$  จากเส้นโพลาริเซชัน



รูปที่ 2.4 แสดงส่วนต่างๆ ของเส้นโพลาริเซชัน <sup>(15)</sup>

เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าเกินค่า  $E_{\text{corr}}$  กระแสจะเพิ่มขึ้นตามกฎของโอห์ม ( $E = IR$ ) เรียกเส้นโค้งช่วงนี้ว่า active ซึ่งเกิดการกัดกร่อนแบบทั่วผิวหน้า (general or uniform corrosion) เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อถึงจุดหนึ่ง กระแสกลับลดลง เนื่องจากเกิดชั้นฟิล์มบางที่ผิวเป็นชั้นฟิล์มออกไซด์ป้องกันผิว (protective oxide film) ศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการเปลี่ยนสภาวะวัสดุที่ไม่มีฟิล์มไปเป็นสภาวะขณะเกิดฟิล์มที่ผิว (active - passive transition) เรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ศักย์ไฟฟ้าพาสซีเวชันปฐมภูมิ (primary passivation potentials;  $E_{pp}$ ) และเมื่อทำการป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไป กระแสจะลดลงจนคงที่ที่ค่าหนึ่ง กล่าวคือ แม้จะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ต่อไป กระแสก็จะไม่เปลี่ยนแปลง ช่วงกราฟที่กระแสดังนี้ คือ ช่วงพาสซีฟ (passive zone) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวที่แสดงถึงความทนทานของฟิล์ม ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มพาสซีฟ กำหนดสัญลักษณ์เป็น  $I_{\text{pass}}$  หรือ  $I_p$  เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกชั้นฟิล์มพาสซีฟจะแตก ทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เรียกช่วงนี้ว่า ช่วงทรานพาสซีฟ (transpassive zone) ศักย์ไฟฟ้า ณ จุดนี้แสดงการกัดกร่อนเฉพาะที่ (localized corrosion) โดยเฉพาะการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (pitting corrosion) เนื่องจากโครงสร้างจุลภาคของโลหะโดยส่วนใหญ่จะไม่สม่ำเสมอ จึงเรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ (transpassive potential;  $E_t$ ) ในกรณีที่ทดลองกับชิ้นตัวอย่างทดสอบในสารละลายที่ไม่มีคลอไรด์ ใช้สัญลักษณ์  $E_t$  และถ้าทดลองในสารละลายที่มีคลอไรด์จะใช้สัญลักษณ์  $E_p$  (pitting potential) หากค่าศักย์ไฟฟ้าเกินค่า  $E_t$  จะเกิดการ

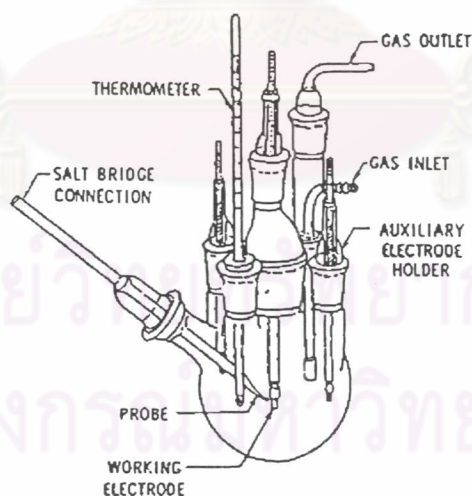


แตกของฟิล์มพาสซีฟจุดใหม่ และฟิล์มเดิมจะขยายตัวของรูเข็มหรือหลุมใหญ่ขึ้น ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ฟิล์มทนทานได้ จะเป็นตัวบอกความแข็งแรงและความทนทานของฟิล์ม

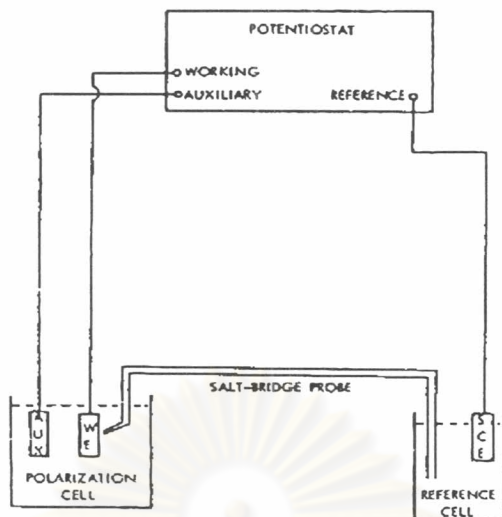
ค่า  $E_{\text{corr}}$  และ  $I_{\text{corr}}$  ใช้สำหรับวัดค่าอัตราการกัดกร่อน โดยสามารถแปลงค่ากระแสเป็นอัตราการสูญเสียเนื้อโลหะตามกฎของฟาราเดย์ และเปรียบเทียบค่า  $E_{\text{corr}}$  เพื่อทำนายความสามารถต้านทานการกัดกร่อนของวัสดุได้ คือ ถ้าวัสดุมีค่า  $E_{\text{corr}}$  ที่มากกว่า วัสดุนั้นจะมีความสามารถต้านทานการกัดกร่อนมากกว่า หรือมีความเสถียรมากกว่า

### การวัดเส้นโพลาริเซชันโดยใช้เทคนิคเคมีไฟฟ้า

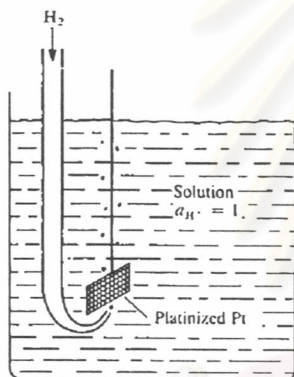
ในการตรวจวัดค่าอัตราการกัดกร่อนด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า จะวัดโดยใช้วิธีโพเทนชิโอดินามิกส์ (potentiodynamic technique) ตามมาตรฐาน ASTM G5-94<sup>(16)</sup> (American Society of Testing and Materials) และใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เทคนิคโพเทนชิโอดินามิกส์นี้ คือการที่ควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่เซลล์ แล้ววัดค่ากระแสที่ได้หรือที่เปลี่ยนแปลงไป โดยใช้เครื่องโพเทนชิโอสแตต (Potentiostat) ดังรูปที่ 2.6 เครื่องโพเทนชิโอสแตตหรือกัลวานอสแตต (Galvanostat) เป็นอุปกรณ์ป้อนศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ โดยผ่านขั้วไฟฟ้าวัดกระแสซึ่งทำจากโลหะแพลตตินัมหรือแท่งกราไฟต์ เป็นการเร่งให้ขึ้นตัวอย่างทดสอบที่ต่อกับขั้วไฟฟ้าโลหะทดสอบเกิดการกัดกร่อนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้า จะได้เส้นโพลาริเซชันที่แสดงถึงพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะ



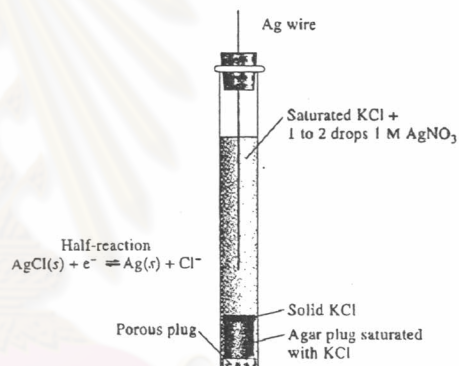
รูปที่ 2.5 เซลล์ที่ใช้ทดสอบการกัดกร่อนทางเคมีไฟฟ้า



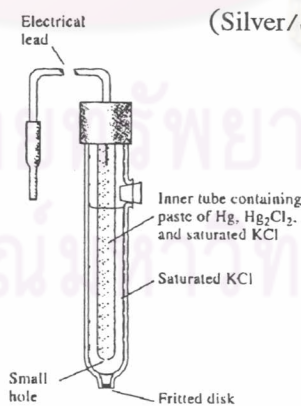
รูปที่ 2.6 เครื่องโพเทนชิโอสแตตที่ใช้วัดเส้นโพลาริเซชัน



(ก) ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน<sup>(17)</sup>  
(Hydrogen Electrode)



(ข) ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์<sup>(18)</sup>  
(Silver/Silver Chloride; Ag/AgCl)



(ค) ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล<sup>(18)</sup>  
(Saturated Calomel Electrode ; SCE)

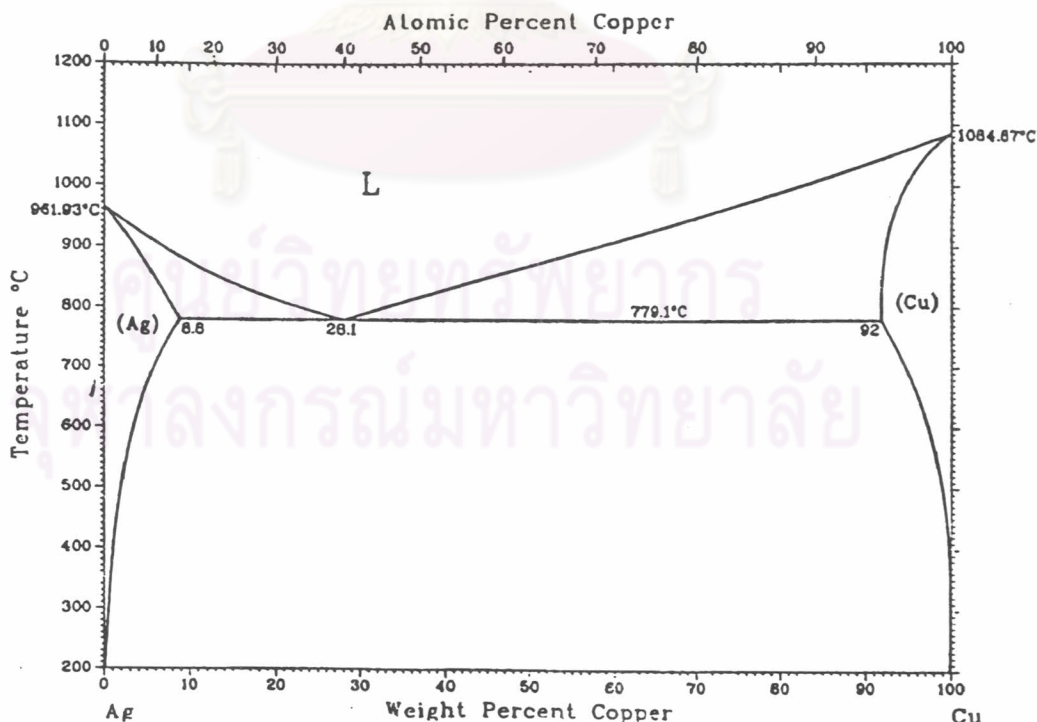
รูปที่ 2.7 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดต่างๆ

การตรวจสอบพฤติกรรมการกัดกร่อน ทำได้โดยต่อเซลล์ให้ครบวงจร จะได้เซลล์กัลวานิก (galvanic cell) ชนิด 3 ขั้ว ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode; RE) ขั้วไฟฟ้าวัดกระแส (counter electrode; CE) และขั้วไฟฟ้าโลหะทดสอบ (working electrode; WE) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงใช้สำหรับวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับเซลล์ ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่นิยมใช้ แสดงดังรูปที่ 2.7

2.5 แผนภูมิสมมูลเฟสระบบเงิน - ทองแดง

พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างส่วนผสมและอุณหภูมิของโลหะผสมเงินและทองแดง จากแผนภูมิสมมูลเฟสของระบบธาตุเงิน-ทองแดง แสดงการเกิดปฏิกิริยาอุทกตกที่อุณหภูมิ 779.1 องศาเซลเซียส สัดส่วนผสมยูเทคติกเกิดที่ส่วนผสมทองแดง 28.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ความสามารถในการละลายได้สูงสุดของทองแดงในเงิน คือ 8.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ขณะที่ความสามารถในการละลายของเงินในทองแดงอยู่ที่ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และความสามารถในการละลายจะลดลงตามอุณหภูมิที่ลดลง ตามเส้นโซลิวส (solvus) ดังรูปที่ 2.8

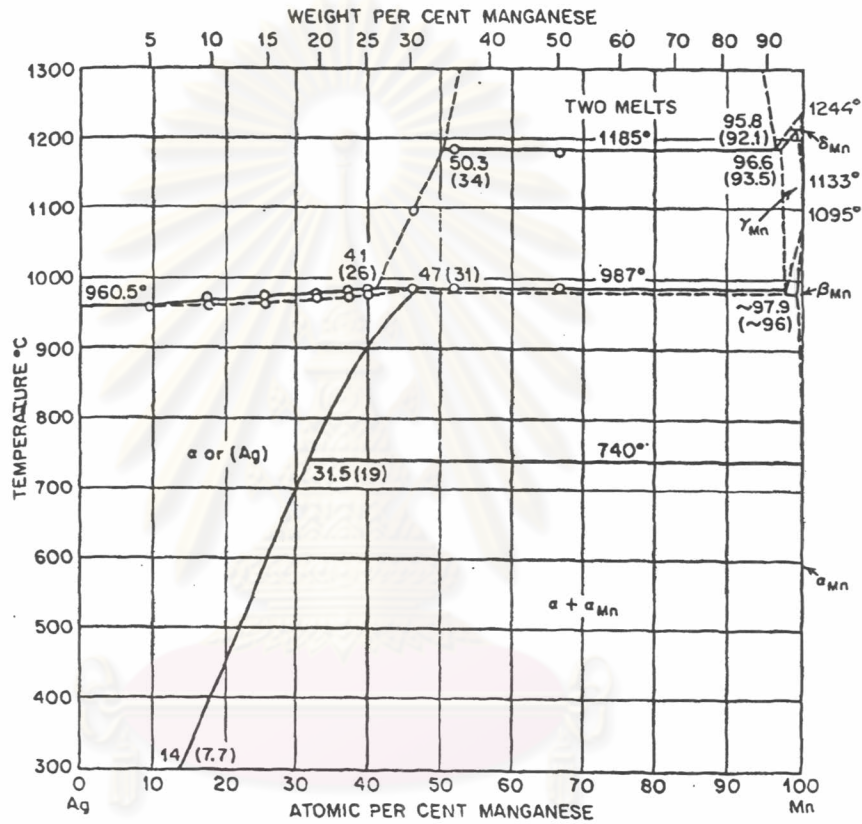
สารละลายของแข็งที่มีปริมาณเงินละลายอยู่มาก (Ag - rich solid solution) กำหนดให้เป็นแอลฟาเฟส ( $\alpha$ - phase) และสารละลายของแข็งที่มีทองแดงละลายอยู่มาก (Cu - rich solid solution) จะกำหนดให้เป็นเบตาเฟส ( $\beta$  - phase) หากเราพิจารณาโครงสร้างจุลภาคของเงินสเตอร์ลิง (92.5%Ag - 7.5%Cu โดยน้ำหนัก) จะเห็นว่าที่อุณหภูมิประมาณ 896 °C จะเริ่มเกิดการแข็งตัวแบบกิ่งไม้ (dendritic solidification) และเกิดแอลฟาเฟส ซึ่งของเหลวที่เหลืออยู่ขณะเริ่มเกิดการแข็งตัวนี้ จะมีทองแดงเป็นองค์ประกอบสูงกว่าของเหลวเริ่มต้น และเมื่อสิ้นสุดการเย็นตัว จะเกิดโครงสร้างแบบยูเทคติกประกอบด้วยแอลฟาเฟสและเบตาเฟส



รูปที่ 2.8 แผนภูมิสมมูลเฟสระบบเงิน - ทองแดง <sup>(19)</sup>

2.6 แผนภูมิสมมูลเฟสระบบเงิน - แมงกานีส

รูปที่ 2.9 แสดงแผนภูมิสมมูลเฟสระบบเงิน - แมงกานีส จากรูปจะเห็นว่าแมงกานีสสามารถละลายในเงินเป็นสารละลายของแข็งได้เป็นอย่างดี และความสามารถในการละลายจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ โดยที่อุณหภูมิ 300°C แมงกานีสสามารถละลายในเงินได้ถึง 7.7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และละลายได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 987 °C แมงกานีสจะสามารถละลายในเงินได้ถึง 31 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

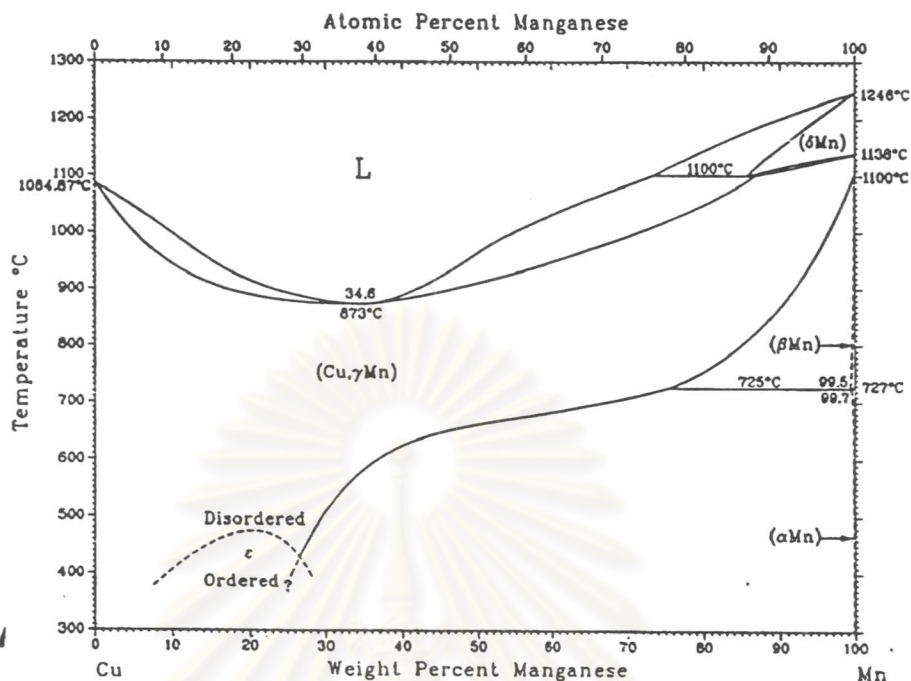


รูปที่ 2.9 แผนภูมิสมมูลเฟสระบบเงิน - แมงกานีส (20)

2.7 แผนภูมิสมมูลเฟสระบบทองแดง - แมงกานีส

สำหรับการทดลองในงานวิจัยนี้ ธาตุแมงกานีสที่ใช้ อยู่ในรูปโลหะผสมระหว่างทองแดงและแมงกานีสในอัตราส่วน 50%Cu : 50%Mn โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมโลหะผสมเงิน - ทองแดง - แมงกานีส คือ 1,030 °C ซึ่งจากแผนภูมิสมมูลเฟสระบบทองแดง - แมงกานีส ดังรูปที่ 2.10 ที่ส่วนผสม 50%Cu - 50%Mn โดยน้ำหนัก พบว่าอุณหภูมิหลอมเหลวอยู่ที่ประมาณ 970°C ดังนั้นอุณหภูมิ 1,030 °C ที่ใช้ในการหลอมโลหะในการทดลองนี้ สามารถหลอมโลหะผสมเงิน - ทองแดง - แมงกานีส เป็นของเหลวได้ทั้งหมด ถึงแม้ว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของแมงกานีส จะสูงถึง 1245 °C ก็ตาม

Cu-Mn

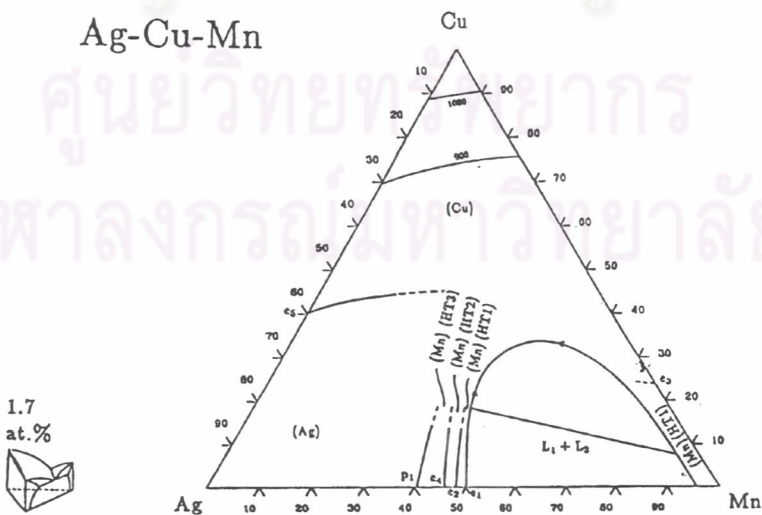


รูปที่ 2.10 แผนภูมิสมดุลเฟสระบบทองแดง - แมงกานีส (21)

2.8 แผนภูมิสมดุลเฟสระบบเงิน - ทองแดง - แมงกานีส

โลหะผสมเงิน - ทองแดง - แมงกานีส ที่ใช้ในการทดลองสำหรับงานวิจัยนี้ จะมีส่วนผสมอยู่ในช่วงมุมล่างซ้ายของแผนภูมิสมดุลเฟส ดังรูปที่ 2.11 โดยโลหะทั้งสามชนิดมีคุณสมบัติทางกายภาพขณะบริสุทธิ์ที่แสดงดังตารางที่ 2.2

Ag-Cu-Mn



รูปที่ 2.11 แผนภูมิสมดุลเฟสระบบเงิน - ทองแดง - แมงกานีส (22)

ตารางที่ 2.2 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของเงิน ทองแดง และแมงกานีส<sup>(23)</sup>

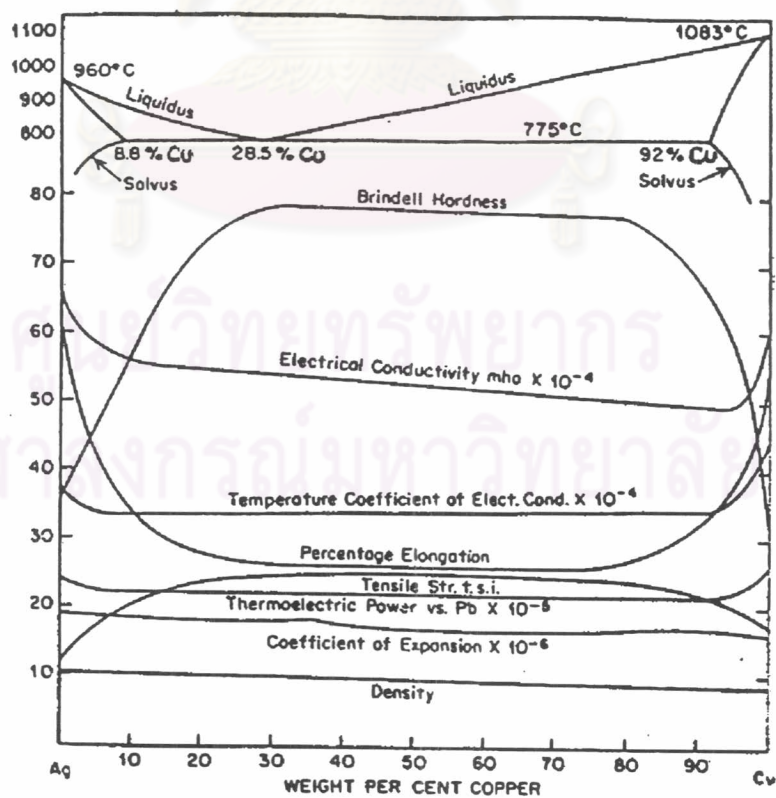
ธาตุ	สัญลักษณ์	เลขอะตอม	น้ำหนักอะตอม	จุดหลอมเหลว °C	จุดเดือด °C	ความหนาแน่นที่ 20 °C	รัศมีอะตอม (nm)	โครงสร้างผลึกที่ 20°C
เงิน	Ag	47	107.87	961	2210	10.5	0.144	FCC
ทองแดง	Cu	29	63.54	1083	2595	8.96	0.128	FCC
แมงกานีส	Mn	25	54.938	1245	2150	7.43	0.118	Cubic*

\* ที่อุณหภูมิอื่น จะมีโครงสร้างผลึกแบบอื่น

## 2.9 สมบัติทางกล

โลหะผสมระหว่างเงินและทองแดงที่ใช้ในทางการค้า ส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วงไฮโปยูเทคติก (hypoeutectic) ซึ่งมีปริมาณทองแดงต่ำกว่า 28.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยโลหะผสมเงินและทองแดงที่ใช้กันมานานอย่างกว้างขวาง คือ โลหะเงินสเตอร์ลิง ที่มีส่วนผสมของเงินบริสุทธิ์ 92.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และที่เหลือ 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นทองแดง

จากรูปที่ 2.12 ที่ส่วนผสมไฮโปยูเทคติกของโลหะผสมเงินและทองแดง แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีปริมาณทองแดงในเงินสูงขึ้น จะทำให้โลหะผสมมีค่าความแข็งแบบบริเนลล์ (brinell hardness) และค่าความต้านทานแรงดึง (tensile strength) ที่สูงขึ้น แต่ปริมาณทองแดงที่เพิ่มขึ้นนี้ จะทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว (%Elongation) ลดลง



รูปที่ 2.12 คุณสมบัติต่างๆ ของโลหะระบบเงิน - ทองแดง<sup>(24)</sup>

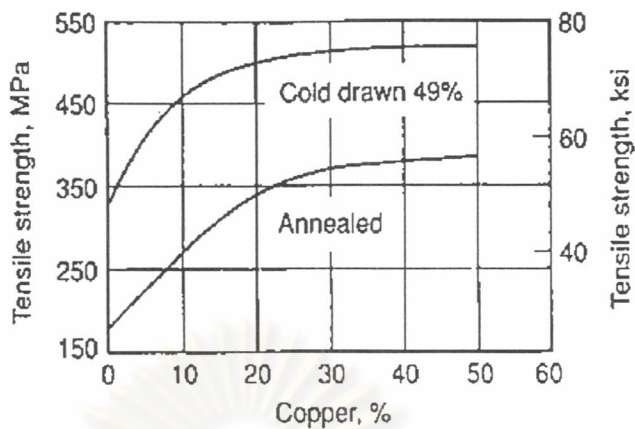
กลไกที่ทำให้เงินสเตอร์ลิงมีความแข็งแรงสูงกว่าเงินบริสุทธิ์ คือ การเพิ่มความแข็งแรงโดยการละลายของธาตุในสารละลายของแข็ง (solid solution hardening) และการเพิ่มความแข็งแรงโดยการตกตะกอน (precipitation hardening) โดยการอบชุบความร้อน (heat treatment) ในลักษณะต่างๆ จะทำให้ได้โครงสร้างและสมบัติที่แตกต่างกันไป โดยหลังจากกระบวนการแข็งตัวของโลหะเสร็จสิ้น โลหะเงินสเตอร์ลิงเย็นลงถึงอุณหภูมิห้อง Cu - rich phase จะตกตะกอนแยกตัวออกจาก Ag - rich phase เนื่องจากความสามารถในการละลายของทองแดงจะลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลง และหากทำการชุบแข็งอย่างรวดเร็วขณะโลหะกำลังแข็งตัว จะสามารถยับยั้งการตกตะกอนของทองแดงได้ โดย Cu - rich phase ที่ได้จะมีขนาดเล็กมาก และสามารถละลายกลับไปในสารละลายได้เมื่อให้ความร้อนเหนืออุณหภูมิโซลิวส ที่ประมาณ  $745^{\circ}\text{C}$  ( $1373^{\circ}\text{F}$ ) โดยกระบวนการเพิ่มความแข็งแรงโดยการตกตะกอนของเงินสเตอร์ลิง อธิบายได้ดังนี้<sup>(25)</sup>

- 1) การทำให้เป็นโลหะเนื้อเดียว (homogenization) ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $745^{\circ}\text{C}$  จะได้โลหะผสมที่เป็นสารละลายของแข็งอย่างสมบูรณ์
- 2) เมื่อชุบแข็งอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิห้อง จะช่วยป้องกันการตกตะกอนของ Cu - rich phase ทำให้เงินสเตอร์ลิงมีความแข็งแรงสูงขึ้น เพราะถ้าหากโลหะเย็นตัวช้า โลหะที่ตกตะกอนจะมีเกรนขนาดใหญ่ ไม่สามารถช่วยเพิ่มความแข็งแรงได้
- 3) การให้ความร้อนแก่เงินสเตอร์ลิงอีกครั้ง เรียกว่า การบ่มเพิ่มความแข็งแรง (aging) สำหรับเงินสเตอร์ลิงมักบ่มเพิ่มความแข็งแรงที่อุณหภูมิประมาณ  $300^{\circ}\text{C}$  โดยจะเกิดการตกตะกอนของ Cu-rich ที่มีขนาดเล็กมาก สามารถเพิ่มความแข็งแรงได้

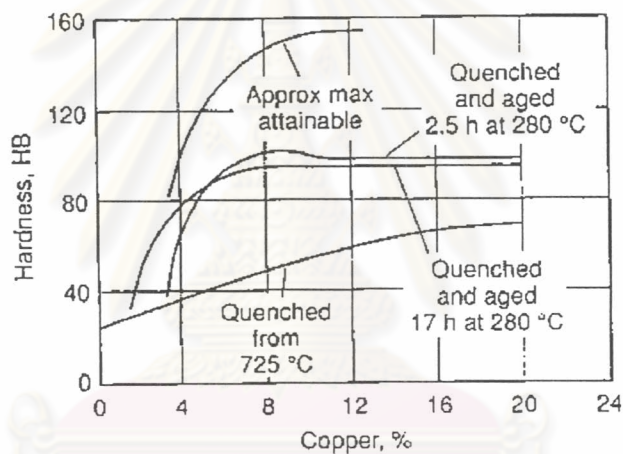
จากการศึกษาพบว่าเงินสเตอร์ลิงสามารถเพิ่มความแข็งแรงโดยการตกตะกอนได้ โดยให้ความร้อนแก่เงินสเตอร์ลิงที่อุณหภูมิ  $750^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา  $\frac{1}{2}$  - 1 ชั่วโมง แล้วชุบแข็งในน้ำ (water quench) หลังจากนั้นบ่มเพิ่มความแข็งแรงที่อุณหภูมิ  $300^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้เงินสเตอร์ลิงที่มีความแข็งแรงสูง ถึง  $145\text{ HV}$ <sup>(26)</sup>

รูปที่ 2.13 แสดงผลของปริมาณธาตุทองแดงที่เติมลงไปโลหะผสมเงิน-ทองแดง ที่มีต่อสมบัติทางกล ได้แก่ ค่าความต้านทานแรงดึง (รูปที่ 2.13ก) และค่าความแข็งแรงแบบบริเนลล์ (รูปที่ 2.13ข) จะเห็นได้ว่าโลหะผสมเงิน-ทองแดงที่มีปริมาณทองแดงสูงขึ้น จะมีความต้านทานแรงดึงสูงขึ้น และความแข็งแรงก็สูงขึ้นตามปริมาณทองแดงที่เพิ่มขึ้นด้วย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(ก)

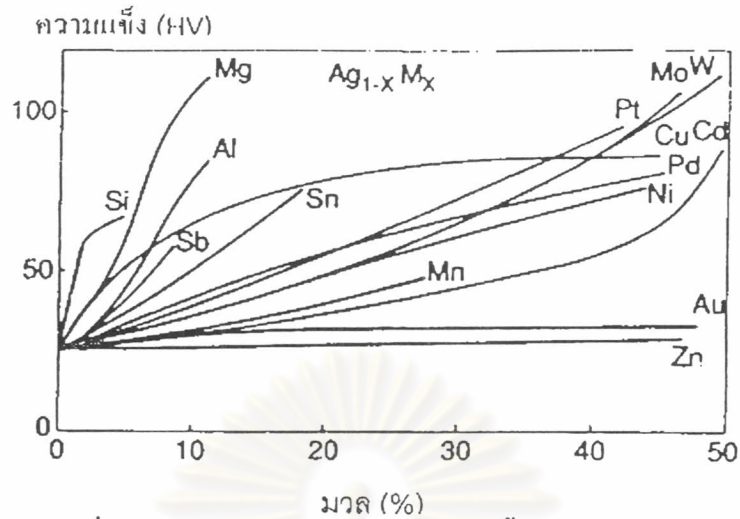


(ข)

รูปที่ 2.13 ผลของปริมาณทองแดงที่มีต่อสมบัติทางกลของโลหะผสมเงิน-ทองแดง <sup>(27)</sup>

ธาตุผสมแต่ละชนิดที่เติมลงในโลหะผสมเงิน จะมีผลต่อความต้านทานแรงดึง และความแข็งแรง โดยโลหะทองแดงเป็นโลหะที่นิยมใช้เป็นธาตุผสมเพื่อเพิ่มความแข็งแรง และความแข็งให้กับโลหะผสมเงิน โดยอิทธิพลของธาตุผสมชนิดต่างๆ ที่มีผลต่อความแข็งแรงและความต้านทานแรงดึง แสดงได้ดังรูปที่ 2.14 และ ตารางที่ 2.3 ตามลำดับ



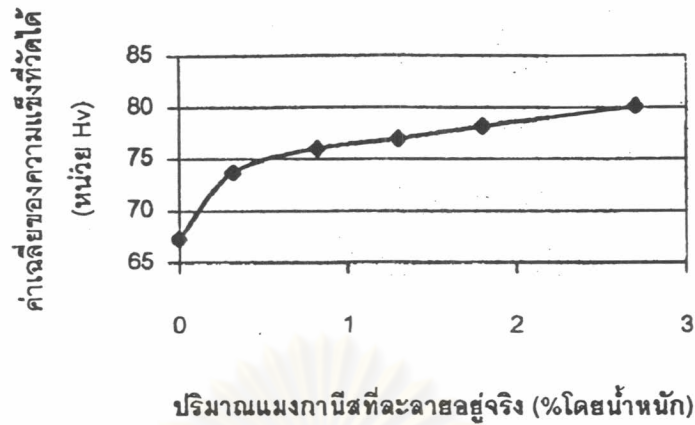


รูปที่ 2.14 แสดงปริมาณธาตุผสมชนิดต่างๆ ที่มีต่อค่าความแข็งแบบวิกเกอร์โนโลหะผสมเงิน<sup>(28)</sup>

ตารางที่ 2.3 แสดงค่าความต้านทานแรงดึงของโลหะผสมเงิน ขึ้นกับธาตุผสมชนิดต่างๆ<sup>(28)</sup>

ธาตุผสม	ค่าความต้านทานแรงดึง (MPa)			
	ปริมาณธาตุผสม (%)			
	2	5	10	20
ทอง (Au)	160	170	180	200
แคดเมียม (Cd)	160	170	180	210
ทองแดง (Cu)	190	240	280	310
พาลาเดียม (Pd)	160	180	210	270
พลวง (Sb)	190	240	300	-
ดีบุก (Sn)	190	240	300	-
สังกะสี (Zn)	180	190	300	-

ปริญญาณิพนธ์ของนายธนวัฒน์ เมืองมั่น และนายสุทธิ สุอำพัน ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลของธาตุแมงกานีสต่อความแข็งของเงินสเตอร์ลิง โดยการเติมธาตุแมงกานีสในปริมาณต่าง ๆ กัน คือ 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 และ 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าปริมาณธาตุแมงกานีสที่เพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้เงินสเตอร์ลิงมีความแข็งสูงขึ้น แสดงได้ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณธาตุแมงกานีสที่ละลายอยู่จริง (% โดยน้ำหนัก) กับค่าเฉลี่ยของความแข็งที่วัดได้ (หน่วย HV) ในสภาพหล่อ<sup>(29)</sup>

ตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติทางกลต่างๆ ของโลหะผสมเงินและแมงกานีส<sup>(30)</sup>

ปริมาณแมงกานีส (%)	ค่าความแข็ง (หน่วยวิกเกอร์)		ความต้านทานแรงดึง (MPa)		ความเค้นจุดคราก (MPa)		เปอร์เซ็นต์การยืดตัว (%)		ค่าความต้านทานไฟฟ้า ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	
	อบอ่อน	รีดเย็น	อบอ่อน	รีดเย็น	อบอ่อน	รีดเย็น	อบอ่อน	รีดเย็น	อบอ่อน	รีดเย็น
2.03	32	69	157.91	217.15	47.17	215.01	41	8.0	8.6	9.1
6.62	46	85	189.92	262.31	68.18	249.81	32	4.0	18.2	19.4
16.16	86	122	291.50	403.53	144.72	386.17	23	2.5	39.7	37.9
19.82	86	127	303.31	594.24	162.12	377.83	18	2.0	43.2	39.6

ตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติทางกลของโลหะผสมเงินและแมงกานีส จะเห็นว่าเมื่อปริมาณแมงกานีสเพิ่มขึ้น โลหะผสมจะมีความแข็ง ความต้านทานแรงดึง ความเค้นจุดคราก และค่าความต้านทานทางไฟฟ้าสูงขึ้น ในทางตรงข้ามจะมีค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวลดลง ทั้งในสภาพอบอ่อนและรีดเย็น

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย