

ผลของโบรอนและสตรอนเชียมต่อการปรับขนาดเกรนของโลหะเงินผสมเกรด 950

นางสาวสิริวรรณ สกุลตันเจริญชัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2555  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

EFFECTS OF BORON AND STRONTIUM ON GRAIN REFINEMENT  
OF SILVER ALLOY GRADE 950

Miss Siriwan Sakultanchareonchai

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Doctor of Engineering Program in Metallurgical Engineering

Department of Metallurgical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2012


Copyright of Chulalongkorn University


หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของไบรอนและสตรอนเทียมต่อการปรับขนาดเกรนของโลหะเงินผสมเกรต950
โดย	นางสาวสิริวรรณ สกุลตันเจริญชัย
สาขาวิชา	วิศวกรรมโลหการ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกสิทธิ์ นิสาร์ตนพร
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาตรีบัณฑิต


..... คณะบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร. บุญสม เลิศนรินทร์วงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

 ..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ไสว ต้านชัยวิจิตร)

 ..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เอกสิทธิ์ นิสาร์ตนพร)

 ..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(รองศาสตราจารย์ ดร. กอบบุญ หล่อทองคำ)

 ..... กรรมการ  
(อาจารย์ ดร. บุญรัตน์ โล่ห์วงศ์วัฒน์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธรณินทร์ ไชยเรืองศรี)

สิริวรรณ สกุลตันเจริญชัย : ผลของโบรอนและสตรอนเทียมต่อการปรับขนาดเกรนของโลหะเงินผสมเกรด 950. (EFFECTS OF BORON AND STRONTIUM ON GRAIN REFINEMENT OF SILVER ALLOY GRADE 950) อ. ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ศศ. ดร.เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร,อ. ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ. ดร.กอบบุญหล่อทองคำ, 109 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของโบรอนและสตรอนเทียมต่อการปรับขนาดเกรนของโลหะเงินผสมเกรด 950 เพื่อศึกษาสมบัติทางกลโดยเติมโบรอนตั้งแต่ 1.8 – 10.7 ppm และหรือร่วมกับสตรอนเทียม 140 – 570 ppb การเปลี่ยนแปลงโบรอนในเงินผสมทองแดง ซิลิกอน สังกะสี และ ดีบุก ในช่วง 1.7 – 10.7 ppm ทำให้ขนาดเกรนลดลงจาก 1.1 mm เป็น 0.62 – 0.77 mm โดยปริมาณโบรอนที่เหมาะสมสำหรับการลดขนาดเกรนเงินอยู่ในช่วง 2.9-4.2 ppm เพื่อป้องกันการเกิดสารประกอบสีขาวที่ผิวชิ้นงาน และทำให้ขนาดเกรนลดลงจาก 1.1 mm เป็น 0.62 – 0.77 mm และเพิ่มความแข็งแรงดึงสูงสุดจาก 172.4 MPa เป็น 199 – 210 MPa ในโลหะเงินผสมทองแดงการเติมโบรอนเพื่อลดขนาดเกรนจำเป็นต้องเติมควบคู่กับซิลิกอน อนุภาคที่คาดว่าส่งผลลดขนาดเกรนคืออนุภาคของโลหะเงินผสมทองแดงซึ่งมีขนาดประมาณ 20 นาโนเมตร ระยะห่างระหว่างอนุภาค 50 – 100 นาโนเมตรเรียงตัวตามรอยต่อเกรนทำให้ขัดขวางการขยายตัวของเกรน การเติมโบรอนร่วมกับสตรอนเทียมในเงินเกรด 950 ลดขนาดเกรน จากเดิม 0.62 – 0.77 mm เป็น 0.43 – 0.45 mm แต่ยังคงมีค่าความแข็งแรงดึงสูงสุดอยู่ในช่วงเดิมคือ 196 – 216 MPa โดยมีปริมาณโบรอน 2.6 – 3.9 ppm สตรอนเทียม 140 – 570 ppb

ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ.....

สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ.....

ปีการศึกษา 2555.....

ลายมือชื่อนิติศ..... สิริวรรณ สกุลตันเจริญชัย

ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก..... เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร

ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์ร่วม..... กอบบุญหล่อทองคำ



# # 5171836521 : MAJOR METALLURGICAL ENGINEERING

KEYWORDS : SILVER ALLOY / GRAIN REFINEMENT / BORON / STRONTIUM / TENSILE STRENGTH

SIRIWAN SAKULTANCHAREONCHAI : EFFECTS OF BORON AND STRONTIUM ON GRAIN REFINEMENT OF SILVER ALLOY GRADE 950. THESIS ADVISOR : ASSIS. PROF. EKASIT NISARATANAPORN, Ph.D. CO-ADVISOR : ASSOC. PROF. DR. GOBBOON LOTHONGKUM, Dr-Ing. 109 pp.

This research aims to study the effects of boron and strontium on grain refinement of silver alloy grade 950 on the improvement of mechanical properties. The boron variation of 1.8 – 10.7 ppm or/and strontium of 140 –570 ppb were used to interpretation for the grain refining improvement. In silver alloy with the addition of Cu, Si, Zn and Sn, an increase of boron to in a range of 1.8 - 10.7 ppm reduced grain sizes from 1.1 mm to 0.62 – 0.77 mm. The optimum content of boron for grain refinement and white stain protection were 2.9 - 4.2 ppm and provided the reduction of grain size from 1.1 mm to 0.62 – 0.77 mm. In addition ultimate tensile strength increased from 172.4 to 199 – 210 MPa. In grain refinement of silver - copper alloy, boron was required to add together with silicon. It was found that many small copper-base particles with 20 nm in diameter were arranged on grain edge of the silver in the interval of 50 – 100 nm. It is possible that the arrangement of the particles might hinder the grain migration. Addition of boron (2.6 – 3.9 ppm) with strontium (140 –570 ppb) in silver grade 950 reduced grain size from 0.62 – 0.77 mm to 0.43 – 0.45 mm with the ultimate tensile strength of 195 – 216 MPa.

Department : Metallurgical Engineering.....

Field of Study : Metallurgical Engineering

Academic Year : 2012.....

Student's Signature ศิริวรรณ สาคุลตันจเรณชัย

Advisor's Signature เอกสิทธิ์ นิสารัตนาพร

Co-advisor's Signature โกบ boon โลทองคัม

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.กอบบุญ หล่อทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ซึ่งท่านได้ให้ข้อเสนอแนะและแนวคิดสำหรับงานวิจัยตลอดมา รวมถึงท่านคณาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมโลหการทุกท่านที่ให้คำแนะนำการใช้เครื่องมือและสถานที่ทำงานวิจัย รวมถึงทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานกองทุนเพื่อการวิจัย (สกว.) และบริษัท โอลด์มูน จำกัด จึงขอขอบคุณ มา ณ ที่นี้ ขอขอบคุณ รุ่นพี่ รุ่นน้อง ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ ที่เป็นกำลังใจ ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ชรินทร์ ไชยเรืองศรี และรุ่นพี่รุ่นน้อง ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่เป็นกำลังใจและช่วยเหลือแนะนำการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนรวมถึงอุปกรณ์วิทยาศาสตร์สำหรับการเตรียมชิ้นงานบางที่จำเป็นต้องใช้ความชำนาญมาก ขอขอบคุณพนักงานศูนย์เครื่องวิทยาศาสตร์ แล เทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย คุณรุ่งวิทย์ เดิมพิทยเวช และพี่พนักงานบริษัท โอลด์มูน จำกัด ในความเอื้อเพื่อการวิจัยที่เสนออบอุ่นตลอดมา ขอขอบคุณพี่เสนีย์ อาจารย์ศิริรัตน์ และพี่ๆ บุคลากรภาควิชาวิศวกรรมโลหการ ในทุกคำแนะนำและช่วยเหลือตลอดมา

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบคุณบิดา มารดา และพี่น้องของข้าพเจ้าในกำลังใจและการสนับสนุนอย่างดียิ่งจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

บทที่	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ .....	1
1.1. ความสำคัญ .....	1
1.2. คำสำคัญ .....	3
1.3. จุดประสงค์งานวิจัย.....	3
1.4. ขอบเขตการศึกษาในงานวิจัย.....	3
1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	4
2. ปรีทรรศน์วรรณกรรม.....	5
2.1 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	5
2.1.1 สมบัติทางกายภาพของโลหะเงินและโลหะที่ผสมในเงินสเตอร์ลิง .....	5
2.1.1.1 การพัฒนาโครงสร้างจุลภาคด้วยแผนภูมิสมดุลเฟสระบบเงิน-ทองแดง .....	5
2.2 อิทธิพลของธาตุผสมที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติของเงินสเตอร์ลิง.....	6
2.2.1 ธาตุผสมเพิ่มความต้านทานการหมอง.....	7
2.2.2 วิธีป้องกันการหมองของโลหะเงินสเตอร์ลิง.....	15
2.2.3 ธาตุผสมเพื่อเพิ่มความแข็งแรง และสมบัติทางกลของเงินสเตอร์ลิง.....	15
2.2.4 ธาตุปรับขนาดเกรนที่ใช้ในโลหะเงินสเตอร์ลิง และโลหะเงินผสมต่าง ๆ .....	17
2.3 การวิเคราะห์ไบรอนและสตรอนเนียมในเงิน .....	30
2.3.1 การศึกษาวิธีการแทรก-เอทซ์ (track-etch, Particle Track Autoradiography) .....	32
2.3.1.1 อันตรกิริยา(interaction) ของอนุภาคอัลฟากับสสาร .....	32
2.3.1.2 วิธีการแทรก-เอทซ์ (Track-etch).....	34
2.3.1.3 กลไกการเกิดรอย (Track Formation Mechanism) .....	34
2.3.1.4 การกัดรอย (etching) .....	35
3. วิธีการทดลอง.....	36

3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	36
3.2	ขั้นตอนการทดลอง .....	38
3.2.1	การผลิตมาสเตอร์อัลลอย ทองแดงอัลลอยและ ตันเงิน 95 %.....	38
3.2.2	ระเบียบและวิธีการตรวจสอบ .....	41
	3.2.2.1การวิเคราะห์ปริมาณส่วนผสมทางเคมี ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) และ เครื่อง ICP-OES .....	41
	3.2.2.2การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค .....	41
	3.2.2.3การทดสอบแรงดึง (Tensile Test).....	44
	3.2.2.4การเตรียมชิ้นงานสำหรับการวิเคราะห์ด้วย FIB และ TEM.....	45
4.	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง .....	47
4.1	ผลส่วนผสมทางเคมีของเงินสเตอร์ลิง 950 และมาสเตอร์อัลลอย .....	47
4.2	สมบัติทางกล.....	52
4.3	การศึกษาประสิทธิภาพของ โบรอน ต่อการลดขนาดเกรน และผลของระยะเวลาหลอม.....	62
4.4	การศึกษากลไกการลดขนาดเกรนด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน(Transmission Electron Microscope (TEM)) และ Focus Ion beam milling (FIB).....	68
	4.4.1 การศึกษาผลการศึกษการกระจายตัวของธาตุผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด Scanning Electron Microscopy (SEM) และ กล้องวิเคราะห์ระดับ จุลภาคด้วยลำอิเล็กตรอน Electron Probe Microanalysis (EPMA) .....	76
4.5	การศึกษการกระจายตัวของ โบรอนด้วย เทคนิค Particle track Autoradiography .....	83
5.	สรุปผล.....	85
	ข้อจำกัดงานวิจัย.....	85
	ข้อเสนอแนะ.....	85
	รายการอ้างอิง.....	86
	ภาพผนวก.....	89
	ภาพผนวก ก.....	90
	ภาพผนวก ข.....	93
	ภาพผนวก ค.....	96
	ภาพผนวก ง.....	100
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	109

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2. สมบัติทางกายภาพของโลหะที่ผสมอยู่ในเงินสเตอร์ลิง.....	6
2.2 ค่า partition coefficient สำหรับธาตุผสมของ อะลูมิเนียม.....	21
2.3 สรุปกฏไปเนนของอาฟรามี่ (Avrami exponent) n สำหรับ การแปลงเฟสในรูปแบบต่างๆ	24
2.4 ค่า mean excitation potential ของก๊าซบางชนิด.....	33
3.1 ส่วนผสมอัลลอยทองแดง ณ ปริมาณ 100 กรัมในสภาวะก่อนหลอม.....	38
3.2 ขนาดเกรนแบบมหภาคสำหรับโครงสร้างที่มีเกรนสม่ำเสมอ ในรูปแบบอิกวิแอกซ์.....	43
3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังขยายและ ค่าการคูณเจฟรี่ (f) สำหรับพื้นที่ 5000 ตาราง มิลลิเมตร ( $f = 0.0002 M^2$ ).....	44
3.4 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	45
4.1 ส่วนผสมทางเคมีของทองแดงอัลลอย ผสมโบรอน.....	46
4.2 ส่วนผสมทางเคมีของทองแดงอัลลอย ผสมโบรอนและสตรอนเชียม.....	46
4.3 ส่วนผสมทางเคมีของเงินผสมทองแดงอัลลอย 5 % โดยน้ำหนัก ด้วย ICP-OES.....	49
4.4 ผลปริมาณธาตุ โบรอนเหลือค้างในชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B ในช่วงเวลาการในบ้ำหลอมหลัง หลอมละลาย.....	67
4.5 ปริมาณโบรอนของชิ้นงาน 10.7B(75 B) จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค อีดีเอส Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).....	78
4.6 ปริมาณโบรอนในชิ้นงาน 0.38Sr2.7B(85Sr40B) วิเคราะห์ด้วยอีดีเอส Energy Dispersive Spectroscopy(EDS).....	81

สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 แผนภูมิสมมูลเฟสระบบเงิน-ทองแดง.....	7
2.2 แผนภูมิของ Ellingham สำหรับการเกิดออกไซด์ของธาตุต่างๆ.....	9
2.3 โครงสร้างจุลภาค (SEM) และแถบฟิล์มพาสซีฟของอินเดียมออกไซด์ (Passive $In_2O_3$ ) ใน Ag-In alloy ที่มี In 7 %.....	10
2.4 การเปรียบเทียบผิวหลังการหล่อและล้างป้อนระหว่างเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงสังกะสี และ ซิลิคอน (สองต้นทางซ้าย) กับ เงินสเตอร์ลิงผสมทองแดง ซิลิคอน (สองต้นทางขวา).....	10
2.5 ผิวชิ้นงานเงิน95%ผสมซิลิคอน 0.1-0.5% และ ทองแดง 4.5-4.9 % ผ่านการทดสอบกันหมองในบรรยากาศ $H_2S$ ที่เวลา1.30-1.50 ชม.....	12
2.6 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่าสี(DE) ที่เวลาและปริมาณซิลิคอนต่างกันบนผิวเงิน 95.0%.....	12
2.7 โครงสร้างเงินสเตอร์ลิง 95.0% ผสมซิลิคอน ก) ซิลิคอน 0 % ที่กำลังขยาย 100 เท่า      ข) ซิลิคอน 0 % ที่กำลังขยาย 1500 เท่า ค) ซิลิคอน 0.17 % ที่กำลังขยาย 100 เท่า    ง) ซิลิคอน 0.17 % ที่กำลังขยาย 1500 เท่า จ) ซิลิคอน 0.44 % ที่กำลังขยาย 100 เท่า    ฉ) ซิลิคอน 0.44 % ที่กำลังขยาย 1500 เท่า.....	14
2.8 ปริมาณธาตุผสมชนิดต่างๆ ที่มีต่อค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ในโลหะเงินผสม.....	16
2.9 ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง ณ จุดคราก( $R_p$ )กับเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรน(d) ข) ภาพวาดของ dislocation pile-up ตามเส้นประด้วยการกระตุ้นให้ dislocation ในเกรนที่ 2 ขยับตัวเคลื่อนที่ไป.....	17
2.10 ผลการเติม grain refiner บน grain structure ของ Al-1.8%Mn ณ $dT/dt= 1^{\circ}C/s$ a) 0.01 wt% Ti b) 0.15wt%Ti.....	17
2.11 การเปลี่ยนแปลง Gibbs free energy ที่ส่งผลต่อ Cluster radius R เป็นผลรวมของ interfacial energy $A\gamma_{SL}$ กับ volume energy $V\Delta G_v$ โดย critical nucleus ที่ $R^*$ ถูกกำหนดโดย $\Delta G_{max}$ โดย $\Delta G^*$ เป็นค่า activation energy สำหรับ nucleation.....	19
2.12 การสร้างจุดกำเนิดทรงกลมของ บนผิว Substrate.....	20
2.13 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น (concentration profile) ของ สารละลายไทเทเนียมใน อะลูมิเนียมในช่วงการโตของเกรนถูกควบคุมด้วยการแพร่ (diffusion-controlled grain growth) โดย รัศมีเกรนของแข็ง (Solid grain ( $r < R$ )) ถูกล้อมรอบด้วย Titanium-depleted region เนื่องจาก Partitioning ของ ไทเทเนียมทำให้เกิดการแพร่ของไทเทเนียมจากของเหลวไปสู่ของแข็ง	22
2.14 เฟสไดอะแกรมของ Al-Ti ที่ส่วนผสม ไม่เกิน 2 %Ti ในช่วงความเข้มข้นเพอริเทคติก	25
2.15 แผนภูมิสมมูลระหว่าง เงินและ โบรอน.....	28

สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.16 แผนภูมิสมมูลของ Ca-Si.....	29
2.17 แผนภูมิสมมูลของ B-Si.....	30
2.18 การกระจายของโบรอนในอสเตนไนติกสแตนเลส ที่เย็นตัวจาก a) 980 °C b) 920 °C c) 860 °C d) 780 °C e) 640 °C f) ผ่านกระบวนการเย็นตัวจาก 1150 °C ถึง 640 °C ที่อัตราการเย็นตัว 2 °C/s.....	31
2.19 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดง อนุภาคโบรอน ที่ขอบเกรน ที่ a) 860 °C b) 780 °C.....	31
2.20 การกระจายตัวของโบรอนใน โมลิบดีนัม ที่ปริมาณโบรอน 1.1ppm.....	31
2.21 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานของอนุภาคอัลฟา กับพิสัยในอากาศแห้ง ที่อุณหภูมิ 15 °C ความดัน 1 บรรยากาศ.....	33
2.22 แผนภาพอธิบายกลไกการเกิดรอย.....	34
3.1 ก.แผนผังขั้นตอนการผลิตชิ้นงานเงินด้วยการหล่อแบบ ไล้จีซี.....	40
3.1 ข. แผนผังกระบวนการทดลอง.....	40
3.2 ภาพขึ้นทดสอบแรงดึง.....	44
3.3 Focused Ion beam milling (FIB) รุ่น Quanta 200 3D มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.....	45
3.4 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEM-2010 ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยเชียงใหม่.....	45
3.5 แผนผังสรุปกระบวนการทดลอง.....	46
4.1 ลักษณะจุดสีดำที่ผิวชิ้นงานหล่อเงิน และคราบสีขาวที่ผิวชิ้นงาน 2.26 (150B).....	49
4.2 ขนาดเกรนของชิ้นงานเงินผสมทองแดง สังกะสี ซิลิคอนและ ดิบุกผสม โบรอน(ไม่ผสม สตรอนเชียม).....	51
4.3 ส่วนผสมโบรอน ณ ตำแหน่ง ฐานต้นเงินและ ทางน้ำย่อย ของชิ้นงาน 25B.....	52
4.4 ความสัมพันธ์ของปริมาณโบรอนก่อนหลอมต่อค่าความแข็งแรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile strenght -UTS) ความแข็งแรงดึงที่จุดคราก (Yield strength – YS) และ Elongation(%) และขนาดเกรนของเงินเกรด 950 ผสม ทองแดง สังกะสี ดิบุก ซิลิคอน และ โบรอน ต่อ ส่วนผสมโดยชื่อ (nominal composition).....	53
4.5 ผิวชิ้นงานหล่อ 2.9 (5B) 3.2 (15B) 3.2B (25B) และ 2.26 (150B)ตามลำดับ.....	54
4.6 ขนาดเกรนของชิ้นงานเงิน control(No B, Sr) 2.9B(5B) 3.2B(25B) 10.7B(75B) และ 2.26B(150B) กัดกรดด้วยกรดกำมะถัน 5% กรดโครมิก 1 % ถ่ายรูปด้วยกล้องสเตอริโอ ร่วมกับ เลนส์ไดโนอายส์.....	55

สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.7 ความสัมพันธ์ของปริมาณโบรอนและสตรอนเซียมก่อนหลอมต่อค่าความแข็งแรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile strength -UTS) ความแข็งแรงดึงที่จุดคราก (Yield strength – YS) และ Elongation(%) และขนาดเกรนของเงินเกรด 950 ผสม ทองแดง สังกะสี ดีบุก ซิลิกอนโบรอน และสตรอนเซียม.....	56
4.8 ผิวหลังหล่อของชิ้นงานเงินสเตอร์ลิง เดิม โบรอน และ สตรอนเซียม.....	57
4.9 ขนาดเกรนของชิ้นงานเงินสเตอร์ลิงเดิม โบรอน และ สตรอนเซียม กัดกรดด้วยกรดกำมะถัน 5%กรดโครมิก 1% ถ้าชุบด้วยกล่องสเตอริโอร่วมกับ เกล็ดไดโนอายส์.....	57
4.10 ลักษณะของการฉีกขาดขณะร้อนที่ก้านแหวนเงินผสมอัลลอย Cu-0.2Si-1.65Zn.....	58
4.11 ความสัมพันธ์ของปริมาณโบรอนในเนื้อเงินต่อค่าความแข็งแรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile strength-UTS) ความแข็งแรงดึงที่จุดคราก (Yield strength – YS) และ Elongation(%) และขนาดเกรนของเงินเกรด 950 ผสม ทองแดง สังกะสี ดีบุก ซิลิกอนโบรอน.....	59
4.12 ความสัมพันธ์ของปริมาณสตรอนเซียมในเนื้อเงินต่อค่าความแข็งแรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile strength-UTS) ความแข็งแรงดึงที่จุดคราก (Yield strength – YS) และ Elongation(%) และขนาดเกรนของเงินเกรด 950 ผสม ทองแดง สังกะสี ดีบุก ซิลิกอนโบรอนและ สตรอนเซียม.....	60
4.13 การกระจายตัวของฟอสที่มีทองแดงสูงของชิ้นงานเงินสเตอร์ลิงเดิม โบรอน (control).....	61
4.14 การกระจายตัวของฟอสที่มีทองแดงสูงของชิ้นงานเงินสเตอร์ลิงเดิม โบรอน 40 ppm และ สตรอนเซียม 0 (control No B, Sr) 42.5 85 และ 125 ppm.....	61
4.15 เกรนของเงินผสมอัลลอยแตกต่างกันผ่านการหล่อและอุ่นเข้า 0 นาที เทในแบบปูนที่ 600 องศาเซลเซียส.....	62
4.16 ผลขนาดเกรนของชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B สัมพันธ์กับเวลาสำหรับระยะเวลาการหลอม ก) 0 นาที      ข) 9 นาที      ค) 12 นาที      ง) 45 นาที.....	64
4.17 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานสัมพันธ์กับเวลาสำหรับการหล่อและเทในเข้าปูน.....	65
4.18 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานสัมพันธ์กับเวลาสำหรับการหล่อและเทในเข้าปูน.....	66
4.19 ผลการตรวจสอบด้วยการเลี้ยวเบนเอกซ์เรย์ (XRD) สำหรับชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B แสดงส่วนประกอบหลักในการเศษการหล่อ (Slag) สำหรับเข้าเงินผสมทองแดงอัลลอยที่อุ่น 45 นาที.....	67
4.20 ผลการตรวจสอบด้วยการเลี้ยวเบนเอกซ์เรย์ (XRD) สำหรับชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B แสดงส่วนประกอบหลักในการเศษการหล่อ (Slag) สำหรับเข้าเงินผสมทองแดงอัลลอยที่อุ่น 45 นาที.....	68



## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.21 โครงสร้างจุลภาคของ	
ก) ชิ้นงาน control(No B,Sr) ถ่ายภาพด้วย Focus Ion Beam(FIB)ที่รอยต่อเกรน	
ข) ชิ้นงาน control(No B,Sr) ถ่ายภาพด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron Microscope TEM)ที่รอยต่อเกรน	
ค) ชิ้นงาน 10.7B(75B) ถ่ายภาพด้วย Focus Ion Beam(FIB)ที่รอยต่อเกรน	
ง) ชิ้นงาน 10.7B(75B) ถ่ายภาพด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron Microscope TEM)ที่รอยต่อเกรน.....	70
4.22 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน 10.7B (75 B) ที่มีโบรอน10.7 ppm มีอนุภาคขนาด 10-20 nm กระจายตามรอยต่อเกรน มีระยะห่างประมาณ 50- 100 nm .....	71
4.23 การเปรียบเทียบการเกิดอนุภาคที่รอยต่อเกรน ก) โครงสร้างจุลภาคแบบภาพพื้นสว่างของรอยต่อเกรนชิ้นงาน control(No B, Sr) ข) โครงสร้างจุลภาคแบบภาพพื้นสว่างของรอยต่อเกรนชิ้นงาน ค) แถบสว่างมีคมของอนุภาค ง) รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกที่ของเกรนที่ 1 Ag(1) ฉ)รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกที่ของเกรนที่ 2 Ag(2) จ) รูปแบบการเลี้ยวเบนสองครั้งของอนุภาคทับซ้อนกับเกรนที่ 1 และ 2.....	72
4.24 ผลการวิเคราะห์รังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน ( EDS) ที่บริเวณตะกอนที่รอยต่อเกรน อนุภาค (particle) และ บริเวณเนื้อพื้น (Matrix) ของชิ้นงานเงินผสมอัลลอย 75B.....	73
4.25 ภาพโครงสร้างจุลภาคตรวจสอบด้วย EPMA ของชิ้นงาน10.7B (75 B)	
ก)โครงสร้างจุลภาคแบบภาพพื้นสว่าง (bright-field (BF) image)	
ข) การกระจายตัวของทองแดง	ค) การกระจายตัวของซิลิคอน
ง) การกระจายตัวของสังกะสี	จ) การกระจายตัวของโบรอน.....
	74
4.26 ภาพโครงสร้างแบบพื้นสว่าง (BF-TEM)ที่กำลังขยายต่ำ ณ บริเวณรอยต่อของ เฟสที่สอง ต่อเนื่องกับขอบเคนไดรท์ของชิ้นงาน 10.7 B(75B).....	75
4.27 ลักษณะเกรนของชิ้นงาน10.7B(75B).....	77
4.28 ลักษณะเกรนของชิ้นงาน10.7B(75 B) และการตรวจสอบปริมาณ โบรอนด้วย การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์(Energy Dispersive Spectroscopy-EDS).....	78
4.29 การกระจายตัวของธาตุในชิ้นงาน 10.7B(75 B) ด้วย EPMA	
ก) ภาพถ่ายในระบบ BEI	ข) การกระจายตัวของ เงิน (Ag)
ค) การกระจายตัวของ ทองแดง (Cu)	ง) การกระจายตัวของ ซิลิคอน (Si)
จ) การกระจายตัวของ สังกะสี (Zn)	ฉ) การกระจายตัวของ โบรอน (B).....
	79

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.30 การกระจายตัวของอนุภาคกลุ่มทองแดง โบรอนของชิ้นงาน 10.7B (75B) ด้วย FIB.....	80
4.31 ลักษณะเกรนและตำแหน่งการตรวจสอบปริมาณ โบรอน โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ( Scanning Electron Microscopy ) สำหรับชิ้นงาน 0.38Sr2.7B (2.85Sr40B).....	81
4.32 การกระจายตัวของธาตุในชิ้นงาน 0.38Sr2.7B (85Sr40B) .....	82
4.33 รอยจากเทคนิค PTA และ โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 200 เท่า ของ	
ก) และ ค) ชิ้นงาน 10.7B (75B)	
ข) และ ง) ชิ้นงาน Control (No B, Sr).....	84
ก.1 โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยายต่างๆของชิ้นงานเงินผสมโบรอนในปริมาณต่างๆ.....	92
ก.2 โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยายต่างๆของชิ้นงานเงินผสมโบรอนและสตรอนเชียมในปริมาณต่างๆ.....	93
ข.1 ขนาดเกรนที่กำลังขยายต่างๆของชิ้นงานเงินผสมโบรอนในปริมาณต่างๆ.....	95
ข.2 ขนาดเกรนที่กำลังขยายต่างๆของชิ้นงานเงินผสมโบรอนและสตรอนเชียมในปริมาณต่างๆ	96
ค.1 การเตรียมชิ้นงานด้วย FIB.....	98
ค.2 ภาพการสไลด์ชิ้นงานบางเพื่อทดสอบกล้องที่อีเอ็ม ด้วย เทคนิคการสไลด์บางด้วย FIB สำหรับเงินผสมอัลลอย 75B.....	99
ค.3 ภาพการสไลด์ชิ้นงานบางเพื่อทดสอบกล้องที่อีเอ็ม ด้วย เทคนิคการสไลด์บางด้วย FIB สำหรับเงินผสม อัลลอย control (No B, Sr).....	100
ง.1 (ก)แถบสว่างมีคมอเรียแบบขนาน (ข) แถบสว่างมีคมอเรียแบบหมุน (ค) แถบสว่างมีคมอเรียแบบทั่วไป และ ความสัมพันธ์ความแตกต่างกัน $\Delta g$ (ปรับเปลี่ยนจาก Graef [2003])	104
ง.2 การเลี้ยวเบนสองครั้งในสองวัฏภาค ก) ลำอิเล็กตรอนเลี้ยวเบน $h_1k_1l_1$ จากเมทริกซ์เกิดการเลี้ยวเบนครั้งที่สองในตะกอนหรือผลึกแฝดที่อยู่ในระดับต่ำกว่า ข) ลำอิเล็กตรอนเลี้ยวเบน $h_2k_2l_2$ จากตะกอนหรือผลึกแฝดเกิดการเลี้ยวเบนครั้งที่สองในเมทริกซ์ที่อยู่ในระดับต่ำกว่า.....	106
ง.3 ภาพเสมือนแสดงแนวรังสีการเลี้ยวเบนสองครั้งในชิ้นงานที่มีสองเฟสซ้อนทับกันอยู่ ฟังระลึกว่ามุมเลี้ยวเบนมีค่าน้อยมาก และ ลำอิเล็กตรอนตรงและ ลำอิเล็กตรอนเลี้ยวเบนจากเมทริกซ์จะตกกระทบและทะลุผ่าน โครงสร้างผลึกของตะกอน เกิดแบบรูปการเลี้ยวเบนของตะกอนที่มีลักษณะเหมือนกัน แต่มีจุดศูนย์กลางเลื่อนไปตามตำแหน่งของลำอิเล็กตรอนแต่ลำเนื่องจากเมทริกซ์กับตะกอนเป็นวัฏภาคที่ต่างกัน ดังนั้น โดยทั่วไป มุมเลี้ยวเบน $\theta_{B1} = \theta_{B2}$ .....	107

### สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่	หน้า
ง.4 ก) แบบรูปการเลี้ยวเบนจาก [001] เมทริกซ์(●)ซึ่งมีโครงสร้าง <i>fcc</i> ข)แบบรูปการเลี้ยวเบนจาก[001] <sub>ตะกอน</sub> (▲)ซึ่งตะกอนมีโครงสร้างผลึก <i>fcc</i> เช่นกัน (พิจารณามุมเลี้ยวเบน $\theta_{B1}$ และ $\theta_{B2}$ เปรียบเทียบกับรูป ง.3) ค) จุดเลี้ยวเบนครั้งที่สอง (d) ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนเลี้ยวเบน $020_M$ แบบรูปการเลี้ยวเบนเหมือนกันแต่จุดศูนย์กลางเลื่อนไปอยู่ที่จุดเลี้ยวเบน $020_M$ ง) จุดเลี้ยวเบนครั้งที่สอง (d) ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนเลี้ยวเบนทั้ง 8 ลำรอบลำอิเล็กตรอนผ่านตรง.....	108

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1. ความสำคัญ

ปัจจุบันการส่งออกเครื่องประดับมีบทบาทสำคัญและทำรายได้ให้แก่ประเทศไทยอยู่ในลำดับต้น ในระหว่างเดือนมกราคม ถึงธันวาคม 2555 มีมูลค่าส่งออกสูงในลำดับที่ 3 ถึง 408,040.2 ล้านบาท โดยเพิ่มขึ้นจากมูลค่าเดิม คือ 371,239.3 ล้านบาท(ในช่วงเวลาเดียวกันในปี 2554) คิดเป็น ร้อยละ 11.39 อย่างไรก็ตามหากพิจารณามูลค่าการส่งออกที่แท้จริง กลับพบการชะลอตัวลดลงในสินค้าเกือบทุกรายการ ยกเว้นเครื่องประดับเงินที่เริ่มปรับตัวเป็นบวกส่วนกระแสการชะลอตัวทางเศรษฐกิจ แม้ว่าทักษะและความชำนาญของช่างไทยอยู่ในระดับสูงทำให้ผลิตเครื่องประดับของไทยมีความประณีตงดงามและราคาไม่แพงมากนักเมื่อเทียบกับคุณภาพที่ได้จากฝีมือช่าง อันเป็นข้อเด่นของไทยในการแข่งขันทางการตลาดโลก แต่การนำความรู้และเทคนิคต่าง ๆ ทางด้านโลหะวิทยา เทคโนโลยีการผลิตขั้นสูงซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องนำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตตัวเรือนเครื่องประดับยังไม่ปรากฏชัดเจน ผู้ประกอบการหรือผู้ผลิตเครื่องประดับจึงต้องพึ่งพาการนำเข้าเทคโนโลยี (know-how) เครื่องจักรอุปกรณ์ที่ทันสมัยต่าง ๆ รวมถึงอัลลอยคุณภาพสูงจากต่างประเทศมาโดยตลอด ส่งผลทำให้การพัฒนาไม่ต่อเนื่อง เพราะขาดความรู้ในการต่อยอดเทคโนโลยี ต้องนำเข้าเทคโนโลยีอยู่ตลอด และยากที่จะพึ่งพาตนเองต่อไปในอนาคต ทำให้ไม่สามารถยืนหยัดอยู่ได้ในสภาวะที่มีการแข่งขันรุนแรงมากขึ้นเนื่องจากต้นทุนการผลิต (ค่าแรงงาน นำเข้าเทคโนโลยี เครื่องจักร ฯลฯ) สูงกว่าชาติคู่แข่งอื่น ๆ เช่น จีน เวียดนาม และ อินเดีย ดังนั้นการพึ่งพาตนเองอย่างยั่งยืนในอุตสาหกรรมนี้จำเป็นต้องทำการพัฒนาให้ความรู้และต่อยอดความรู้ ประสบการณ์ที่มีอยู่ของบุคลากร ผู้ชำนาญงาน และช่างฝีมือ พัฒนาสร้างเครื่องจักรที่ทันสมัย และสามารถผลิตวัตถุดิบขึ้นใช้ได้เองโดยลดการพึ่งพาจากต่างประเทศ

ในการผลิตเครื่องประดับเงิน มักผลิตด้วยการหล่อโลหะขึ้นรูปหรือการหล่อแบบอินเวสเมนต์เป็นหลัก เนื่องจากสามารถปรับปรุงบรรยากาศในการหลอม และสรรสร้างเครื่องมือรวมถึงวัตถุดิบเพื่อพัฒนากระบวนการทำงานได้มากมาย เช่น การใช้เครื่องหล่อโลหะที่ทันสมัยสามารถควบคุมบรรยากาศได้ การเติมโลหะผสมเพื่อเพิ่มความต้านทานการหมอง ร่วมกับการเพิ่มความแข็งแรง ทำให้สามารถสร้างตัวเรือนที่บางและเบา มีคุณภาพสูงขึ้นได้ นอกจากนี้ยังสามารถพัฒนาโลหะผสมเพื่อลดข้อบกพร่องที่มักพบในงานหล่อเช่น ตามค รูพรุนจากการหดตัวและการนิกขาดขณะร้อน ที่มักพบในงานหล่อโลหะด้วยแบบเหล็กหรือ แบบเซรามิก ในอดีตได้นำทองแดงมาเป็นโลหะผสมเข้าไปในเนื้อเงินเพื่อเพิ่มความแข็งแรงแต่ทองแดงก็มีผลทำให้คุณภาพผิวตัวเรือนดำมีฝ้าดำฝ้าแดงเกิดได้ง่ายหรือเมื่อนำไปใช้งานตัวเรือนก็มัวหมอง ค่าคล้ำได้ง่าย (Low tarnish resistance) แนวทางแก้ไขปัญหานี้มีหลายแนวทาง ดังนี้

- 1 การเพิ่มปริมาณเนื้อโลหะเงิน เช่น เพิ่มเป็น 97% หรือบางแห่งใช้เนื้อเงินที่นำเข้ามาจากต่างประเทศที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.99% แม้ว่าการใช้เนื้อโลหะเงินสูงขึ้นจะลดปัญหาในด้านคุณภาพผิวหลังหล่อได้บางประการ แต่ความแข็งแรง ความแข็งของตัวเรือนมีค่าลดลงอย่างมาก ทำให้ในสภาวะใช้งานตัวเรือนชุบแข็งเป็นรอยและบิดเบี้ยวได้ง่าย
- 2 การชุบเคลือบผิว เช่น การชุบด้วยธาตุหรือวัสดุกันหมอง การชุบด้วยโรเดียม การชุบด้วยสารอินทรีย์ต่าง ๆ การชุบในลักษณะนี้สามารถป้องกันผิวโลหะไม่ให้หมองคล้ำได้ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิด ความหนาและความสามารถในการยึดเกาะของผิวชุบ ดังนั้นเมื่อผิวหลุดลอกออกหรือล่อนจากการเสียดสี ชุบแข็ง หรือการกะเทาะ ก็จะเผยเนื้อโลหะข้างในออกมาและเกิดการหมอง ซึ่งต้องแก้ไขโดยนำไปลอกผิว ทำความสะอาดและชุบเคลือบผิวใหม่
- 3 การเติมอัลลอยกันหมองในขั้นตอนการหล่อหลอม วิธีการนี้เป็นแนวทางการเพิ่มความสามารถในการต้านทานการหมองในเนื้อโลหะ โดยอาศัยธาตุในกลุ่มมีตระกูล เช่น ทองแพลตินัม หรือธาตุที่สามารถเกิดออกซิเดชันได้ดีกว่าทองแดงและออกไซด์ที่เกิดขึ้นไม่มีสีและยึดเกาะผิวดี คล้ายกับกระบวนการเกิดออกไซด์ของโครเมียมในเหล็กกล้าไร้สนิม หรืออะลูมิเนียมออกไซด์ในอะลูมิเนียม ซึ่งออกไซด์ดังกล่าวจะมีคุณสมบัติป้องกันผิวและเพิ่มความต้านทานต่อการกัดกร่อนได้

นอกจากธาตุผสมมีส่วนช่วยให้ความต้านทานต่อการหมองดีขึ้น ธาตุผสมยังช่วยให้คุณสมบัติด้านอื่นๆ ดีขึ้นอีกด้วย ได้แก่ 1. การลดปัญหาการเกิดรูพรุนจากก๊าซ และการหดตัวของน้ำโลหะจนเกิดรอยแตกหรือการร้าวขณะร้อน 2. การเพิ่มความแข็งแรงและความแข็งด้วยการอบชุบความร้อน และ 3. การเพิ่มความแข็งแรงด้วยการปรับความละเอียดของโครงสร้างจุลภาครวมถึงเกรนของเงิน ธาตุผสมที่มักนิยมเติมในเงินสเตอร์ลิง แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มตามปริมาณการเติม คือ 1. ธาตุผสมหลัก ได้แก่ ทองแดง และ 2. ธาตุผสมรอง ได้แก่ ดีบุก ซิลิกอน อินเดียม เฮอร์มานเนียม สังกะสี เป็นต้น ธาตุผสมยังมีคุณสมบัติประโยชน์อื่น ๆ ดังนี้

1. ลดระยะเวลาการขัดแต่งชิ้นงานเนื่องจากฝ้าดำแดงจากทองแดงออกไซด์
2. ลดความล่าช้าในการผลิตเนื่องจากปัญหาการขาดความแข็งแรงและความแข็งของเงินสเตอร์ลิง เช่น ในกรณีการใช้สังกะสีทดแทนทองแดงที่มักใช้เป็นอัลลอยหลัก สังกะสีสามารถสร้างสารละลายของแข็งเฟสเดียวกับเงินได้ดี โดยเฟสดังกล่าวสามารถมีส่วนผสมสังกะสีได้ถึง 29 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเฟสผสมของเงินและสังกะสีนี้มีความอ่อนนุ่มใกล้เคียงเงินบริสุทธิ์ ทำให้ต้องใช้ความระมัดระวังในการขัดและ สามารถเกิดการบิดเบี้ยวของชิ้นงานที่ง่ายในช่วงการขัดละเอียด
3. ลดค่าใช้จ่ายในการสกัดเศษโลหะ โดยลดจำนวนครั้งการส่งเศษโลหะเก่าไปสกัดเป็นเม็ดโลหะเงินบริสุทธิ์ หรือกล่าวได้ว่าสามารถนำเศษโลหะมาหลอมใช้ใหม่ได้

4. ลดของเสีย ด้วยการใส่ธาตุที่ส่งเสริมให้เงินมีเกรนเล็กละเอียด ลดปัญหาการแตกเนื่องจากการหล่อ ที่มักเกิดขึ้นจากการใช้อัลลอยผสมธาตุกันหมองทำให้มีการหดตัวสูงในช่วงการเย็น
5. เพิ่มความคงทนในการใช้งาน เช่น ขึ้นงานคงความแข็งแรงและไม่หมองเมื่อสัมผัสความร้อน

ในปัจจุบันกลุ่มอัลลอยที่ปรับขนาดเกรนเงินหรือมีตัวลดขนาดเกรน (Grain refiner) มีความสำคัญต่อกระบวนการผลิตโลหะด้วยวิธีการหล่ออย่างมากและเพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเรือนโดยไม่ต้องเพิ่มขั้นตอนการอบชุบ อีกทั้งยังสามารถลดปัญหาการฉีกขาดเนื่องจากการหดตัวของน้ำโลหะในช่วงแข็งตัว (Hot tearing) ถึงกระนั้นก็ตามข้อมูลจากต่างประเทศ ยังพบว่ามีการศึกษาน้อยและไม่พบว่ามีการศึกษาในเชิงลึกเพื่อบ่งชี้ตัวแปรและ ขั้นตอนการทำงานของธาตุผสมอย่างชัดเจน จึงเป็นที่น่าสนใจอย่างยิ่งแก่การพัฒนาต่อยอดผลงานวิจัยที่ทำมา โดยเติมธาตุผสมที่ลดขนาดเกรนเข้าไปในอัลลอยที่มีประสิทธิภาพในการกันหมองซึ่งได้ผลผลิตขึ้น เพื่อช่วยให้ตัวเรือนโลหะมีเกรนขนาดเล็ก ลดปัญหาการฉีกขาดเมื่อร้อน และยังช่วยให้สามารถเพิ่มปริมาณธาตุกันหมอง (ซิลิคอน ฯลฯ) ให้สูงมากขึ้นส่งผลต่อความต้านทานการหมองสูงขึ้นไป

## 1.2. คำสำคัญ

Silver alloy, Grain refinement, Boron, Strontium, Tensile strength

## 1.3. จุดประสงค์งานวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของธาตุปรับขนาดเกรน (Grain refiner) ต่อสมบัติทางกล และ โครงสร้างจุลภาคของเงินสเตอร์ลิงที่ผสมธาตุกันหมอง
2. เพื่อหาปริมาณธาตุปรับขนาดเกรนที่เหมาะสมในการสร้างเกรนเล็กละเอียด

## 1.4. ขอบเขตการศึกษาในงานวิจัย

1. ศึกษาและรวบรวมข้อมูลต่าง ๆ ทางด้านโลหวิทยาและผลวิจัยการปรับปรุงคุณภาพเงินสเตอร์ลิงโดยการเติมธาตุที่เป็นตัวลดขนาดเกรน (เช่น โบรอน และ สตรอนเทียม)
2. ศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตและเทคนิคการผลิตอัลลอยที่เหมาะสม ทั้งในด้านการเตรียมวัตถุดิบ การหล่อหลอม การเทเม็ค และการควบคุมการผลิตอัลลอย
3. หาปริมาณธาตุปรับขนาดเกรนที่เหมาะสมเพื่อนำไปผลิตเม็ดอัลลอยที่มีส่วนผสมของธาตุปรับขนาดเกรนตั้งแต่ 1 ชนิดขึ้นไปและนำไปผลิตโลหะเงินสเตอร์ลิงกันหมองที่มีเกรนขนาดเล็กละเอียด และเปรียบเทียบกับโลหะเงินสเตอร์ลิงที่ผสมทองแดงอัลลอยที่ไม่ผสมธาตุปรับขนาดเกรน วิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีของอัลลอยที่ผลิตขึ้น

#### 4. ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลของโลหะเงินสเตอร์ลิงที่ผสมอัลลอยที่ผลิตขึ้น

##### 1.5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบอิทธิพลของธาตุปรับขนาดเกรนต่อสมบัติทางกลเช่น ความแข็งแรงดึงของเงินสเตอร์ลิงผสมธาตุกันหมอง และความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกับ โครงสร้างจุลภาค
2. ทราบถึงอิทธิพลของธาตุปรับขนาดเกรนต่อ โครงสร้างจุลภาคเงินสเตอร์ลิง
3. ทราบถึงอิทธิพลของธาตุปรับขนาดเกรนต่อสภาพผิวและลักษณะสีของเงินสเตอร์ลิงในสภาพหลังการหล่อและขัดเงา เพื่อประโยชน์ในด้านความสวยงาม
4. ทราบช่วงปริมาณการเติมธาตุปรับขนาดเกรนที่เหมาะสมต่อการผลิตอัลลอยที่ให้สมบัติทางกลที่ดีควบคู่กับความต้านทานการหมองที่เหมาะสม
5. ทราบผลเสียและข้อได้เปรียบบางประการที่พบจากการเติมธาตุปรับขนาดเกรนในปริมาณไม่เหมาะสม

## บทที่ 2

### ปริทรรศน์วรรณกรรม

#### 2.1 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เงินสเตอร์ลิงเป็นโลหะผสมที่มีเงินเป็นธาตุผสมหลัก (Base Metal) ผสมกับทองแดงและธาตุผสมอื่นๆ ตามค่านิยมของมาตรฐานอุตสาหกรรมของไทยใน มอก. 21-2515 เงินสเตอร์ลิง (Sterling Silver) หมายความว่า โลหะเงินที่มีโลหะชนิดอื่นปนอยู่ไม่เกินร้อยละ 7.5 โดยน้ำหนักซึ่งทำให้คุณสมบัติที่ดีของเงินไว้คือ ความขาว ความสวยงามเป็นมันวาว และความทนทานต่อการกัดกร่อน

ในสมัยก่อนได้มีการใช้โลหะเงินในการผลิตเหรียญกษาปณ์ และต่อมาได้ใช้ทำเครื่องประดับทั้งในรูปของแหวน สร้อยต่าง ๆ และใช้ทำเครื่องเรือนเครื่องใช้ในโต๊ะอาหาร เช่น ช้อน ส้อม ทั้งในประเภทเป็นเงินสเตอร์ลิง หรือการชุบเงิน เพราะเงินเป็นวัสดุที่สามารถนำมาชุบได้ นอกจากนี้ยังใช้อย่างมากในอุตสาหกรรมภาพถ่าย ตลอดจนใช้ในทางทันตกรรม เช่น เงินอมัลกัม (Silver Amalgam) ทำแผ่นเคลือบเครื่องมือทางเคมีและถ่ายภาพ ใช้เป็นวัสดุทางไฟฟ้า เช่น ทำหน้าสัมผัสไฟฟ้า หรือใช้เป็นโลหะแบร์ริง (Bearing Metal) ในส่วนที่เรียกว่า Babbitt ซึ่งใช้เงินผสมแคดเมียมโดยมีเงินผสมอยู่ไม่เกิน 5% รวมถึงการผลิตลวดประสาน (Solder wire) สำหรับการเชื่อมต่อทางไฟฟ้า โดยพบว่า อัตราการใช้โลหะมีค่าในกลุ่มอุปกรณ์วงจรไฟฟ้าขนาดเล็ก มีอัตราเพิ่มสูงขึ้น

##### 2.1.1 สมบัติทางกายภาพของโลหะเงินและโลหะที่ผสมในเงินสเตอร์ลิง

ตัวอย่างธาตุสำหรับผสมในเงินสเตอร์ลิงเช่นในตารางที่ 2.1 จากสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกัน ส่งผลให้เกิดสารละลายของแข็งที่มีสมบัติแตกต่างซึ่งสามารถพิจารณาเบื้องต้นจากแผนภูมิสมมูล 2 ธาตุ และจากความแตกต่างนี้ทำให้การผสมธาตุเสริมเอื้อประโยชน์ในการใช้งานในรูปแบบที่แตกต่างกันโดยทั่วไปมุ่งเน้นการเพิ่มความต้านทานการหมอง และความแข็งแรงของเงินสเตอร์ลิงเป็นหลัก ดังจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

##### 2.1.1.1 การพัฒนาโครงสร้างจุลภาคด้วยแผนภูมิสมมูลเฟสระบบเงิน-ทองแดง

จากรูปที่ 2.1 แผนภูมิสมมูลเฟสระบบเงิน-ทองแดง พบว่าทองแดงสามารถละลายในเงินให้สารละลายของแข็งแอลฟาเฟส ( $\alpha$  phase) ได้สูงสุด 8.8% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 779.1 °C และที่อุณหภูมินี้จะเกิดปฏิกิริยายูเทคติกซึ่งจะมีส่วนผสมของทองแดง 28.1% โดยน้ำหนัก ความสามารถในการละลายของทองแดงในสารละลายของแข็งแอลฟาเฟสจะลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลง ส่วนเงินจะสามารถละลายในทองแดงให้สารละลายของแข็งเบต้า ( $\beta$  phase) ได้สูงสุด 8% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้องโลหะผสมเงินและทองแดงจะประกอบไปด้วยเฟส 2 เฟส คือ แอลฟาเฟสและเบต้าเฟส



ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของโลหะที่ผสมอยู่ในเงินสเตอร์ลิง[1]

สมบัติ	เงิน	ทองแดง	ดีบุก	เยอรมาเนียม	สังกะสี	ซิลิคอน
สัญลักษณ์	Ag	Cu	Sn	Ge	Zn	Si
เลขอะตอม	47	29	50	32	30	14
น้ำหนักอะตอม	196.8665	63.546	118.69	72.61	65.39	28.086
โครงสร้างผลึกที่ 25°C	FCC	FCC	-	-	HCP	Diamond Cu-bic
สี	ขาวเงา	แดงเงา	ขาว,เทา	ขาวเงา	ขาวเงา	ดำ
สมบัติ	เงิน	ทองแดง	ดีบุก	เยอรมาเนียม	สังกะสี	ซิลิคอน
ความถ่วงจำเพาะ	10.5	8.96	7.28	5.323	7.14	2.33
ความหนาแน่นที่ 20°C (Kg/m <sup>3</sup> )	10,500	8,960	7,280	5,323	7,140	2,330
จุดหลอมเหลว (°C)	960	1,083	231.9	938.2	419.6	1,423
จุดเดือด (°C)	2,195	2,600	2,602	2,833	907	2,355
สีสารประกอบออกไซด์	ใส-น้ำตาลดำ	น้ำตาลแดง, ดำ	ดำ เทา	ขาว	ขาวอมเหลือง	ใส
สีสารประกอบซัลไฟด์	ใส-ดำ	ขาวอมเขียว-ฟ้า, ดำ	ขาว	-	ใส, ขาวอมเหลือง	-

โลหะเงินสเตอร์ลิงที่ถูกหล่อขึ้นภายใต้สภาวะสมดุล เมื่อปล่อยให้เกิดการแข็งตัวเฟสที่เกิดขึ้นจะประกอบด้วยสารละลายของแข็ง (Primary Solid Solution) ที่เป็นเนื้อเดียวกัน แต่โดยปกติการแข็งตัวของงานหล่อจะไม่อยู่ในสภาวะสมดุล นั่นคือ โครงสร้างภายหลังที่ได้จะประกอบด้วยสารละลายของแข็ง Primary Silver-rich ( $\alpha$  phase) ซึ่งเริ่มเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 896°C ในลักษณะการแข็งตัวแบบกิ่งไม้ (Dendritic Solidification) ส่วนของเหลวที่เหลืออยู่ขณะเกิดการแข็งตัวจะมีส่วนผสมของทองแดงสูงกว่าของเหลวเริ่มต้น ต่อมาก็จะเกิดโครงสร้างยูเทคติกที่ประกอบด้วยเฟสอัลฟาผสมกับ เฟสเบต้า ที่แทรกอยู่ระหว่างกิ่งต่างๆของเดนไดรต์ที่อุณหภูมิ 796°C ดังนั้นเฟสที่เกิดขึ้นทั้งหมดของโลหะเงินสเตอร์ลิงหล่อที่อุณหภูมิห้องจะประกอบไปด้วยสารละลายของแข็ง Primary Silver-rich และ โครงสร้างยูเทคติกของโลหะเงินและทองแดง

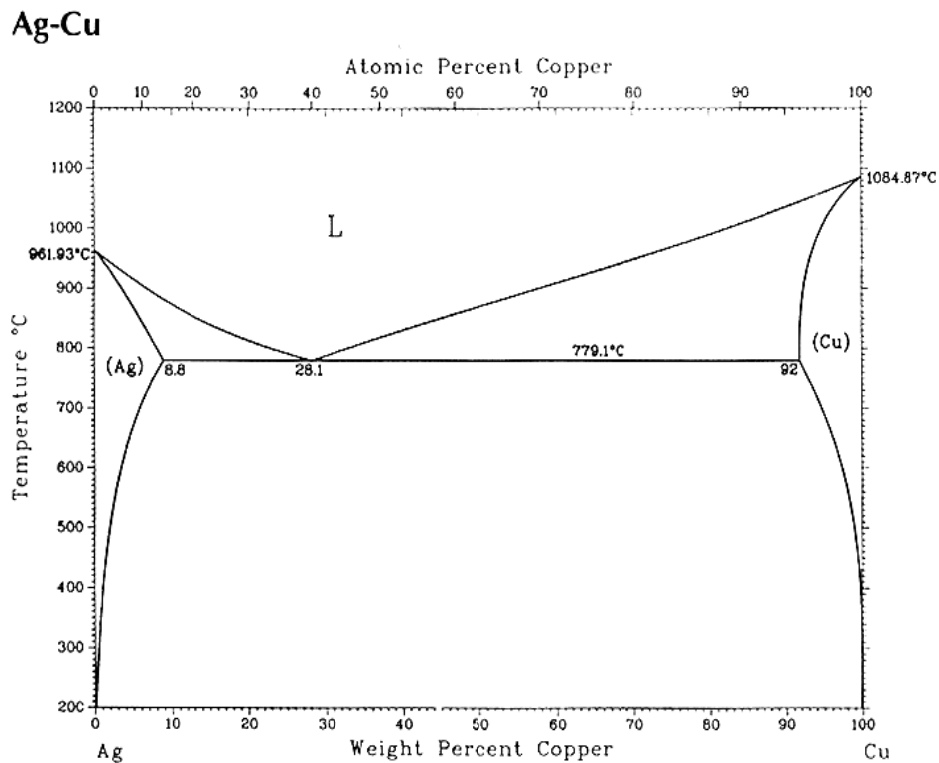
## 2.2 อิทธิพลของธาตุผสมที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติของเงินสเตอร์ลิง

ในการผลิตเครื่องประดับเงินสเตอร์ลิงด้วยการหล่อ คุณลักษณะที่ต้องได้รับการพัฒนาการมากขึ้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประการดังนี้

1. การเพิ่มอายุการใช้งานและ ความต้องการดูแลรักษาง่าย

2. การลดระยะเวลาการผลิต รวมถึงลดต้นทุนการผลิตเพื่อส่งเสริมศักยภาพการแข่งขันทางการตลาดในต่างประเทศ

จากลักษณะความต้องการดังกล่าวทำให้มีการพัฒนาการใช้ธาตุผสมหลายชนิด เพื่อให้ได้คุณสมบัติที่ดีขึ้น ธาตุผสมที่ใช้สามารถแบ่งออกเป็นหลายกลุ่ม ทั้งธาตุผสมที่เป็นตัวลวดออกซิเจน ธาตุผสมที่เพิ่มคุณสมบัติด้านกลึงไส ฯลฯ แต่ในงานวิจัยนี้จะเน้นธาตุผสมเพียง 2 กลุ่มคือ



รูปที่ 2.1 แผนภูมิสมมูลเฟสระบบเงิน-ทองแดง[43]

ธาตุผสมเพิ่มความต้านทานการหมองและธาตุผสมลดขนาดเกรน

### 2.2.1 ธาตุผสมเพิ่มความต้านทานการหมอง

ธาตุผสมกลุ่มนี้ส่งผลเพิ่มอายุการใช้งานของเครื่องประดับ และทำให้ง่ายต่อการดูแลรักษา โดยทั่วไปการหมองที่เกิดขึ้นที่ผิว (Tarnishing) ของเครื่องประดับ เนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเงินกับสารประกอบที่มีกำมะถัน เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) หรือซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $SO_2$ ) เป็นต้น ทำให้เกิดสารประกอบซัลไฟด์ของเงินขึ้น ซึ่งพบว่าจะมี  $Ag_2S$  เป็นองค์ประกอบหลัก โดยจากการศึกษาของ Raub[2] พบว่าในเงินสเตอร์ลิงที่มีส่วนผสมของโลหะเงินมากกว่า 83 % เท่านั้นจึงจะเกิดขึ้นฟิล์มของ  $Ag_2S$  ได้ ซึ่งสารประกอบของชั้นฟิล์มที่มีซิลเวอร์ซัลไฟด์ ( $Ag_2S$ ) เป็นองค์ประกอบหลักนั้น จะทำให้ผิวของชิ้นงานเป็นสีน้ำตาล สีน้ำตาลอมเขียว (Greenish-brown) จนถึงสีดำโดยขึ้นกับชั้นความหนาของฟิล์มที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ Price และ Thomas[3] ยังพบว่า เมื่อมีความชื้นปน

อยู่กับ  $\text{SO}_2$  ในปริมาณที่เข้มข้นสูงฟิล์มของสารประกอบซัลไฟด์จะมีซิลเวอร์ซัลเฟต ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) ปนอยู่ด้วย

ภายใต้สภาวะการใช้งานปกติ เงินสเตอร์ลิงที่มีทองแดงผสมอยู่จะมีการหมองที่ผิวในอัตราที่เร็วกว่าเงินบริสุทธิ์ซึ่ง Vinal และ Schramm[4] พบว่า อัตราการหมองของเงินสเตอร์ลิงจะแปรผันโดยตรงกับปริมาณทองแดงที่ผสมอยู่ เนื่องจากการเกิดออกซิเดชันของทองแดง ทำให้เกิดความหมองเพิ่มขึ้น โดย คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) ที่มีสีเทาดำ และ  $\text{Cu}_2\text{O}$  ที่มีสีชมพูแดง ดังนั้นจึงได้มีการเติมธาตุบางตัว เช่น สังกะสี ดีบุก ซิลิคอน อะลูมิเนียม พัลลาเดียมและอินเดียม เพื่อให้มีการสร้างฟิล์มออกไซด์ของธาตุเหล่านี้ และสามารถป้องกันการหมองได้ โดยหน่วงการทำปฏิกิริยาของเงินกับสารประกอบที่มีกำมะถัน

กลไกการเกิดออกไซด์บนผิวโลหะ โดยอาศัยความสามารถในการเกิดออกไซด์ของธาตุผสมที่ต่ำกว่าธาตุหลักในโลหะผสมนี้เรียกว่า Selective Oxidation โดยถ้าออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวนั้นมีความหนาพอ และไม่มีช่องว่างพอที่จะเกิดออกไซด์ของธาตุหลัก (Main Oxidation) ภายหลังได้ ซึ่งหมายความว่าออกไซด์นั้นสามารถคลุมผิวได้ทั้งหมดจึงเรียกออกไซด์ฟิล์มที่เกิดขึ้นนั้นว่าเป็นชั้นฟิล์มป้องกันผิว (Protective Layer) ซึ่งชั้นของออกไซด์ (Oxide Layer) จะต้องมีแรงดึงผิวมาก มีความแข็งแรงและเสถียรภาพสูง ทนทานต่อการแพร่ผ่านของออกซิเจน หรือซัลเฟอร์ได้ดี ความสามารถในการแพร่ผ่านของไอออนบวกและไอออนลบต่ำ สำหรับเงินสเตอร์ลิงพบว่าธาตุผสมหลายตัวมีคุณสมบัติในการสร้างฟิล์มออกไซด์ ดังกล่าว เช่น อะลูมิเนียมและซิลิคอนเป็นต้น ทำให้สามารถป้องกันอากาศและซัลเฟอร์ได้ดี

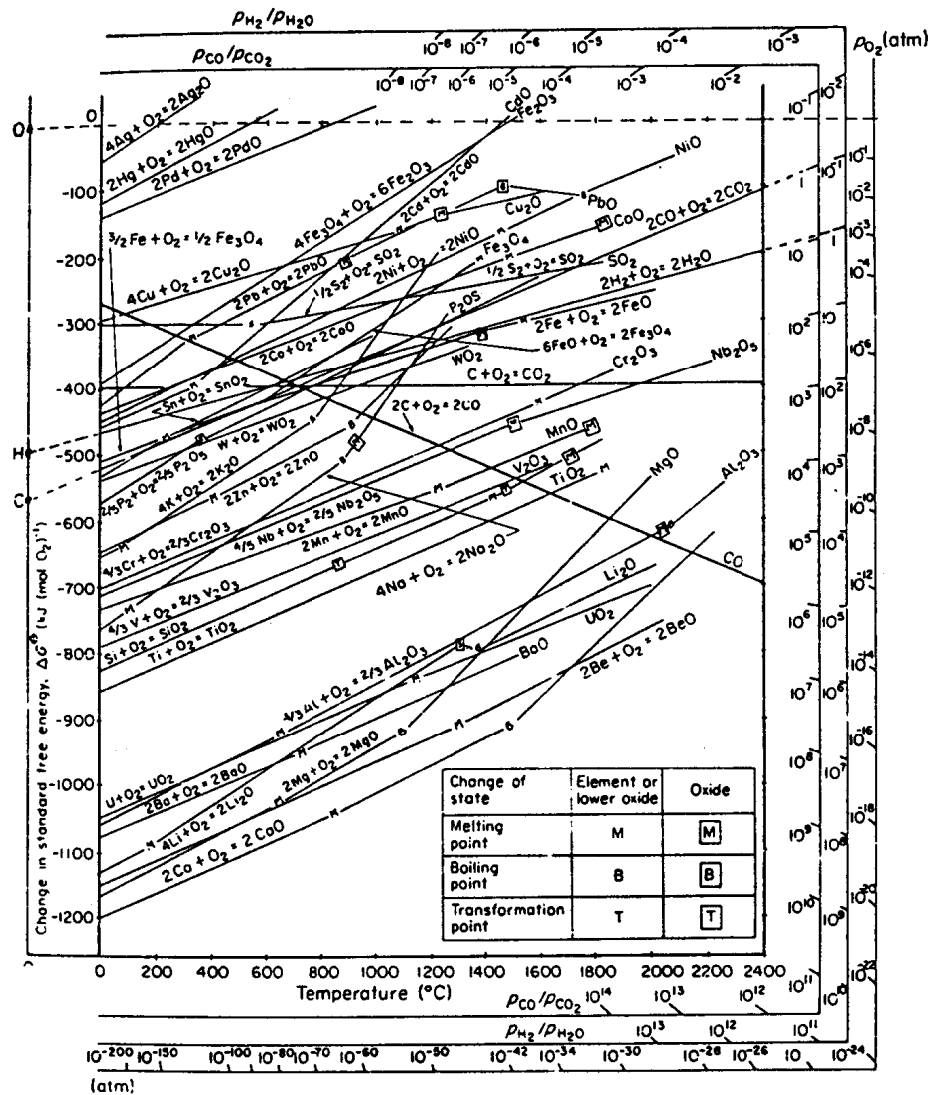
จากการศึกษาของ Carrano[5] ใน US Pat No. 6,139,652 พบว่า เงินสเตอร์ลิงจำเป็นต้องมีฟิล์มออกไซด์ของธาตุน้อย 1 ชนิดขึ้นไปเพื่อปรับปรุงสมบัติต้านทานการหมองที่มักเกิดจากออกไซด์ของทองแดงที่มักผสมเป็นธาตุหลัก โดยธาตุที่นิยมเติมได้แก่ อะลูมิเนียม พลวง แคลเซียม ซิลิคอน ไทเทเนียม สังกะสีและธาตุที่กล่าวมาบางตัวสามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับเงินสเตอร์ลิงโดยการอบชุบความร้อน

US, Pat. No. 4,973,446 โดย Bernhard[6] กล่าวถึงการปรับปรุงสมบัติทางกลของเงิน ได้แก่ การลดขนาดเกรน และลดการเกิดรูพรุนเนื่องจากการกักเก็บออกซิเจนสามารถทำได้โดยใช้ธาตุผสม นอกจากนี้ยังพบว่าธาตุผสมช่วยลดฝ้าสีต่างๆ โดยอัลลอยที่ใช้มีส่วนประกอบของ ซิลิคอน โบรอน สังกะสี ทองแดง ดีบุก และ อินเดียม จากแนวทางที่กล่าวมาทำให้สามารถพิจารณาลักษณะการเกิดสร้างสารประกอบออกไซด์ของโลหะชนิดต่างๆที่สัมพันธ์กับค่าพลังงานอิสระของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน สิ่งนี้สามารถอธิบายโดยใช้แผนภูมิความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานอิสระสำหรับการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิ (Ellingham Diagram)[7] ดังรูปที่ 2.2

จากการศึกษาของ Croce; Scott M.[8] ใน US, Pat. No. 6,841,012 และ ผลการวิจัยในหัวข้อผลของอินเดียมต่อสมบัติทางกลและความต้านทานการหมองของเงินสเตอร์ลิงผสมซิลิคอน โดย

เจษฎา จอกแก้ว[9] พบว่า การเติม ซิลิคอน 0-0.1% อินเดียม 0-0.2% ร่วมกับสังกะสี 0-5% และ ดีบุก 0-2% โดยน้ำหนัก ส่งผลส่งเสริมความต้านทานการหมองอีกทั้งสามารถสร้างผิวงานหลังหล่อและล้างปูนที่มีความขาวสวยงามกว่าการเติมธาตุเพียง 1 ชนิด เช่นการเติมเฉพาะทองแดงในเงิน เป็นต้น

จากข้อมูลข้างต้นที่ได้มาทำให้สามารถสรุปได้ว่าธาตุผสมที่เพิ่มความต้านทานการหมอง ได้แก่ สังกะสี ดีบุก ซิลิคอน อินเดียม ในกรณีของธาตุอินเดียมเมื่อเติมเข้าไปในโลหะเงินถึง 7% ก็ สามารถสร้างชั้นสารประกอบอินเดียมออกไซด์ที่มีสีขาวเกิดขึ้นและมีเสถียรภาพสูง ฟิล์มออกไซด์ดังกล่าวสามารถเกิดที่อุณหภูมิสูงได้ดี ดังรูปที่ 2.3 ฟิล์มออกไซด์นี้เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องกลายเป็นชั้นฟิล์มที่สามารถป้องกันไม่ให้ออกซิเจนมาสัมผัสกับเนื้อโลหะชั้นในได้อีกต่อไป



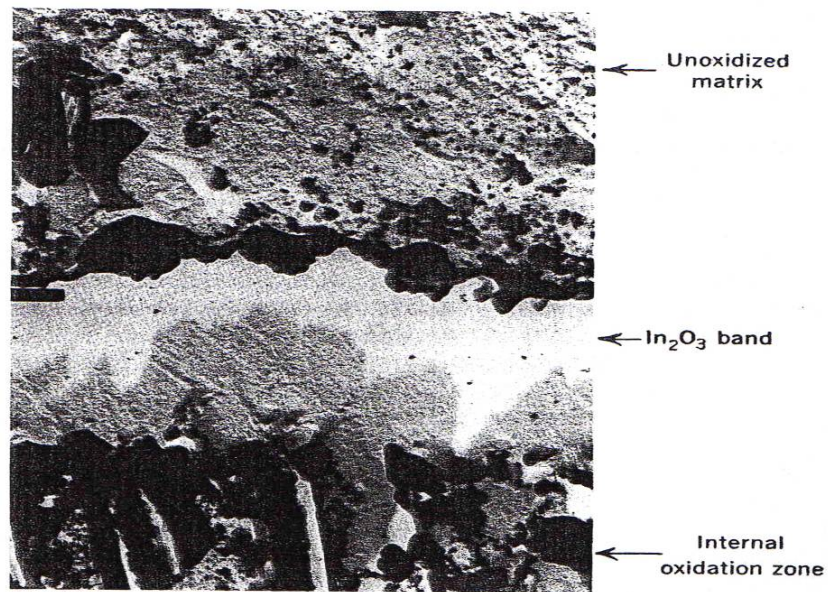
รูปที่ 2.2 แผนภูมิของ Ellingham สำหรับการเกิดออกไซด์ของธาตุต่างๆ[7]

ในการศึกษาข้อมูลของคณะวิจัยโครงการ “โครงการผลิตอัลลอยผสมอินเดียมและซิลิคอนเพื่ออุตสาหกรรมเครื่องประดับเงิน” โดย ผศ. ดร. เอกสิทธิ์ นิสารัตนพรและคณะ[10] พบผลการต้านทานการหมองจากผิวหลังการหล่อ กล่าวคือ เงินสเตอร์ลิงที่มีความต้านทานการหมองสูงซึ่งมัก

ผสมด้วยทองแดง สังกะสี ดีบุกและซิลิกอน จะมีผิวหลังการหล่อและล้างปูนที่ขาวสะอาดกว่าอัลลอยที่เติมทองแดง-ซิลิกอน ดังรูปที่ 2.4

#### ธาตุอินเดียม

ได้มีนักวิจัยหลายท่านที่ทำการวิจัยเกี่ยวกับสมบัติการต้านทานการหมองของเงินสเตอร์ลิง โดยมีอินเดียมเป็นส่วนผสม เนื่องจากอินเดียมเป็นโลหะที่สามารถละลายในเงินได้ดี มีสีเทาเงินและมีจุดหลอมเหลวต่ำ โดย Dr. Murray[11] เป็นผู้ริเริ่มใช้อินเดียมผสมในผลิตภัณฑ์ที่ทำจากเงินพบว่าสามารถต้านทานการหมองดีขึ้น



รูปที่ 2.3 โครงสร้างจุลภาค (SEM) และแถบฟิล์มพาสซีฟของอินเดียมออกไซด์ (Passive In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ใน Ag-In alloy ที่มี In 7 % [8]



รูปที่ 2.4 การเปรียบเทียบผิวหลังการหล่อและล้างปูนระหว่างเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงสังกะสี และซิลิกอน (สองต้นทางซ้าย) กับ เงินสเตอร์ลิงผสมทองแดง ซิลิกอน (สองต้นทางขวา) [10]

Daniel Davitz[12,17] ทำการทดลองหลอมเงินสเตอร์ลิง โดยพบว่าเงินสเตอร์ลิงที่มีส่วนผสมโดยน้ำหนักเป็น เงิน 80-92.5% ทองแดง 0-10% พัลลาเดียม 4-9 % อินเดียมหรือ ซิลิกอน 0.5-1 % จะได้คุณภาพของเงินสเตอร์ลิงที่ดี โดย อินเดียมกับพัลลาเดียมช่วยในด้านต้านทานการหมอง คุณสมบัติในการหล่อขึ้นรูป โดยแบบหล่อที่ได้ไม่แตกเปราะง่าย นอกจากนี้โลหะเงินผสมที่มีส่วนประกอบเงิน 92.5-99% อินเดียม 0.01-7.4% และ โมลิบดีนัม 0.001-0.1%

Zamejski ,Marek R[13] ทำการทดลองหลอมเงินสเตอร์ลิงผสม โดยแปรผันสัดส่วนของธาตุผสม อินเดียม / ทองแดง / โมลิบดีนัม จนได้ชุดส่วนผสมโดยน้ำหนักที่ได้คุณภาพดีที่สุดคือ เงิน 93% ทองแดง 4.99% อินเดียม 2% และโมลิบดีนัม 0.01 % ซึ่งได้อุณหภูมิในการหล่อต่ำที่สุดคือ 1050°C ถึง 1201°C พร้อมทั้งลักษณะพื้นผิวที่ดี สามารถลดความพรุนได้ แต่การทดลองของ Zamejski ไม่ได้กล่าวถึงความสามารถในการต้านทานการหมองของธาตุผสม

Bernhard; Meluin และ Sivertsen; James[14] ได้ระบุว่าธาตุอินเดียมทำหน้าที่เป็นตัวปรับขนาดเกรน (Grain refiner) และปรับปรุงความสามารถในการเป็ยกโดยจะส่งเสริมกลไกการเกิด Heterogeneous nucleation ทำให้เกรนในสภาพหลังหล่อเล็กและละเอียดมากขึ้น โดยในการศึกษาดังกล่าวเสนอแนะการใช้โลหะผสมที่ประกอบด้วย 92.5%Ag - 0.5% Cu - 4.25% Zn - 0.2 % In - 0.48% Sn - 0.01% Si - 0.03 % B

Harigaya, et al[15] ได้ทดลองหลอมโลหะผสมของเงิน โดยทำการแปรผันค่าส่วนผสมต่างๆ โดยน้ำหนักดังนี้คือ 4 - 10% Sn, 0.5 - 12% In ,0.1 - 5% Zn และส่วนผสมที่เหลือเป็นเงิน จากนั้นทำการทดสอบการหมองของโลหะผสมของเงิน โดยวางแต่ละชุดทดสอบไว้ในบรรยากาศของ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H<sub>2</sub>S) ซึ่งอิทธิพลของธาตุผสมเพิ่มความต้านทานการหมองเนื่องจากบรรยากาศซัลไฟด์

จากการวิจัยของนายเจษฎา จอกแก้ว[9] พบว่าการเติมธาตุอินเดียมตั้งแต่ 0 - 2.13% มีผลทำให้จุดหลอมเหลวของเงินผสมอินเดียมลดลง โดยส่งผลต่ออุณหภูมิหลอมเหลวสมบูรณ (Liquidus temperature) ลดลง และยังเพิ่มความต้านทานการหมองเนื่องจากการเกิดสารประกอบซัลไฟด์เมื่อเติมร่วมกับธาตุซิลิกอนในช่วง 0.09 - 0.11% นอกจากนี้อินเดียมยังมีแนวโน้มลดความแข็งแรงดึงและความแข็ง เนื่องจากอินเดียมจะรวมตัวกับทองแดงและซิลิกอนเกิดเป็นเฟสที่สองขึ้นตามขอบเกรน ส่งผลให้ค่าความเหนียวลดลง หากเติมในปริมาณมากเกินไป

#### ธาตุซิลิกอน

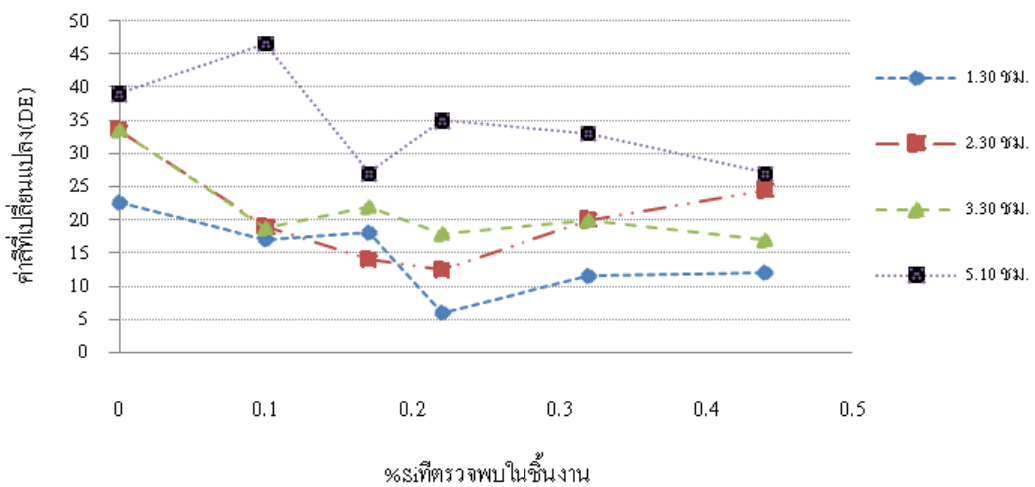
ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดเซอร์ ลดออกซิเจน โดยจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในช่วงการหลอมเหลว สิ่งนี้ส่งผลให้ช่วยลดโพรงอากาศ (Porosity) ประเภทรูพรุนจากก๊าซที่เกิดขึ้นในช่วงการหลอมโลหะหลอมเหลว นั่นคือลดปริมาณรูพรุนฟองก๊าซออกซิเจนนั่นเอง นอกจากนี้ธาตุซิลิกอนยังมีผลเพิ่มความสามารถในการต่อต้านการหมอง และเพิ่มความแข็งแรงให้กับโลหะเงินสเตอร์ลิง จาก

การศึกษาของผศ.ดร.เอกสิทธิ์ และนางศิริรัตน์ นิสารัตนพร ในโครงการวิจัย “ การปรับปรุงคุณภาพเงินสเตอร์ลิงโดยการเติมธาตุซิลิกอน”[16] แสดงผลการเพิ่มซิลิกอนในช่วง 0 - 0.5% ทำให้ความต้านทานการหมองเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนดังภาพแสดงความแตกต่างของผิวชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการหมองด้วย Na<sub>2</sub>S ในช่วงเวลา 1.30 - 5.10 ชม. ดังรูปที่ 2.5 โดยค่าวัดสีที่เปลี่ยนแปลง (DE) แสดงดังรูปที่ 2.6 จากภาพในการทดสอบกันหมองที่ 5.10 ชม.เมื่อปริมาณซิลิกอนเพิ่มขึ้นถึง 0.45% ค่า DE จะลดลง จาก 45 ไปอยู่ที่ประมาณ 27 โดยเงินที่ผ่านการทดสอบมีสีผิวคล้ายคลึงกับชิ้นงานที่ไม่ผ่านการทดสอบกันหมองดังรูปที่ 2.5 อย่างไรก็ตามการเติมซิลิกอนมากขึ้นจะส่งผลให้โครงสร้างของเฟสที่สองเปลี่ยนแปลงไป เกิดการต่อเนื่องของเฟสในลักษณะโครงตาข่ายคล้าย Cementite network ดังรูปที่ 2.7 ลักษณะดังกล่าวทำให้เนื้อเงินเปราะ และเกิดการร้าวแตกขณะร้อนได้ง่าย ซึ่งเป็นข้อเสียอย่างมากของการเติมธาตุผสมชนิดนี้ สำหรับงานหล่อ



รูปที่ 2.5 ผิวชิ้นงานเงิน 95% ผสมซิลิกอน 0.1 - 0.5% และ ทองแดง 4.5 - 4.9 % ผ่านการทดสอบกันหมองในบรรยากาศ H<sub>2</sub>S ที่เวลา 1.30 - 1.50 ชม.[16]

ค่าสีที่เปลี่ยนแปลง (DE) ในชิ้นงาน AG 95.0%



รูปที่ 2.6 กราฟการเปลี่ยนแปลงค่าสี (DE) ที่เวลาและปริมาณซิลิกอนต่างกันบนผิวเงิน 95.0% [16]



### ธาตุโบรอน

ลดแรงตึงผิว (Surface tension) ในขณะที่หลอมเหลวและทำให้การผสมขณะหลอมเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น นอกจากนี้ยังมีหลายงานวิจัยที่กล่าวถึงธาตุโบรอนเป็นตัวปรับลดขนาดเกรน แม้ว่ากลไกการลดขนาดเกรนยังไม่มีคำอธิบายมากนักแต่กลับเป็นธาตุที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอัลลอยการกล้าหลายรุ่น

### ธาตุสังกะสี

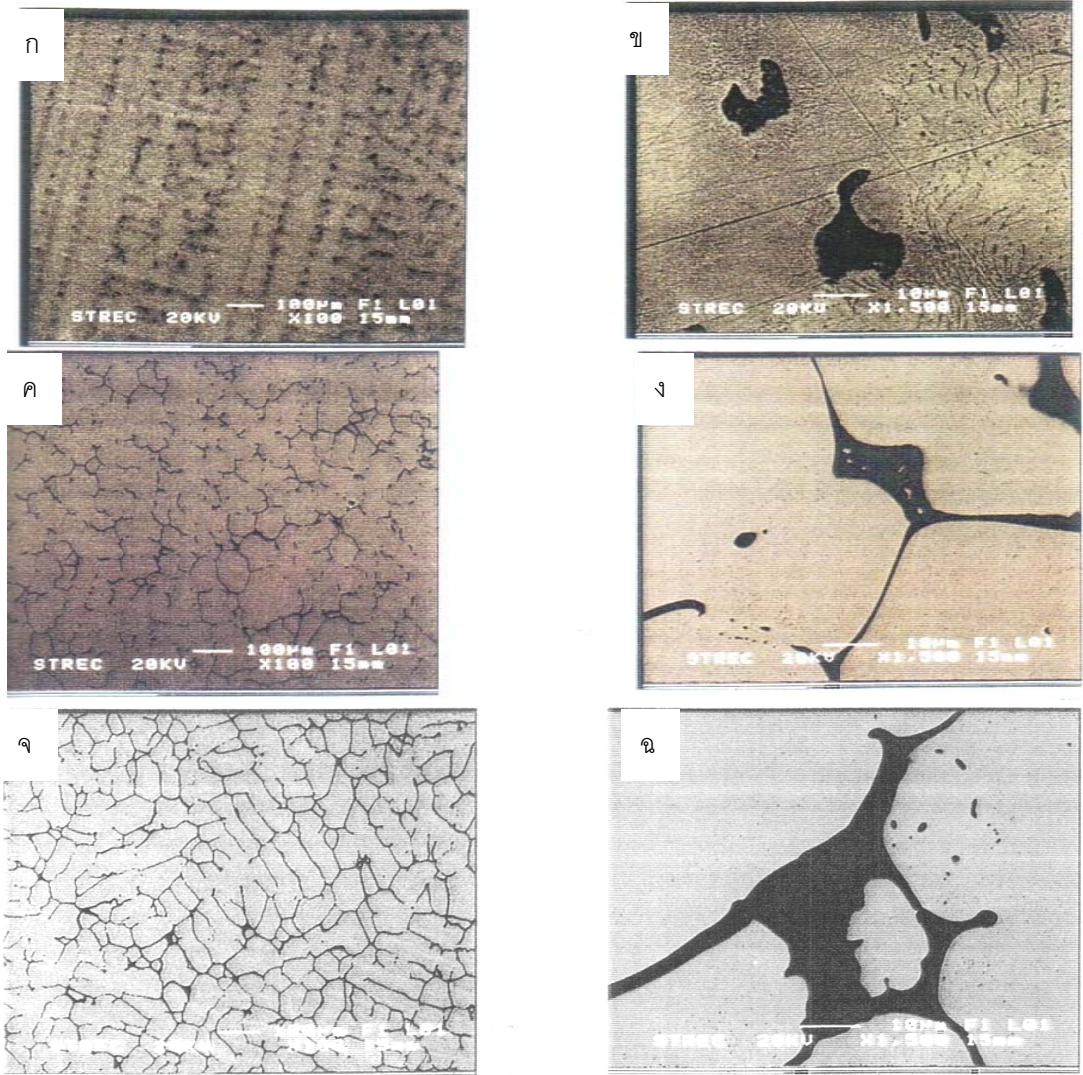
ทำให้จุดหลอมเหลวของโลหะผสมลดลง เนื่องจากสังกะสีมีจุดหลอมเหลวที่ประมาณ  $419.6^{\circ}\text{C}$  และเพิ่มความสว่างความขาวให้โลหะผสมเนื่องจากอะตอมสังกะสีจะเข้าไปแทนที่อะตอมทองแดงและเงิน อีกทั้งยังช่วยเพิ่มความสามารถในการไหลของโลหะหลอมเหลวขณะหล่อสังกะสียังถูกนำไปใช้เป็นตัวกันหมองได้ด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ธาตุสังกะสียังทำหน้าที่เป็น Flux และตัวลดการเกิดออกซิไดซ์ (Deoxidizer) ในการหล่อหลอม ลดการกักเก็บฟองก๊าซในเนื้อเงิน อย่างไรก็ตามการใช้สังกะสีผสมในเนื้อเงินมากเกินไปจะส่งผลกระทบต่อการใช้งานเปลี่ยนประกายสีสะท้อนของผิวเงินจากขาวสว่างในเงินผสมทองแดงเป็นเงินสีขาวประกายเหลืองและเกิดคราบเหลืองที่ผิวได้ง่ายในชิ้นงานที่ใช้งานมาระยะหนึ่ง

นอกจากนี้ Davitz Daniel[17] ยังได้ทำการวิจัยพบว่า เงินสเตอร์ลิงที่มีส่วนผสมโดยน้ำหนักของ 0.25-0.5 % Ni ,0-0.5% In ,0.1-0.25 % Si ,0.25-1% Cu ,0.1-0.25 % Metal Silicate และ 5.75-7.5 %Zn โดยทำการหลอมที่อุณหภูมิ  $900-960^{\circ}\text{C}$  ผลลัพธ์ที่ได้จะมีความต้านทานการหมองและการกัดกร่อน ได้ดี และมีความแข็งแรงไม่เปราะง่ายโดยนิกเกิลจะมีคุณสมบัติในการทำให้เกรนมีขนาดเล็กละเอียด และป้องกันการเปราะที่เกิดขึ้นหลังการหล่อเงินสเตอร์ลิง แต่นิกเกิลมีผลทำให้เกิดการแพ้ซึ่งในปัจจุบันประเทศในกลุ่มยุโรปมีระเบียบห้ามใช้นิกเกิลในเครื่องประดับ เนื่องจาก Davitz[17] ต้องการลดปริมาณของทองแดงเพื่อให้ผลลัพธ์สามารถต้านทานการหมองดีขึ้น จึงได้ใช้สังกะสีและอินเดียมเติมลงไปแทนสัดส่วนเดิมของทองแดง และนำไปทดสอบการหมองด้วย บรรยากาศของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ พร้อมกับนำไปทดสอบความทนทานต่อการสึกกร่อนด้วย บรรยากาศของคลอไรด์ ผลที่ได้คือผลลัพธ์มีความสามารถในการต้านทานการหมองและการกัดกร่อนดีที่สุดในชุดพร้อมทั้งมีความแข็งแรงสูง โดยมีส่วนผสมของธาตุต่าง ๆ ประกอบด้วย 92.5% Ag 6.57% Zn 0.25% Cu 0.25% Ni 0.18% Metal Silicate 0.25% In ชิ้นงานมีค่าความแข็งอยู่ที่ 160 Brinell และเมื่อนำไปผ่านการอบด้วยความร้อนในเตาที่อุณหภูมิ  $454^{\circ}\text{C}$  แล้ว จุ่มเย็น (Quench) จะได้ค่าความสามารถในการยืดตัว (%Elongation) เท่ากับ 15% - 28%

T.K. Vaidyanathan and A. Prasad[18] ได้ทำการทดลองความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อน และต้านทานการหมอง ของโลหะผสมของเงินที่มีอินเดียมเป็นส่วนผสมตั้งแต่ 5-20% โดยน้ำหนัก โดยวัดค่าความต้านทานการกัดกร่อนโดยใช้วิธี Potentiodynamic anodic Polarization ใน



สารละลายโซเดียมคลอไรด์ 1% , ค่า PH=7 และวัดค่าความสามารถในการต้านทานการหมอง โดยวิธีเดียวกันแต่ใช้สารละลาย 0.5%  $\text{Na}_2\text{S}$ , ค่า PH=12 แทน พบว่าโลหะผสมของเงินที่มีอินเดียมเป็นส่วนประกอบตั้งแต่ 5-20% โดยน้ำหนัก ไม่มีผลต่อความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อน แต่มีความสามารถในการต้านทานการหมอง ซึ่งมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณของอินเดียมที่ 20% นอกจากนี้ยังได้ทำการทดลองเงินผสมที่มีทั้งอินเดียมและแพลเลเดียม (Pd) พบว่าแพลเลเดียมจะช่วยให้ความสามารถในการต้านทานการกัดกร่อนและการหมองของโลหะผสมของเงินดังกล่าวดีขึ้น



รูปที่ 2.7 โครงสร้างเงินสเตอร์ลิง 95.0% ผสมซิลิคอน[16]

- |   |  |
|---|--|
| ก) ซิลิคอน 0 % ที่กำลังขยาย 100 เท่า    | ข) ซิลิคอน 0 % ที่กำลังขยาย 1500 เท่า    |
| ค) ซิลิคอน 0.17 % ที่กำลังขยาย 100 เท่า | ง) ซิลิคอน 0.17 % ที่กำลังขยาย 1500 เท่า |
| จ) ซิลิคอน 0.44 % ที่กำลังขยาย 100 เท่า | ฉ) ซิลิคอน 0.44 % ที่กำลังขยาย 1500 เท่า |

### 2.2.2 วิธีป้องกันการหมองของโลหะเงินสเตอร์ลิง

แนวทางในการป้องกันการหมองอันเกิดจากคอปเปอร์ออกไซด์และซิลเวอร์ซัลไฟด์บนผิวโลหะเงินสเตอร์ลิง ทำได้โดยการชุบด้วยโลหะอื่นที่ทนต่อการหมอง เช่น ชุบทอง (Au) แพลทตินัม (Pt) หรือโรเดียม (Rh) ด้วยกระบวนการชุบเคลือบด้วยไฟฟ้า (electroplating) หรือชุบด้วยน้ำยาถนอมหมองด้วยกระบวนการชุบเคลือบแบบไม่ใช้ไฟฟ้า (electrolessplating) นอกจากนี้การเติมธาตุผสมบางชนิดที่สามารถจับตัวกับออกซิเจนได้ดีลงไป ดังที่กล่าวในหัวข้อต่อไป เพื่อให้เกิดฟิล์มออกไซด์ของธาตุผสมนั้นขึ้นที่ผิว โดยถ้าฟิล์มนี้มีคุณสมบัติในการยึดติดเกาะผิวที่ดีมาก และสามารถปกคลุมผิวหน้าของโลหะได้ทั้งหมด จะทำให้ไม่มีช่องว่างพอที่จะเกิดฟิล์มออกไซด์ของธาตุหลัก เรียกชั้นฟิล์มนี้ว่า ชั้นฟิล์มป้องกันผิว (protective film) เนื่องจากมีคุณสมบัติในการปกป้องผิวโลหะ 2 ประการ คือ

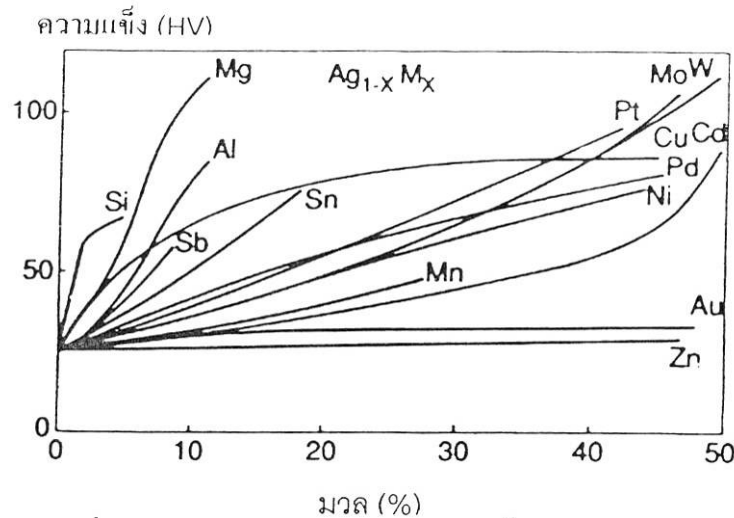
- 1) ไม่ยอมให้ออกซิเจนใดๆ ผ่านไปสัมผัสกับโลหะ (impermeable)
- 2) เกาะติดผิวหน้าโลหะได้แน่น ไม่หลุดลอก และมีความเสถียรสูง (adherent film)

ถ้าชั้นฟิล์มออกไซด์นี้มีความแข็งแรงสูง ป้องกันการแพร่ผ่านของออกซิเจนหรือซัลเฟอร์ได้ดี ผิวโลหะก็จะไม่สัมผัสกับปัจจัยที่เอื้อให้เกิดการกัดกร่อนและการหมอง ทำให้สามารถป้องกันการหมองจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโลหะเงินกับสารประกอบที่มีออกซิเจนหรือกำมะถันเป็นองค์ประกอบได้ โดยความเป็นไปได้สำหรับการหมองที่เกิดขึ้นอยู่กับความไวของสารประกอบสำหรับธาตุได้แก่ เงิน และ อัดลอยหลักเช่น ทองแดง สังกะสี เป็นต้น

### 2.2.3 ธาตุผสมเพื่อเพิ่มความแข็งแรง และสมบัติทางกลของเงินสเตอร์ลิง

การเพิ่มความแข็งแรงและสมบัติทางกลของเงินสเตอร์ลิงที่ผลิตจากการหล่อ ทำได้ 3 วิธี ดังนี้

1. กลไกการเพิ่มความแข็งแรงจากสารละลายของแข็งซึ่งเป็นผลจากขนาดอะตอมที่แตกต่างกัน เกิดการแทนที่หรือแทรกที่ภายใน โครงสร้างผลึก ส่งผลให้ความแข็งแรงเพิ่มขึ้น เช่น เงินผสมทองแดง และเงินผสมอัดลอยทางการค้าทั่วไป แนวโน้มการเติมธาตุผสมเกือบทุกชนิดสนับสนุนการเพิ่มความแข็งแรง ซึ่งเป็นไปตาม Hume Rothery Rule ซึ่งอธิบายถึงความสัมพันธ์ของขนาดอะตอม ลักษณะโครงสร้างผลึกและ พลังงานพันธะในการสร้างสารละลายของแข็งต่างๆ รวมถึงตัวอย่างการศึกษาการเติม ธาตุต่อความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้นของเงิน ดังรูปที่ 2.8



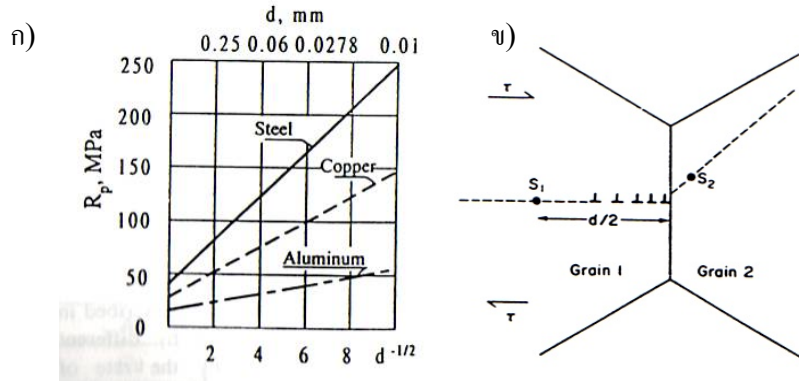
รูปที่ 2.8 ปริมาณธาตุผสมชนิดต่างๆ ที่มีต่อค่าความแข็งแบบวิกเกอร์ในโลหะเงินผสม[19]

2. การเพิ่มความแข็งแรงโดยกลไกการตกตะกอน (Precipitation hardening) เช่น กลไกที่เกิดจากการตกตะกอนแยกตัวของเฟสที่มีทองแดงสูง (Cu-rich phase) ออกจากเฟสอัลฟา ( $\alpha$  Ag-rich phase) เนื่องจากความสามารถในการละลายของทองแดงในเนื้อเงินจะลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลงตามเส้นแสดงความสามารถในการละลายสูงสุด (Solvus line) และหากทำการชุบแข็งอย่างรวดเร็วเช่นการชุบในน้ำเย็น จะสามารถยับยั้งการตกตะกอนของทองแดงได้ เกิดเป็นสภาวะอิมิตัวอย่างยิ่งยวด และเมื่อทำการอบกระตุ่นหรือบ่มที่อุณหภูมิต่ำ ก็จะมี Cu-rich phase ที่ได้จะมีขนาดเล็กมากกระจายอยู่ในเนื้อพื้น (matrix) ทำให้ขัดขวางดิสโลเคชันและเพิ่มความแข็งแรงในโลหะ การเพิ่มความแข็งแรงลักษณะนี้สามารถพบเห็นได้ในโลหะผลิตเครื่องประดับกลุ่มเงินและทองคำ เช่น เงินผสมทองแดงร่วมกับดีบุก เงินผสมทองแดงร่วมกับเบริลเลียม เป็นกลไกที่นิยมใช้เพื่อผลิตสปริง ข้อต่อ และ ขอบเกี่ยวในเครื่องประดับ

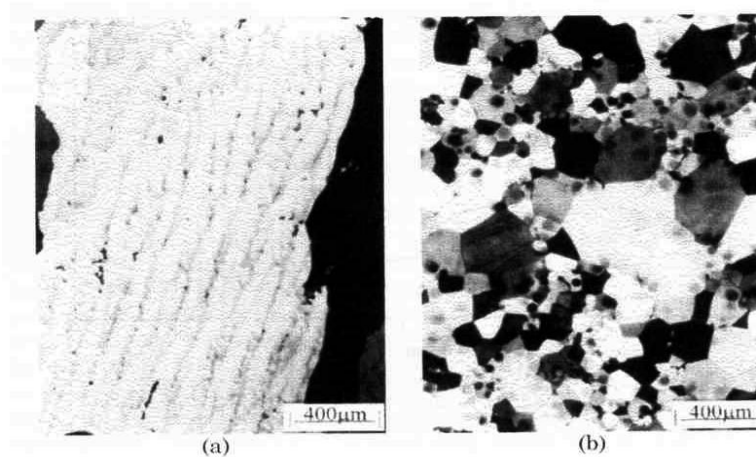
3. การเพิ่มความแข็งแรงจากผลของขนาดเกรน (Grain boundary Strengthening) การเพิ่มความแข็งแรงลักษณะนี้เป็นการขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน (Dislocation) ของขอบเกรน ดังนั้นเมื่อขนาดเกรนเล็กลงก็ส่งผลให้มีปริมาณขอบเกรนเพิ่มขึ้น ดิสโลเคชันเคลื่อนที่ยากขึ้นทำให้ต้องออกแรงกระทำเพิ่มขึ้นเพื่อทำให้ดิสโลเคชันเคลื่อนที่ต่อไป ดังนั้นความแข็งแรงและความแข็งของโลหะเพิ่มขึ้นนั่นเอง ดังรูปที่ 2.9

การเติมธาตุปรับขนาดเกรน (Grain refiner) สามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับเนื้อโลหะได้ โดยอาศัยกลไกการเพิ่มความแข็งแรงจากผลของขนาดเกรนดังกล่าว กลุ่มโลหะที่นิยมใช้ตัวปรับขนาดเกรนเพื่อให้เกรนในชิ้นงานหล่อมีขนาดเล็กลงมีหลายประเภท เช่น อะลูมิเนียม สังกะสี แมกนีเซียม ทองแดง ทองคำ และแม้แต่ในโลหะเงินสเตอร์ลิงก็เริ่มมีการนำตัวปรับขนาดเกรนมาใช้ในงานหล่อ เนื่องจากช่วยลดการเกิดเกรนคอลัมน์ (Columnar grain) และสร้างเกรนอิกิวีแอกซ์ (Equiaxed grain) อย่างไรก็ตามการเติมตัวปรับขนาดเกรนจำเป็นต้องพิจารณาปริมาณที่ใช้และ

คำนึงถึงแนวโน้มการรวมตัวกันของธาตุที่ใช้เป็นนิวเคลียส ตัวอย่างเช่น การเติมไทเทเนียมเพื่อปรับขนาดเกรนของอะลูมิเนียมผสมแมงกานีส 1.8% โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณไทเทเนียมจาก 0.01% เป็น 0.15% โดยน้ำหนัก ก็จะได้โครงสร้างที่มีขนาดเกรนเล็กลงอย่างเห็นได้ชัด ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.9 ก) ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง ณ จุดคราก( $R_p$ )กับเส้นผ่านศูนย์กลางของเกรน( $d$ ) ข)แสดง ภาพวาดของ dislocation pile-up ตามเส้นประด้วยการกระตุ้นให้ dislocation ในเกรนที่ 2 ขยับตัวเคลื่อนที่ไป [20]



รูปที่ 2.10 ผลการเติม grain refiner บน grain structure ของ Al-1.8%Mn ณ  $dT/dt = 1^\circ\text{C/s}$  a) 0.01 wt% Ti b) 0.15wt%Ti [21]

### 2.2.4 ธาตุปรับขนาดเกรนที่ใช้ในโลหะเงินสเตอร์ลิง และโลหะเงินผสมต่าง ๆ

ในการศึกษาและวิจัยกลุ่มโลหะมีค่ามีการพิจารณาใช้ธาตุปรับขนาดเกรนเพื่อจุดประสงค์สำหรับใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น สร้างความแข็งแรงและป้องกันการขยายตัวของขอบเกรนขณะอบอ่อนและรีดบาง ธาตุปรับขนาดเกรนที่ใช้เป็นธาตุกลุ่มแคลเซียมและออกไซด์ของโลหะหายาก ข้อมูลดังกล่าวมักบอกเพียงเฉพาะชนิดของธาตุและปริมาณที่เติมได้โดยระบุไว้ในสิทธิบัตร US4973446[14] GB2426250A[38] และ WO 2006/032933A1[39] เป็นส่วนใหญ่โดยไม่มีการศึกษากลไกกระบวนการเชิงลึก อย่างไรก็ตามในการพิจารณาใช้งานตัวปรับขนาดเกรนต้องคำนึงถึง

กระบวนการผลิต และการใช้งานวัสดุเป็นหลัก ตัวอย่างเช่น อัลลอยที่ใช้ในงานหล่อเงินมีความแตกต่างกับอัลลอยในงานรีดและแปรรูป กล่าวคือ ชิ้นงานหล่อจะนำมาใช้งานสภาพหล่อ ส่วนชิ้นรีดและแปรรูปสามารถอบได้โดยใช้กระบวนการอบอ่อน (Annealing) เท่านั้นเพื่อเพิ่มความอ่อนตัว และมักได้รับความร้อนเฉพาะจุดเนื่องจากการเชื่อมประสานเพื่อประกอบตัวเรือนเช่นในงานขึ้นมือซึ่งเป็นเครื่องประดับแสดงความปราณีต เนื่องจากเงินกลุ่มดังกล่าวสามารถรีดแปรรูปและอบกระดุนให้เกิดอนุภาคนาโนเล็กเพื่อกักการเคลื่อนที่ของ dislocation ทำให้ความแข็งแรงของเงินไม่ลดลงแม้ผ่านความร้อนในบางช่วงการผลิต อย่างไรก็ตามข้อมูลของเงินสำหรับรีดแปรรูป เป็นประโยชน์อย่างมากและสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นแนวทางการเติมธาตุปรับขนาดเกรนโดยอาศัยกลไกการสร้างนิวเคลียสเทียมจากสารประกอบหรือของแข็งที่เกิดขึ้นก่อน ณ อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการแข็งตัวของโลหะหลอมเหลว หรือการเติมธาตุกลุ่ม microalloy เพื่อลดขนาดเกรน กลุ่มตัวปรับขนาดเกรนที่ใช้ในงานทางไฟฟ้า ได้แก่ กลุ่มแคลเซียม โซเดียม แลนทานัม โดยในธาตุกลุ่มดังกล่าว สามารถเกิดสารประกอบได้ดีกับ ออกซิเจน และ ธาตุผสมอื่นได้ เช่นการเกิดสารประกอบของ Ca-Si Na-Si-O เป็นต้น อย่างไรก็ตามในการศึกษาข้อมูลสำหรับธาตุเหล่านี้ยังคงพบเห็นได้น้อย ทำให้ไม่สามารถบ่งชี้กลไกที่แท้จริงสำหรับการเลือกให้เหมาะสมกับอัลลอยเงินในแต่ละประเภท แม้ว่ากลไกการปรับขนาดเกรนของโบรอนจะไม่ได้รับการศึกษาย่างชัดเจน แต่ก็มีทฤษฎีที่น่าสนใจที่เกี่ยวข้องกับการลดขนาดเกรนสำหรับอะลูมิเนียมที่เติม Master alloy Ti-5Al-B เอาไว้ดังนี้

1. การเกิดนิวเคลียส (Nucleation)
2. การขยายตัวของเกรน (Grain Growth)
3. กลไกโอเวอร์ออล ทรานส์ฟอร์เมชัน (Overall transformation kinetics)
4. โมเดลการปรับลดขนาดเกรน (Grain refinement model)

#### 1. การเกิดนิวเคลียส (Nucleation)

สำหรับในช่วงการแข็งตัวของน้ำโลหะเริ่มต้นจากการเกิดนิวเคลียส ในของเหลวที่จุดเริ่มการแข็งตัว อัตราการเกิดนิวเคลียสขึ้นอยู่กับปริมาณ undercooling หรือความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิหลอมเหลวสมดุล (Equilibrium melting temperature  $T_m$ ) กับ อุณหภูมิเยือกแข็ง (Freezing Temperature  $T_f$ ) โดยทั่วไปอัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation rate) จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Undercooling โดยจุดกำเนิดแบ่งตามลักษณะ Substrate ที่ทำให้จุดกำเนิดเกิดดังนี้

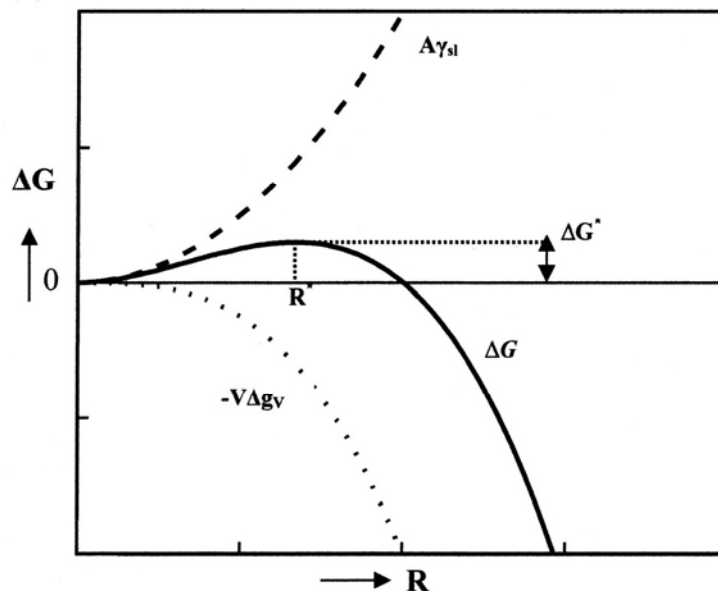
- การเกิดนิวเคลียสแบบโฮโมจีเนียส (Homogeneous nucleation)

เป็นจุดกำเนิดที่ไม่เกิดขึ้นทันทีเมื่อของเหลวมีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลว โดยกลุ่มอะตอม (Cluster) ที่เรียกว่า เอมบริโอ (Embryos) ของของแข็งเกิดขึ้นในช่วง undercooling เอมบริโอ จะถูกควบคุมด้วย 1. free energy ที่ถูกปล่อยออกมาจากของเหลวที่เปลี่ยนสถานะเป็นของแข็ง ( $V\Delta g_v$ ) เมื่อ V เป็น ปริมาตรของ Embryos  $\Delta g_v$  เป็นความแตกต่างของ พลังงานอิสระต่อปริมาตรหนึ่งหน่วย (Gibbs free energy per unit volume) ระหว่างของเหลว-ของแข็ง 2. พลังงานพื้นผิว (Surface energy)

เพื่อสร้างพื้นผิวเชื่อมต่อระหว่างของแข็ง-ของเหลว (Solid-liquid interface  $A\gamma_{SL}$ ) โดย  $A$  เป็นพื้นที่ผิว (Surface area) ของ เอมบริโอ และ  $\gamma_{SL}$  เป็น พลังงานอิสระของพื้นผิวเชื่อมต่อระหว่างของแข็ง-ของเหลวต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ (Solid-liquid interface free energy per unit area) หากกำหนด เอมบริโอ เป็นทรงกลม จะได้ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระรวม (Total free energy change  $\Delta G$ ) สำหรับ เอมบริโอ ที่มีรัศมี  $R$  ดังสมการ 2.1

$$\Delta G = \frac{4\pi R^3}{3} \Delta g_v + 4\pi R^2 \gamma_{SL} \quad (2.1)$$

การเปลี่ยนแปลงการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระรวมเป็นไปตาม รูปที่ 2.10 จากภาพหาก รัศมี  $R < R^*$  เอมบริโอจะสลายตัวในของเหลว หากรัศมี  $R > R^*$  เอมบริโอจะเพิ่มขนาดและขยายตัว เป็นเกรนในที่สุด



รูปที่ 2.11 การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ Gibbs free energy ที่ส่งผลต่อ รัศมีของคลัสเตอร์  $R$  เป็น ผลรวมของพลังงาน ณ รอยเชื่อมต่อ (interfacial energy  $A\gamma_{SL}$ ) กับพลังงานเชิงปริมาตร (volume energy  $V\Delta g_v$ ) โดยรัศมีวิกฤติ critical nucleus ที่  $R^*$  ถูกกำหนดโดย  $\Delta G_{\max}$  โดย  $\Delta G^*$  เป็นค่า พลังงานกระตุ้น (activation energy) สำหรับการเกิดนิวเคลียส

การหาค่า Critical radius ทำได้จากการกำหนด  $(dG/dR)_{R=R^*} = 0$  ได้ค่าสัมพันธ์ดังสมการ 2.3-2.5

$$4\pi R^* (R^* \Delta g_v + 2\gamma_{SL}) = 0 \quad (2.2)$$

$$R_{\text{hom}}^* = \frac{-2\gamma_{SL}}{\Delta g_v} \quad (2.3)$$

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma_{sl}^3}{\Delta g_v^2} \quad (2.4)$$

จาก  $\Delta g_v = -T\Delta s = -\frac{\Delta h_f \Delta T}{T_m}$

$$\text{ดังนั้น } \Delta G_{\text{hom}}^* = \frac{16\pi}{3} \left( \frac{T_m^2 \gamma_{sl}^3}{\Delta h_f \Delta T^2} \right) \quad (2.5)$$

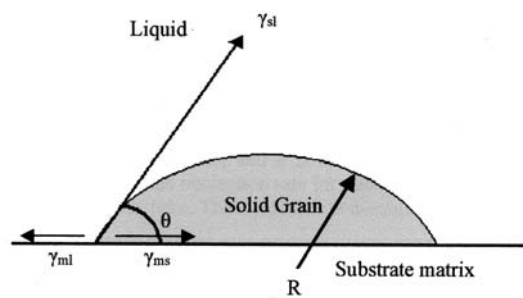
หากมี undercooling ปริมาณน้อย ทำให้ ตัวขัดขวางการเกิดนิวเคลียส (nucleation barrier) จะสูง และอัตราการเกิดนิวเคลียสต่ำ ในทางกลับกันถ้ามี undercooling ปริมาณมากจะเพิ่มอัตราการเกิดนิวเคลียสโดยลดลง ค่ารัศมีวิกฤติ  $R^*$  และการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระ  $\Delta G^*$  เมื่อพิจารณา  $N_n$  จำนวนนิวเคลียสต่อปริมาตรหนึ่งหน่วย (nuclei per unit volume) ที่มี  $n$  อะตอม และ  $N_l$  จำนวนอะตอมต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของเหลว (atom per unit volume of the liquid) ตาม Classical nucleation theory อธิบาย อัตราการเกิดนิวเคลียสแบบโฮโมจีเนียส (rate of homogenous nucleation  $N_n$ ) เมื่อ  $N_n \ll N_l$  มีความสัมพันธ์ดังสมการ 2.6 ซึ่งหากค่าเอกโปเนนเชียล ในพจน์หลัง พบว่า undercooling  $\Delta T$  เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ก็สามารถทำให้ อัตราการเกิดนิวเคลียส  $N_n$  เปลี่ยนแปลงไปได้มาก

$$N_n = A.N_l \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right] \quad (2.6)$$

เมื่อ  $A$  คือ ค่าคงที่  
 $T$  คือ อุณหภูมิ  
 $k_B$  คือ Boltzmann constant  $1.38 \times 10^{-23}$  J/K

- การเกิดนิวเคลียสแบบเฮเทอโรจีเนียส (Heterogeneous nucleation)

ในทางปฏิบัติ การเกิดนิวเคลียสแบบโฮโมจีเนียส เกิดขึ้นได้น้อยมากในโลหะบริสุทธิ์ โดยการควบคุมในสภาวะพิเศษเช่น การเย็นตัวในสภาพยกตัว-ไม่มีเบ้าหลอม- (levitation cooling) หรือโลหะมีความบริสุทธิ์สูงมาก ปกติ Nucleation จะเริ่มต้นบนผนังเบ้าบนนิวเคลียสของแข็งหรือบน ชิ้นออกไซด์ในของเหลว ลักษณะดังกล่าวเรียกว่าการเกิดนิวเคลียสแบบเฮเทอโรจีเนียส (heterogeneous nucleation) ที่ขึ้นอยู่กับ การเชื่อมต้อ (interaction) ของ ผิวของแข็งและ ของเหลว ที่รู้จักกันในชื่อ การเปียก (wetting) ที่แสดงออกในรูปของมุมเปียก (wetting angle  $\theta$ ) ดังแสดงในภาพ 2.8 เมื่อ  $\gamma_{ms}$ ,  $\gamma_{sl}$  และ  $\gamma_{ml}$  เป็นค่าพลังงานรอยเชื่อมต่อ (interface energies) ของเนื้อพื้น-ของแข็ง (matrix-solid) ของแข็ง-ของเหลว (solid-liquid) และเนื้อพื้น-ของเหลว (matrix-liquid) ตามลำดับ ดังรายละเอียดในภาพ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงการสร้างจุดกำเนิดทรงกลมของ บนผิว Substrate

$$\begin{aligned} \text{เมื่อ } \left(\frac{dG}{dR}\right)_{R=R^*} &= 0 \text{ และ } \gamma_{ml} = \gamma_{ms} + \gamma_{sl} \cos \theta \\ \Delta G_{het}^* &= \Delta G_{hom}^* \cdot f(\theta) \\ f(\theta) &= \left(\frac{1}{4}\right)(2 + \cos \theta(1 - \cos \theta))^2 \text{ มีค่าในช่วง } 0-1 \end{aligned} \quad (2.7)$$

จากสมการ 3.7 แสดงให้เห็นว่า การเกิดนิวเคลียสแบบเฮเทอโรจีเนียสเกิดขึ้นในช่วง under-cooling มากกว่า การเกิดนิวเคลียสแบบโฮโมจีเนียส ดังนั้น การเกิดนิวเคลียสแบบเฮเทอโรจีเนียสจะทำให้มีอัตราการเกิดนิวเคลียส สูงกว่าใน การเกิดนิวเคลียสแบบโฮโมจีเนียส

## 2. การขยายตัวของเกรน (Grain Growth)

เมื่อเกิดจุดกำเนิด ที่มีเสถียรภาพแล้ว จุดกำเนิดนั้นจะขยายขนาด โดยในโลหะบริสุทธิ์ การขยายตัวของเกรน (Growth rate) ถูกควบคุมด้วยการปล่อยพลังงานความร้อนแฝง (latent heat) เนื่องจากการแปลงเฟส สำหรับการแข็งตัวของโลหะผสมจะเพิ่มการคำนวณความร้อนที่ถ่ายเท และการถ่ายเทสารละลายที่รอยเชื่อมต่อระหว่างของแข็ง-ของเหลว (Solid-liquid interface) เนื่องจากในโลหะผสมจะพบการกระจายของสารละลายไม่สม่ำเสมอ โดยสามารถอธิบายด้วย ค่า Partition coefficient  $k_0$  ( $k_0 = \frac{C_{IL}}{C_{IS}}$ ) โดย  $C_{IL}$  และ  $C_{IS}$  เป็น ค่าความเข้มข้นตัวถูกละลายในสมดุล (Equilibrium solute concentration) ในของเหลวและ ของแข็ง ณ รอยเชื่อมต่อระหว่างของแข็ง-ของเหลว (Solid-liquid interface)

ตารางที่ 2.2 ค่า partition coefficient สำหรับธาตุผสมของ อะลูมิเนียม [22]

ธาตุ	$k_0$	ธาตุ	$k_0$
<b>Ti</b>	9	Si	0.11
<b>Cu</b>	0.17	Ni	0.07
<b>Fe</b>	0.02	Cr	2.0

ในช่วงการแข็งตัว สารละลายจะสร้าง Transition zone เรียกว่า Boundary layer ติดกับ Solid-liquid interface ความกว้างและส่วนผสมของ Boundary layer ขึ้นกับอุณหภูมิ และการแพร่ในของเหลว สำหรับโลหะผสม การแพร่ ณ ชั้น Boundary layer ควบคุมการโตของเกรนในช่วงการแข็งตัวและโครงสร้างสุดท้าย ตารางที่ 2.2 แสดงตัวอย่างค่า partition coefficient ของธาตุผสมในช่วงการแข็งตัวของอะลูมิเนียม



### ตัวอย่างการขยายเกรน (Grain growth) ของ Al-Ti

การขยายเกรนใน Al-Ti ถูกควบคุมโดยการแพร่ของไทเทเนียม (Ti) ในกรณีการขยายเกรนถูกควบคุมด้วยการแพร่ (Diffusion-controlled growth) Zener[23] ได้ทำนายว่าเป็นการขยายตัวแบบพาราโบล่า (parabolic growth) สำหรับเกรนทรงกลม (spherical grain) สำหรับ Al-Ti ค่า  $k_0$  ของไทเทเนียมใน อะลูมิเนียม มีค่ามากกว่า 1 ( $k_0 \approx 9$ ) ดังนั้นรอบเกรนจะล้อมรอบด้วย Solute depleted region ดังรูป 2.13 Solute undercooling ที่ผิวหน้าเกรนจะส่งผลต่อการโตของขนาดเกรนโดยการแพร่ของ Ti ลงไปใน บริเวณตัวถูกละลายพล่อง (depleted region) เป็นอัตราการควบคุมกระบวนการ (rate limiting process) สำหรับ อัตราการขยายของเกรนอะลูมิเนียมในช่วงการเปลี่ยนเฟสในช่วงเริ่มต้นของการเปลี่ยนเฟสการโตของเกรนไม่ถูกจำกัดโดยเกรนรอบข้างการขยายตัวของเกรนเป็นไปตามสมการ

$$R(t) = \lambda_s (D_s t)^{1/2} \quad (2.8)$$

เมื่อ  $R(t)$  เป็น รัศมีของเกรนทรงกลมในของเหลวที่อุณหภูมิเดียวกัน (Radius of spherical grain in isothermal melt) ณ เวลา  $t$

$\lambda_s$  เป็น ปัจจัยทางจลศาสตร์ (kinetic parameter)

$D_s$  เป็น ค่าคงที่การแพร่ (diffusion coefficient) ของ Ti ใน Al มีค่า  $5 \mu\text{m}^2 / \text{s}$  [24]

สำหรับการขยายตัวของเกรนอย่างช้า  $dR/dt \approx 0$  ได้ค่า  $\lambda_s$  ดังสมการ

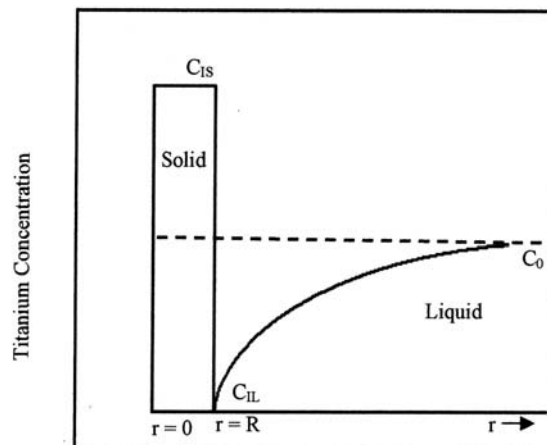
$$\lambda_s = \frac{-S}{2\pi^{1/2}} + \left( \frac{S^2}{4\pi} - S \right)^{1/2}$$

เมื่อ  $S$  เป็น ปัจจัยการโต (Growth parameter) หาได้จาก

$$S = 2 \cdot \frac{(C_{IL} - C_0)}{(C_{IS} - C_{IL})}$$

เมื่อ  $C_{IL}$   $C_{IS}$  เป็นความเข้มข้นที่สมดุล (Equilibrium concentration )

ของ Ti ใน ของแข็งและของเหลว



รูปที่ 2.13 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น (concentration profile) ของ สารละลายไทเทเนียมใน อะลูมิเนียมในช่วงการโตของเกรนถูกควบคุมด้วยการแพร่ (diffusion-controlled grain growth) โดย รัศมีเกรนของแข็ง (Solid grain ( $r < R$ )) ถูกล้อมรอบด้วย Titanium-depleted region เนื่องจาก Partitioning ของ ไทเทเนียมทำให้เกิดการแพร่ของไทเทเนียมจากของเหลวไปสู่ของแข็ง

### 3. จลศาสตร์การแปลงเฟสแบบองค์รวม (Overall transformation kinetics)

จลศาสตร์การแปลงเฟสแบบองค์รวม (Overall transformation) เป็นผลของการเกิดนิวเคลียสและการขยายของเกรน (Grain Growth) จากสมการ Johnson, Mehl –Avrami JMA[25] ทำนาย การเปลี่ยนแปลงเชิงปริมาตร (volume fraction transformation) เป็นฟังก์ชันของเวลาในช่วง การแปลงเฟส ณ อุณหภูมิคงที่ (Isothermal Phase Transformation) ดังสมการ

$$f(t) = 1 - \exp \left[ -c \int_0^t \dot{N}(\tau) \{v(t-\tau)\}^d d\tau \right] \quad (2.9)$$

เมื่อ  $\dot{N}(t)$  เป็น อัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation rate)

$C$  เป็น ปัจจัยเชิงรูปทรง (geometry factor)

$v$  เป็น อัตราการขยายตัว (growth rate)

$d$  เป็น dimensionality of the growth ((Spherical grain) $d=3$ )  $c = \frac{4\pi}{3}$

ใน ทฤษฎี JMA แบ่งการพิจารณาออกเป็น 2 กรณี

1. ปริมาณนิวเคลียสเริ่มต้น ( pre-existing nuclei คงที่ ( $N_0$  คงที่))

$$f(t) = 1 - \exp \left[ -c N_0 (vt)^d \right] \quad (2.10)$$

2. Nucleation rate คงที่ เท่ากับ  $\dot{N}_0$

$$f(t) = 1 - \exp \left[ \frac{-c \dot{N}_0 v^d t^{d+1}}{d+1} \right] \quad (2.11)$$

โดยทั่วไปสมการ JMA เขียนเป็น  $f(t) = 1 - \exp(-kt^n)$

เมื่อ  $k = \ln(2)(t_{1/2})^{-n}$  เป็น อัตราคงที่ (rate constant)

$t_{1/2}$  เป็นเวลาที่สามารถเปลี่ยนแปลงเฟสไป 50 %

ตารางที่ 2.3 สรุปค่าเอกโปเนนของอาฟรามิ(Avrami exponent)  $n$  สำหรับการแปลงเฟสในรูปแบบต่างๆ[26]

(I) Polymorphic changes, discontinuous precipitation, eutectoid reactions, interface controlled growth, etc,

Transformation conditions	$n$
Increasing nucleation rate	>4
Constant nucleation rate	4
Decreasing nucleation rate	3-4
Zero nucleation rate (saturation of nucleation sites)	3
Grain edge nucleation after saturation	2
Grain boundary nucleation after saturation	1

(II) Diffusion controlled growth

Transformation conditions	$n$
All shapes growing from small dimensions, increasing nucleation rate	>2.5
All shapes growing from small dimensions, constant nucleation rate	2.5
All shapes growing from small dimensions, decreasing nucleation rate	1.5-2.5
All shapes growing from small dimensions, zero nucleation rate	1.5
Growth of particles of appreciable initial volume	1-1.5
Needles and plates of finite long dimensions, small in comparison with their separation.	1
Thickening of long cylinders (needles) (e.g. after impingement)	1
Thickening of very large plates (e.g. after complete end impingement)	1/2
Precipitation on dislocations (very early stages)	2/3

เอกโปเนนของอาฟรามิขึ้นกับลักษณะของ phase transformation ดังตารางที่ 2.2 แต่ค่าเหล่านี้ไม่สมบูรณ์ในตัวเอง และในหลายสภาวะมีค่า Avrami exponent ที่เท่ากัน แม้สภาวะจะแตกต่างกันก็ตาม

#### 4. แบบจำลองการปรับลดขนาดเกรน (Grain refinement model)

อัตราการเกิดนิวเคลียส (Grain nucleation) และอัตราการขยายเกรน (Grain Growth) ครอบคลุมกระบวนการแข็งตัวของน้ำโลหะ และ โลหะผสม ดังนั้น การปรับลดขนาดเกรน (Grain refinement) ใน อะลูมิเนียม สามารถเกิดได้จากการเติม Al-Ti-B มาสเตอร์อัลลอยที่มีกลไกอ้างอิงสามารถสรุปได้ดังนี้

##### 4.1 การเกิดนิวเคลียสจากปฏิกิริยาเพอริเทคติก

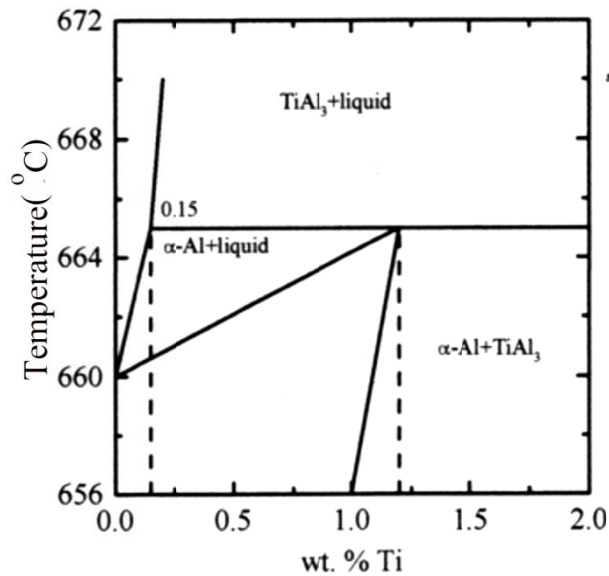
Crossley และ Mondolfo[27] เสนอ ทฤษฎีเพอริเทคติก โดยเกิดปฏิกิริยาจาก  $TiAl_3$  ใน master alloy ดังนี้



โดยปฏิกิริยาดังกล่าว จะเกิดในช่วงโลหะยังหลอมเหลวเหนือจุดหลอมเหลวของ อะลูมิเนียมบริสุทธิ์ดังภาพ 2.14 โดยผลลัพธ์ของปฏิกิริยาเป็น  $\alpha$ -Al เป็นลักษณะของ การเกิดนิวเคลียสแบบเฮเทอโรจีเนียส (Heterogeneous nucleation)

อีกสมมุติฐานที่อธิบายไว้ได้กล่าวถึง การกำเนิดอนุภาค  $TiB_2$  ที่ใจกลางเกรน ซึ่งสนับสนุนความเชื่อของ  $TiB_2$  เป็นนิวเคลียสของ เกรน  $\alpha$ -Al แม้จะมีความเชื่อเรื่องสารประกอบบอไรด์ เป็น

นิวเคลียสที่มีความสามารถต่ำ Mohanty และ คณะ[28] ยืนยันว่าสารประกอบบอไรด์ ถูกดันไปที่ขอบเกรน โดย Grain refinement จะเกิดขึ้นได้ต้องมี ตัวถูกละลายของไทเทเนียม ซึ่งแสดงออกด้วยการผิดรูปของโครงสร้างระหว่าง บอไรด์ซึ่งต้องการ Undercooling ปริมาณหนึ่ง ในขณะที่ สารประกอบอะลูมิเนียมไนด์เช่น  $TiAl_3$  ไม่ต้องการ ในการเปรียบเทียบระหว่าง สารประกอบบอไรด์ กับ อะลูมิเนียมไนด์ พบว่า  $TiAl_3$  เป็น ตัวปรับลดขนาดเกรนที่ดีเมื่อส่วนผสมอยู่ในช่วงเพอริเทคติก การลดขนาดเกรนจะถูกสังเกตและ  $TiAl_3$  ถูกพบที่ใจกลางเกรน จากพฤติกรรมดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า  $TiAl_3$  เป็นตัวลดขนาดเกรนที่ดีกว่า  $TiB_2$  แต่ยังไม่สามารถสรุปได้ถึงรายละเอียดของการปรับลดขนาดเกรน



รูปที่ 2.14 เฟสไดอะแกรมของ Al-Ti ที่ส่วนผสม ไม่เกิน 2 %Ti ในช่วงความเข้มข้นเพอริเทคติก[29]

#### 4.2 ทฤษฎีเฟสไดอะแกรม (Phase diagram theories)

ตามการพิจารณาจาก Phase diagram พบอนุภาคนิวเคลียส (Nucleant particle) เป็น  $TiAl_3$  จากทฤษฎีฯ สนับสนุนความเชื่อเรื่องการเติมโบรอนช่วยเลื่อน ส่วนผสมที่เพอริเทคติก (peritectic composition) จาก 0.15 %Ti ต่ำลงเป็น 0.05%Ti ส่งผลให้  $TiAl_3$  มีเสถียรภาพที่ส่วนผสมไทเทเนียมปริมาณต่ำ อย่างไรก็ตาม การคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ โดย Jone และ คณะ[30] และ Sigworth[31] ไม่พบผลของ B เปลี่ยนเฟสไดอะแกรมของ  $TiAl_3$

มีการโต้แย้งเรื่อง  $TiAl_3$  จากมาสเตอร์อัลลอยจะมีเสถียรภาพเมื่อเติมไทเทเนียมในปริมาณต่ำ Guzowski[32] แสดงให้เห็นว่า สารประกอบอะลูมิเนียมไนด์ ให้เวลา 30 นาที เพื่อละลายที่อุณหภูมิ 700°C ที่เรียกว่า fade ขณะที่ขนาดเกรนเฉลี่ยเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ทิ้งน้ำโลหะในบ้าหล่อ

ปัจจุบัน การใช้ไทเทเนียมในช่วงต่ำกว่าส่วนผสมที่เพอริเทคติกทำให้  $TiAl_3$  ไม่มีเสถียรภาพ จึงมีการเสนอทฤษฎีแสดง  $TiB_2$  มีส่วนรักษา  $TiAl_3$  ในบางส่วน

#### 4.3 ทฤษฎีเพอริเทคติกฮิวค (Peritectic hulk theory)

ทฤษฎีเพอริเทคติกฮิวค (Peritectic hulk theory)[33.34] ถูกเสนอโดยสมมุติ  $TiAl_3$  มีนิวเคลียสที่มีเสถียรภาพมากกว่า  $TiB_2$  โดย  $TiB_2$  จะลดอัตราการละลายของ  $TiAl_3$  ทำให้  $TiAl_3$  เป็นนิวเคลียสได้นาน โดยสร้างชั้นสารประกอบบอไรด์เคลือบนิวเคลียส  $TiAl_3$  ก่อนที่ชั้น  $TiAl_3$  จะละลายเกิดปฏิกิริยาเพอริเทคติก สร้าง  $\alpha-Al$  แต่ยังมีข้อขัดแย้งในการทดลองของ Johnson และ คณะที่ได้ทดลองหลอมซ้ำโดยพบว่าจำนวนการหลอมซ้ำไม่ทำให้ไม่ลดประสิทธิภาพการลดขนาดเกรน และหาก ทฤษฎีเพอริเทคติกฮิวค ยืนยันการหลอมซ้ำทำให้ประสิทธิภาพการลดขนาดเกรนลดลง เนื่องจากการสูญเสียไทเทเนียม นอกจากนี้ยังสังเกตพบปริมาณ ไทเทเนียมในชิ้นงานมากภายในชิ้นงาน ทำให้กลไกทฤษฎีเพอริเทคติกฮิวคเกิดขึ้นไม่ได้

#### 4.4 ทฤษฎีไฮเปอร์นิวเคลียชัน (Hypernucleation theory)

ทฤษฎีนี้เสนอโดย Jones[35] แสดงถึงปริมาณน้อยมากของไทเทเนียม และ โบรอน ที่มีผลต่อขนาดเกรนอะลูมิเนียม โดยเสนอว่า เกิดการแยกตัวของตัวถูกละลาย (Solute segregation) สร้างเสถียรภาพในรอยเชื่อมต่อ (interface) ของนิวเคลียสภายใต้สภาวะที่เหมาะสม Pseudocrystal เกิดเหนือเส้นลิกควิดส์ของของเหลว เมื่อ อุณหภูมิต่ำกว่า อุณหภูมิลิกควิดส์ Pseudocrystal จะอนุญาตให้  $\alpha-Al$  โตโดยไม่มี undercooling ปัจจัยที่มีผลสำคัญคือการแยกตัวของตัวถูกละลาย (segregation of solute) หากมีตัวถูกละลายหลายชนิดที่เกิดอนุภาคหลายขนาด จะเกิด poison แต่ทฤษฎีนี้ยังไม่มีการทดลองยืนยันผลชัดเจน

#### 4.5 ทฤษฎีการเกิดนิวเคลียสเชิงซ้อน (Duplex nucleation theory)

ทฤษฎีนี้เสนอโดย Mohanty และ คณะ[28] กล่าวถึงการเพิ่มอนุภาค  $TiB_2$  ใน น้ำอะลูมิเนียมที่เติม ไทเทเนียม ในหลายส่วนผสม พบว่า  $TiAl_3$  สร้างบน อนุภาค  $TiB_2$  ที่ส่วนผสมเหนือจุดเพอริเทคติก (hyperperitectic) ของ ไทเทเนียม และ  $\alpha-Al$  ที่ถูกพบบนชั้น  $TiAl_3$  แต่ที่ส่วนผสมเหนือจุดเพอริเทคติก Ti ก็มีชั้นระหว่าง  $TiB_2$  ต่อ  $\alpha-Al$  ซึ่งสรุปเป็น  $TiAl_3$

Schumacher และ Greer[36] เติม อะลูมิเนียมผสมไทเทเนียมและโบรอน Al-Ti-B ใน โลหะแก้วของอะลูมิเนียมที่ส่วนผสม  $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$  พบบอไรด์ถูกล้อมรอบด้วย  $TiAl_3$  และเคลือบด้วยชั้น  $\alpha-Al$  โดยอธิบายว่า  $TiAl_3$  จะสร้างชั้นเคลือบ  $TiB_2$  และ ชั้นดังกล่าวโตในช่วง  $1300\text{ }^{\circ}C$  และ ที่อุณหภูมิสูงเกินจุดหลอมเหลวที่  $740\text{ }^{\circ}C$   $TiAl_3$  ที่มีเสถียรภาพจะสร้างขึ้นบน  $TiB_2$  แต่ยังคงมีข้อสงสัยในช่วงอุณหภูมิการเกิดฟิล์ม  $TiAl_3$  อยู่

ปัญหาหลักอีกอย่างของ ทฤษฎีการเกิดนิวเคลียสเชิงซ้อน คือ เมื่อวัดอุณหภูมิการแปลงเฟสข้าม Ti-Al phase diagram สำหรับการเติม Al-5Ti-B ในหลายส่วนผสม พบว่าที่ส่วนผสมจุดเพอริเทคติก อุณหภูมิการแปลงเฟส ตาม เส้นลิกควิดส์ของ Al-Ti นิวเคลียสเชิงซ้อนไม่สามารถให้ผลดังกล่าวได้ เนื่องจาก ของเหลวติดเฟส  $TiAl_3$  จำเป็นต้องมีTi 0.15 % wt แสดงว่าอุณหภูมิการแปลงเฟสต้อง

ตอบสนอง อุณหภูมิการแปลงเฟสที่ส่วนผสมเพอร์ริเทคติก สำหรับ อัลลอยที่มี 0.05%Ti จะหมายถึง อุณหภูมิการเกิดนิวเคลียส (nucleation temperature) สูงเกินอุณหภูมิวิกฤต ซึ่งไม่สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีนี้

#### 4.6 ทฤษฎีตัวถูกละลาย (Solute effect)

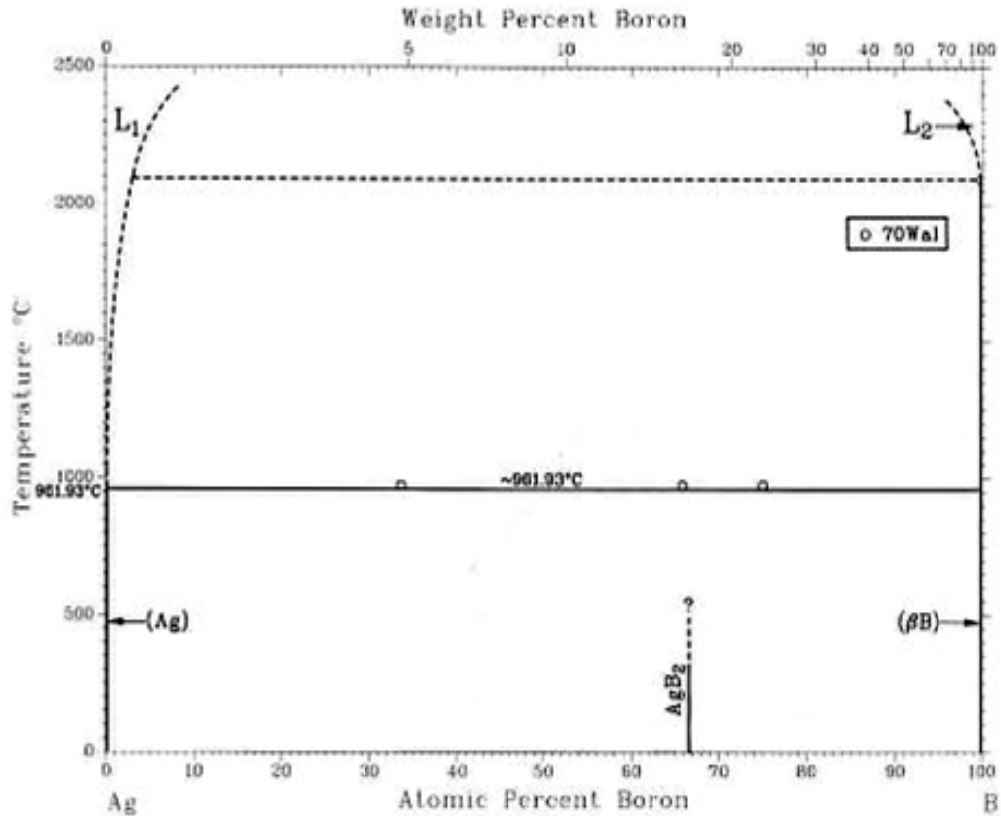
ถ้าพิจารณาเฉพาะผลการเกิดนิวเคลียส (nucleation effect) สำหรับกระบวนการปรับลดขนาดเกรน (process of grain refinement) ไม่ดูทฤษฎีอื่นที่พัฒนาขึ้น สามารถอธิบายได้ว่าการเติมอนุภาคนิวเคลียส (nucleant particle) และการแยกตัวของตัวถูกละลาย (segregation of solute) เช่น Ti Si แสดงผลสำคัญต่อการปรับลดขนาดเกรน (grain refinement) ความสามารถในการแยกตัว (Segregation power) ของธาตุตัวถูกละลาย (Solute element) ใน Al แสดงได้ด้วย  $GRF = mC_0(k_0-1)$  โดย  $m$  เป็น gradient of liquidus  $C_0$  เป็น ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในโลหะผสม  $k_0$  เป็น partition coefficient ของตัวถูกละลายที่ผิวรอยเชื่อมต่อนองแข็ง-ของเหลว (Solid-liquid interface) มีกลไก 2 ชนิดที่ทำให้ตัวถูกละลายส่งผลต่อการปรับลดขนาดเกรน ที่ใช้อธิบาย 1) การแยกตัวของตัวถูกละลายจะขวางการโตของเกรน ในของเหลวและ จะลดกระบวนการแปลงเฟสดังนั้น ต้องใช้ เวลามากขึ้นสำหรับการเกิดนิวเคลียส 2) ความสามารถแยกตัวของตัวถูกละลายทำให้เกิด constitutionally undercooled zone ที่หน้าของ growth interface และสามารถเกิด นิวเคลียสทำให้หยุดการ โตของเกรนกลไกนี้เสนอโดย Tondel[37] ในชื่อ constitutional driven mechanism

ในการอธิบายการเกิดนิวเคลียสและการโตของเกรน ในแบบจำลองการแปลงเฟสจากของเหลวเป็นของแข็งจากพื้นฐาน กระบวนการแข็งตัวของน้ำโลหะของ อะลูมิเนียม การเกิดนิวเคลียสที่มีประสิทธิภาพถูกพบเพื่อเพิ่ม จำนวนเกรน ในช่วงการแข็งตัวของน้ำโลหะ ซึ่งส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาค โดยพบว่า ทฤษฎีการเกิดนิวเคลียสแบบเฮทเทอโรจีเนียส ไม่ครอบคลุม ดังนั้น การสร้างทฤษฎีส่วนใหญ่จึงเกิดจากการประมาณเกินช่วง (Extrapolation) ด้วยผลจาก Metallography และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron microscopy) สำหรับการปรับเกรนเล็กละเอียดในอะลูมิเนียม ซึ่งให้ความเข้าใจเรื่อง จลศาสตร์ของการปรับลดขนาดเกรน ในช่วงการแข็งตัวของน้ำโลหะเกิดขึ้นได้น้อย อย่างไรก็ตาม การศึกษาเพื่อให้ได้ข้อมูลที่เพิ่มขึ้นควรใช้ข้อมูลจากการทดลองแบบ in-situ

จากข้อมูลสิทธิบัตร GB2426250[38] และ WO2006/032933A1[39] โดย Peter Gamon Johns กล่าวถึงการเติมโบรอนในรูปโบรอนไฮไดรด์และโซเดียมโบโรไฮไดรด์โดยโบรอนทำหน้าที่เป็นตัวปรับขนาดเกรน ข้อมูล US Pat No. 6,841,012 โดย Croce Scott M.[8] กล่าวถึงการเติมโบรอน บิสมัท และโคบอลต์ในช่วง 0.001% เพื่อปรับปรุงสมบัติของเครื่องประดับ รวมถึงสามารถนำเศษเงินที่ผ่านการหล่อกลับมาหลอมใช้ใหม่โดยไม่ต้องสกัดเป็นเนื้อเงินบริสุทธิ์ นอกจากนี้จากผลการวิจัยเรื่อง “โครงการผลิตอัลลอยผสมอินเดียมและซิลิคอนเพื่ออุตสาหกรรมเครื่องประดับเงิน” โดย ผศ.ดร. เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร และคณะ[9] พบว่าเริ่มมีอัลลอยนำเข้าที่นำธาตุโบรอน โคบอลต์ และโซเดียม

มาใช้ผลิตโลหะเงินที่มีเกรนละเอียด ทำให้เงินที่ผลิตได้มีค่าความแข็งแรงดึงเพิ่มขึ้น และ กำจัดจุดเสียที่เกิดจากการหล่อโดยเฉพาะการฉีกขาดขณะร้อนได้อย่างชัดเจน

หากพิจารณาแนวโน้มการเกิดโลหะผสมด้วยแผนภูมิสมมูลพบว่า โบรอนมีแนวโน้มการละลายในเงินที่ลดลงตามอิทธิพลของเส้นโซลิวส (Solvus) รูปที่ 2.15

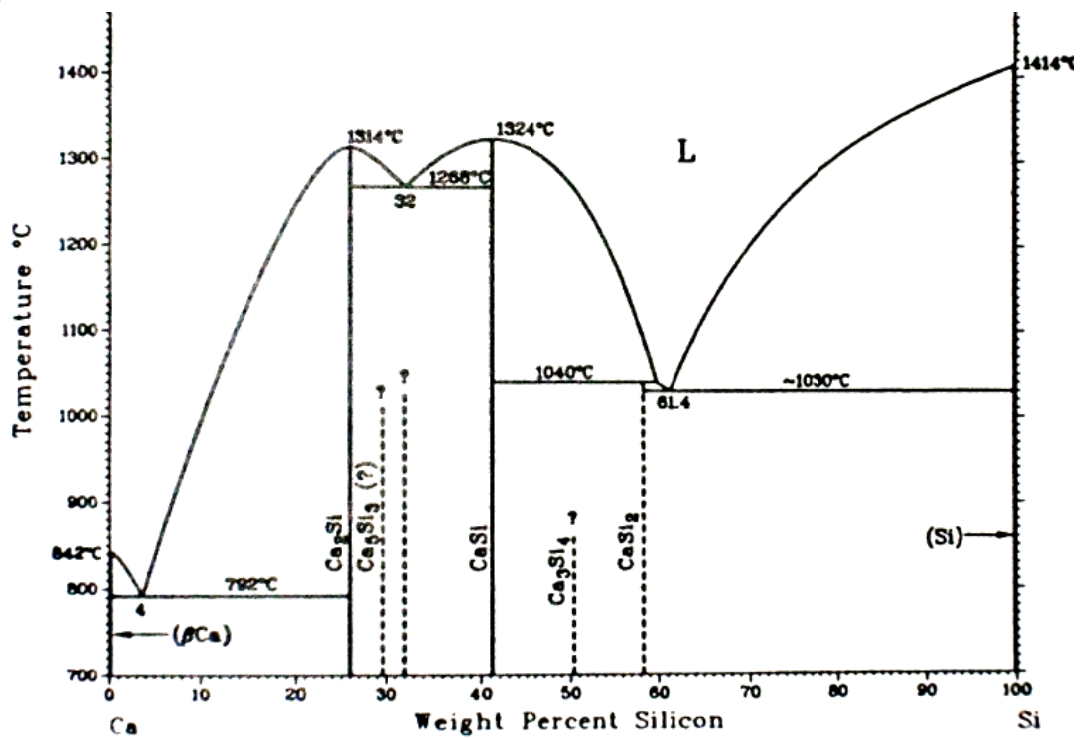


รูปที่ 2.15 แผนภูมิสมมูลระหว่าง เงินและ โบรอน[43]

จากผลการศึกษาของ Maitrepierre และ คณะ[40] แสดงผลของโบรอนต่อการสลายตัวของอนุกรมคิงที่ (Isothermal Decomposition) ของ  $\text{Fe-Ni}_6\text{-C}_{0.12}$  ในกลุ่มเหล็กกล้าผสมต่ำโดยโบรอนชะลออัตราการเกิดนิวเคลียสของเฟอไรท์ที่ขอบเกรนของออสเทนไนท์ และสามารถแยกตัวและตกตะกอนที่ขอบเกรนออสเทนไนท์ในรูปแบบของสารประกอบ iron boro-carbide แสดงแนวโน้มการแยกตัวของโบรอนที่ขอบเกรนของออสเทนไนท์ช่วงการอบอ่อนที่ 1000 องศาเซลเซียสที่ถูกยืนยันด้วยการทดสอบ Autoradiography จากการศึกษาของ S.K. Hwang และ J.W. Morris JR.[41] พบว่าการเติมโบรอนในช่วง 0.002 ถึง 0.01 เปอร์เซ็นต์สามารถป้องกันการแตกระหว่างเกรน (Intergranular Embrittlement) สำหรับเหล็กกล้า Fe-12Mn-B ในการพิจารณาในภาพรวมพบการแยกตัวของตัวถูกละลาย เนื่องจากการเติมโบรอนทำให้เกิดสารประกอบอย่างตัวอย่างเฟสไดอะแกรมดังรูปที่ 2.17 ซึ่งผลแสดงการแยกตัวของโบรอนและเกิดสารประกอบดังกล่าวสามารถสร้างนัยยะของการเพิ่มสมบัติทางกลไปจนถึงการลดขนาดเกรนจากการศึกษาของ A.K. Dable และ

คณะ[42] ยืนยันผลการเติมมาสเตอร์อัลลอยกลุ่มผสมไทเทเนียม 0.12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและโบรอน 0.015 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในอะลูมิเนียมผสม AlSi11Mg และ AlSi7Mg ทำให้มีเกรนขนาดเล็ก

อย่างไรก็ตามยังไม่มีการตรวจสอบแน่ชัดในผลของโบรอนที่มีต่อเงินสเตอร์ลิง อีกทั้งอาจมีความเป็นไปได้ในการเกิดสารประกอบกับธาตุอื่นเช่นซิลิคอน เซอร์มาเนียม คีบุก ทองแดงและสังกะสี ทำให้เกิดนิวเคลียสเทียมภายในเนื้อโลหะเป็นต้นกำเนิดเกรนที่มีปริมาณมากทำให้เกรนมีขนาดเล็กลงได้เช่นกัน แต่ยังมีธาตุที่น่าสนใจและสามารถสร้างสารประกอบ ทั้งกับ ออกซิเจนและธาตุในเงินอัลลอย ทำให้สามารถสร้างสารประกอบได้ เช่น แคลเซียม โซเดียม สตรอนเซียม เป็นต้น ดังรูปที่ 2.16 และ 2.17

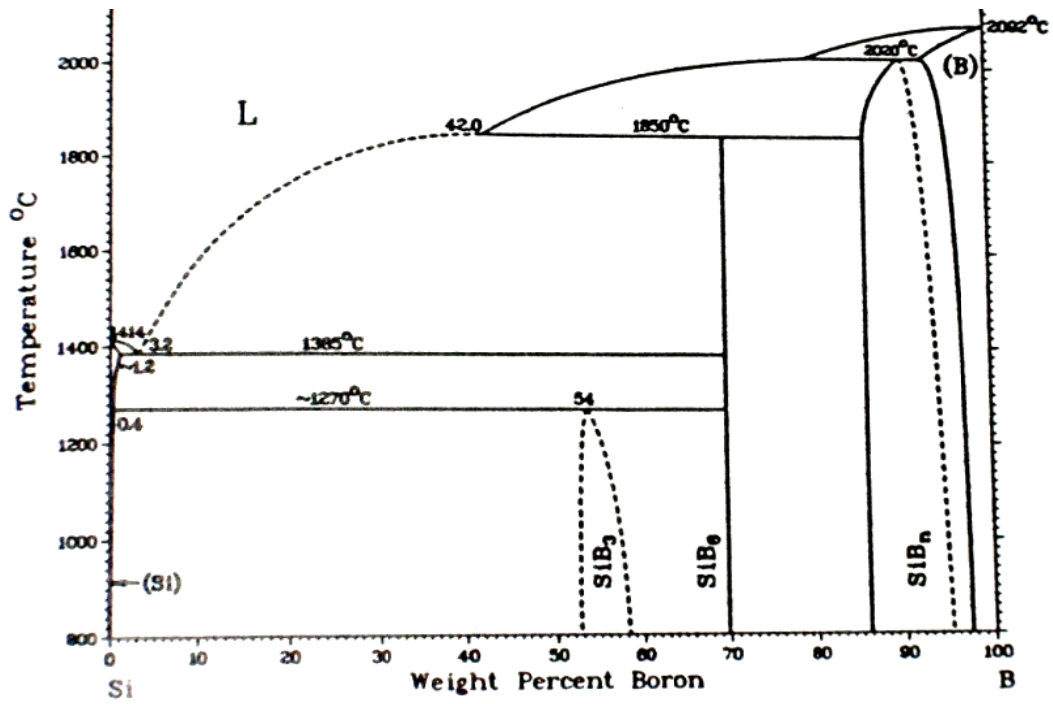


รูปที่ 2.16 แผนภูมิสมดุลของ Ca-Si[43]

เนื่องจากการศึกษาพบว่าการผลิตโลหะเกรนละเอียดโดยทั่วไปมักมีการเติมธาตุเพื่อการปรับปรุงสมบัติมากกว่า 1 ธาตุขึ้นไป และจากการศึกษาผลของการเติมแคลเซียมในเงินสเตอร์ลิงในโครงการการวิจัยการผลิตอัลลอยผสมอินเดียมและซิลิคอนเพื่ออุตสาหกรรมเครื่องประดับเงิน โดย ผศ.ดร.เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร และ คุณศิริรัตน์ นิสารัตนพร ทำให้พบว่าแคลเซียมเป็นธาตุปรับเกรนละเอียดที่มีประสิทธิภาพตัวหนึ่ง อย่างไรก็ตามการเติมแคลเซียมพบว่าอัลลอยที่ใช้ในการผลิตมักมีธาตุอื่นเจือปนและไม่สามารถปรับปรุงหรือนำออกจากอัลลอยได้แก่ อะลูมิเนียมและแมกนีเซียม ซึ่งเป็นธาตุที่ส่งผลเสียต่อการผลิตเงินสเตอร์ลิงโดยเพิ่มแนวโน้มการแตกเมื่อร้อน (Hot tearing) และ ทำให้น้ำโลหะมีความหนืดสูงและไหลเข้าแบบได้ยากซึ่งส่งต่อการเกิดรูเนื่องจากการหดตัวทำให้ชิ้นงานไม่สวยงาม ทีมผู้วิจัยจึงพยายามหาธาตุทดแทนโดยพบว่าสตรอนเซียมเป็นธาตุที่อยู่ในกลุ่มเดียวกับ



แคลเซียมและมีแนวโน้มการส่งเสริมการกระจายตัวของกราไฟต์ในเหล็กหล่อได้ดี นอกจากนี้ สตรอนเซียมยังส่งเสริมการกระจายตัวของเฟสซิลิคอนในอะลูมิเนียมผสมซิลิคอน สตรอนเซียมจึงเป็นธาตุที่มีความน่าสนใจเพื่อการผลิตอัลลอยปรับเกรนละเอียดโดยในการทดลองได้ผลิตอัลลอยทั้งในกลุ่มมีเติมเฉพาะ โบรอน และ กลุ่มที่เติมสตรอนเซียมและโบรอนร่วมกัน

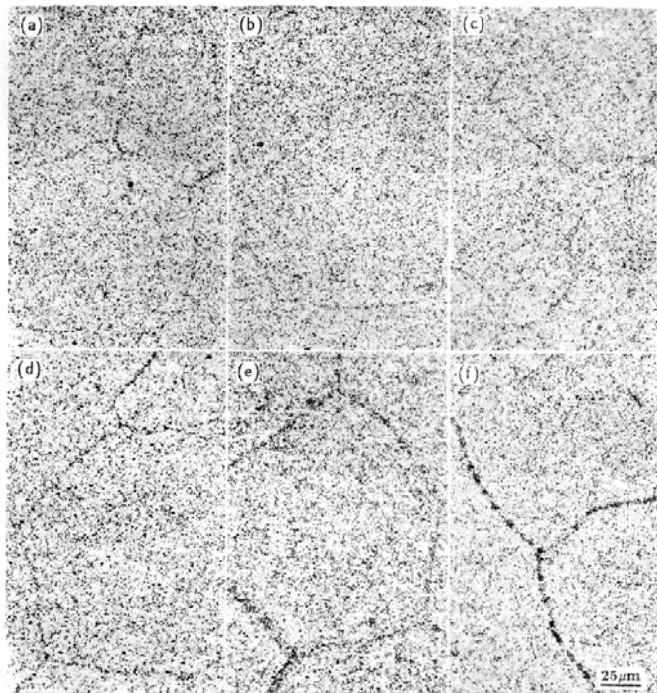


รูปที่ 2.17 แผนภูมิสมดุลของ B-Si[43]

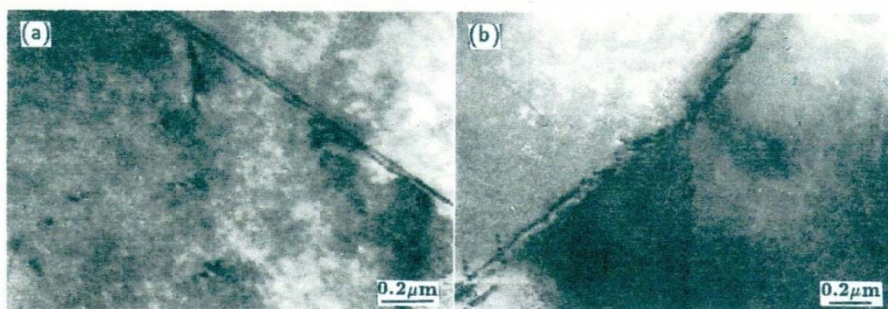
### 2.3 การวิเคราะห์โบรอนและสตรอนเซียมในเงิน

เนื่องจาก โบรอนและสตรอนเซียมเป็นธาตุที่สามารถสร้างสารประกอบกับธาตุชนิดอื่นได้ง่าย ทำให้การเติมต้องจำกัดปริมาณในระดับ ppm ในเงินเพื่อป้องกันปัญหาการเกิดจุดแข็งเนื่องจากสารประกอบดังกล่าว ความยากในการศึกษาสำหรับงานวิจัยนี้ส่วนหนึ่งจึงเกิดในช่วงการวัดปริมาณความเข้มข้น และการกระจายตัวของโบรอนและสตรอนเซียม สำหรับการวัดกระจายตัวของโบรอนและสตรอนเซียมนั้นเบื้องต้นสามารถใช้เครื่อง Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) ส่วนการวัดปริมาณธาตุใช้เครื่อง Inductively Coupled Plasma atomic emission spectrometer ICP-OES

เนื่องจากโบรอนเป็นธาตุเบาที่ตรวจสอบด้วย X-ray ได้ยาก โดยเฉพาะเมื่อเจือปนในระดับ ppm ทำให้เกิดความผิดพลาดได้สูง ในผลการศึกษาของ P.Wu และ คณะ[44] ใน ออสเตนนิติกสแตนเลสแสดงถึง สภาวะการแยกตัวแบบไม่สมดุล (Non-equilibrium Solute segregation) ของโบรอน ที่ขอบเกรน ด้วย Particle track Autoradiography (PTA) หรือ Track-etch technique ซึ่งสามารถแสดงการกระจายของโบรอนในเนื้อพื้นที่ ปริมาณโบรอน 10 ppm โดยพบภาพการ segregation ของโบรอน ดังรูปที่ 2.18 โดยสามารถศึกษาควบคู่กับผลการวิเคราะห์ด้วย Transmission electron Microscope (TEM) พบสารประกอบ boride ที่ขอบเกรนดังรูปที่ 2.19

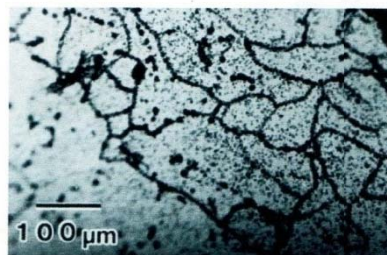


รูปที่ 2.18 การกระจายของโบรอนใน ออสเทนนิติกสแตนเลส ที่เย็นตัวจาก a) 980 °C b) 920 °C c) 860 °C d) 780 °C e) 640 °C f) ผ่านกระบวนการเย็นตัวจาก 1150 °C ถึง 640 °C ที่อัตราการเย็นตัว 2 °C/s [44]



รูปที่ 2.19 ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน(TEM) แสดง อนุภาคโบรอน ที่ขอบเกรน ที่ a) 860 °C b) 780 °C [44]

นอกจากนี้ในการศึกษาของ F.Morito และ คณะ[44] พบว่าเทคนิค PTA สามารถตรวจสอบการกระจายตัวของโบรอนในโมลิบดีนัมในระดับน้อยกว่า 0.02 ppm เป็นต้นไป ดังรูปที่ 2.20 ดังนั้นจึงมีความจำเป็นในการศึกษาด้วยวิธีพีทีเอ PTA ดังรายละเอียดต่อไป



รูปที่ 2.20 การกระจายตัวของโบรอนใน โมลิบดีนัม ที่ปริมาณโบรอน 1.1ppm [45]

### 2.3.1 การศึกษาวิธีการแทรก-เอทซ์ (track-etch, Particle Track Autoradiography)

เป็นการศึกษารอยการเกิดปฏิกิริยาทางนิวเคลียร์โดยการยิงอนุภาคนิวตรอน เพื่อให้เกิดอนุภาคอัลฟา และ เก็บอนุภาคอัลฟาด้วยฟิล์มเพื่อศึกษารายละเอียดของปฏิกิริยารวมถึงตำแหน่งตัวต้นกำเนิดของอนุภาคอัลฟาด้วยการกัดสารเคมี

#### 2.3.1.1 อันตรกิริยา (interaction) ของอนุภาคอัลฟากับสาร

อนุภาคอัลฟา (Alpha particle,  ${}^4_2\alpha, {}^4_2He$ ) คือนิวเคลียสของอะตอมฮีเลียมประกอบด้วยนิวตรอน และ โปรตรอน อย่างละ 2 อนุภาค มีขนาดประจุเท่ากับบวกสอง ปกติ อัลฟาส่วนใหญ่เกิดจากการสลายตัวของธาตุที่มีเลขอะตอมสูงกว่า 82 คือตั้งแต่ บิสมัทขึ้นไป เช่น เรดอน-222 เรเดียม-226 และ อเมอริเซียม-241 เป็นต้น ดังตัวอย่างต่อไปนี้



นอกจากนี้พลังงานอัลฟาที่เกิดขึ้นสามารถเกิดจากปฏิกิริยานิวเคลียร์ เช่น ปฏิกิริยา (n,  $\alpha$ ) ปฏิกิริยา (p,  $\alpha$ ) เป็นต้นดังตัวอย่างเช่น



เมื่ออัลฟาเคลื่อนที่ผ่านตัวกลางใดๆ จะสูญเสียพลังงานเกือบทั้งหมดในการชนกับอิเล็กตรอนของตัวกลาง เป็นผลทำให้มีการเกิดไอออน และความโลด (ionization and excitation) การสูญเสียพลังงานเป็นไปอย่างรวดเร็ว อนุภาคอัลฟามีอำนาจทะลุทะลวงต่ำ อัลฟาจะรวมกับอิเล็กตรอนเป็นอะตอมกลางของฮีเลียมในที่สุด โดยอัตราการสูญเสียพลังงานเป็นไปตามสมการที่เบธ (Bethe) และ บล็อก (Bloch) ให้ไว้ดังนี้

$$\frac{dE}{dX} = \frac{4\pi e^4 z^2 NZ}{m_0 V^2} \left[ \ln \frac{2m_0 V^2}{I} - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 \right] \quad (2.18)$$

เมื่อ	$\frac{dE}{dX}$	=	อัตราการสูญเสียพลังงาน
	e	=	ประจุอิเล็กตรอน
	z	=	ขนาดประจุนิวภาค
	$m_0$	=	มวลพัก (rest mass) ของอิเล็กตรอน
	N	=	ความหนาแน่นอะตอมของตัวกลาง
	Z	=	เลขอะตอมของตัวกลาง
	V	=	ความเร็วของอนุภาค
	C	=	ความเร็วของแสงในสุญญากาศ

$$I = \text{ค่าศักย์ของความโลดเฉลี่ย (mean excitation potential) ของตัวกลาง}$$

$$\beta = \frac{V}{c}$$

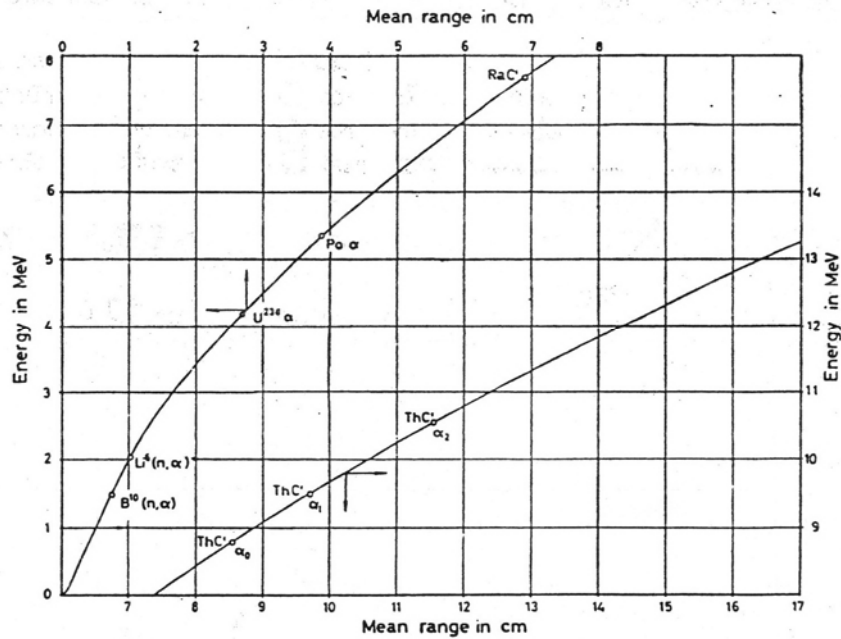
ตารางที่ 2.4 ค่า mean excitation potential ของก๊าซบางชนิด[46]

ก๊าซ	$\bar{Z}$	I (eV)	IZ
Air	7.22	30.1	11.1
N <sub>2</sub>	7	81.2	11.6
O <sub>2</sub>	8	91.2	11.4

การวัดพิสัยของอนุภาคอัลฟา หรือระยะทางที่อนุภาคอัลฟาสามารถเคลื่อนที่ได้ไกลสุดในตัวกลางนั้นพบว่า พิสัยแปรผันตามพลังงานจลน์ ความสัมพันธ์ระหว่างพิสัยของอนุภาคอัลฟาในตัวกลางใดๆกับในอากาศแห้งที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นไปตาม กฎแบรค-คลีแมน (Bragg-Kleeman rule) ดังนี้

$$R = 3.20 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{A}}{\rho} R_a \tag{2.19}$$

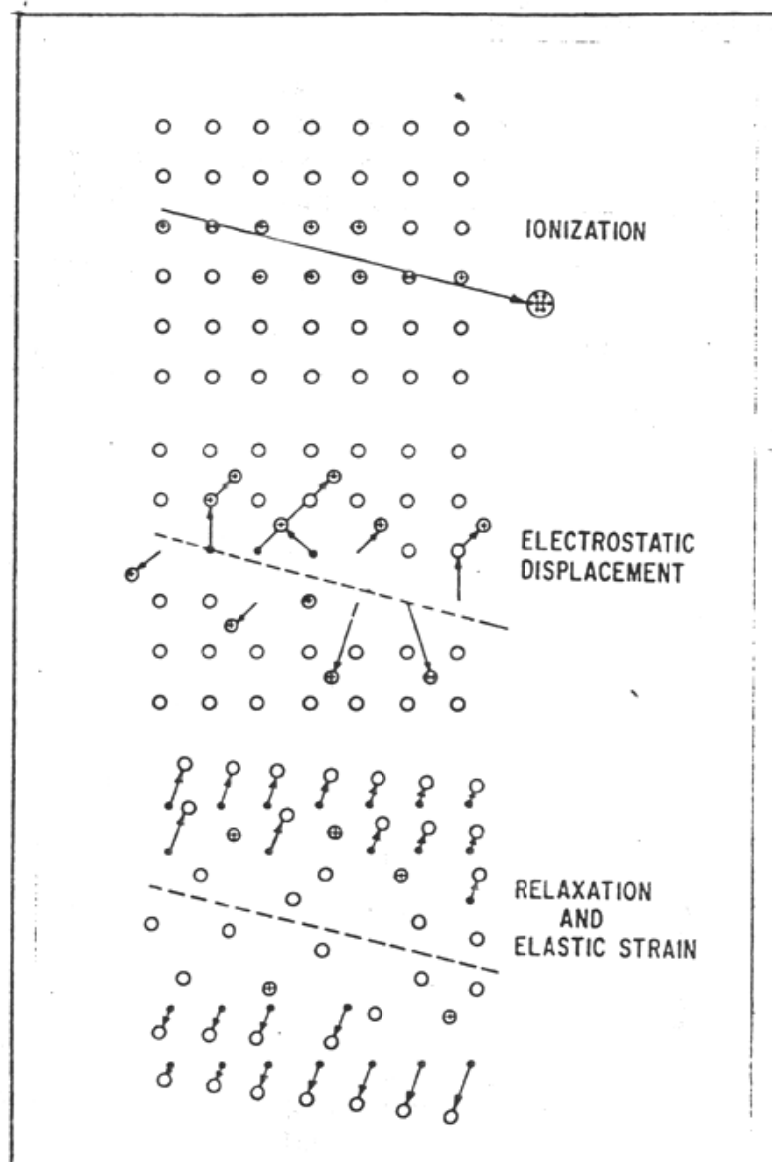
เมื่อ R = พิสัยของอนุภาคอัลฟาในตัวกลางใดๆที่มีความหนาแน่น  $\rho$  เลขมวล A  
 R<sub>a</sub> = พิสัยของอนุภาคอัลฟาในอากาศแห้งที่อุณหภูมิ 15 °C ความดัน 1 บรรยากาศ  
 (อ่านได้จากรูปที่ 2.21)



รูปที่ 2.21 ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานของอนุภาคอัลฟา กับพิสัยในอากาศแห้ง ที่อุณหภูมิ 15 °C ความดัน 1 บรรยากาศ[46]

### 2.3.1.2 วิธีการแทรก-เอทช์ (Track-etch)

ใช้หลักการพุ่งชนของอนุภาคที่มีประจุวิ่งผ่านวัสดุที่เป็นฉนวนเช่น แก้ว ไมกา มายลาร์ และพลาสติก ทำให้เกิดรอยเล็กๆขึ้นตามทางที่อนุภาควิ่งผ่าน รอยเหล่านี้สามารถมองเห็นผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ถ้านำวัสดุฉนวนไปแช่ในสารละลายเคมีที่เหมาะสมเพื่อกัดรอย (etch) ให้โตขึ้นก็สามารถมองเห็นรอยได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ธรรมดา โดยจำนวนรอยที่เกิดขึ้นจะเท่ากับจำนวนอนุภาคที่มีประจุที่วิ่งผ่าน ดังรูปที่ 2.22 โดยวิธีนี้สามารถประยุกต์ใช้กับการศึกษาหาตำแหน่งและปริมาณโบรอนที่ละลายในโลหะเช่น สแตนเลส นิกเกิลผสม ทองแดง อะลูมิเนียม



รูปที่ 2.22 แผนภาพอธิบายกลไกการเกิดรอย[47]

### 2.3.1.3กลไกการเกิดรอย (Track Formation Mechanism)

Fleischer และคณะได้อธิบายกลไก ไอออน เอกซ์ปอร์ชัน (ion explosion spike) ไว้ว่า เมื่ออนุภาคมีประจุวิ่งผ่านตัวกลางมีการสูญเสียพลังงานให้แก่อะตอมของตัวกลาง ทำให้อิเล็กตรอนในวง

โคจรหลุดไป เป็นผลให้เกิดอะตอมที่มีประจุบวกขึ้นเรื่อยๆ แนวทางที่อนุภาควิ่งผ่าน อะตอมที่มีประจุบวกจะผลักซึ่งกันและกัน ต้องมีการจัดเรียงอะตอมใหม่เพื่อความสมดุล จึงเกิดช่องว่างที่บริเวณนั้นสามารถมองเห็นได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์ ในกรณีที่เป็นตัวนำ (conductor) หรือ กึ่งตัวนำ (semiconductor) บางชนิด อะตอมที่ขาดอิเล็กตรอน สามารถจับอิเล็กตรอนเข้าไปรวมได้อย่างรวดเร็ว ก่อนที่จะมีการจัดเรียงตัวใหม่ จะไม่เกิดช่องว่างดังที่เห็นเป็นรอยอย่างเช่นวัสดุฉนวน

อนุภาคมีประจุต้องถ่ายเทพลังงานให้วัสดุตัวกลางมากกว่าค่าพลังงานวิกฤต (critical energy) ของวัสดุนั้นๆ จึงจะปรากฏรอยขึ้น ดังนั้นการเกิดรอยหรือไม่ขึ้นอยู่กับชนิดและ พลังงานของอนุภาคมีประจุและ ชนิดของวัสดุ ซึ่งต้องเลือกใช้ให้เหมาะสม

#### 2.3.1.4 การกัดรอย (Etching)

เนื่องจากรอยของอนุภาคมีประจุที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กมาก ต้องส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีราคาสูง จึงจำเป็นต้องทำการกัดรอยด้วยสารเคมีที่เหมาะสม เพื่อให้สามารถเห็นได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา บริเวณช่องว่างที่เกิดขึ้นตามทางที่อนุภาควิ่งผ่าน จะถูกสารเคมีกัดละลายออกมาได้เร็วกว่าบริเวณอื่น ทำให้รอยที่ปรากฏอยู่โตขึ้น จนมองเห็นได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา โดยรอยที่ได้จะชัดเจนได้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารละลายเคมี อุณหภูมิ ความเข้มข้น และเวลาในการกัดรอย ซึ่งต้องมีการทดลองทั้งสิ้น เงื่อนไขการกัดรอย สำหรับฟิล์ม CR 39 ที่ใช้ในการทดลองนี้ จะใช้สารละลายเคมีเป็น โซเดียมไฮดรอกไซด์ 6 N (NaOH 25 g ต่อน้ำ 100 มล.) ใช้เวลากัดรอย 1 ชั่วโมง

### บทที่ 3

#### วิธีการทดลอง

##### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

อุปกรณ์ในการทำแม่พิมพ์ยาง	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ กรอบอะลูมิเนียมวัดขนาดแม่พิมพ์ (aluminium mold frame)</li><li>▪ ยางสำหรับทำแม่พิมพ์ (mold rubber)</li><li>▪ มีดผ่าแม่พิมพ์ (mold knife)</li><li>▪ หัวจุกทางน้ำโลหะเข้ (sprue former)</li><li>▪ ดั๊นแบบตัวเรื้อน (jewelry model)</li><li>▪ เครื่องอัดแม่พิมพ์ยาง (vulcanizer machine)</li></ul>
อุปกรณ์ในการหล่อเทียนและติดดั๊น	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ เครื่องฉีดเทียน (wax injector)</li><li>▪ เทียน (wax)</li><li>▪ สเปรย์ แป้ง และแปรงสำหรับทำความสะอาดแม่พิมพ์ยาง</li><li>▪ ฐานยาง (sprue base)</li><li>▪ หัวเร้งไฟฟ้า</li></ul>
อุปกรณ์ในการทำแม่พิมพ์ปูนหล่อและอบเผา	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ กระบอหล่อ</li><li>▪ ปูนปลาสเตอร์หล่อแบบดั๊นเทียน</li><li>▪ ชามผสมปูนหล่อ</li><li>▪ เครื่องผสมปูนหล่อ</li><li>▪ เครื่องสุญญากาศ (vacuum machine)</li><li>▪ กระบอทวงน้ำและตาชั่ง</li><li>▪ เตาอบแม่พิมพ์</li></ul>
อุปกรณ์ในการหลอมและหล่อโลหะ	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ เตาหลอมและหล่อแบบสุญญากาศ (vacuum pressure casting machine) พร้อมอุปกรณ์ที่ใช้ในการหลอมโลหะ OLDMOON รุ่น OMC1</li><li>▪ กระบอหล่อที่ได้จากการอบเผาแม่พิมพ์ปูนหล่อ</li><li>▪ อุปกรณ์อื่นๆ ที่ใช้ในการหลอมและหล่อโลหะ</li><li>▪ เครื่องทำความสะอาดชิ้นงานความดันสูง</li></ul>
เครื่องมือวิเคราะห์ผลการทดลอง	<ul style="list-style-type: none"><li>▪ กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (Optical microscope) ยี่ห้อ Olympus รุ่น BH</li><li>▪ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope; SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400LV JSM-5910V และ JSM-6335F</li><li>▪ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) ยี่ห้อ JEOL JSM-2010</li><li>▪ เครื่องโฟกัสไอออนบีม (Focused Ion Beam milling-FIB) ยี่ห้อ Quanta 200 3D</li></ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) ยี่ห้อ Oxford</li> <li>▪ Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) ยี่ห้อ JEOL</li> <li>▪ เครื่องวิเคราะห์ธาตุแบบ X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) ยี่ห้อ Phillip รุ่น PW2400</li> <li>▪ เครื่องมือทดสอบแรงดึง (Universal tensile testing machine) ยี่ห้อ Instron รุ่น series IX</li> <li>▪ เครื่องมือวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีโดยวิธี Induced Couple Plasma Spectroscopy (ICP-OES) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น ICP-Plasma-1000</li> </ul>
<b>วัตถุดิบ</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ เม็ดโลหะเงินบริสุทธิ์ 99.99 %</li> <li>▪ เม็ดโลหะทองแดงบริสุทธิ์ &gt; 99.95 % (จาก Pata Chemical &amp; Machinery Co., LTD)</li> <li>▪ แท่งสังกะสีบริสุทธิ์ &gt;99.996 % (จาก Padang Industry Public Company Limited)</li> <li>▪ ทองแดงผสมซิลิกอน (ผลิตขึ้นในการทดลอง)</li> <li>▪ ดินบุกบริสุทธิ์ &gt;99.928 % (จาก Pata Chemical &amp; Machinery Co., LTD)</li> <li>▪ โซเดียมบริสุทธิ์ &gt;99.95 % (จาก Lucky Ocean Industrial LTD)</li> <li>▪ สารประกอบโบรอนบริสุทธิ์ 99 %</li> <li>▪ มาสเตอร์อัลลอย ทองแดง-2% โบรอน(จาก Lucky Ocean Industrial LTD)</li> </ul>
<b>สารเคมี</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ โซเดียมซัลไฟด์น้ำไอโซเครต (<math>\text{Na}_2\text{S} \bullet 9\text{H}_2\text{O}</math>) ยี่ห้อ Panreac</li> <li>▪ กรดโครมิกแอซิก</li> <li>▪ กรดกำมะถัน (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>) ยี่ห้อ Maersk เข้มข้น 90 %</li> <li>▪ กรดไนตริกเข้มข้น (<math>\text{HNO}_3</math>) ยี่ห้อ Maersk เข้มข้น 69 %</li> <li>▪ กรดไฮโดรคลอริก (HCl) ยี่ห้อ Maersk เข้มข้น 70 %</li> <li>▪ ผงเพชร (diamond paste) ขนาด 3, 1 และ 1/4 ไมครอน ยี่ห้อ Struers</li> <li>▪ แอลกอฮอล์</li> <li>▪ น้ำกลั่น</li> </ul>



### 3.2 ขั้นตอนการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการมุ่งเน้นการศึกษาของกลุ่มอัลลอยที่มีความต้านทานการหมองสูงและมีขนาดเกรนที่เล็กละเอียดจากการเติมธาตุผสมกลุ่ม สตรอนเทียมและโบรอน เป็นหลัก ในช่วงแรกของงานวิจัยนี้คือการทดลองผลิต มาตรฐานอัลลอยที่โดยใช้เครื่องมือภายในประเทศและ ตรวจสอบผลการผลิตมาตรฐานอัลลอย และผลิตเม็ดอัลลอยด้วย ICP-OES จากนั้นหล่อเงิน 95% ด้วยเม็ดอัลลอยที่ผลิตได้ดังหัวข้อ 3.2.1 โดยกำหนดส่วนผสมตามตารางที่ 3.1 จากนั้นก็ทำการตรวจสอบลักษณะของต้นเงินพิจารณารอยแตกเกิดการแตกหลังหล่อ (การฉีกขาดขณะร้อน Hot tearing crack) จึงตรวจสอบส่วนผสมทางเคมี โครงสร้างจุลภาคและลักษณะเกรน ความแข็งแรงดึง ดังรายละเอียดในหัวข้อ 3.2.2 ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมอัลลอยทองแดง ณ ปริมาณ 100 กรัมในสภาวะก่อนหลอม

ชุดที่	อัลลอย (NC)*	Cu%	Zn%	Sr (ppm)	Si%	Sn%	B (ppm)
1	control	75.75	20	0	2	2.25	0
2	5B	75.74	20	0	2	2.25	100
3	15B	75.72	20	0	2	2.25	300
4	25B	75.70	20	0	2	2.25	500
5	40B	75.67	20	0	2	2.25	800
7	75B	75.6	20	0	2	2.25	1500
8	150B	75.45	20	0	2	2.25	3000
9	42.5Sr40B	75.59	20	850	2	2.25	800
10	85Sr40B	75.5	20	1700	2	2.25	800
11	125Sr40B	75.42	20	2500	2	2.25	800

\*NC = ส่วนผสมโดยชื่อ (nominal composition) สำหรับอัลลอยทองแดง

#### 3.2.1 การผลิตมาตรฐานอัลลอย ทองแดงอัลลอยและ ต้นเงิน 95 %

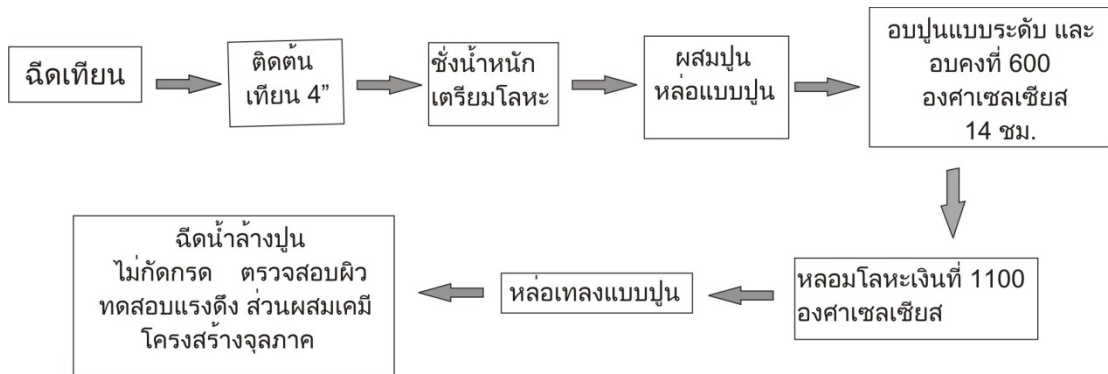
ในการผลิตเครื่องหลอมและเทเม็ดโลหะนั้น เริ่มต้นจากการผลิตมาตรฐานอัลลอย ตามด้วยเม็ดอัลลอยแล้วจึงนำเม็ดอัลลอยหล่อเป็นต้นเงิน โดยใช้เครื่องหลอมแบบเหนี่ยวนำ รุ่น OMC1 มีความสามารถในการผลิตเม็ดอัลลอยได้ 1 กิโลกรัมต่อครั้ง หรือต้นเงิน 1 ต้นต่อครั้ง โดยทดสอบความสามารถการผลิตมาตรฐานอัลลอย พบว่าเครื่อง OMC1 สามารถผลิตมาตรฐานอัลลอยได้ดี และควบคุมความสม่ำเสมอของมาตรฐานอัลลอยได้ดี ส่วนผสมทางเคมีสามารถตรวจสอบด้วยเครื่อง ICP-OES จากนั้นตรวจสอบผลลัพธ์การหล่อ ได้แก่ สีผิวงานหล่อ รอยแตกหลังการล้างปูน คราบสีขาวหลังการขัดละเอียด รอยแตกขนาดเล็กหลังการขัดละเอียด เพื่อปรับปรุงอัลลอย และ สมบัติของต้นเงินที่ผลิตต่อไป

### การผลิตตัวเรือนโลหะเงินผสมแต่ละชนิด

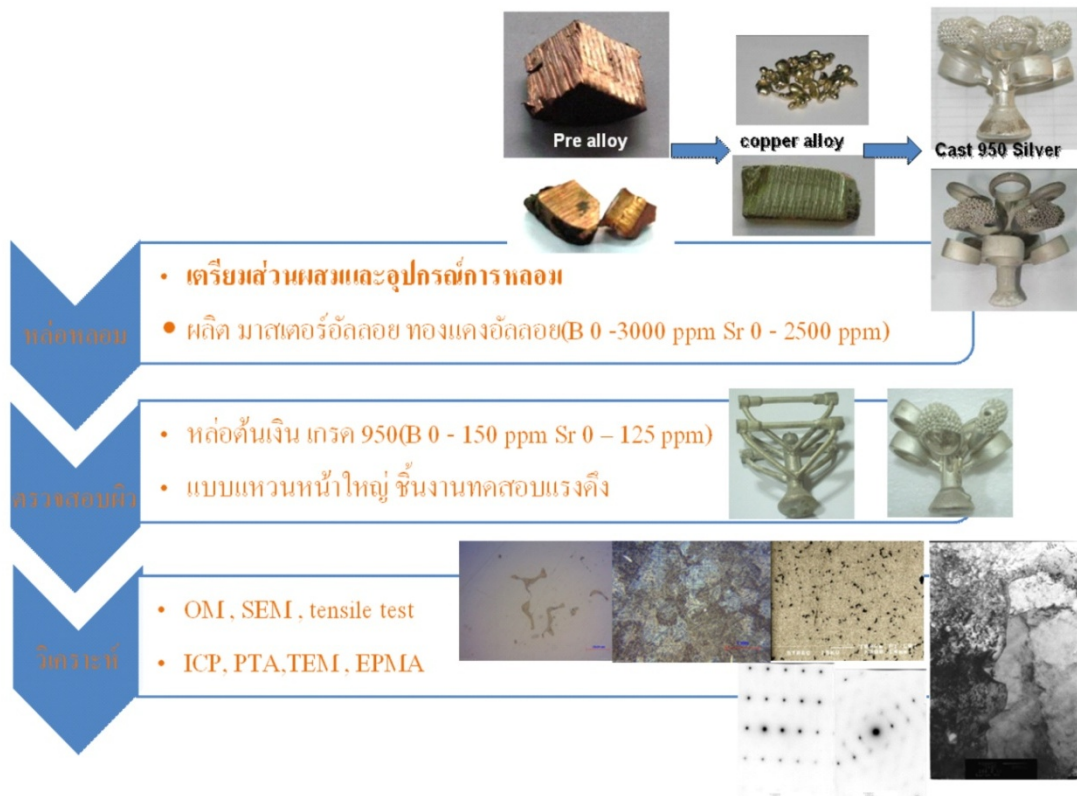
ในการทดลองของหล่อโลหะเพื่อนำไปทดสอบคุณสมบัติทางกล มีขั้นตอนการดำเนินการทดลอง และ แผนผังการทำงาน(ตามรูปที่ 3.1 ก และ ข) ดังนี้

- นีดเทียนที่หลอมละลาย ให้เข้าไปในแม่พิมพ์ด้วยเครื่องนีดเทียน ได้แบบเทียนที่มีรูปมิติตามภาพ 3.2 ตามจำนวนที่ต้องการ 5 ชิ้นต่อชนิดการหล่อเงินกับอัลลอย1ส่วนผสม สำหรับทดสอบแรงดึง
- นีดเทียนเพื่อหล่อแหวนหน้าใหญ่ด้วยต้นสูง 4 นิ้ว เพื่อศึกษาผลการลึกลักษณะร้อน
- นำแบบเทียน (wax pattern) ที่ได้มาติดต้นเทียนเพื่อจัดให้เป็นกลุ่มอย่างมีระเบียบ
- ชั่งน้ำหนักต้นเทียนที่ได้ เพื่อนำไปคำนวณหาส่วนผสมโลหะที่ต้องการหล่อ
- นำต้นเทียนใส่ในกระบอกล้อ แล้วดวงอัตราส่วนระหว่างปูนหล่อและน้ำให้เหมาะสม โดยมีอัตราส่วนปูนต่อน้ำเท่ากับ 100 กรัม : 38 มิลลิลิตร
- ผสมปูนหลอกับน้ำด้วยเครื่องผสมปูนหล่อ แล้วดูดอากาศออกจากเนื้อปูนหล่อด้วยเครื่องสูญญากาศ (vacuum machine) นานประมาณ 3 นาที หลังจากนั้นเทปูนลงในกระบอกล้อ แล้วดูดอากาศออกอีกครั้ง ใช้เวลานานประมาณ 3 นาที
- รอให้กระบอกล้อแห้งโดยทิ้งไว้ในสภาวะปกติ นาน 1 ½ ชั่วโมง แล้วนำกระบอกล้อเข้าเตาอบเผาแม่พิมพ์ปูนหล่อ เพื่อขจัดเทียนออกจากแม่พิมพ์ปูนหล่อ โดยเพิ่มอุณหภูมิเตาขึ้นช้าๆ และคงที่ไว้ที่อุณหภูมิหล่อ ประมาณ 550-600 °C ใช้เวลาในการอบเผาทั้งสิ้นประมาณ 12-14 ชั่วโมง
- ทำการหลอมโลหะโดยนำเม็ดอัลลอยผสมกับเงินบริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิประมาณ 1000-1100 °C ขึ้นกับชนิดของธาตุผสมที่นำมาใส่ โดยกวนน้ำโลหะขณะโลหะหลอมละลายด้วยเครื่องหลอมและหล่อแบบสูญญากาศ
- หล่อโลหะผสมที่อุณหภูมิ 1050-1100 °C ในกระบอกล้อที่เตรียมไว้
- นำกระบอกล้อออกจากเครื่องหล่อโลหะ ทิ้งไว้ให้โลหะเย็นตัวลงประมาณ 15 นาที แล้วนำแม่พิมพ์ไปทำความสะอาดชิ้นงานหล่อด้วยเครื่องฉีดน้ำความดันสูง เพื่อทำลายปูนหล่อออกจากกระบอกล้อ

- นำต้นชิ้นงาน โลหะที่ได้ทำความสะอาดด้วยการฉีดน้ำ โดยไม่กัดกรด เพื่อศึกษาผิวหลังหล่อ
- ตัดแต่งและขัดชิ้นงาน รูปแหวน (เพื่อนำไปทดสอบลักษณะผิว) วิเคราะห์ และสรุปผลต่อไป



รูปที่ 3.1ก. แสดงแผนผังขั้นตอนการผลิตชิ้นงานเงินด้วยการหล่อแบบไล่จี๊ซิ่ง



รูปที่ 3.1ข. แสดงแผนผังกระบวนการทดลอง

### 3.2.2 ระเบียบและวิธีการตรวจสอบ

#### 3.2.2.1 การวิเคราะห์ปริมาณส่วนผสมทางเคมี ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) และ เครื่อง ICP-OES

เพื่อตรวจสอบปริมาณธาตุผสมต่าง ๆ ในอัลลอยและชิ้นงานเงินทดสอบหลังการหล่อ คณะผู้วิจัยได้ใช้เทคนิคการวิเคราะห์หลายชนิด ได้แก่ เครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) และ เครื่อง ICP-OES โดยส่งชิ้นตัวอย่างทดสอบไปวิเคราะห์หาปริมาณธาตุโบรอน ซิลิกอน สตรอนเชียม และ โซเดียม ที่ศูนย์เครื่องมือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence (XRF) และ เครื่อง ICP-OES

วิธีการทดสอบหาปริมาณธาตุด้วย ICP-OES ทำได้โดย

- ชั่งตัวอย่างเงิน ทดสอบปริมาณ 0.5 กรัม ละลายในกรดไนตริกเข้มข้น 50% โดยปริมาตรจำนวน 10 มิลลิลิตร
- ทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง จนละลายหมด แล้วใส่ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO<sub>2</sub>) ออกให้หมด จากนั้นผสมน้ำให้ได้ปริมาตรรวม 100 มิลลิลิตร
- วิเคราะห์ปริมาณธาตุโดยเครื่อง ICP-OES
- วัดค่าพลังงานที่คายออกมาเทียบกับตอนเริ่มต้น จะทำให้ทราบค่าพลังงานส่วนที่ถูกดูดกลืนไป แล้วนำค่าที่ได้มาเทียบกับค่ามาตรฐานของเครื่องมือจะทำให้ทราบว่าชิ้นตัวอย่างทดสอบมีส่วนผสมของโลหะที่ต้องการทราบเป็นปริมาณเท่าใด
- กรณีตัวอย่างเป็นทองแดงผสม ใช้การละลายด้วยสารละลาย กรดไนตริก 3.5 มิลลิลิตร และกรดเกลือ 2 มิลลิลิตร ผสมน้ำ 3.5 มิลลิลิตร เติมเนื้อเงิน ร่อนละลายได้สารละลายใสสีเขียว ผสมน้ำให้ได้ปริมาตรรวม 100 ml

วิธีการเตรียมชิ้นงานสำหรับวิเคราะห์ XRF

- ตัดชิ้นงานขนาดอย่างต่ำ 1x1 นิ้ว
- ขัดให้เรียบด้วยกระดาษทราย เบอร์ 150 220 400 600 800 1000 1200 ตามลำดับ
- ทำความสะอาดชิ้นงาน และ วิเคราะห์ด้วย XRF

#### 3.2.2.2 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค

การเตรียมชิ้นงานสำหรับการวิเคราะห์ด้วย Optical Microscope(OM) Scanning Electron Microscope(SEM) และ Electron Probe Micro Analysis(EPMA)

- เตรียมชิ้นงานเพื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสม โดยตัดชิ้นงานหล่อแล้วเตรียมผิวโดยขัดผิวชิ้นงานด้วยกระดาษทรายเบอร์ 400, 600, 800, 1000

1200 และ 2000 ตามลำดับ แล้วขัดละเอียด (polishing) ด้วยผงเพชรชนิดน้ำมัน ขนาด 3, 1 และ 1/4 ไมครอน ตามลำดับ หลังจากนั้นล้างคราบสกปรกด้วยน้ำ และแอลกอฮอล์ แล้วเป่าให้แห้ง

- ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง (Optical Microscope) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) และตรวจสอบปริมาณของธาตุผสมในโครงสร้างที่พบด้วย EDX ตรวจสอบการกระจายตัวของธาตุผสม ด้วยเครื่อง Electron Probe Micro Analysis (EPMA)
- กัดด้วยสารเคมี (etching) ที่ผิวชิ้นงานด้วย 1% กรดโครมิก + 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 90% H<sub>2</sub>O โดยปริมาตร เป็นเวลา 5 - 10 วินาที เพื่อตรวจสอบขนาดเกรน และการกระจายตัวของเฟสต่าง ๆ
- ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคหลังกัด ด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง (OM) ที่กำลังขยาย 5, 10, 20 บันทึกรูปตามกำลังขยายที่เหมาะสม
- การตรวจสอบขนาดเกรน ตามมาตรฐาน ASTM E112-96 จากภาพถ่าย โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 2 และ 50 เท่า ด้วยวิธี Planimetric Procedure สำหรับภาพถ่าย แบบ Macrostructure โดยกำหนดพื้นที่ 4 และ 9 ตาราง มิลลิเมตร เพื่อนับจำนวนเกรนโดยจำนวนเกรนต่อตารางมิลลิเมตรได้จากสูตร

$$N_A = f \left( N_{inside} + \frac{N_{intercepted}}{2} \right) \quad (3.1)$$

เมื่อ  $f$  = Jeffries' multiplier (ในตารางที่ 3.3)

$N_{inside}$  = จำนวนเกรนในวงกลม

$N_{intercepted}$  = จำนวนที่เส้นรอบวงตัดผ่าน

เปรียบเทียบค่า Macroscopic Grain Size  $\overline{N}_A$  ในหน่วย No./mm<sup>2</sup> (ใน ตารางที่ 3.2)

ตารางที่ 3.2 ขนาดเกรนแบบมหภาคสำหรับโครงสร้างที่มีเกรนสม่ำเสมอ ในรูปแบบอิกวิแอกซ์[48]

NOTE 1—Macroscopically determined grain size numbers M-12.3, M-13.3, M-13.8 and M-14.3 correspond, respectively, to microscopically determined grain size numbers (G) 00, 0, 0.5 and 1.0.

Macro Grain Size No.	$\bar{N}_A$ Grains/Unit Area		$\bar{A}$ Average Grain Area		$\bar{D}$ Average Diameter		$\bar{T}$ Mean Intercept		$\bar{N}_L$	$\bar{N}$
	No./mm <sup>2</sup>	No./in. <sup>2</sup>	mm <sup>2</sup>	in. <sup>2</sup>	mm	in.	mm	in.	mm <sup>-1</sup>	100 mm
M-0	0.0008	0.50	1290.3	2.00	35.9	1.41	32.00	1.2	0.031	3.13
M-0.5	0.0011	0.71	912.4	1.41	30.2	1.19	26.91	1.0	0.037	3.72
M-1.0	0.0016	1.00	645.2	1.00	25.4	1.00	22.63	0.89	0.044	4.42
M-1.5	0.0022	1.41	456.2	0.707	21.4	0.841	19.03	0.74	0.053	5.26
M-2.0	0.0031	2.00	322.6	0.500	18.0	0.707	16.00	0.63	0.063	6.25
M-2.5	0.0044	2.83	228.1	0.354	15.1	0.595	13.45	0.53	0.074	7.43
M-3.0	0.0062	4.00	161.3	0.250	12.7	0.500	11.31	0.44	0.088	8.84
M-3.5	0.0088	5.66	114.0	0.177	10.7	0.420	9.51	0.37	0.105	10.51
M-4.0	0.0124	8.00	80.64	0.125	8.98	0.354	8.00	0.31	0.125	12.50
M-4.5	0.0175	11.31	57.02	0.0884	7.55	0.297	6.73	0.26	0.149	14.87
M-5.0	0.0248	16.00	40.32	0.0625	6.35	0.250	5.66	0.22	0.177	17.68
M-5.5	0.0351	22.63	28.51	0.0442	5.34	0.210	4.76	0.18	0.210	21.02
M-6.0	0.0496	32.00	20.16	0.0312	4.49	0.177	4.00	0.15	0.250	25.00
M-6.5	0.0701	45.26	14.26	0.0221	3.78	0.149	3.36	0.13	0.297	29.73
M-7.0	0.099	64.00	10.08	0.0156	3.17	0.125	2.83	0.11	0.354	35.36
M-7.5	0.140	90.51	7.13	0.0110	2.67	0.105	2.38	0.093	0.420	42.05
				$\times 10^{-3}$		$\times 10^{-3}$		$\times 10^{-3}$		
M-8.0	0.198	128.0	5.04	7.812	2.25	88.4	2.00	78.7	0.500	50.00
M-8.5	0.281	181.0	3.56	5.524	1.89	74.3	1.68	66.2	0.595	59.46
M-9.0	0.397	256.0	2.52	3.906	1.59	62.5	1.41	55.7	0.707	70.71
M-9.5	0.561	362.1	1.78	2.762	1.33	52.6	1.19	46.8	0.841	84.09
M-10.0	0.794	512.0	1.26	1.953	1.12	44.2	1.00	39.4	1.00	100.0
M-10.5	1.122	724.1	0.891	1.381	0.994	37.2	0.841	33.1	1.19	118.9
M-11.0	1.587	1024.1	0.630	0.977	0.794	31.2	0.707	27.8	1.41	141.4
M-11.5	2.245	1448.2	0.445	0.690	0.667	26.3	0.595	23.4	1.68	168.2
M-12.0	3.175	2048.1	0.315	0.488	0.561	22.1	0.500	19.7	2.00	200.0
M-12.3	3.908	2521.6	0.256	0.397	0.506	19.9	0.451	17.7	2.22	221.9
M-12.5	4.490	2896.5	0.223	0.345	0.472	18.6	0.420	16.6	2.38	237.8
M-13.0	6.349	4096.3	0.157	0.244	0.397	15.6	0.354	13.9	2.83	282.8
M-13.3	7.817	5043.1	0.128	0.198	0.358	14.1	0.319	12.5	3.14	313.8
M-13.5	8.979	5793.0	0.111	0.173	0.334	13.1	0.297	11.7	3.36	336.4
M-13.8	11.055	7132.1	0.091	0.140	0.301	11.8	0.268	10.5	3.73	373.2
M-14.0	12.699	8192.6	0.079	0.122	0.281	11.0	0.250	9.84	4.00	400.0
M-14.3	15.634	10086.3	0.064	0.099	0.253	9.96	0.225	8.87	4.44	443.8

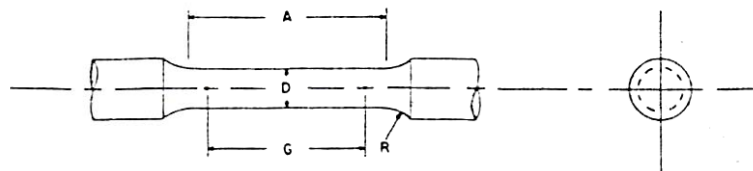
ตารางที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างกำลังขยายและ ค่าการคูณเจฟรี่ (f) สำหรับพื้นที่ 5000 ตาราง มิลลิเมตร ( $f=0.0002 M^2$ ) [48]

Magnification Used, M	Jeffries' Multiplier, f	Magnification Used, M	Jeffries' Multiplier, f
1	0.0002	150	4.5
10	0.02	200	5.0
25	0.125	300	15.0
50	0.5	500	50.0
75	1.125	750	112.5
100	2.0	1000	200.0

- เปรียบเทียบค่า  $\bar{d}$  Average diameter เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ของขนาดเกรนต่อสมบัติทางกล

### 3.2.2.3 การทดสอบแรงดึง (Tensile Test)

1. หล่อชิ้นงานให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 มิลลิเมตร และขนาด gage length 20 มิลลิเมตร ตามมาตรฐาน ASTM E 8M-96 ดังรูปที่ 3.2



$$G = \text{Gage length} = 20.0 \pm 0.1 \text{ mm.}$$

$$D = \text{Diameter} = 4.0 \pm 0.1 \text{ mm.}$$

$$R = \text{Radius of fillet, min} = 4 \text{ mm.}$$

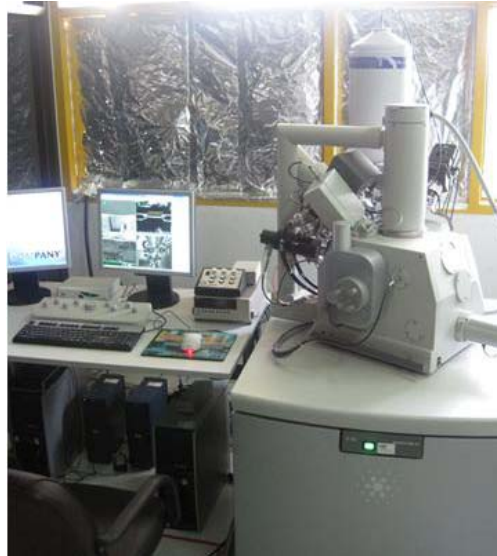
$$A = \text{Length of reduced section, min} = 24 \text{ mm.}$$

รูปที่ 3.2 แสดงภาพชิ้นทดสอบแรงดึง[49]

2. นำชิ้นทดสอบไปทดสอบแรงดึงด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง Universal tensile test ระบบอัตโนมัติ ขนาด 150 kN รุ่น series IX โดยบริษัท Instron Corporation กำหนดความเร็วในการดึง (tension speed) 0.5 มิลลิเมตรต่อนาที เพื่อหาค่าความแข็งแรงดึง (tensile strength) ความเค้นจุดคราก (yield strength)

### 3.2.2.4 การเตรียมชิ้นงานสำหรับการวิเคราะห์ด้วย FIB และ TEM

1. ตัดชิ้นงานที่ความหนา 200 ไมครอน แล้วขัดบางให้มีความหนา 70 ไมครอน
2. ตัดชิ้นงานด้วย Puncher
3. กัดกรด หาบริเวณขอบเกรน
4. ตัดชิ้นงานประมาณ 1.0 x 1.0 mm เพื่อส่ง Focus Ion Beam milling (FIB) รูปที่ 3.3
5. นำชิ้นงานที่ได้ติดบน Cu-Grid เพื่อวิเคราะห์ด้วย Transmission Electron Microscope (TEM) รูปที่ 3.4

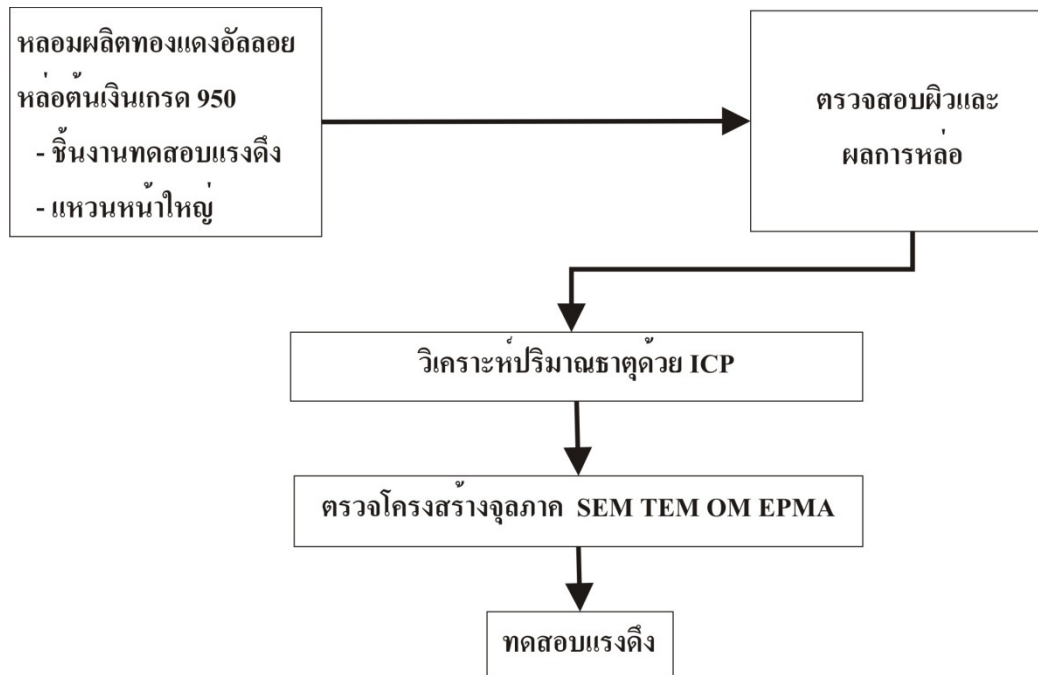


รูปที่ 3.3 Focused Ion beam milling (FIB) รุ่น Quanta 200 3D ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่



รูปที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscope (TEM) รุ่น JEM-2010 ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่





รูปที่ 3.5 แผนผังสรุปกระบวนการทดลอง

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

#### 4.1 ผลส่วนผสมทางเคมีของเงินสเตอร์ลิง 950 และมาสเตอร์อัลลอย

เนื่องจากขั้นตอนการทดลองเริ่มต้นจากการผลิตมาสเตอร์อัลลอย(Master alloy) ที่มี ทองแดง เป็นธาตุผสมหลัก เรียกว่า ทองแดงอัลลอย ที่หล่อด้วยเตาไฟฟ้ากระแสเหนี่ยวนำรุ่น OMC1 ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส และผ่านกระบวนการหดยเม็ด และนำไปตรวจสอบส่วนผสมทางเคมีได้ผลดัง ตารางที่ 4.1 และ 4.2 สำหรับ ทองแดงอัลลอยผสม โบรอน และ ทองแดงอัลลอยผสมโบรอนร่วมกับ สตรอนเชียม

ตารางที่ 4.1 ส่วนผสมทางเคมีของทองแดงอัลลอย ผสมโบรอน

ปริมาณธาตุ ทอง แดงอัลลอย (NC)	Zn(%wt)			Si(%wt)			Sn(%wt)			B(ppm)			Cu(%wt)
	NC	AC	%loss	NC	AC	%loss	NC	AC	%loss	NC	AC	%loss	NC
control	20	1878	61	2	158	21	225	22	222	0	ND	ND	bal
0.4B	20	ND	ND	2	ND	ND	225	ND	ND	8	ND	ND	bal
2.5B	20	ND	ND	2	ND	ND	225	ND	ND	50	ND	ND	bal
5B	20	1889	555	2	161	195	225	22	222	100	87	13	bal
15B	20	187	65	2	163	185	225	221	178	300	242	1933	bal
25B	20	1849	755	2	164	18	225	217	356	500	434	132	bal
40B	20	191	45	2	167	165	225	224	044	800	598	2525	bal
75B	20	1872	64	2	165	175	225	222	133	1500	1102	2653	bal
150B	20	188	6	2	17	15	225	222	133	3000	1705	4317	bal

NC = ส่วนผสมแสดงชื่อ(ก่อนหล่อ-nominal composition)

AC = ส่วนผสมหลังหล่อ

%loss = เปอร์เซ็นต์การสูญเสียเนื่องจากการหลอม

ND = Cannot Detection

bal = balance

\*หมายเหตุ ทดสอบที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (รายงานเลขที่ ICP-031/2553 และ ICP037/2553)

ตารางที่ 4.2 ส่วนผสมทางเคมีของทองแดงอัลลอย ผสมโบรอนและสตรอนเชียม

ปริมาณธาตุ ทอง แดงอัลลอย (NC)	Zn(%wt)			Si(%wt)			Sn(%wt)			B(ppm)			Sr(ppm)			Cu(% wt)
	NC	AC	%loss	NC	AC	%loss	NC	AC	%loss	NC	AC	%loss	NC	AC	%loss	NC
control	20	1878	61	2	158	21	225	22	222	0	ND	ND	0	ND	ND	bal
42.5Sr40B	20	1888	56	2	165	17.5	225	218	311	800	618	24	850	02	9997	bal
85Sr40B	20	1879	605	2	163	18.5	225	221	178	800	315	606	1700	246	8553	bal
125Sr40B	20	189	55	2	167	16.5	225	223	089	800	294	633	2500	319	8724	bal

NC = ส่วนผสมแสดงชื่อ(ก่อนหล่อ- nominal composition)

AC = ส่วนผสมหลังหล่อ

%loss = เปอร์เซ็นต์การสูญเสียเนื่องจากการหลอม

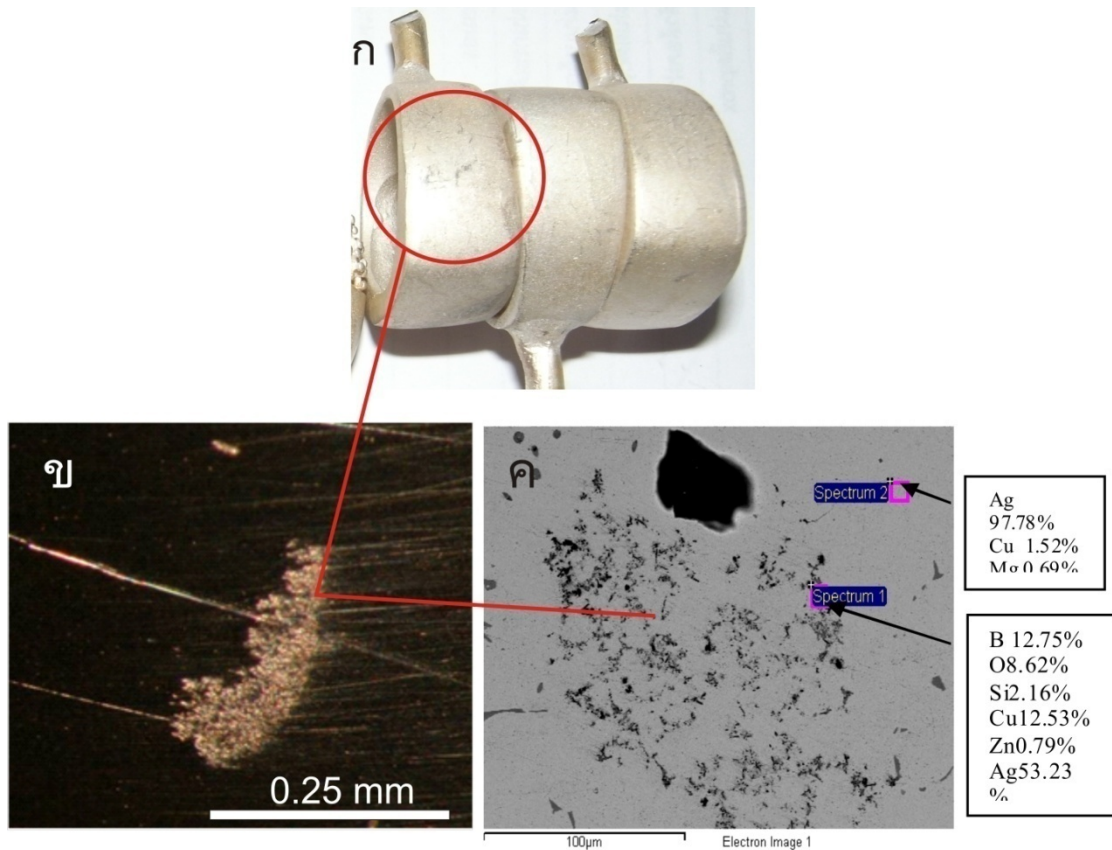
ND = Cannot Detection

bal = balance

\*หมายเหตุ ทดสอบที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (รายงานเลขที่ ICP037/2553)

ในการผลิตทองแดงอัลลอยที่มีการเพิ่มโบรอน เมื่อเพิ่มปริมาณโบรอนจะพบการสูญเสียโบรอนเพิ่มขึ้น โดยทองแดงอัลลอยสำหรับผลิตเงินผสม 5B ซึ่งเติมโบรอน 100 ppm จะมีปริมาณการสูญเสียโบรอนจากการหลอมน้อยที่สุดคือ 13 % และ ทองแดงอัลลอยสำหรับการผลิตเงินผสม 150B ซึ่งเติมโบรอน 3000 ppm มีปริมาณการสูญเสียโบรอนจากการหลอมมากที่สุดคือ 43.17 % ดังนั้นในการผลิตทองแดงผสมอัลลอย 150 B ด้วยการเติมโบรอนควรเติมไม่เกิน 1500 ppm ซึ่งจะพบการสูญเสียไม่เกิน 26.53% ลักษณะการสูญเสียแสดงถึงความเป็นไปได้ในการสูญเสียเนื่องจากการหลอม เนื่องจากโบรอนเป็นธาตุที่ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ดี จึงสามารถสูญเสียในรูปของสารประกอบออกไซด์ออกมากับตะกรัน อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสังเกตว่าปริมาณโบรอนที่สูญเสียมีค่าต่ำสุดที่ประมาณ 13 % ซึ่งถึงการเติมโบรอนในปริมาณ 100-500 ppm ในทองแดงอัลลอยจะมีการสูญเสียโบรอนไม่เกิน 20% สำหรับการเติมโบรอนที่ 800 ppm ของทองแดงอัลลอย 40B มีค่าการสูญเสียโบรอนในเงินปานกลางที่ 25.25 % ค่าการละลายสูงสุดที่สามารถใช้ในการผลิตทองแดงอัลลอย 150 ได้คือ 1705 ppm โดยมีอัตราการสูญเสียโบรอนจากการหลอมที่ 43.17 % โดยน้ำหนักซึ่งมีความแตกต่างจากการเติมโบรอนที่ 1500 ppm ในทองแดงอัลลอย 75B ที่มีอัตราการสูญเสียโบรอน 26.53% อย่างไรก็ตามการเติมโบรอนในทองแดงอัลลอยจำเป็นต้องพิจารณาการเหลืออยู่ของโบรอนพร้อมกับอัตราการสูญเสียโบรอนร่วมกับการปรับลดขนาดเกรนในชิ้นงานหล่อซึ่งจะต้องพิจารณาในส่วนการอภิปรายผลช่วงต่อไป

การผลิตทองแดงอัลลอยผสมโบรอนและสตรอนเชียม พบว่าการเพิ่มสตรอนเชียมในอัลลอยทำให้อัตราการสูญเสียสตรอนเชียมหลังหลอมลดลงจาก 99.97 % เป็น 85.53-87.24 % อย่างไรก็ตามอัตราการสูญเสียสตรอนเชียมมีค่าสูงตั้งแต่ 85.53 % พบการเติมสตรอนเชียมส่งผลให้มีปริมาณโบรอนในทองแดงอัลลอยในช่วงหนึ่ง กล่าวคือ เมื่อมีการเติมสตรอนเชียมในช่วง 1700-2500 ppm จะเกิดการลดปริมาณโบรอนในทองแดงหลังหลอมเหลือในช่วงประมาณ 294 – 608 ppm อาจกล่าวได้ว่าการเติมสตรอนเชียมทำให้ปริมาณโบรอนในอัลลอยลดลงป้องกันการเกิด จุดฝ้าขาวและสารประกอบกึ่งโลหะของโบรอนดังรูปที่ 4.1 สำหรับปริมาณสตรอนเชียมที่สามารถผสมในทองแดงในปริมาณที่ต่ำเนื่องจากสตรอนเชียมสามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ดีแม้จะหลอมในสภาวะอับอากาศดังในเตาหลอมสุญญากาศ OMC1 อย่างไรก็ตามยังจำเป็นต้องพิจารณาผลลัพท์ขนาดเกรนของชิ้นงานเงินเกรด 950 ที่ผ่านการหล่อในการอภิปรายผลในช่วงต่อไป



รูปที่ 4.1 ลักษณะจุดบัดกรีที่ผิวชิ้นงานหล่อเงิน และคราบสีขาวที่ผิวชิ้นงาน 2.26(150B)

ในการหล่อเงินผสมทองแดงอัลลอยใช้เงิน 95 % โดยน้ำหนัก และ ทองแดงอัลลอย 5 % โดยน้ำหนัก(ประกอบด้วย สังกะสี 18.5-19.1 % ดีบุก 2.2 % และ ซิลิคอน 1.6-1.7 %) หล่อที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิเบ้าปูน 600 องศาเซลเซียส เย็นในเบ้าปูน 15 นาที ก่อนจุ่มน้ำเพื่อแยกชิ้นงานและแบบปูน แล้วนำชิ้นงานเงินที่ได้มาตรวจสอบส่วนผสมโบรอนและสตรอนเชียมได้ผลดังตารางที่ 4.3

สำหรับการเพิ่มโบรอนในเนื้อเงินผสมทองแดงอัลลอยพบว่าเมื่อเติมโบรอนปริมาณสูงขึ้น และมีอัตราการสูญเสียโบรอนเพิ่มขึ้น โดยปริมาณการสูญเสียโบรอนจากการหลอมมากที่สุดเกิดขึ้นในชิ้นงาน 2.26B(150 B)ที่ การสูญเสียโบรอนสูงถึง 98.5% โดยเหลือโบรอนในเนื้อเงินเพียง 2.26 ppm เนื่องจากการก่อตัวของสารประกอบระหว่าง โบรอน ซิลิคอน และ ทองแดง ดังรูปที่ 4.1 ในการพิจารณาค่าการละลายของโบรอนนั้น พบว่า เงิน(เกรด 950)สามารถละลายโบรอนได้ไม่เกิน 10.7 ppm พบได้ในชิ้นงาน 10.7B(75 B) และมีอัตราการสูญเสียโบรอนเนื่องจากการหลอมที่ 85.73 %

ตารางที่ 4.3 แสดงส่วนผสมทางเคมีของเงินผสมทองแดงอัลลอย 5 % โดยน้ำหนัก ตรวจสอบด้วย ICP-OES

ปริมาณธาตุ เงินผสม ทองแดงอัลลอย	ก่อนหล่อ(NC)				หลังหล่อ(AC)							
	Sr (ppm)	B (ppm)	Cu (%wt)	Zn (%wt)	Sr (ppm)	%loss (Sr)	B (ppm)	%loss (B)	Cu	%loss (Cu)	Zn	%loss (Zn)
Control(No B,Sr)	0	0	3.787	1	-	-	ND	ND	4.23	-11.7	0.39	61
(0.4B)	0	0.4	3.787	1	-	-	ND	ND	4.29	-13.3	0.35	62
(2.5B)	0	2.5	3.787	1	-	-	ND	ND	4.45	-17.5	0.31	69
2.9B(5B)	0	5	3.787	1	-	-	2.9	42	3.2	15.5	0.3	70
3.2B(15B)	0	15	3.786	1	-	-	3.2	78.67	5.07	-33.9	0.29	71
3.2B (25B)	0	25	3.785	1	-	-	3.2	77.6	3.67	3.06	0.18	82
4.2B(40B)	0	40	3.7835	1	-	-	4.2	89.5	3.95	-4.4	0.32	68
10.7B(75B)	0	75	3.78	1	-	-	10.7	85.73	4.52	-19.6	0.34	66
2.26B(150B)	0	150	3.7725	1	-	-	2.26	98.5	4.43	-17.43	0.204	0.8
0.14Sr3.9B(42.5Sr40B)	42.5	40	3.7795	1	0.14	99.67	3.9	90.25	3.83	-1.3	0.37	0.63
0.38Sr2.7B (85Sr40B)	85	40	3.775	1	0.38	99.55	2.7	93.25	4.56	-20.8	0.26	0.74
0.57Sr2.6B(125Sr40B)	125	40	3.771	1	0.57	99.54	2.6	93.5	4.08	-8.19	0.38	0.62

NC = ส่วนผสมแสดงชื่อ(ก่อนหล่อ- nominal composition)

AC = ส่วนผสมหลังหล่อ

-A = แสดงค่าการตรวจสอบเกินจากปริมาณที่เติม

%loss = เปอร์เซ็นต์การสูญเสียเนื่องจากการหลอม

ND = Cannot Detection (lower than 10 ppb)

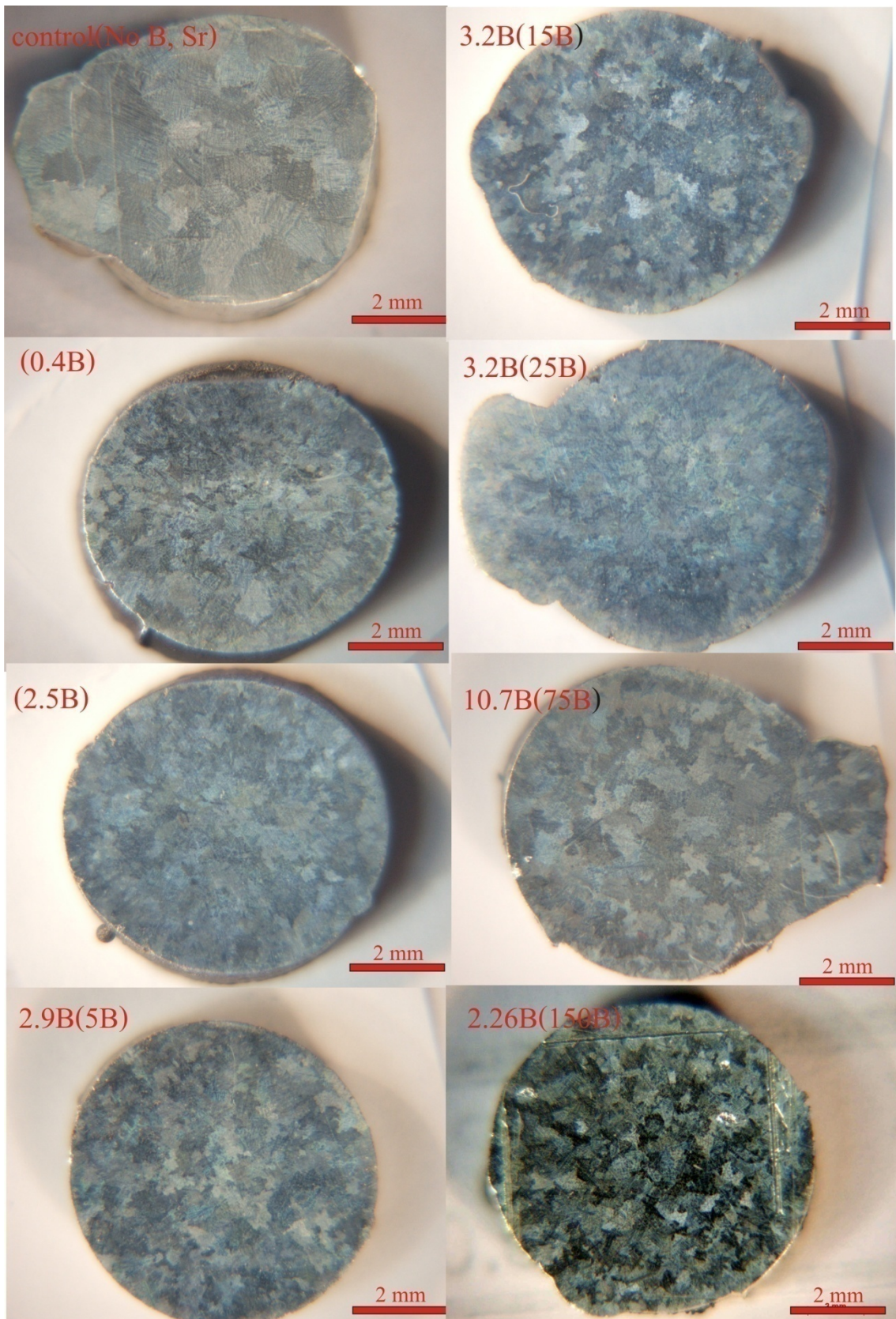
bal = balance

หมายเหตุ ทดสอบที่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

แนวโน้มการลดขนาดเกรนพบว่า การเติม โบรอนตั้งแต่ 0.4 ppm ขึ้นไปสำหรับเงินผสมทองแดง ซิลิคอนและ สังกะสี สามารถลดขนาดเกรนได้ดี โดยชิ้นงาน (0.4B) มีขนาดเกรนเฉลี่ย 0.67 mm ซึ่งเมื่อตรวจสอบส่วนผสมของชิ้นงาน (0.4B) ไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณเนื่องจากมีปริมาณ โบรอนต่ำกว่าความสามารถการตรวจสอบด้วย ICP-OES หากแต่สามารถส่งผลถึงการลดขนาดเกรนได้อย่างชัดเจน อย่างไรก็ตามการเหลือค้างของโบรอนที่ส่วนผสมดังกล่าว พบความไม่สม่ำเสมอของขนาดเกรน (ดังรูปที่ 4.4) และสร้างความไม่แน่นอนในการลดขนาดเกรนเนื่องจากเสี่ยงต่อการสูญหายของโบรอนในการหล่อ โดยพบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะไม่เกิดการลดขนาดเกรนเมื่อใช้เวลาหลอมนานหรือ ค้างน้ำโลหะในเตาหลอมนานกว่าปกติ

การเติมโบรอนในเงินผสมทองแดง สังกะสี ซิลิคอน และ ดิบบุก เปลี่ยนลักษณะเกรนของเงิน โดย ชิ้นงาน control (No B,Sr) มีขนาดเกรนใหญ่และมีเกรนไม่สม่ำเสมอเมื่อเติม โบรอนตั้งแต่ 400 ppb – 75 ppm เกรนจะมีขนาดเล็กลงจาก 1.1 mm (ที่ความแปรปรวน 0.247) เป็น 0.62 - 0.77 mm โดยมีความแปรปรวนในช่วง 0.00082 – 0.056 ดังรูป 4.4

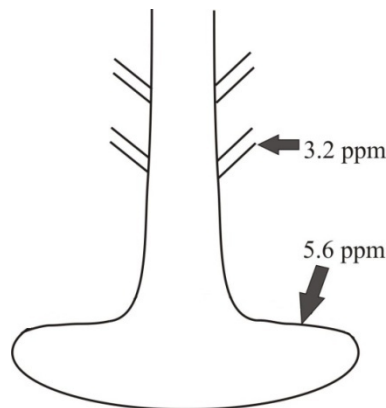




รูปที่ 4.2 ขนาดเกรนของชิ้นงานเงินผสมทองแดง สังกะสี ซีลีคอนและ ดิบุกผสม โบรอน(ไม่ผสม สตรอนเชียม)

จากผลการทดลองการเติมโบรอนร่วมกับสตรอนเชียมสำหรับในทางปฏิบัติพบว่าป้องกันการ  
การสร้างสารประกอบของโบรอนได้ดี มีความเป็นไปได้ที่สตรอนเชียมควบคุมอัตราการละลายของ  
โบรอนในเนื้อเงินให้เหลือในช่วง 2.6 – 3.9 ppm ส่งผลให้เกิดสารประกอบของโบรอนที่ผิวชิ้นงานได้  
ยากขึ้น

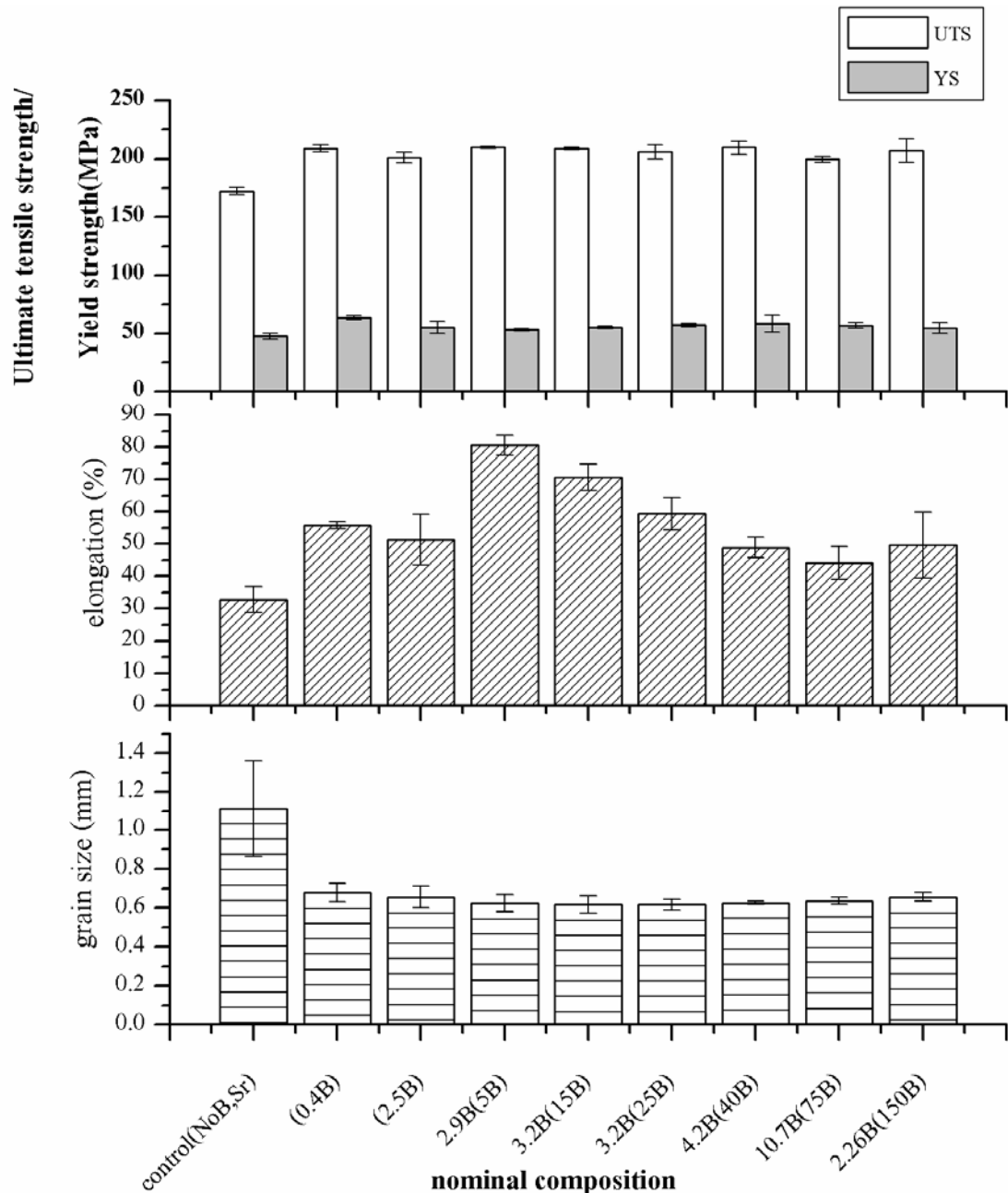
การเติมโบรอนในเงินพบความไม่สม่ำเสมอของโบรอนเนื่องจากเป็นธาตุเบา มีความ  
หนาแน่นต่ำเพียง  $2.08 \text{ g/cm}^3$  ทำให้สามารถลอยและแยกตัวในช่วงระหว่างการเย็นตัวได้ ดังรูปที่ 4.3  
ชิ้นงาน 3.2B(25B) พบว่าที่ก้านทางน้ำภายในต้นเงินมีปริมาณโบรอน 3.2 ppm ส่วนที่ฐานต้น มี  
ปริมาณโบรอน 5.6 ppm ในทางปฏิบัติจะพบจุดดำคล้ำ (ที่ผิวหล่อ) และคราบสีขาว และจุดขาว ของ  
สารประกอบโบรอนที่ฐานต้นและก้านทางน้ำหลัก (หลังขัดแต่ง) ซึ่งเกิดจากการลอยของโบรอน  
เช่นกัน



รูปที่ 4.3 ส่วนผสมโบรอน ณ ตำแหน่ง ฐานต้นเงินและ ทางน้ำย่อย ของชิ้นงาน 25B

#### 4.2 สมบัติทางกล

การเพิ่มโบรอนในเนื้อเงิน ส่งผลต่อการเพิ่ม ค่าความแข็งแรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile strength, UTS) และ เพิ่มค่าความแข็งแรงดึงที่จุดคราก (Yield strength,YS) เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงาน  
control (No B, Sr) ที่ไม่มีโบรอนด้วยการลดขนาดเกรน ชิ้นงานเงินผสมอัลลอย control (No B, Sr) มี  
ขนาดเกรน 1.11 mm (ที่ความแปรปรวน 0.247) เมื่อเพิ่มปริมาณโบรอน จาก 0.4 ถึง 150 ppm  
(ปริมาณก่อนหลอม) ขนาดเกรนลดลง ในช่วง 0.62-0.77 mm (ที่ความแปรปรวนในช่วง 0.00082 –  
0.056) หรือลดลงในอัตรา 30-43.64 % ทำให้ค่าความแข็งแรงดึงสูงสุดมีค่าเพิ่มขึ้นจาก ชิ้นงานเงิน  
ผสมอัลลอย control (No B, Sr) มีค่าความแข็งแรงดึงสูงสุด ประมาณ 172.4 MPa ค่าความแข็งแรงดึง  
ที่จุดคราก ประมาณ 47.6 MPa เมื่อเพิ่มปริมาณโบรอน จาก 0.4 ถึง 150 ppm (ปริมาณก่อนหลอม) มีค่า  
ความแข็งแรงดึงสูงสุด ในช่วง 198.83-209.88 MPa ค่าความแข็งแรงดึงที่จุดคราก ช่วงประมาณ 53.23  
– 76.77 MPa การเปลี่ยนแปลง อัตราการยืด (percentage of Elongation) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 32.83 เป็น  
38.17-70.58 % ดังผลในรูปที่ 4.4 4.5 และ 4.6 ลักษณะดังกล่าวแสดงแนวโน้มของการให้ธาตุลด  
ขนาดเกรนส่งผลต่อการลดขนาดเกรนทำให้ได้เงินที่มีเกรนเล็กและมีความสม่ำเสมอของเกรนมากขึ้น  
รวมถึง ทำให้สมบัติทางกลดีขึ้น

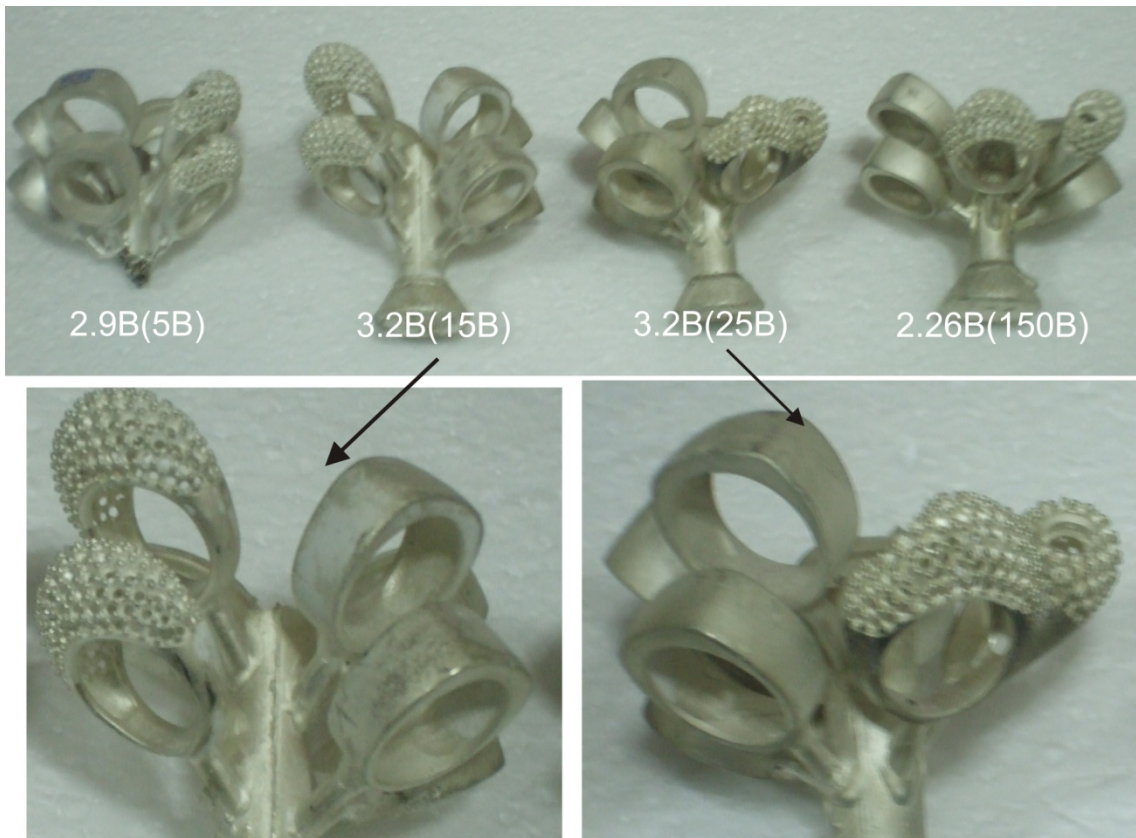


รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ของปริมาณโบรอนก่อนหลอมต่อค่าความแข็งแรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile strength -UTS) ความแข็งแรงดึงที่จุดคราก (Yield strength – YS) และ Elongation(%) และขนาดเกรนของเงินเกรด 950 ผสม ทองแดง สังกะสี ดีบุก ซิลิคอน และโบรอน ต่อ ส่วนผสมโดยชื่อ (nominal composition)

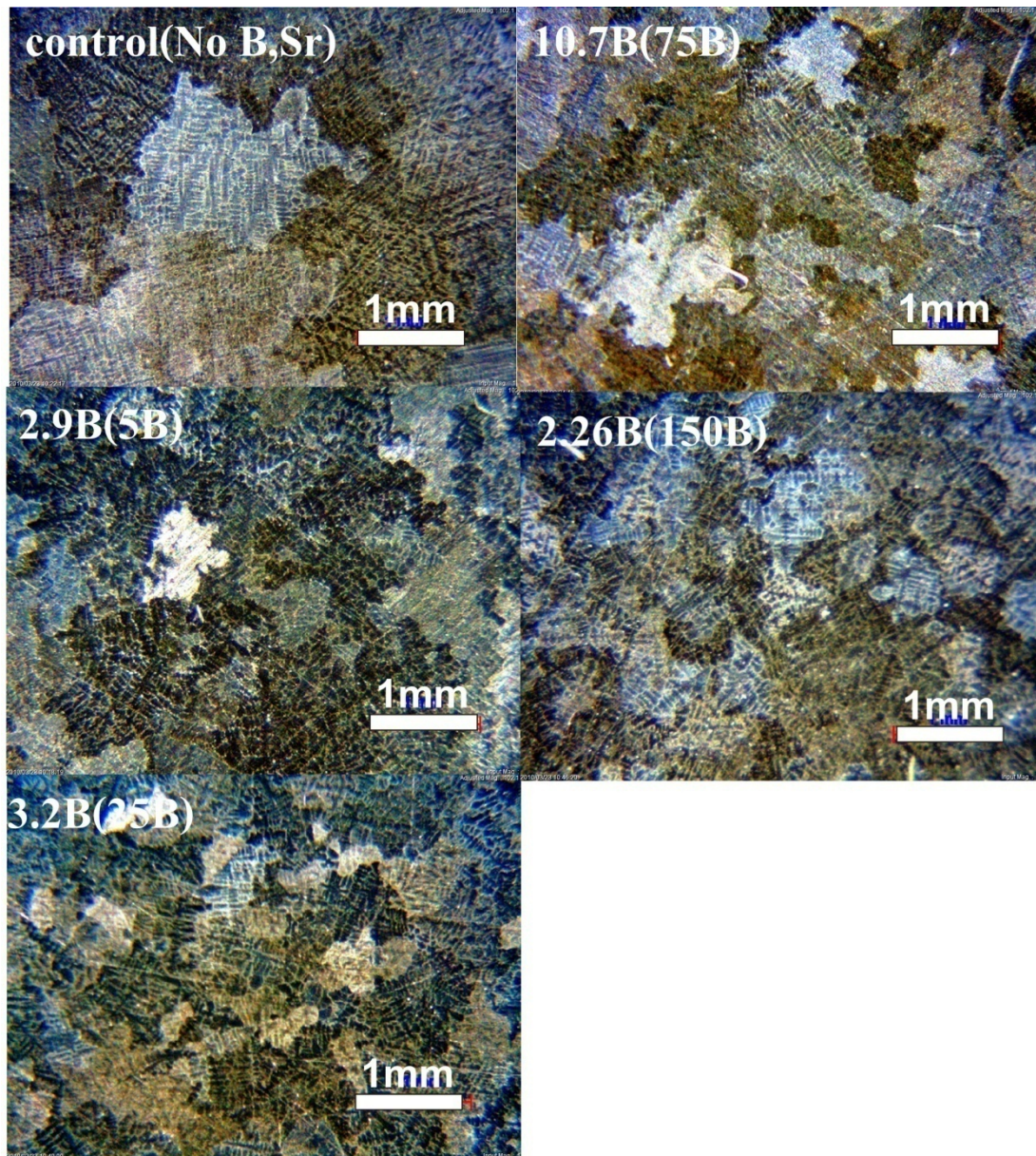
การเพิ่มโบรอนและ สตรอนเซียมในเงินสเตอร์ลิง 950 ให้แนวโน้มการลดขนาดเกรน และการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกลเช่นเดียวกับ เงินสเตอร์ลิงที่เติมโบรอน โดยการเพิ่มค่าความแข็งแรงดึงยังคงสัมพันธ์กับขนาดเกรนที่ลดลง โดยพบว่า มีการลดขนาดเกรนมากกว่าในกรณีการเติมโบรอนเพียงอย่างเดียว กล่าวคือ มีการลดขนาดเกรนจาก 1.11 mm (ที่ความแปรปรวน 0.247) ไปอยู่ในช่วง



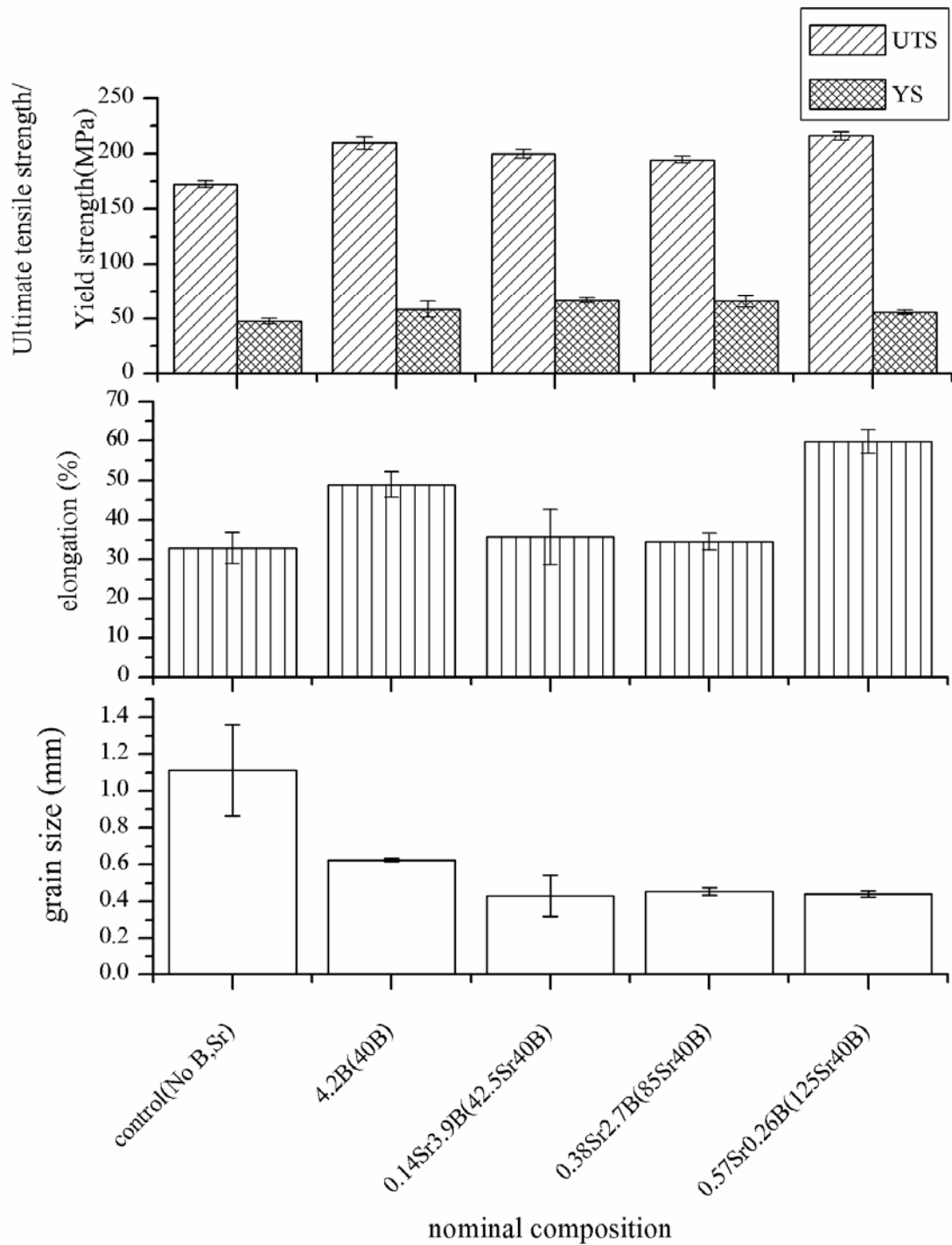
0.43-0.45 mm (ที่ความแปรปรวน 0.017 – 0.11) (โดยขึ้นงานเติมโบรอน 400 ppb - 150 ppm จะลดขนาดเกรนในช่วง 0.62 - 0.77 mm มีความแปรปรวนที่ 0.00082 – 0.056) ทำให้เพิ่มค่าความแข็งแรงถึงสูงสุด จาก 172 MPa เป็น 195 – 216 MPa (ขึ้นงานเติมโบรอน 0.4 - 150 ppm มีค่าความแข็งแรงถึงช่วง 199 - 210 MPa) ค่าความแข็งแรงดึงที่จุดครากเปลี่ยนแปลงจาก 47.6 MPa เป็น 56 – 66 MPa การเปลี่ยนแปลง อัตราการยืด (percentage of Elongation) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 32.83 เป็น 55.8 - 66.18 % ดังผลในรูปที่ 4.7 4.8 และ 4.9 เป็นไปตามกลไกการเพิ่มความแข็งแรงจากผลของขนาดเกรนที่ลดลง (Grain boundary strengthening) จากผลการทดลองทำให้สามารถพิจารณาแนวโน้มความสม่ำเสมอของเกรนที่มีขนาดเล็กลงด้วยการเติมโบรอนและสตรอนเทียมที่มีแนวโน้มความสม่ำเสมอของขนาดเกรนดีกว่ากรณีการเติมโบรอนเพียงอย่างเดียว



รูปที่ 4.5 ผิวขึ้นงานหล่อ 2.9B(5B) 3.2B(15B) 3.2B(25B) และ 2.26B(150B) ตามลำดับ



รูปที่ 4.6 ขนาดเกรนของชิ้นงานเงิน control (No B, Sr) 2.9B(5B) 3.2B(25B) 10.7B(75B) และ 2.26B(150B) ที่ดัดกรดด้วยกรดกำมะถัน 5% กรดโครมิก 1 % ถ่ายรูปด้วยกล้องสเตอริโอ ร่วมกับเลนส์ไดโนอายส์

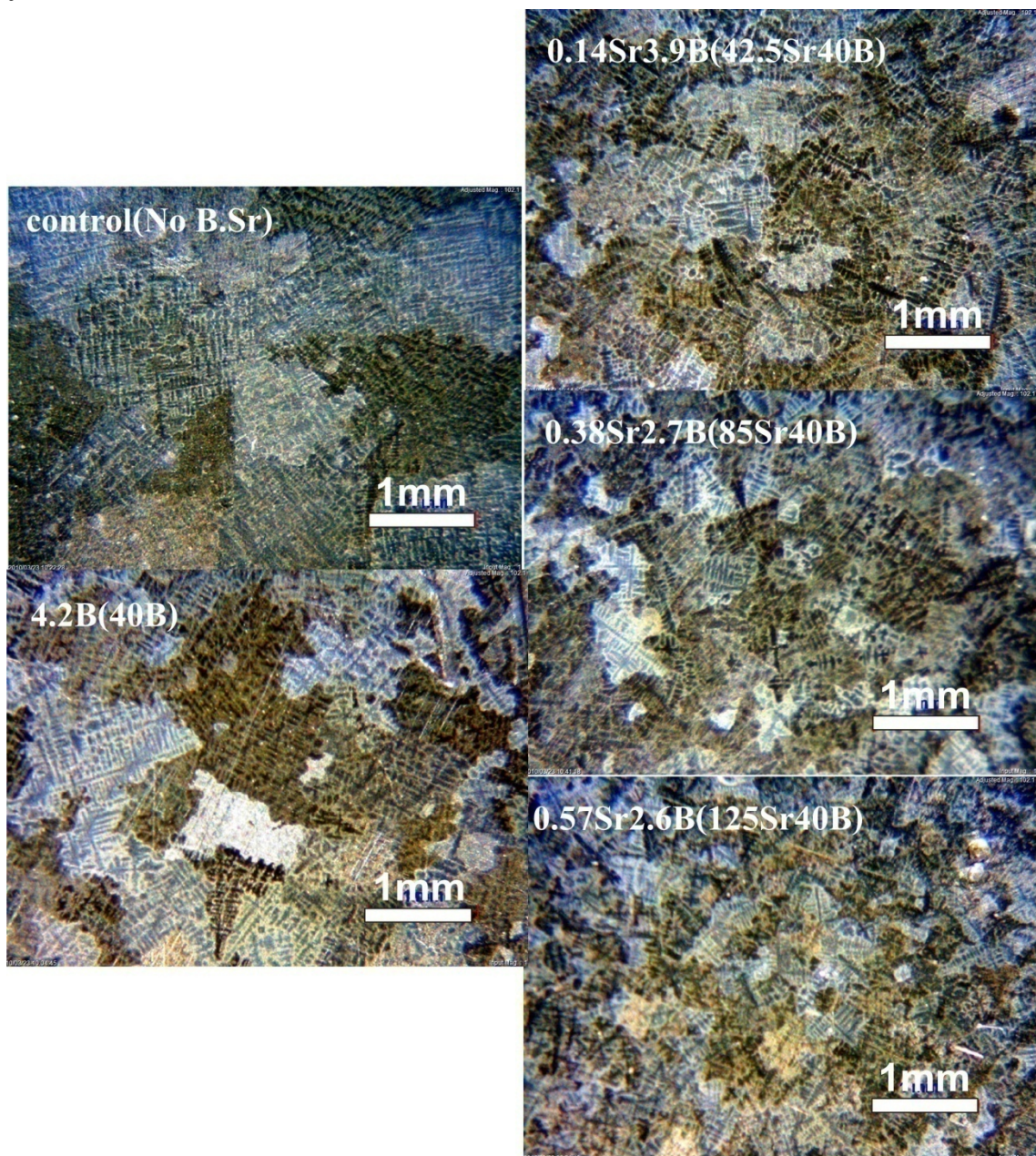


รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ของปริมาณ โบรอนและสตรอนเทียมก่อนหลอมต่อค่าความแข็งแรงดึงสูงสุด(Ultimate tensile strength - UTS) ความแข็งแรงดึงที่จุดคราก (Yield strength – YS) และ Elongation(%) และขนาดเกรนของเงินเกรด 950 ผสม ทองแดง สังกะสี ดีบุก ซิลิกอน โบรอน และ สตรอนเทียม





รูปที่ 4.8 ผิวหลังหล่อของชิ้นงานเงินสเตอร์ลิงเติม โบรอน และ สตรอนเชียม

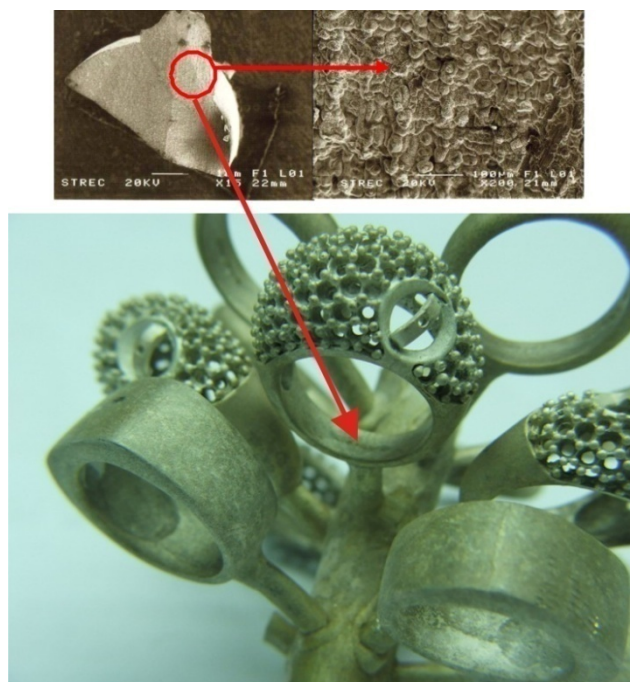


รูปที่ 4.9 ขนาดเกรนของชิ้นงานเงินสเตอร์ลิงเติม โบรอน และ สตรอนเชียม ถัดกรดด้วยกรดกำมะถัน 5% กรดโครมิก 1 % ถ่ายรูปด้วยกล้องสเตอริโอร่วมกับ เลนส์ไดโนอายส์

ผลการวิจัยของ เอกสิทธิ์ และ ศิริรัตน์[10] พบหลักฐานยืนยันการเกิดรอยแตกเนื่องจากการฉีกขาดขณะร้อน(หลังหล่อ) สำหรับอัลลอยผสม Cu-0.2Si-1.65Zn พบรอยแตกที่ก้านแหวนและเมื่อพิจารณารอยแตกมีลักษณะขอบเขตใดรท์ที่มั่นคงเหมือนการหดตัวและขาดออกในสภาพกิ่งของแข็งและกิ่งของเหลวดังภาพที่ 4.10 โดยลักษณะดังกล่าวพบเห็นทั่วไปในการใช้อัลลอยกลุ่มทองแดงผสมซิลิคอน การเพิ่มธาตุโบรอนและ สตรอนเซียมส่งผลต่อการลดขนาดเกรนร่วมกับการขจัดปัญหาของการแตกหลังการหล่อ หรือการฉีกขาดขณะร้อน (Hot tearing crack) ดังตัวอย่างในรูปที่ 4.10 สำหรับในกรณีของเงินสเตอร์ลิง การเติมธาตุทั้งสองกำจัดการฉีกขาดขณะร้อนในทุกชิ้นงาน

จากรูป 4.11 พิจารณาความสัมพันธ์ของโบรอนต่อการลดขนาดเกรนพบว่า การเติมโบรอนเพิ่มจนถึง 10.7 ppm ทำให้ขนาดเกรนลดลงจาก 1.1 mm เป็น 0.62 – 0.77 mm (ในอัตรา 30–43.64%) ส่งผลเพิ่มความแข็งแรงดึง ณ จุดครากในช่วงประมาณ 53 – 77 MPa และความแข็งแรงดึงสูงสุดในช่วง 199–210 MPa และมีอัตราการยืดตัวเพิ่มขึ้นจาก 32.83 เป็น 38.17–70.58 %

รูป 4.12 อธิบายผลการเพิ่มสตรอนเซียมเมื่อควบคุมปริมาณโบรอนก่อนเติมที่ 40 ppm พบว่าเมื่อมีปริมาณสตรอนเซียมเพิ่มขึ้น ขนาดเกรนจะลดลงจากส่วนผสมเงินที่เติมเฉพาะโบรอน โดยจากเดิมที่ 0.62 – 0.77 mm (ในกรณีเงินเติมโบรอน) เป็น 0.43 – 0.45 mm และพบว่ามีความสม่ำเสมอมากกว่าการเติมโบรอนเพียงชนิดเดียว สำหรับค่าสมบัติทางกลไม่พบความแตกต่างจากผลของชิ้นงานที่มีการเติมโบรอนเพียงชนิดเดียว

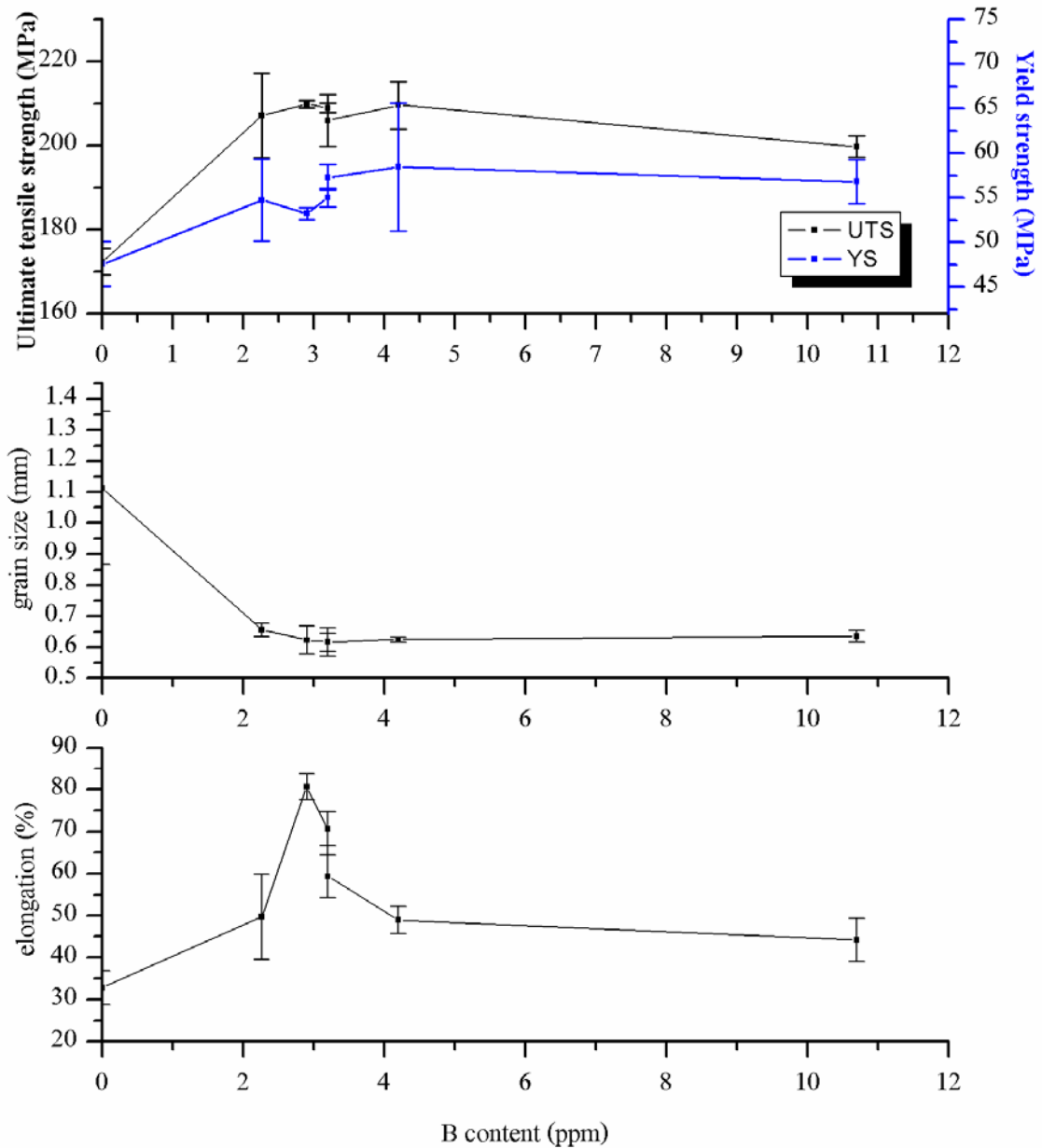


รูปที่ 4.10 ลักษณะของการฉีกขาดขณะร้อนที่ก้านแหวนเงินผสมอัลลอย Cu-0.2Si-1.65Zn[10]

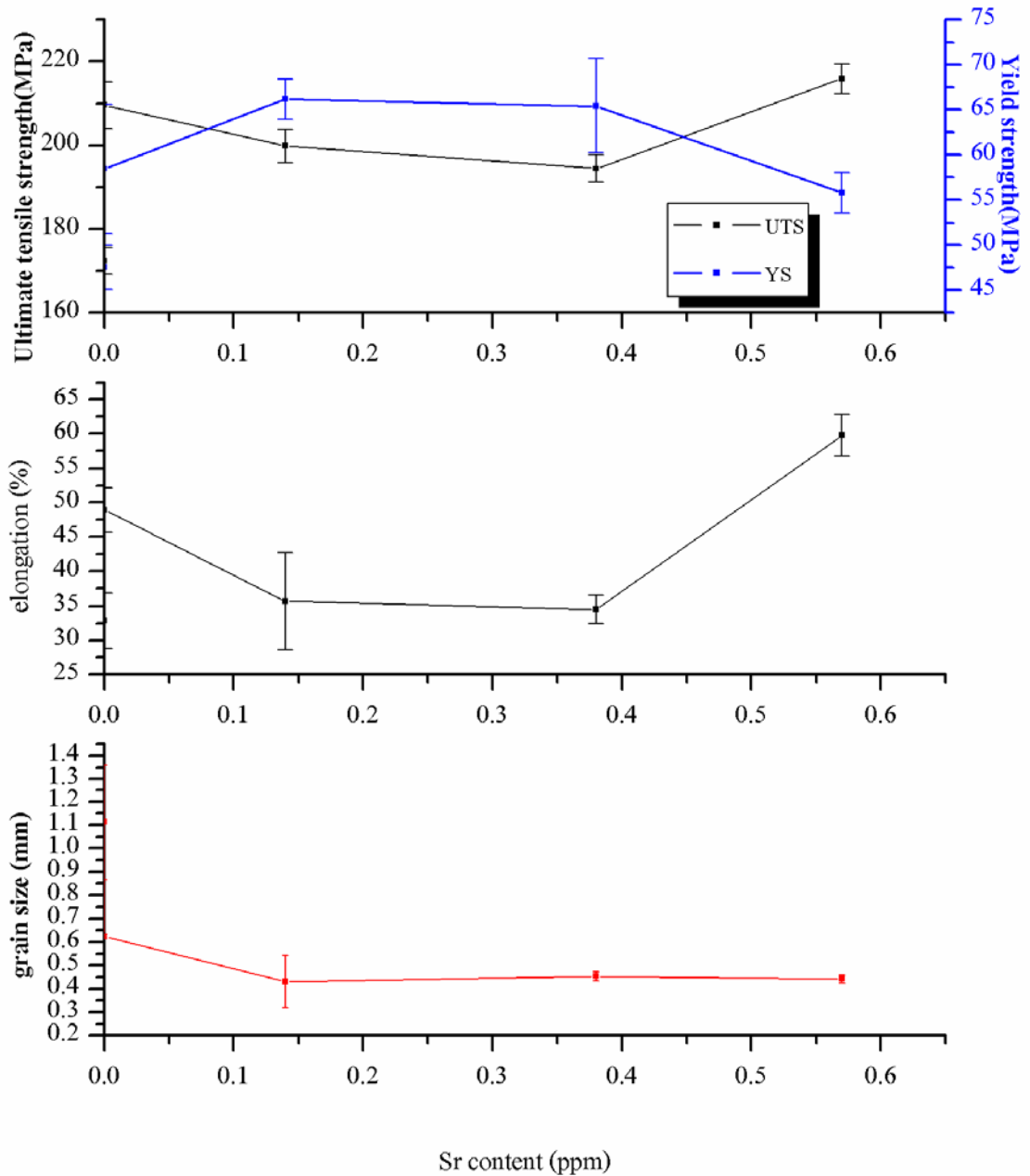
การเติมโบรอนร่วมกับสตรอนเซียมสร้างแนวโน้มนการเกาะกลุ่มของเฟสที่มีทองแดงสูง แต่ไม่ส่งผลต่อการลดขนาดเกรนและเกรนยังมีขนาดเล็กใกล้เคียงกัน ดังที่พบในรูปที่ 4.13 และ 4.14 อย่างไรก็ตามการเกาะกลุ่มของเฟสที่มีทองแดงสูง หากมีสัดส่วนมากและมีเกาะกลุ่มมีขนาดใหญ่แล้ว



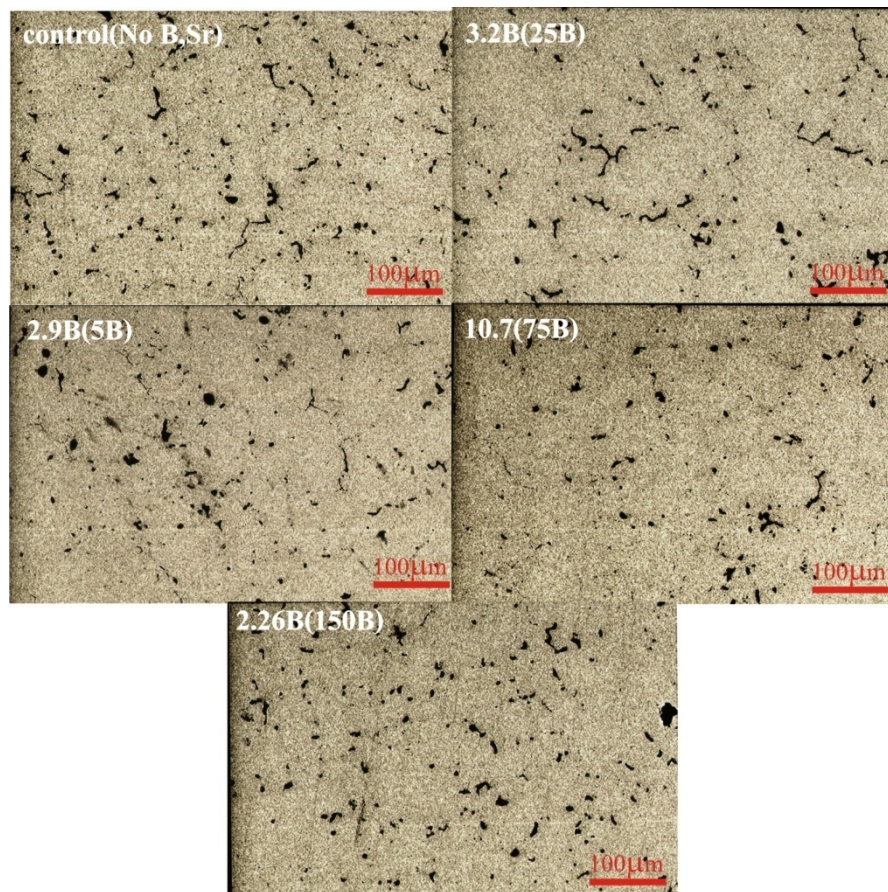
สามารถส่งผลกระทบต่อผิวงานเครื่องประดับรวมถึงความสวยงามหลังการขัดแต่งเครื่องประดับ และส่งเสริมให้เกิดการหมองสร้างริ้วรอยความไม่สวยงามให้แก่ตัวเรือนได้โดยเฉพาะในกรณีการเกิดฝ้าแดงฝ้าดำในเงินผสมทองแดงที่มักพบว่าเกิดในบริเวณเฟสที่มีทองแดงสูงเป็นหลักเนื่องจากเป็นเฟสที่มีส่วนผสมทองแดงสูงทำให้สามารถเกิดสารประกอบออกไซด์หรือซัลไฟด์ได้ดี



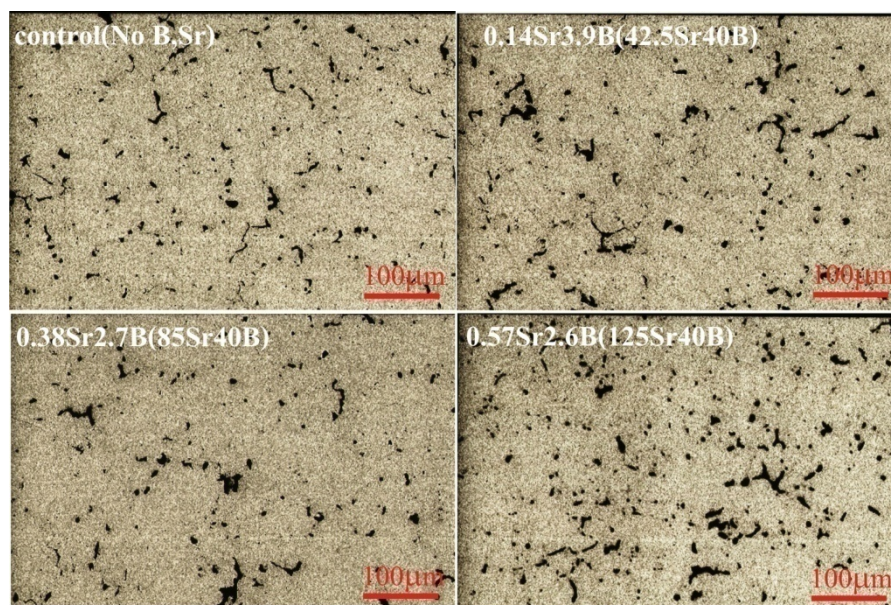
รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ของปริมาณโบรอนในเนื้อเงินต่อค่าความแข็งแรงดึงสูงสุด(Ultimate tensile strength-UTS) ความแข็งแรงดึงที่จุดคราก(Yield strength – YS) และ Elongation(%) และขนาดเกรนของเงินเกรด 950 ผสม ทองแดง สังกะสี ดีบุก ซีลีคอนโบรอน



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ของปริมาณสตรอนเชียมในเนื้อเงินต่อค่าความแข็งแรงดึงสูงสุด(Ultimate tensile strength - UTS) ความแข็งแรงดึงที่จุดคราก(Yield strength - YS) และ Elongation(%) และขนาดเกรนของเงินเกรด 950 ผสม ทองแดง สังกะสี ดีบุก ซีลีคอน โบรอนและ สตรอนเชียม



รูปที่ 4.13 การกระจายตัวของเฟสที่มีทองแดงสูงของชิ้นงานเงินสเตอร์ลิงเดิม โบรอน

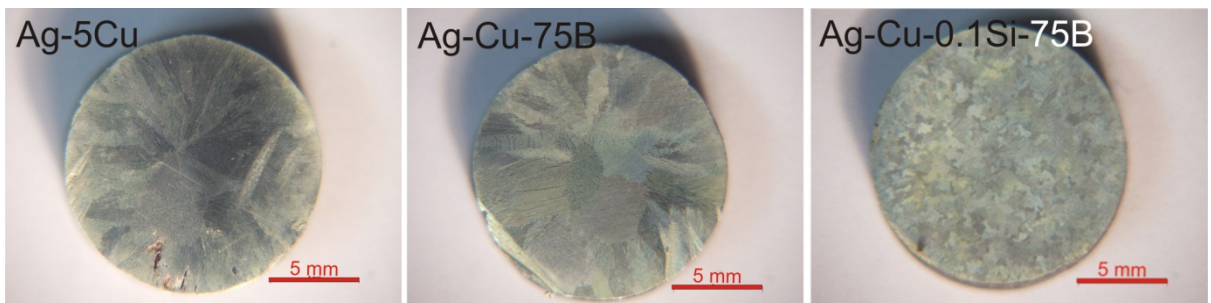


รูปที่ 4.14 การกระจายตัวของเฟสที่มีทองแดงสูงของชิ้นงานเงินสเตอร์ลิงเดิม โบรอน และ สตรอนเซียม



### 4.3 การศึกษาประสิทธิภาพของ โบรอน ต่อการลดขนาดเกรน และผลของระยะเวลาหลอม

จากความพยายามศึกษาผลของธาตุผสมต่อการลดขนาดเกรน ได้กำหนดการทดลองหล่อเงิน เพื่อศึกษาผลของธาตุผสมต่อการลดขนาดเกรน โดยแบ่งเงินผสมอัลลอยออกเป็น 3 ประเภทได้แก่ 1. Ag-5Cu (เงิน 95 % ทองแดง 5 %) 2. Ag-Cu-75B (เงิน 95% ทองแดง 4.975% โบรอน 75 ppm) 3. Ag-Cu-0.1 Si-75B (เงิน 95% ทองแดง 4.875% ซิลิคอน 0.1% โบรอน 75 ppm) ทดลองหลอมและอุ่นในเบ้าที่เวลา 0 – 60 นาที แล้วเทแบบปูนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ภายหลังจากตัดชิ้นงานและตรวจสอบโครงสร้างเบื้องต้นได้ผลดังรูปที่ 4.15 แสดงลักษณะเกรนของเงินสเตอร์ลิง 950 ผสมธาตุที่เวลาอุ่นในเบ้าหลังการหล่อ 0 นาที หรือ เมื่อผสมเข้ากันแล้วเทลงแบบหล่อปูนทันที



รูปที่ 4.15 เกรนของเงินผสมอัลลอยแตกต่างกันผ่านการหล่อและอุ่นเบ้า 0 นาที เทในแบบปูนที่ 600 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.15 แสดงการลดขนาดเกรนสัมพันธ์กับการผสมธาตุ 3 ชนิดคือ ทองแดง ซิลิคอน และ โบรอน Ag-5Cu มีเกรนแบบคอลัมน์นาเป็นผลเนื่องจากการเย็นตัวธาตุผสมหลักคือ ทองแดง เมื่อเติมโบรอน 75 ppm ได้โครงสร้างดังรูปที่ 4.15 Ag-Cu-75B ยังคงพบการเกิดเกรนแบบคอลัมน์นา โดยพบเกรนขนาดสม่ำเสมอแบบอิคิวแอ็กซ์ตรงกลางชิ้นงานโดยปรกติการเกิดเกรนแบบอิคิวแอ็กซ์ที่กลางชิ้นงานเกิดจากความร้อนไม่สามารถถ่ายเทออกได้ แต่ยังไม่พบการลดขนาดและเกรนที่เล็กสม่ำเสมอสำหรับชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B เมื่อเติมซิลิคอนร่วมกับทองแดงและ โบรอน จะทำให้การปรับลดขนาดเกรนเป็นไปได้สมบูรณ์โดยเกรนมีขนาดเล็กสม่ำเสมอมีขนาดเฉลี่ย 0.62 - 0.77 mm โดยมีความเป็นไปได้ว่ากลไกการลดขนาดจำเป็นต้องมีการเติมธาตุร่วมกัน 3 ชนิดคือ ทองแดง ซิลิคอนและ โบรอน เป็นธาตุพื้นฐานสำหรับการผลิตอัลลอยเพื่อปรับลดขนาดเกรนในเงิน หากขาดธาตุใดธาตุหนึ่งจะไม่สามารถปรับลดขนาดและได้เกรนเล็กสม่ำเสมอได้ อย่างไรก็ตามการพิจารณาการปรับลดขนาดเกรนจำเป็นต้องพิจารณาปัจจัยร่วมต่อการลดขนาดเกรนเช่นเวลาในการอุ่นเบ้าดังผลการทดลองในรูปที่ 4.16 และ 4.17

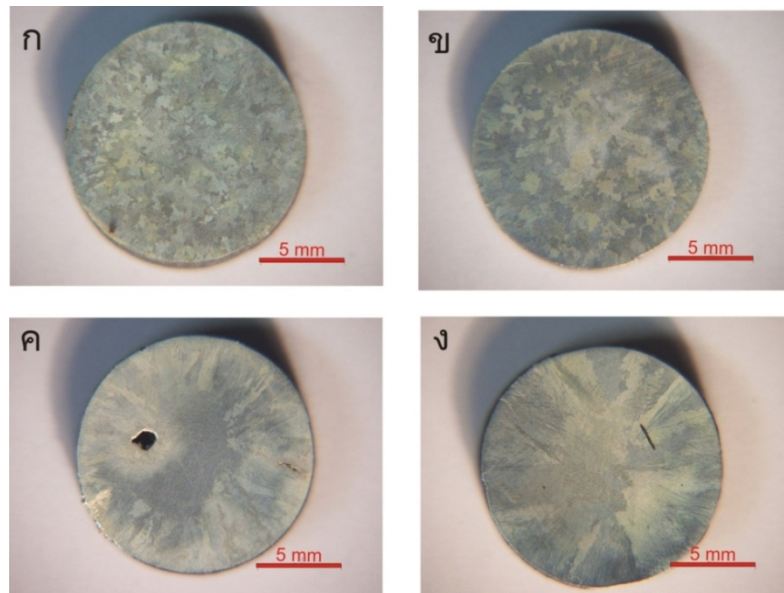
จากรูปที่ 4.16 แสดงให้เห็นการปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการหลอมจาก 0-45 นาทีสำหรับ Ag-Cu-0.1Si-75B (นับจากวัสดุโลหะและธาตุผสมต่างละลายเข้าด้วยกัน) มีผลต่อโครงสร้างมหภาคของชิ้นงานได้อย่างชัดเจน โดยรูป 4.16 ก ชิ้นงานมีขนาดเกรนเล็กมากในช่วง 0.62-0.77 mm และเมื่อเวลาหลอมหรืออุ่นนานขึ้นจะเห็นได้ว่าเกรนมีขนาดใหญ่และเปลี่ยนรูปร่างเป็นแบบคอลัมน์นาในช่วงตั้งแต่

12 นาที โดยช่วงเวลาที่มึประสิทธิภาพสำหรับการลดขนาดเกรนของชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B จะอยู่ในช่วง 0 - 9 นาทีดังรูปที่ 4.16 (ตรวจสอบปริมาณ โบรอนเหลือค้างในเนื้อเงินในช่วง 1.38 - 3.13 ppm ที่ขนาดเกรนในช่วง 0.62 - 0.77 mm) หลังจากนั้นช่วง ตั้งแต่ 12 นาทีขึ้นไป เกรนจะมีขนาดโตขึ้น และ เริ่มเปลี่ยนรูปร่างเกิดรูปแบบของเกรนคอลลัมนา โดยตรวจสอบปริมาณ โบรอนเหลือค้างในเนื้อเงินในช่วง ต่ำกว่า 1.38 ppm ดังตารางที่ 4.4

จากรูปที่ 4.17 แสดงการเปลี่ยนแปลงของเกรนสำหรับชิ้นงาน เงินผสมทองแดง (Ag-5Cu) เงินผสมทองแดงและโบรอน (Ag-Cu-75B) และ เงินผสมทองแดง โบรอน และ ซิลิคอน (Ag-Cu-0.1Si-75B) สัมพันธ์กับเวลาในเบ้าหลอมน้ำโลหะ พบการเปลี่ยนแปลงขนาดเกรนแบบคอลลัมนา เล็กน้อยสำหรับชิ้นงาน Ag-5Cu และ Ag-Cu-75B และเกิดการเปลี่ยนแปลงจากเกรนคอลลัมนา เป็นรูปแบบเกรนอิกวิแอคที่ใจกลางชิ้นงานดังรูปที่ 4.17 นอกจากนี้เมื่อทิ้งน้ำโลหะในเบ้าหลอมเป็นเวลา 45 นาที โดยเกรนมีลักษณะเป็นแบบคอลลัมนาที่ขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากการขยายของรอยต่อเกรนและการลดลงของธาตุผสมได้แก่ ทองแดง และ โบรอนซึ่งสูญหายในรูปตะกอนที่ลอยขึ้นสู่ปากเบ้าหลอม สำหรับการเปลี่ยนแปลงเกรนของชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B จะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากเกรนแบบอิกวิแอคซ์ที่เวลาในเบ้าหลอม 0 นาที ขนาดเกรน 0.62 - 0.77 mm เป็น เกรนแบบคอลลัมนา ที่เวลาในเบ้าหลอมตั้งแต่ 12 นาที ซึ่งมีปริมาณธาตุโบรอนสูญหายมากและมีโบรอนเหลือค้างต่ำกว่า 1.38 ppm โดยทั่วไปสำหรับที่เริ่มเปลี่ยนเกรนเป็นรูปแบบคอลลัมนาแล้วหากเพิ่มระยะเวลาการอุ่นเบ้าจะพบเกรนแบบอิกวิแอคซ์ในบริเวณกลางของชิ้นงานที่มีขนาดใหญ่และเพิ่มจำนวนขึ้น ส่วนเกรนคอลลัมนาบริเวณขอบของชิ้นงานยังมีรักษารูปแบบเกรนคอลลัมนา แต่ขยายความกว้างของเกรนมากขึ้น อย่างไรก็ตามลักษณะเกรนที่เกิดเริ่มต้นของชิ้นงานทั้งสองนี้เป็นเกรนแบบคอลลัมนาซึ่งมีความเสี่ยงในการเกิดรอยแยกที่ขอบเกรนในช่วงการเย็นตัว หรือการฉีกขาดขณะร้อน (Hot tearing crack) โดยเฉพาะที่ขอบเกรนได้ง่าย โดยเฉพาะในการขึ้นงานที่มีรูปแบบหนาบางต่อเนื่องกันในชิ้นเดียว

เมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสงสะท้อน (Optical Microscope) แสดงลักษณะการเปลี่ยนแปลงเฟสดังรูปที่ 4.18 สำหรับชิ้นงาน Ag-5Cu จะพบเนื้อพื้น (matrix) เงิน และ เฟสยูเทคติกสีแดงกระจายในเนื้อพื้นเงิน ส่วนชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B และ Ag-Cu-75B พบเนื้อพื้นเงิน และ เฟสที่มีทองแดง หรือทองแดงร่วมกับซิลิคอนสูง กระจายตัวในเนื้อพื้นเงิน เมื่อเพิ่มเวลาในเบ้าหลอมจะพบ เฟสที่แดงในช่วงเริ่มต้นเปลี่ยนแปลงสีเป็นเฟสสีดำที่มีลักษณะเป็นผลึก(ดังรูปที่ 4.18) โดยจะมีขนาดผลึกของเฟสสีดำโตขึ้นเมื่อแปรผันตามเวลาการอุ่นเบ้าหลอมที่เพิ่มขึ้น จากการพิจารณา ชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B รูปที่ 4.19 จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS พบว่า ส่วนประกอบส่วนใหญ่ของเฟสสีดำที่มีลักษณะเป็นผลึกประกอบด้วย ออกซิเจนและ ทองแดงเป็นหลัก ดังนั้นการอุ่นน้ำโลหะในเบ้าหลอมเป็นเวลานานนอกจากจะทำให้ธาตุบางตัวสูญหายแล้ว (เช่น ซิลิคอน และ โบรอน) สามารถตรวจสอบได้จากเศษตะกอน (slag) ที่ได้จากการหลอมซึ่งพบโบรอน ออกไซด์ ทองแดง ซิลิคอนออกไซด์ และ เงิน (ดังภาพ 4.19) และยังพบการแพร่ซึมของออกซิเจนทำ

ให้เกิด ทองแดง ออกไซด์ กระจายในเนื้อพื้นเงิน โดยเฟสทองแดงออกไซด์ดังกล่าวหากมีขนาดใหญ่ จะส่งผลต่อความต้านทานการหมองและ สีผิวของชิ้นงาน โดยเฉพาะในบริเวณที่มีเฟสดังกล่าวเกาะ กลุ่มกันชัดเจน ซึ่งมักจะพบในรูปแบบของฝ้าแดง (fire scale)



รูปที่ 4.16 ผลขนาดเกรนของชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B สัมพันธ์กับเวลาสำหรับระยะเวลาหลอม

ก) 0 นาที    ข) 9 นาที    ค) 12 นาที    ง) 45 นาที

จากข้อมูลทั้งหมดแสดงผลการใช้ธาตุร่วมกันระหว่าง ซิลิคอน โบรอน และ ทองแดงเพื่อลดขนาดเกรนตั้งชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B ซึ่งผลการลดขนาดเกรนสามารถเกิดขึ้นได้ภายหลังการหลอม และธาตุลดขนาดเกรนจะมีประสิทธิผลในช่วงเวลาไม่เกิน 9 นาที หลังจากนั้นเกรนที่ผ่านการลดขนาดด้วยธาตุผสมในลักษณะเท่ากันทุกด้าน (Equiaxed grain) จะเปลี่ยนรูปแบบเป็นเกรนแบบคอลัมน์ (Columnar grain) ซึ่งสามารถเกิดการฉีกขาดขณะร้อน (Hot tearing crack) ตามขอบเกรนได้ง่าย

เวลาในเบ้าหลอม

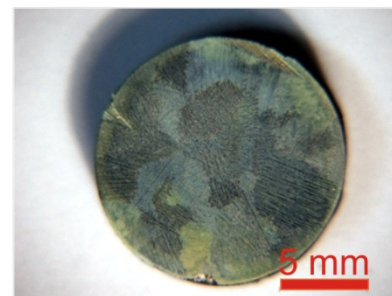
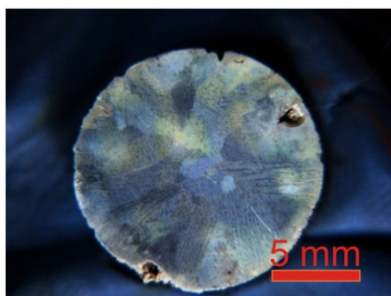
0 นาที

12 นาที

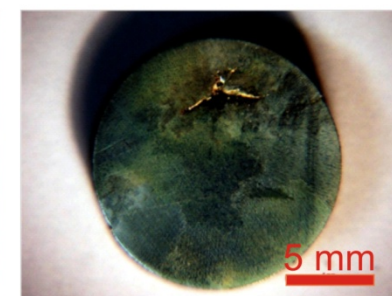
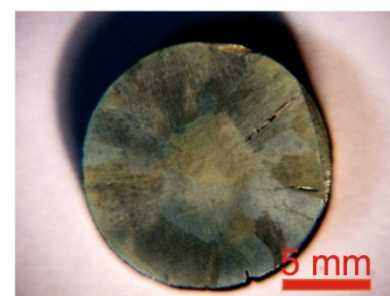
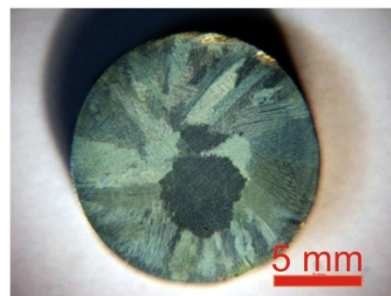
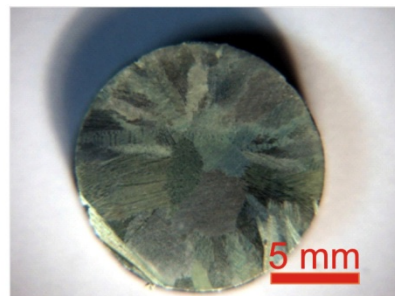
30 นาที

45 นาที

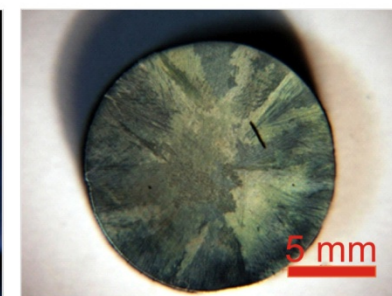
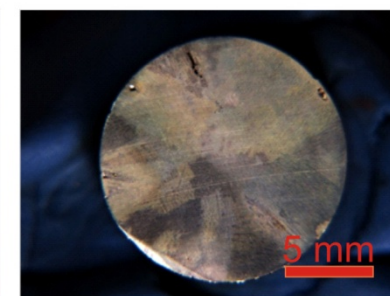
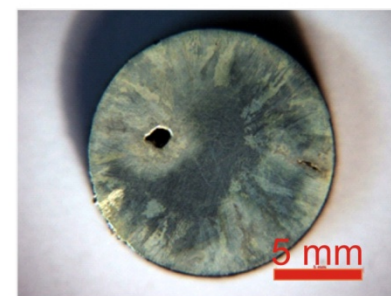
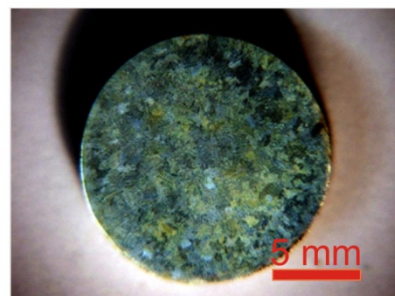
Ag-5Cu



Ag-Cu-75B



Ag-Cu-0.1 Si-75B



ภาพที่ 4.17 ผลขนาดเกรนของชิ้นงานสัมพันธ์กับเวลาสำหรับการหล่อและเทในเบ้าปูน



เวลาในเบ้าหลอม

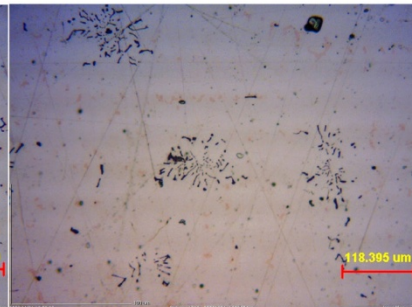
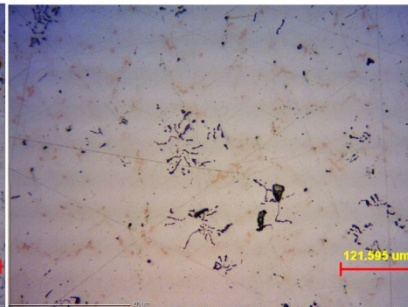
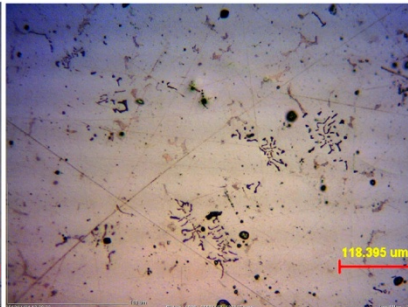
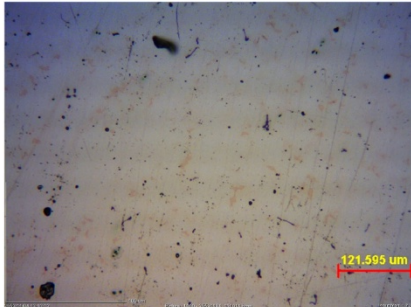
0 นาที

12 นาที

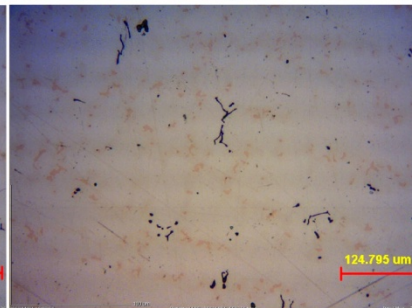
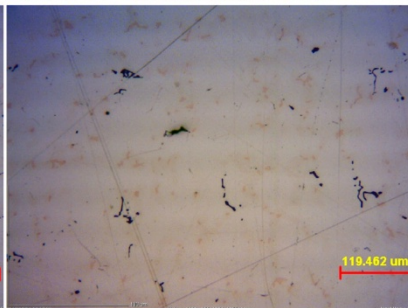
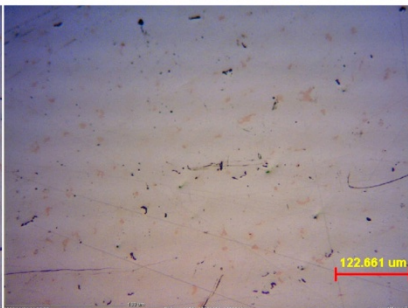
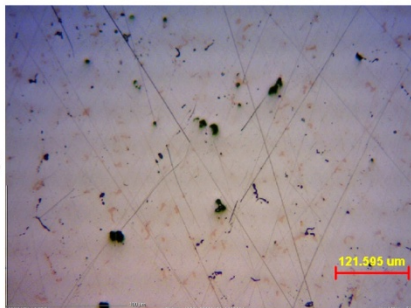
30 นาที

45 นาที

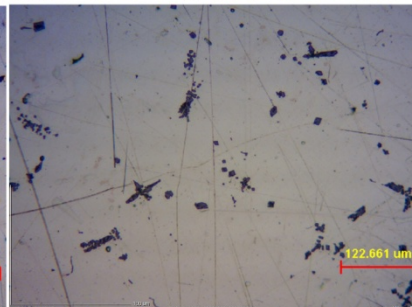
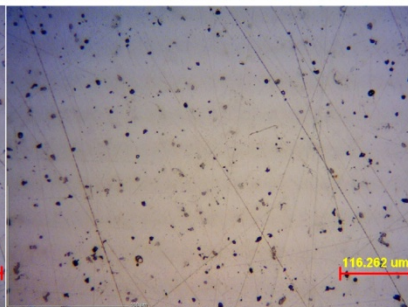
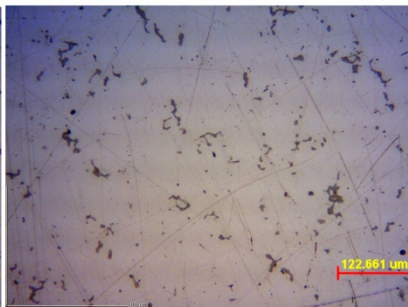
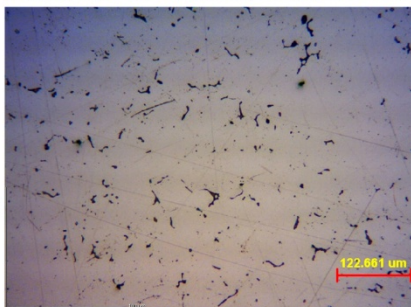
Ag-5Cu



Ag-Cu-75B



Ag-Cu  
0.1 Si-75B



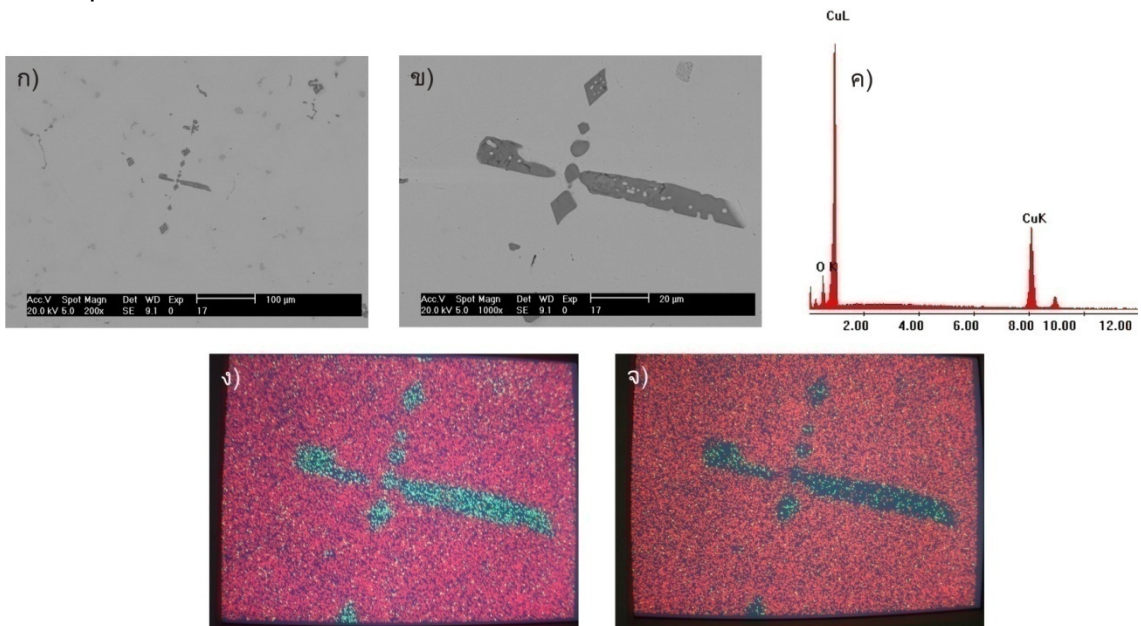
ภาพที่ 4.18 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานสัมพัทธ์กับเวลาสำหรับการหล่อและเทในเบ้าปูน ที่กำลังขยาย 100 เท่า

ตารางที่ 4.4 ผลปริมาณธาตุ โบรอนเหลือค้างในชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B ในช่วงเวลาการในเบ้า หลอมหลังหลอมละลาย

เวลาในเบ้าหลอม(นาที)	ปริมาณ โบรอน (ppm)
0	3.13
3	2.24
6	1.81
9	1.38
12	ND
30	ND

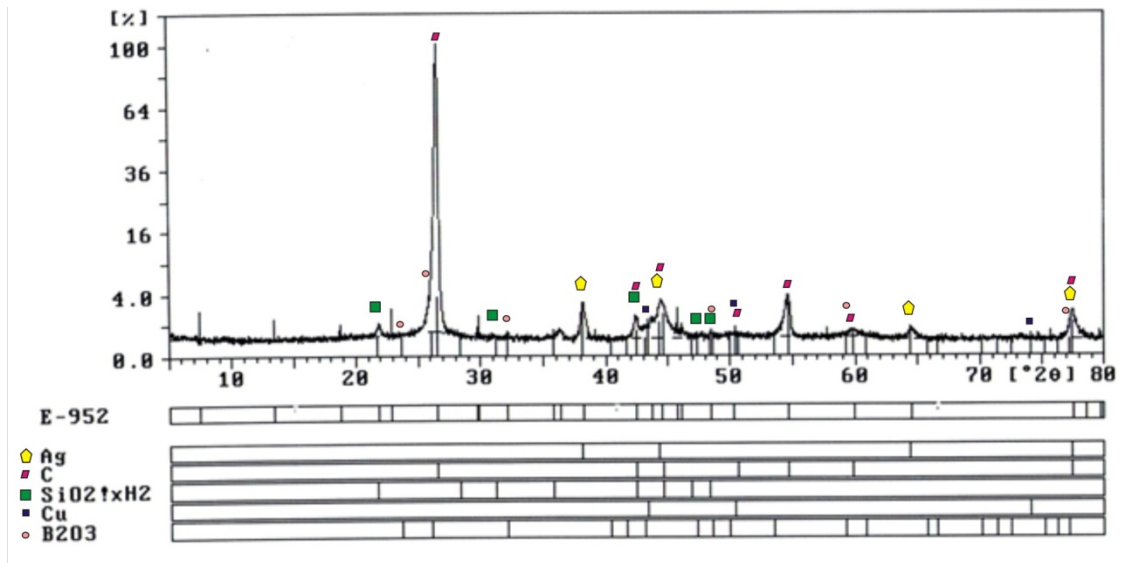
ND = Cannot Detection

\*หมายเหตุ ทดสอบที่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล



รูปที่ 4.19 ทองแดงออกไซด์ในโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของโลหะผสม Ag-Cu-0.1Si-75B ที่ผ่านการหลอมนาน 45 นาที

- ก) โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 200 เท่า
- ข) โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 1000 เท่า
- ค) ผลการตรวจสอบ EDS ที่เฟสที่สองในลักษณะผลึก
- ง) การเปรียบเทียบส่วนผสม ของทองแดง(สีเขียว) และ เงิน (สีแดง)
- จ) การเปรียบเทียบส่วนผสม ของออกซิเจน(สีเขียว) และ เงิน (สีแดง)



รูปที่ 4.20 ผลการตรวจสอบด้วยการเลี้ยวเบนเอกซ์เรย์ (XRD) สำหรับชิ้นงาน Ag-Cu-0.1Si-75B แสดงส่วนประกอบหลักในการเศษการหล่อ (Slag) สำหรับเบ้าเงินผสมทองแดงอัลลอยที่อุณหภูมิ 45 นาที

#### 4.4 การศึกษากลไกการลดขนาดเกรนด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope (TEM)) และ Focus Ion beam milling (FIB)

ผลการศึกษากลไกการลดขนาดเกรนเริ่มต้นจากการเตรียมชิ้นงานด้วย Focus Ion beam milling รุ่น Quanta 200 3D (FIB) โดยใช้ชิ้นงาน 2 ประเภทคือชิ้นงานcontrol (No B,Sr) และ 10.7B(75B)โดยใช้สภาวะในการเตรียมที่ 30 kV ینگด้วยลำไอออนแกเลียมโดยปฏิบัติตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

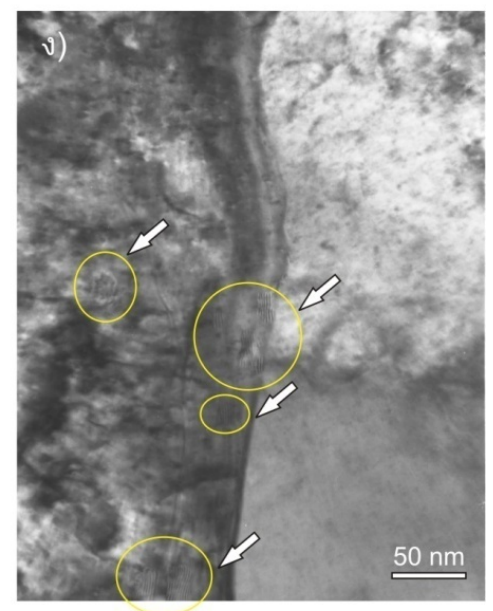
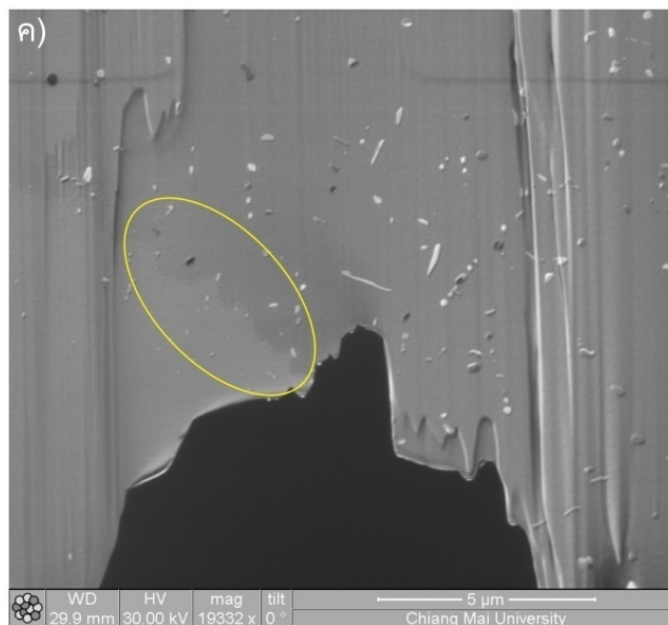
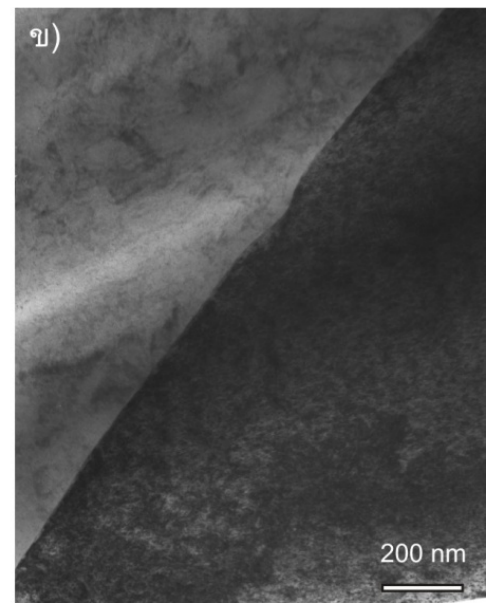
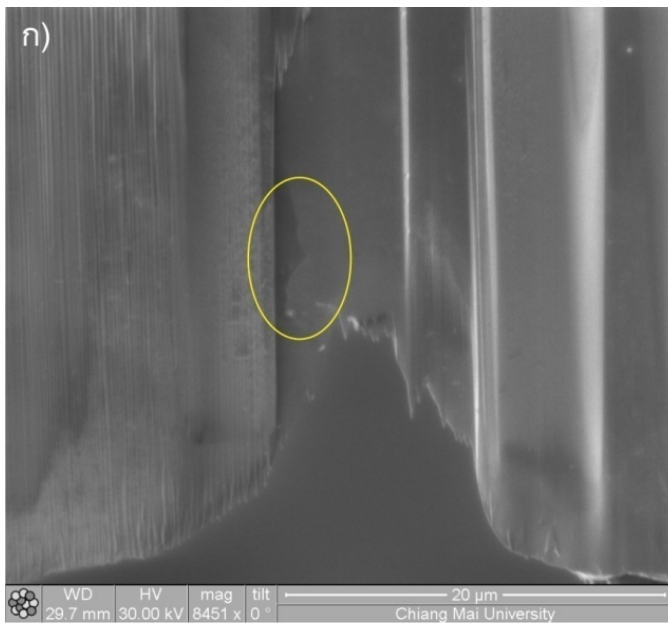
1. ชัดชิ้นงานให้มีความหนาเริ่มต้น 20 ไมครอน ขนาดความกว้างและความยาวไม่เกิน 2.5 mm และผ่านการกัดกรดเพื่อเลือกขอบเกรน(1% กรดโครมิก + 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 90% H<sub>2</sub>O โดยปริมาตร)
2. ติดชิ้นงานบนแผ่นกริดทองแดงแบบแนวตั้งเพื่อยิงลำไอออนให้บางลงถึง 3 ไมครอน ด้วยกระแสสูง 10-20 nA เพื่อลดให้ชิ้นงานบางลงถึง 3 ไมครอน
3. ینگตามด้วยกระแสปานกลางที่ 0.1-1 nA ให้ชิ้นงานบางลงถึง 100 nm แล้วใช้ กระแสต่ำที่ 0.01-0.05 nA เพื่อยิงให้ชิ้นงานบางที่ประมาณ 30 nm ได้ผลลัพธ์สำหรับชิ้นงานcontrol (No B,Sr) และ 10.7B(75B) ดังรูปที่ 4.21 ก) และ ค) ตามลำดับ
4. นำชิ้นงานเข้าทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

จากรูปที่ 4.21 โดยทั่วไปบริเวณบางสำหรับการตัดในลักษณะนี้จะเรียบและมีพื้นที่ที่สามารถเลือกพิจารณาได้มาก จากรูปที่ 4.21 ก) สำหรับเงินผสมทองแดงอัลลอย control ที่ไม่เติมธาตุลดขนาดเกรน จะพบลักษณะขอบเกรนที่มีความเรียบและไม่มือนูภาคปรากฏที่รอยต่อเกรน รูปที่ 4.21 ข) ที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน(TEM) ในทางกลับกันสำหรับชิ้นงานเงิน 10.7B(75

B) ที่เติมธาตุลดขนาดเกรน จะพบอนุภาคขนาด 10 - 20 nm กระจายตามรอยต่อเกรนเหมือนการเกิดอุปสรรคกันไม่ให้รอยต่อเกรนเคลื่อนที่ดังที่พบในรูปที่ 4.21 ค) และ 4.21 ง) ลักษณะอนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กมากและกระจายตัวประมาณ 30-100nm ตามรอยต่อเกรน ดังรูปที่ 4.22

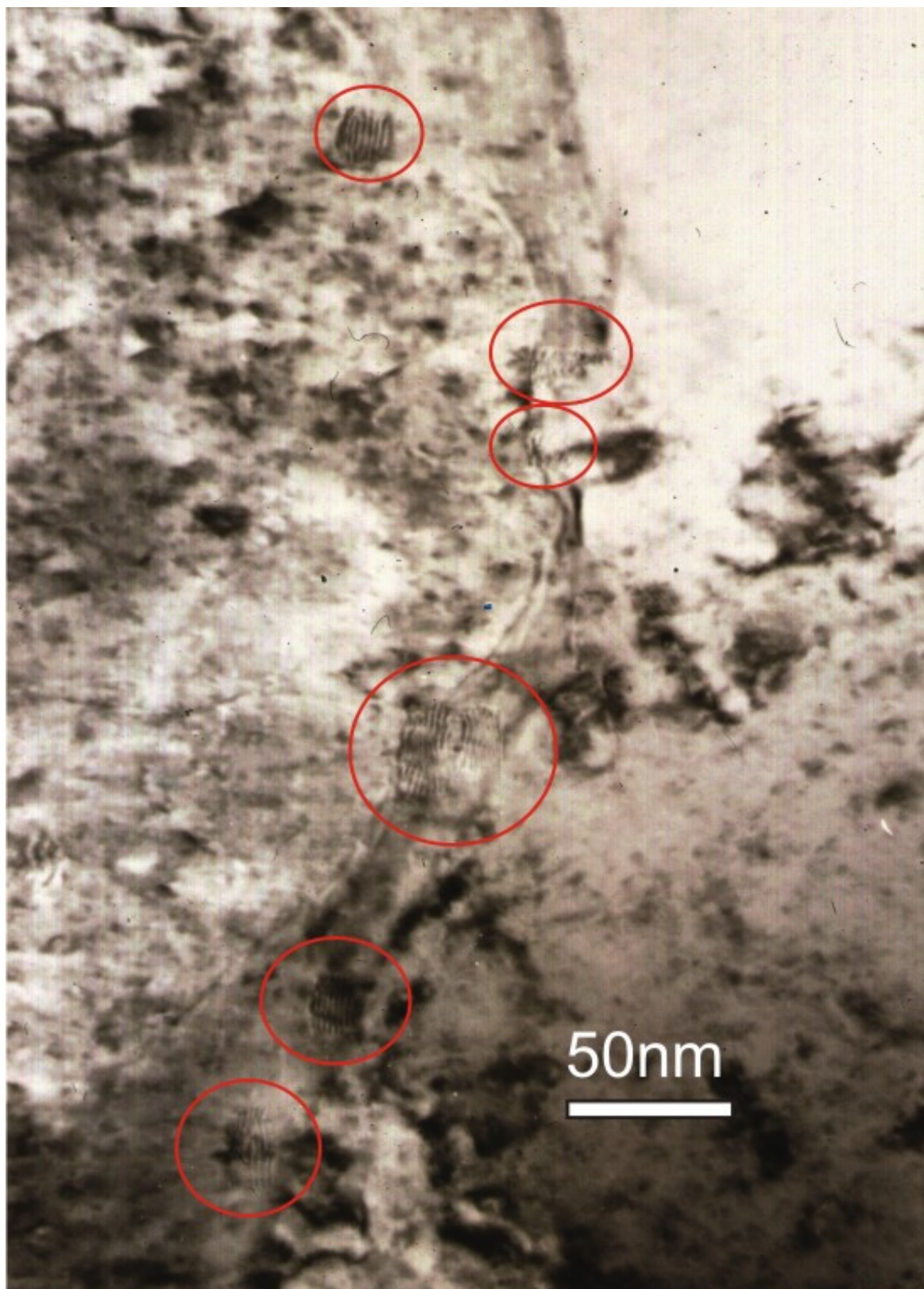
รูปที่ 4.23 ก) และ ข) แสดงโครงสร้างจุลภาคแบบภาพพื้นสว่าง (bright-field(BF) image) เปรียบเทียบที่รอยต่อเกรนของชิ้นงานเงิน control(No B, Sr) และ ชิ้นงานเงิน 10.7B(75 B) ตามลำดับ จากภาพจะพบว่าลักษณะรอยต่อเกรนของชิ้นงาน control(No B, Sr) มีลักษณะเรียบและไม่พบอนุภาคที่รอยต่อเกรน ในทางกลับกันเมื่อพิจารณาชิ้นงานเงิน 10.7B(75 B)จะรอยต่อเกรนขรุขระและพบอนุภาคขนาด 10 - 20 nm กระจายตามรอยต่อเกรนดังรูป4.23 ข) เมื่อขยายพื้นที่ตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนที่บริเวณรอยต่อเกรนพบแถบสว่างมีคมอเร (Moire' fringes) ของอนุภาคในชิ้นงาน 10.7B(75B)ซึ่งเป็นช่องว่างขนานระยะห่าง 1.5625 – 1.875 nm โดยอนุภาคมีขนาดประมาณ 10-20 nm มีลักษณะกั้นขวางที่รอยต่อเกรน มีช่วงระยะห่าง 50 – 100 nm ทำให้รอยต่อเกรนมีลักษณะขรุขระดังรูปที่ 4.23 ข) เมื่อตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ (Selected-area electron diffraction SADP) ที่รอยต่อของเกรนเงินที่ 1 ( $Ag_1$ ) และ เกรนเงินที่ 2 ( $Ag_2$ ) พบว่าเกรนที่ 1( $Ag_1$ ) แสดงพฤติกรรมเข้าสู่  $[112]_{Ag(1)}$  และ เกรนที่ 2 แสดงพฤติกรรมเข้าสู่  $[0\bar{1}1]_{Ag(2)}$  ตามลำดับโดยพบอนุภาคขนาดประมาณ 10- 20 nm ที่รอยต่อเกรน โดยสามารถตรวจสอบได้จากการพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ที่บริเวณเกรนเงินที่ 1 ( $Ag_1$ ) และ เกรนเงินที่ 2 ( $Ag_2$ ) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนสองครั้ง (double diffraction) จาก อนุภาคและ เกรนเงินที่ 1 ( $Ag_1$ ) และ เกรนเงินที่ 2 ( $Ag_2$ ) โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนที่มีลักษณะชัดเจนทับซ้อนกับการเลี้ยวเบนสองครั้งจาก  $\{hkl\}_{(Ag_1)}$  ไปสู่  $\{311\}_{Ag(2)}$  โดยอนุภาคที่พบถูกแสดงสัญลักษณ์ที่จุด A มีค่าระยะห่างระหว่างระนาบ  $d$  ( $d$ -spacing) เท่ากับ 2.08 อังสตรอมใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างระนาบของ  $\{111\}_{fcc-Cu}$  ( $d$ -spacing เท่ากับ 2.088 อังสตรอม, JCPDS file NO.04-0836) หรือ ใกล้เคียงกับ  $\{137\}_{copper boron}$  (ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ  $d$  เท่ากับ 2.08 อังสตรอม, JCPDS file NO. 26-1111) โดยทิศทางการเลี้ยวเบนของอนุภาคเกิดขนานกับ ทิศการเลี้ยวเบนของ  $\{111\}_{Ag(1)}$  (ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ  $d$  เท่ากับ 2.354 อังสตรอม, JCPDS file NO. 87-0720) จากการเลี้ยวเบนที่ขนานกันดังกล่าวจะเกิด แถบสว่างมีคมอเร (Moire' fringes) ซึ่งเป็นช่องว่างขนานระยะห่างที่ได้จากการคำนวณมีค่า 1.76 nm ดังรูปที่ 4.22 ค) โดยขนาดแถบสว่างมีคมอเร (Moire' fringes) ที่สามารถวัดได้จากภาพจริงอยู่ในช่วง 1.5625 – 1.875 nm ยืนยันความเป็นจริงของเกิดแถบสว่างมีคมอเร (Moire' fringes) แบบขนาน อย่างไรก็ตามจากข้อมูลข้างต้นแสดงความเป็นไปได้ของการเกิดอนุภาคขนาดเล็กกั้นขวางตามรอยต่อเกรน ทำให้เกรนไม่สามารถโตต่อไปได้หรือทำให้เกิดเกรนเล็กละเอียดในเงินผสมทองแดงอัลลอยที่มีส่วนผสมของซิลิคอน อย่างไรก็ตามผู้วิจัยมีความพยายามตรวจวัดอนุภาคด้วยเทคนิค EDS ได้ผลดังรูปที่ 4.24 ต่อไป



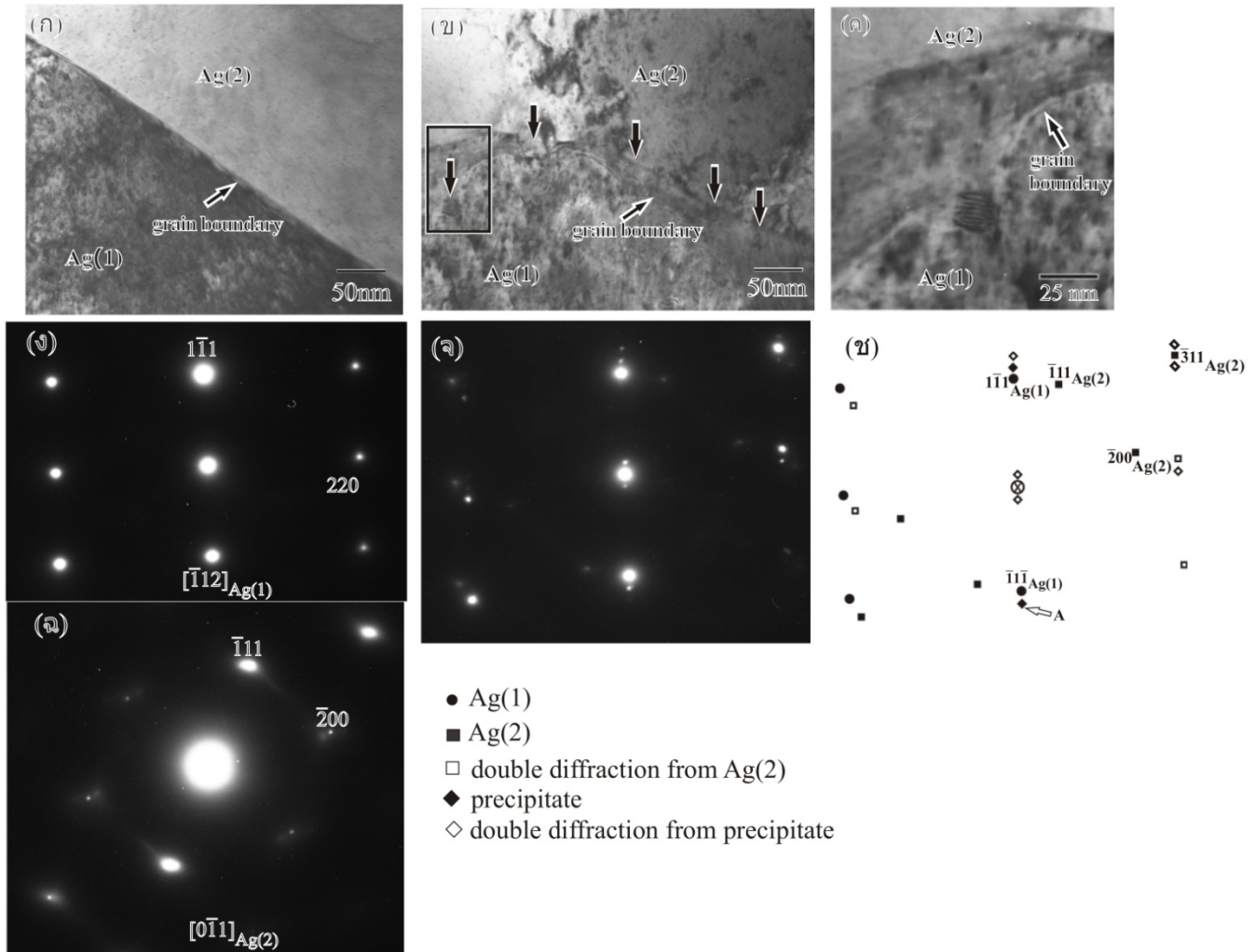


รูปที่ 4.21 โครงสร้างจุลภาคของ

- ก) ชิ้นงาน control (No B, Sr) ถ่ายภาพด้วย Focus Ion Beam (FIB) ที่รอยต่อเกรน
- ข) ชิ้นงาน control (No B, Sr) ถ่ายภาพด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron Microscope TEM) ที่รอยต่อเกรน
- ค) ชิ้นงาน 10.7B (75B) ถ่ายภาพด้วย Focus Ion Beam (FIB) ที่รอยต่อเกรน
- ง) ชิ้นงาน 10.7B (75B) ถ่ายภาพด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron Microscope TEM) ที่รอยต่อเกรน

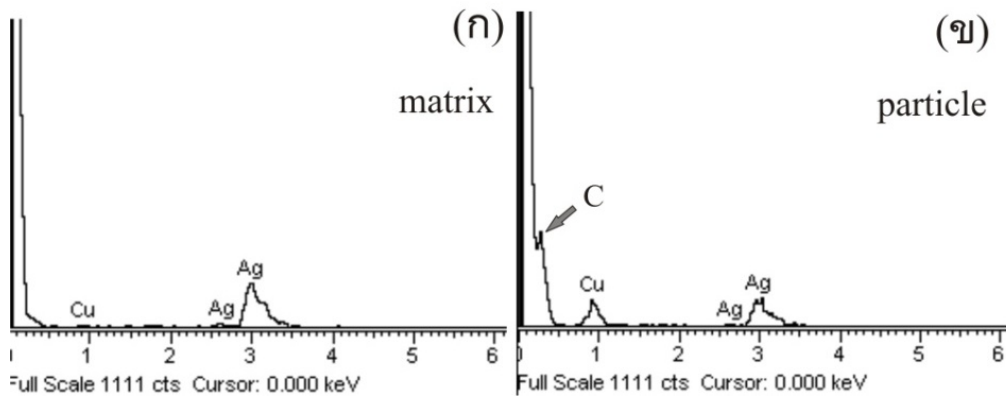


รูปที่ 4.22 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน 10.7B(75B) ที่มีโบรอน 10.7 ppm มีอนุภาคขนาด 10-20 nm กระจายตามรอยต่อเกรนมีระยะห่างประมาณ 50- 100 nm



ภาพที่ 4.23 การเปรียบเทียบการเกิดอนุภาคที่รอยต่อเกรน ก) โครงสร้างจุลภาคแบบภาพพื้นสว่างของรอยต่อเกรนชิ้นงาน control (No B, Sr) ข) โครงสร้างจุลภาคแบบภาพพื้นสว่างของรอยต่อเกรนชิ้นงาน ค) แถบสว่างมีคมของอนุภาค ง) รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกที่ของเกรนที่ 1 Ag(1) จ) รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกที่ของเกรนที่ 2 Ag(2) ฉ) รูปแบบการเลี้ยวเบนสองครั้งของอนุภาคที่ซ้อนทับกับเกรนที่ 1 และ 2

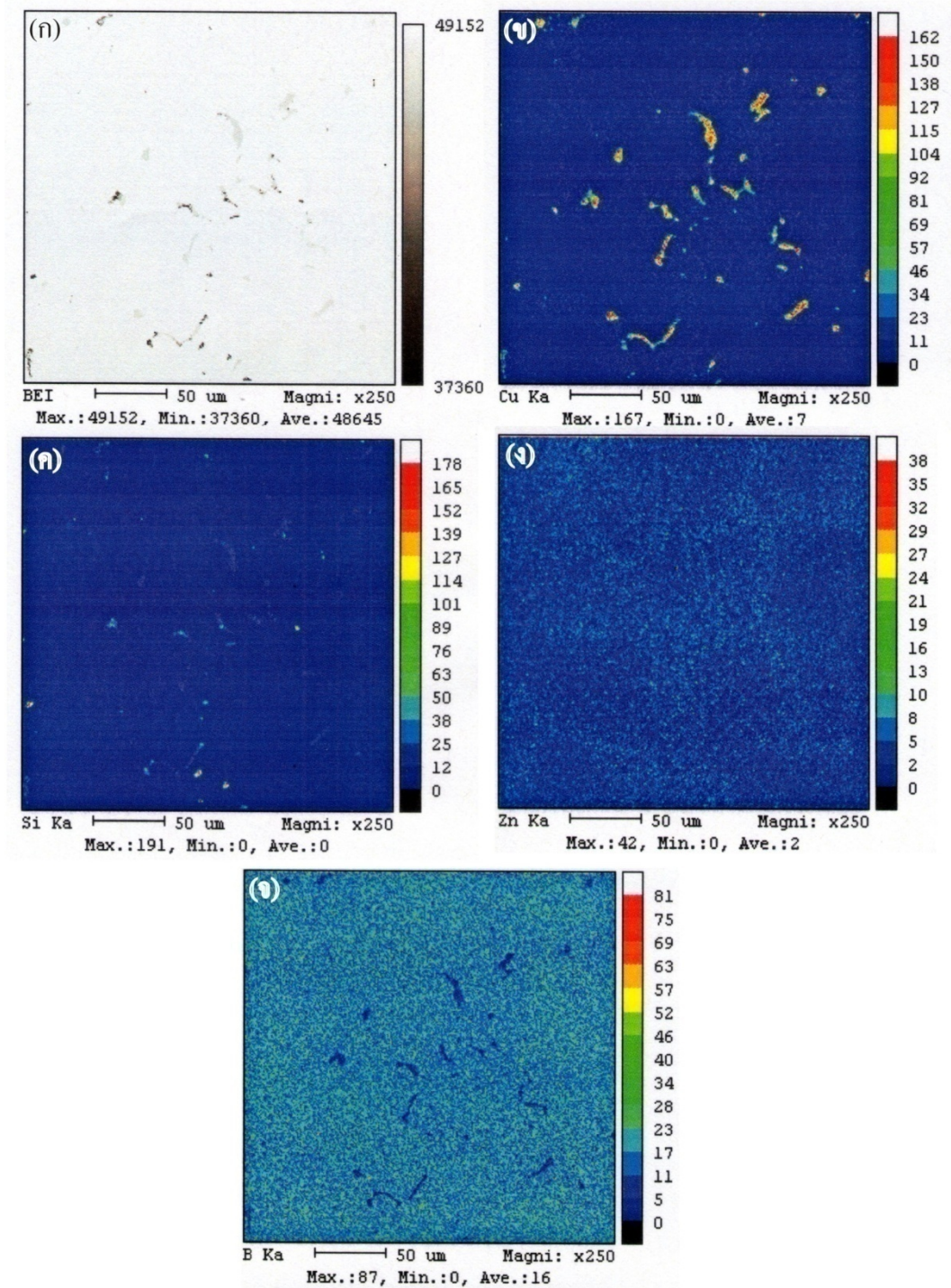




รูปที่ 4.24 ผลการวิเคราะห์รังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (EDS) ที่บริเวณตะกอนที่รอยต่อเกรน อนุภาค (particle) และ บริเวณเนื้อพื้น (Matrix) ของชิ้นงาน 10.7B(75B)

จากรูป 4.23 มีความเป็นไปได้ที่อนุภาคที่ขอบเกรนจะมีส่วนประกอบหลักเป็นทองแดง หรือทองแดงร่วมกับโบรอน จากรูปที่ 4.24 แสดงผลการวิเคราะห์ตะกอนด้วย รังสีเอ็กซ์แบบกระจายพลังงาน (EDS) พบยอดของการกระจายพลังงานของ ทองแดง  $L\alpha$  ที่ ประมาณ  $0.93 \text{ keV}$  ในส่วนของอนุภาคอย่างชัดเจนและ พบปริมาณคาร์บอนซึ่งมักจะครอบคลุมยอดการกระจายพลังงานของโบรอน ทำให้เป็นการยากที่จะตรวจสอบเพื่อชี้เฉพาะ โบรอน ได้ชัดเจน จากลักษณะดังกล่าวมีความเป็นไปได้ของการเกิดการแยกตัว (segregation) ที่ขอบเดนไดรต์ และ เกิดตะกอนอนุภาคที่ขอบเดนไดรต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการกระจายตัวที่ตรวจสอบจากกล้องวิเคราะห์ระดับจุลภาคด้วยลำอิเล็กตรอน (electron probe microanalysis EPMA) ดังรูปที่ 4.25 พบการกระจายตัวของโบรอนบนเนื้อโลหะพื้นหรือเนื้อเงินเป็นหลักทำให้มีความเป็นไปได้ที่โบรอนสามารถรวมตัวกับทองแดงและเกิดอนุภาคขนาดเล็กกันขวางรอยต่อเกรนดังที่พบในรูปที่ 4.23

การใช้ FIB เพื่อเตรียมชิ้นงานพบว่าเกิดตะกอนเฟสที่มีทองแดงสูงระหว่างแขนเดนไดรต์ ตรวจสอบด้วยการศึกษาโครงสร้างจุลภาคแบบภาพพื้นสว่าง (bright-field (BF) image) ในบริเวณที่มีเฟสที่สองต่อเชื่อมกับรอยต่อเกรน ได้ผลที่ระดับกำลังขยายต่ำดังรูปที่ 4.26 ก) จากรูปที่ 4.26 ข) พบอนุภาคเล็กละเอียดขนาดน้อยกว่า  $100 \text{ nm}$  และเมื่อตรวจสอบ SADP สามารถชี้เฉพาะได้เป็นรูปแบบของโครงผลึก fcc ของทองแดง และ ซิลิกอน สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วย EPMA ในรูปที่ 4.25 ที่ยืนยันการกระจายของทองแดงและ ซิลิกอนจะเกิดในบริเวณเดียวกัน จากผลดังกล่าวแสดงถึงส่วนประกอบของเฟสที่สองระหว่างแขนเดนไดรต์อาจจะเป็นเฟสร่วมของ ทองแดงและซิลิกอน แต่ยังไม่สามารถสรุปได้ว่าเป็นสารประกอบ  $\text{Cu}_3\text{Si}$



รูปที่ 4.25 ภาพโครงสร้างจุลภาคตรวจสอบด้วย EPMA ของชิ้นงาน 10.7B(75B)

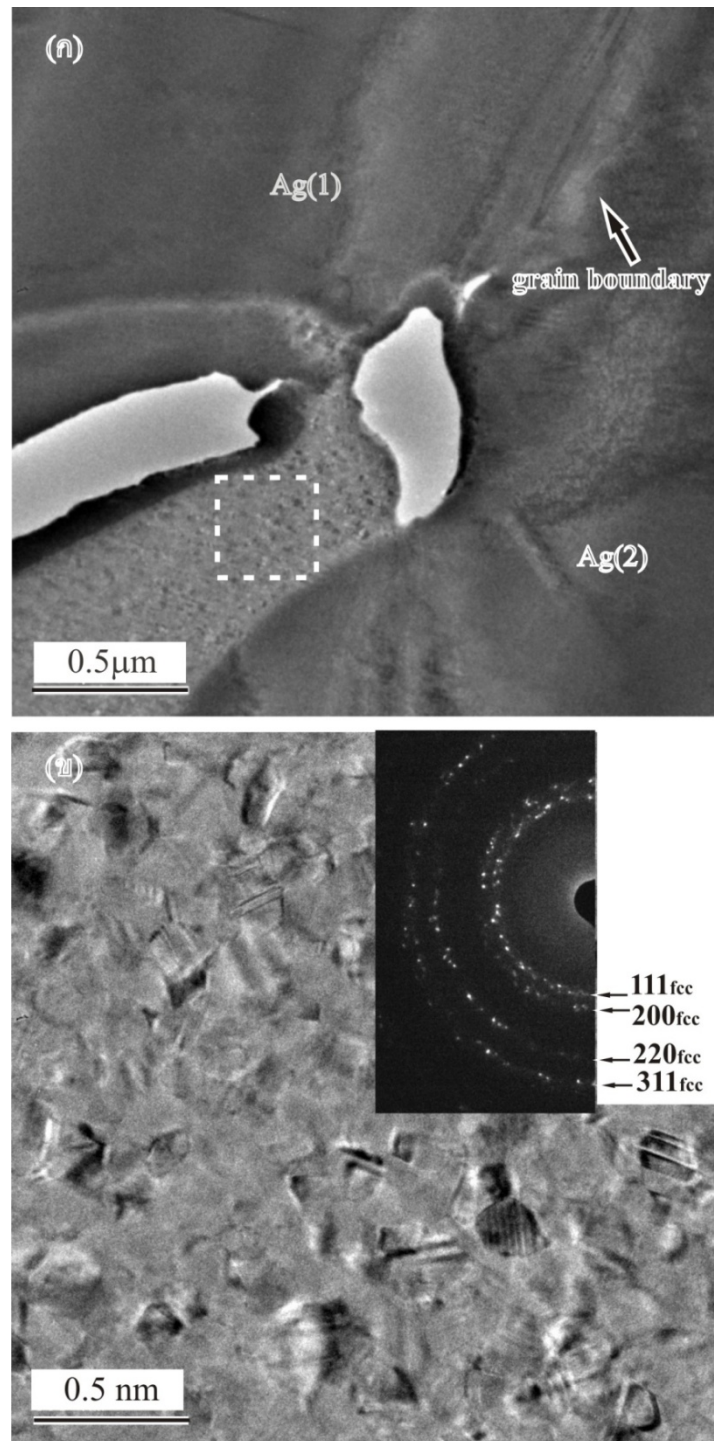
ก) โครงสร้างจุลภาคแบบภาพพื้นสว่าง (bright-field(BF) image)

ข) การกระจายตัวของทองแดง

ค) การกระจายตัวของซิลิคอน

ง) การกระจายตัวของสังกะสี

จ) การกระจายตัวของโบรอน



รูปที่ 4.26 ภาพโครงสร้างแบบพื้นสว่าง (BF-TEM) ที่กำลังขยายต่ำ ณ บริเวณรอยต่อของ เฟสที่สอง ต่อเนื่องกับของขอบเดนไดรต์ของชิ้นงาน 10.7B(75B)

- ก) พื้นที่การเพิ่มกำลังขยาย ณ บริเวณรอยต่อของเฟสที่สอง และ ขอบเดนไดรต์
- ข) SADP ในรูปแบบวงแหวน (ring pattern) ซึ่งเฉพาะการผสมของโครงสร้างหลายผลึก (Polycrystallines) ของ  $\text{fcc}_{\text{Cu}}$  และ  $\text{fcc}_{\text{Si}}$  บริเวณสี่เทาจางใน ก) เป็นรูที่เกิดจากการยิงปืนไอออนแก๊สเลียม

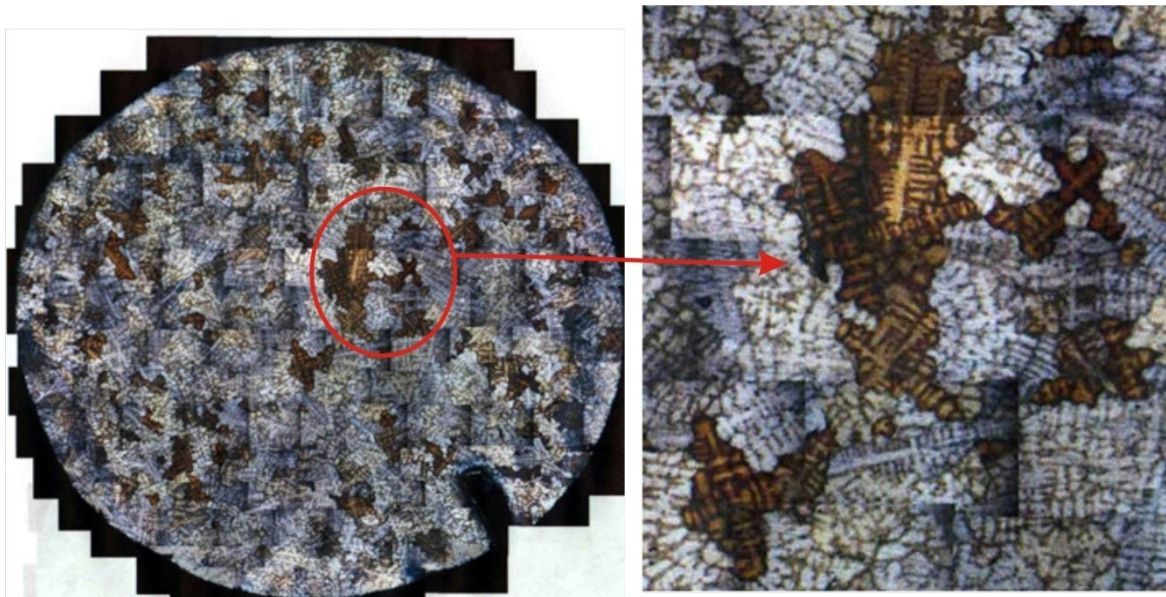
#### 4.4.1 การศึกษาผลการศึกษาการกระจายตัวของธาตุผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscopy (SEM) และ กล้องวิเคราะห์ระดับจุลภาคด้วยลำอิเล็กตรอน Electron Probe Microanalysis (EPMA)

ในการศึกษาการกระจายตัวของธาตุผสมจะแบ่งประเภทตามธาตุผสมเพื่อลดขนาดเกรนคือ

1. กลุ่มเงินผสมอัลลอยประกอบด้วยทองแดง สังกะสี ซีลีคอน และดีบุก ร่วมกับธาตุลดขนาดเกรนได้แก่ โบรอน
2. กลุ่มเงินผสมอัลลอยประกอบด้วยทองแดง สังกะสี ซีลีคอน และดีบุก ร่วมกับธาตุลดขนาดเกรนได้แก่ โบรอน ร่วมกับสตรอนเชียม
  1. กลุ่มเงินผสมอัลลอยประกอบด้วยทองแดง สังกะสี ซีลีคอน และดีบุก ร่วมกับธาตุลดขนาดเกรนได้แก่ โบรอน

จากการพิจารณาโครงสร้างเบื้องต้นของชิ้นงานเงินผสมอัลลอยประกอบด้วยทองแดง สังกะสี ซีลีคอน และดีบุก ร่วมกับโบรอน ในกรณีนี้ให้ตัวอย่างชิ้นงาน 10.7B(75B) พบลักษณะเกรนของเงินผสมดังรูปที่ 4.27 ลักษณะเกรนแสดงโครงสร้างเดนไดรต์ และมีรอยต่อเกรนไม่เรียบคล้ายคลึงกับการเย็นตัวของอะลูมิเนียมและ ทองแดงอัลลอย ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เกิดจากการเย็นตัวด้วยปฏิกิริยาทุติยภูมิ จากผล EDS ภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscopy (SEM) ในรูปที่ 4.28 และตารางที่ 4.5 พบปริมาณโบรอนสูงที่รอยต่อเกรน และเดนไดรต์ เช่นในตำแหน่งที่ 9 8 และ 1 ทำให้มีความเป็นไปได้ที่โบรอนกระจายตัวในเนื้อพื้นเงินและมีปริมาณมากในลักษณะเป็นจุดของกลุ่มอนุภาคโดยบริเวณที่พบจะเป็นขอบเดนไดรต์และ รอยต่อเกรนเป็นหลัก(ดังรูปที่4.23) ซึ่งคล้ายคลึงการกลไกผลความแยกตัวของสารละลาย (Solute Effect) ที่พบในการลดขนาดเกรนของอะลูมิเนียม[37] อย่างไรก็ตามการตรวจสอบอนุภาคด้วย SEM อาจไม่สามารถศึกษาได้เนื่องจาก อนุภาคมีขนาดเพียง 10 ถึง 20 nm อันเป็นขนาดเล็กกว่า ขนาดที่สามารถตรวจสอบได้ด้วย EDS (ปกติ การตรวจสอบธาตุด้วยเทคนิค EDS สามารถตรวจสอบอนุภาคขนาดได้ไม่น้อยกว่า 1 ไมครอน) อีกทั้งโบรอนเป็นธาตุเบาที่มีค่าการกระเจิงรังสีเอกซ์ใกล้เคียงคาร์บอนทำให้การตรวจสอบด้วย EDS ไม่สามารถยืนยันผลแน่นอนได้และการเตรียมชิ้นงานเพื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค EDS ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) จะมีชิ้นงานที่มีความหนาไม่เท่ากัน ทำให้หัววัดค่าการลำพลังงานรังสีเอกซ์ไม่สามารถรับพลังงานได้ ซึ่งเกิดจากการเตรียมชิ้นงานไม่สามารถสร้างพื้นที่บางสม่ำเสมอได้มากพอ

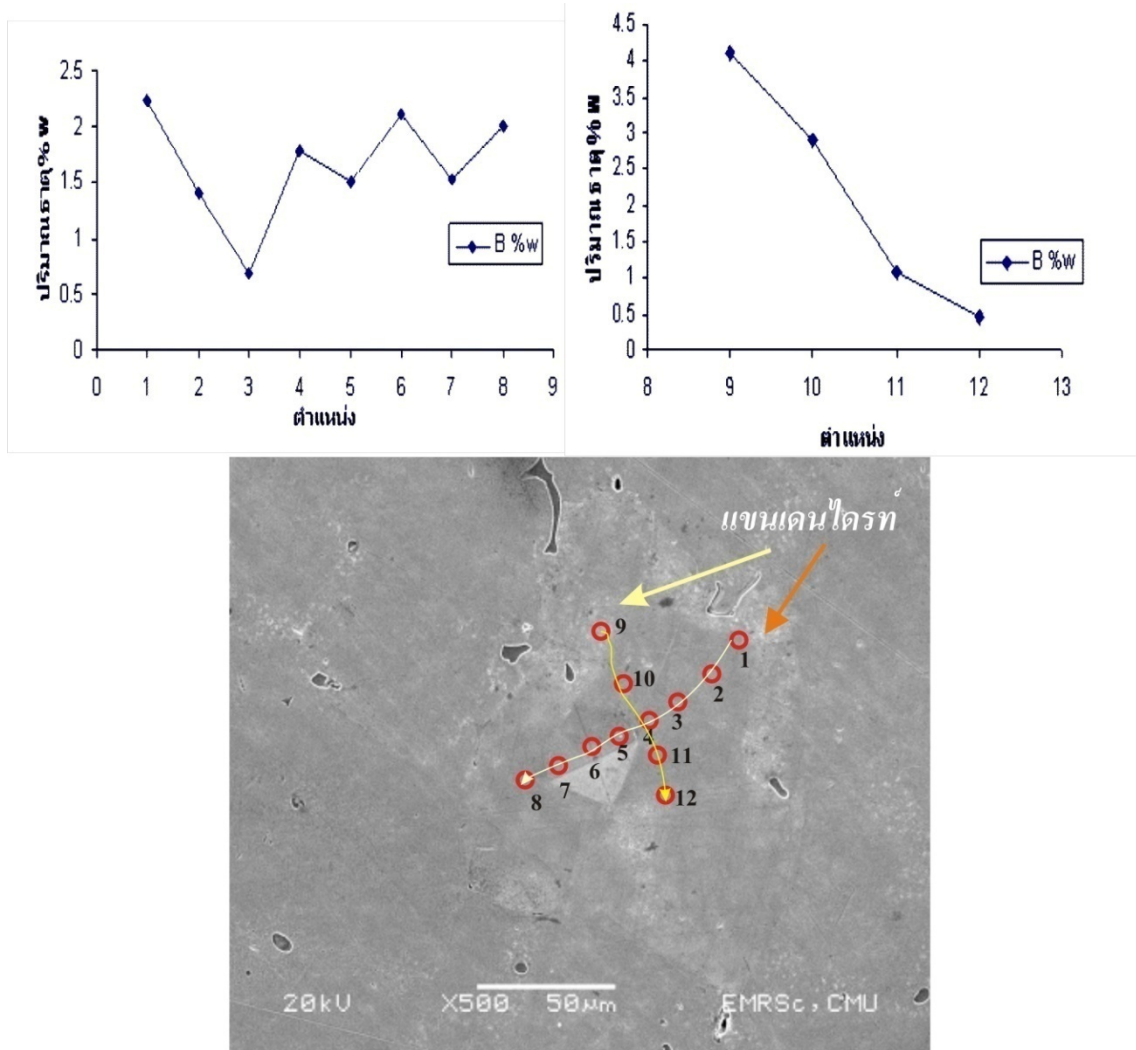




รูปที่ 4.27 ลักษณะเกรนของชิ้นงาน 10.7B(75B)

จากการศึกษาผลของ EPMA พบการกระจายตัวของโบรอนที่เนื้อพื้นเงิน (Matrix) ดังรูปที่ 4.29 แสดงถึงความเป็นไปได้ของการเกิดอนุภาคซึ่งเป็นเฟสที่มีทองแดงและ โบรอนที่กระจายอยู่ทั่วเนื้อพื้นเงินซึ่งไปส่งผลขัดขวางการโตของเกรนดังภาพรอยต่อเกรนที่ได้จากภาพถ่ายด้วย FIB รูปที่ 4.30 แต่เนื่องจากการรับสัญญาณภาพของ FIB เป็นสัญญาณจาก อิเล็กตรอนที่มาจากผลของ แกลเลียมอ็อกไซด์ ไม่เหมือนในกรณีของ SEM แต่มีการเก็บสัญญาณเหมือน SIM (Secondary Ion mass spectroscopy) ซึ่งสามารถตรวจสอบธาตุเบาเช่น โบรอนได้ดี อย่างไรก็ตามหลักการดังกล่าวยังไม่เป็น พิสูจน์ได้และยังคงเป็นเพียงการสังเกตในเชิงปฏิบัติเท่านั้น

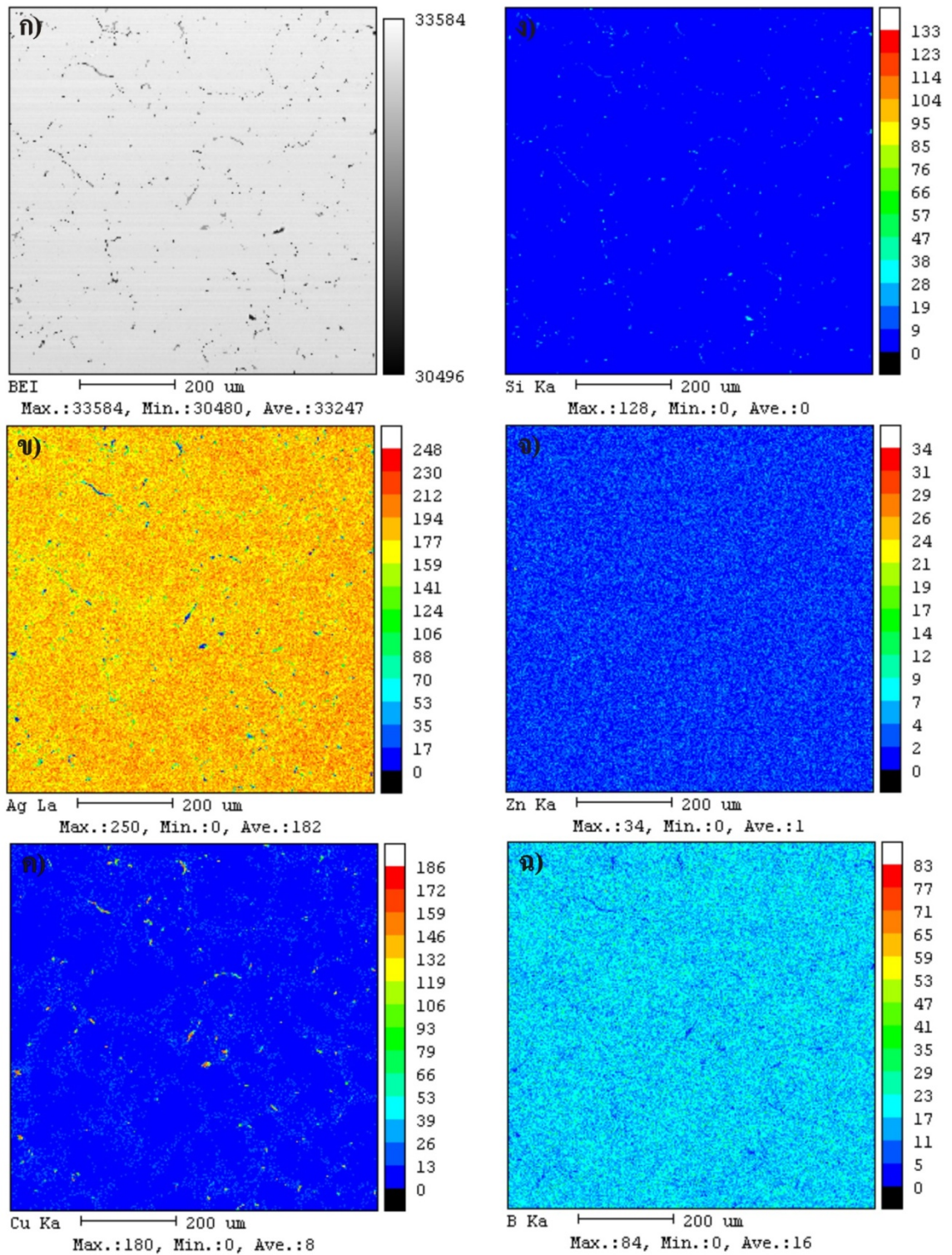




รูปที่ 4.28 ลักษณะเกรนของชิ้นงาน 10.7B(75B) และการตรวจสอบปริมาณโบรอนด้วยการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive Spectroscopy-EDS)

ตารางที่ 4.5 ปริมาณโบรอนของชิ้นงาน 10.7B(75B) จากการตรวจสอบเทคนิค อีดีเอส Energy Dispersive Spectroscopy(EDS)

ตำแหน่ง	โบรอน (%wt)	ตำแหน่ง	โบรอน (%wt)
1	2.23	7	1.52
2	1.4	8	2
3	0.68	9	4.11
4	1.78	10	2.89
5	1.5	11	1.09
6	2.1	12	0.47



รูปที่ 4.29 การกระจายตัวของธาตุในชิ้นงาน 10.7B(75B) ด้วย EPMA

ก) ภาพถ่ายในระบบ BEI

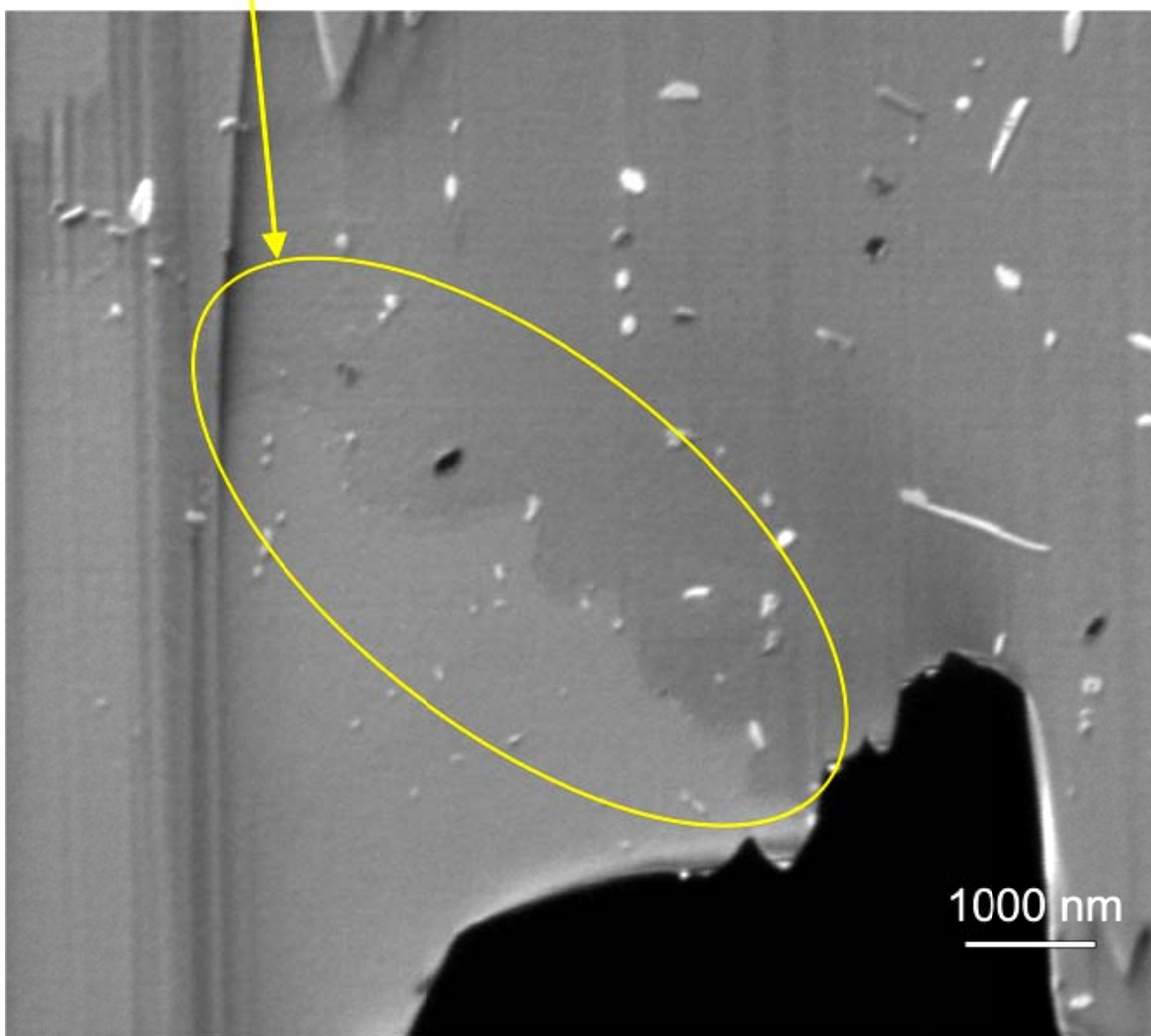
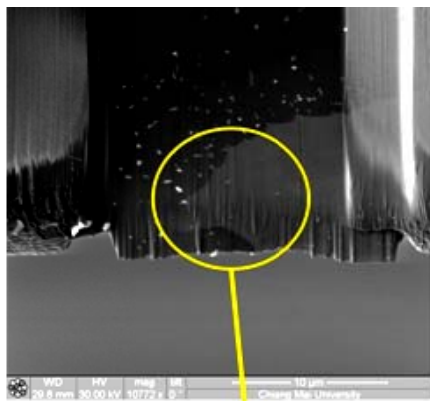
ข) การกระจายตัวของ เงิน (Ag)

ค) การกระจายตัวของ ทองแดง (Cu)

ง) การกระจายตัวของ ซิลิคอน (Si)

จ) การกระจายตัวของ สังกะสี (Zn)

ฉ) การกระจายตัวของ โบรอน (B)



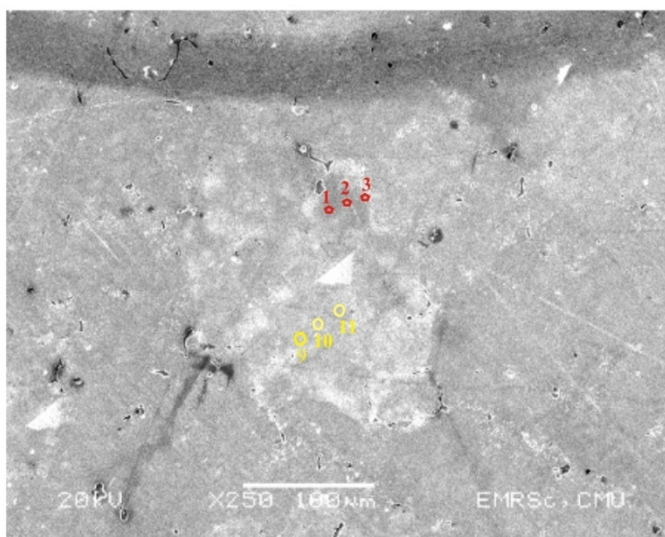
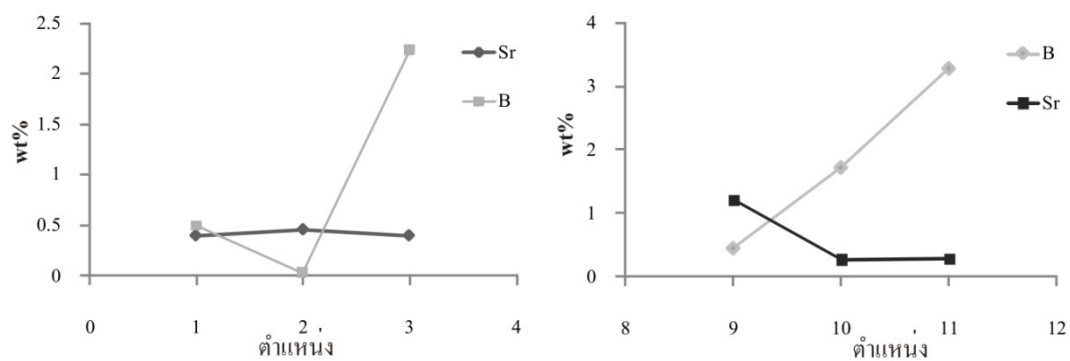
รูปที่ 4.30 การกระจายตัวของอนุภาคกลุ่มทองแดงโบรอนของชิ้นงาน 10.7B(75B) ด้วย FIB

2. กลุ่มเงินผสมอัลลอยประกอบด้วยทองแดง สังกะสี ซิลิกอน และดีบุก ร่วมกับธาตุลดขนาดเกรน ได้แก่ โบรอน ร่วมกับสตรอนเชียม

จากการศึกษาปริมาณสารละลายของแข็งจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ EDS ดังรูปที่ 4.31 การเปลี่ยนแปลงปริมาณโบรอนพิจารณาผลการตรวจสอบปริมาณความเข้มข้นของโบรอนจะพบว่าที่ขอบเดนไดรต์ที่มีปริมาณโบรอนสูงซึ่งยืนยันการตกตะกอนสามารถเกิดที่ขอบเดนไดรต์



สำหรับการผสมสตรอนเทียมร่วมกับโบรอนมีแนวโน้มลดปริมาณโบรอนในเนื้อเงิน ในขณะที่ปริมาณสตรอนเทียมมีค่าน้อย แต่ยังคงส่งผลการลดขนาดเกรนได้ดี และทำให้ขนาดเกรนเล็กกว่ากรณีการเติมเฉพาะ โบรอนเพียงธาตุเดียว



รูปที่ 4.31 ลักษณะเกรนและตำแหน่งการตรวจสอบปริมาณโบรอนโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ( Scanning Electron Microscopy ) สำหรับชิ้นงาน 0.38Sr2.7B(85Sr40B) ตารางที่ 4.6 ปริมาณ โบรอนในชิ้นงาน 0.38Sr2.7B(85Sr40B) วิเคราะห์ด้วยอีดีเอส Energy Dispersive Spectroscopy(EDS)

ตำแหน่ง	B(wt%)	Sr(wt%)	ตำแหน่ง	B(wt%)	Sr(wt%)
1	0.5	0.39	9	0.44	1.22
2	0.03	0.45	10	1.71	0.26
3	2.23	0.39	11	3.28	0.29



ซิลิคอนจะรวมตัวกันในเฟสที่สองและสร้าง โครงสร้างยูเทคติกที่ของโครงสร้างกิ่งไม้ดังพบใน แผนภูมิสมมูลระหว่างเงิน-ทองแดง และ เงิน-ซิลิคอน

รูปที่ 4.32 ค) แสดงผลการกระจายตัวของสังกะสีที่มีแนวโน้มเคลื่อนตัวไปอยู่ในบริเวณ ใกล้เคียงกับเฟสที่สองซึ่งประกอบด้วยทองแดงและ ซิลิคอน ซึ่งสังกะสีก็แสดงแนวโน้มเช่นเดียวกับ โบรอน โซเดียมและ สตรอนเทียม แต่เมื่อมีการเติมสังกะสีในปริมาณเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้การแยกตัว ของสังกะสี (Segregation) โดยสังกะสีจะวิ่งรวมตัวใกล้โครงสร้าง ยูเทคติกและ เฟสที่สองที่มี ทองแดงในปริมาณสูง ลักษณะดังกล่าวเกิดจาก สังกะสีความสามารถในการละลายในเนื้อเงินได้ดี แต่ ก็มีความสามารถในการละลายกับทองแดงได้ดีเช่นกัน ทำให้เมื่อมีปริมาณสังกะสีมากขึ้นจึงเกิดการ รวมตัวในลักษณะใกล้โครงสร้างยูเทคติกทำให้เกิดการกระจายดังรูปที่ 4.32 ค) และ 4.

จากรูปที่ 4.32 และ 4.25 แสดงให้เห็นว่า ซิลิคอนมีแนวโน้มแยกตัวออกจากเนื้อเงิน เข้าไป ร่วมกับทองแดง ลักษณะดังกล่าวเป็นปัจจัยหนึ่งของสาเหตุการหมอง รวมถึงการเกิดฝ้าแดงที่ ผิวชิ้นงานซึ่งจะเกิดที่บริเวณเฟสโครงสร้างยูเทคติกก่อนเสมอ

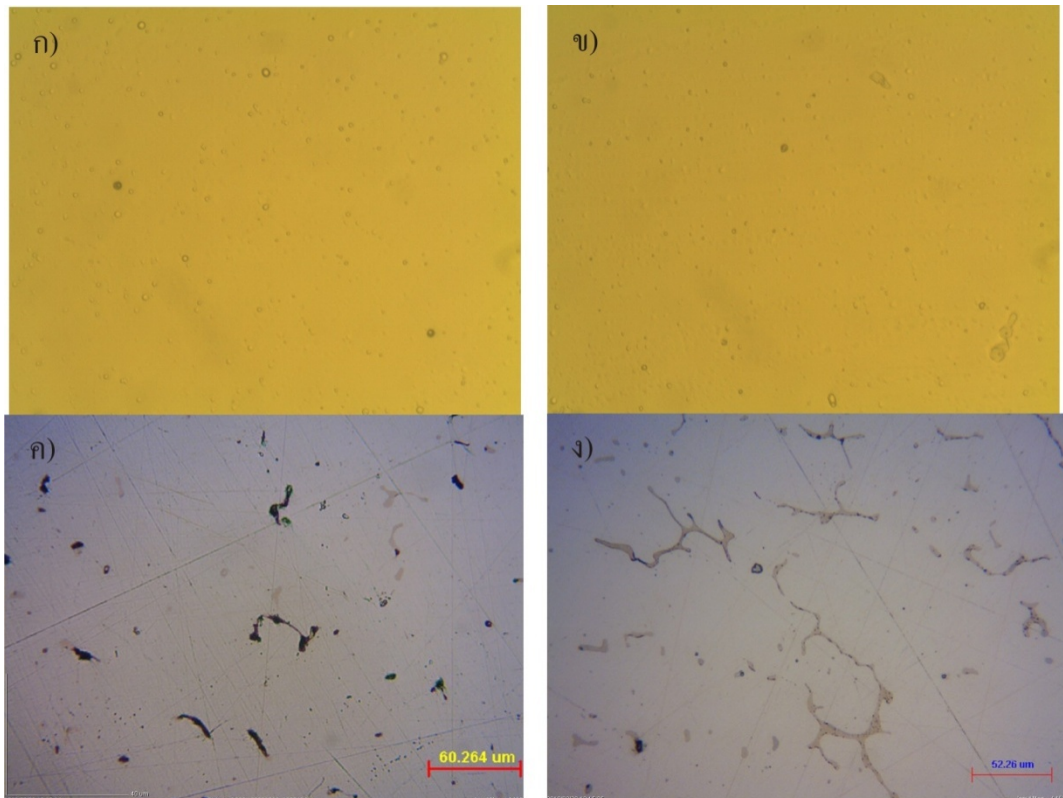
สำหรับการพิจารณากลไกการเกิดเกรนละเอียด จะพบว่าสาเหตุการเกิดเกรนละเอียดนั้นเกิด จากส่วนของเนื้อพื้นเงินเป็นหลัก เนื่องจากธาตุกลุ่ม โบรอน สตรอนเทียม และ โซเดียมนั้นกระจายตัว ที่เนื้อพื้น ในรูปของสารละลายของแข็ง ซึ่งจะสร้างกลไกควบคุมขนาดเกรนด้วยปริมาณของ สารละลายของแข็ง ทำให้เกิดนิวเคลียสเกรนแบบเฮทเทอโรจีเนียส ที่เนื้อพื้นเงินในลักษณะกิ่งไม้ และ การมีปริมาณสารละลายของแข็งที่แตกต่างกันในแต่ละบริเวณทำให้เกิดการบังคับให้เกิด undercooling ที่ปลายเดนไดรต์ ส่งผลควบคุมขนาดเกรนไม่ให้ขยายตัวออกไป ซึ่งเป็นไปตามกฎของการแข็งตัว เนื่องจากสารละลาย rule of Solute ที่มักเกิดในการเย็นตัวของโลหะหลายประเภท

#### 4.5 การศึกษาการกระจายตัวของโบรอนด้วย เทคนิค Particle track Autoradiography

จากการทดสอบด้วย เทคนิค Particle track Autoradiography (PTA) เป็นการกระตุ้นการผลิต รอยเนื่องจากรังสีอัลฟา (Alfa track) โดยรอยที่เกิดขึ้นสัมพันธ์กับชนิดโลหะที่ทดสอบและ ปริมาณ โบรอนที่มีอยู่ในชิ้นงาน โดยในการทดสอบใช้ชิ้นงาน 3 ประเภทคือ

- 1) ชิ้นงาน 10.7B (75B)
- 2) ชิ้นงาน Control (No B,Sr)

โดยใช้การกระตุ้นด้วยเตาปฏิกรณ์ปรมาณู โดยใช้ฟิล์ม CR39 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และกัดรอยด้วย สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 6 N ( NaOH 25 กรัมต่อน้ำ 100 มล.) โดยใช้เวลากัดรอย 1 ชั่วโมง ได้ผลดังรูปที่ 4.33



รูปที่ 4.33 รอยจากเทคนิค PTA และ โครงสร้างจุลภาคที่กำลังขยาย 200 เท่า ของ

ก) และ ค) ชิ้นงาน 10.7B( 75B)

ข) และ ง) ชิ้นงาน Control(No B,Sr)

จากรูปที่ 4.33 พบรอยแตกกระจายตัวทั้งใน ชิ้นงาน 10.7B( 75B) และ ชิ้นงาน Control(No B,Sr) ลักษณะดังกล่าวทำให้ไม่สามารถระบุตำแหน่งการกระจายตัวของโบรอนได้อย่างชัดเจนอีกทั้งหากวิเคราะห์ร่วมกับผลจากรูปที่ 4.21-4.23 และ 4.29 จะพบว่า การกระจายตัวของโบรอนกระจายอยู่ในเนื้อพื้นเงินทำให้การตรวจสอบตำแหน่งด้วยวิธีนี้ไม่สามารถทำได้



## บทที่ 5

### สรุปผล

1. ในเงินเกรด 950 ผสมทองแดง ซิลิคอน สังกะสีและ ดีบุก ธาตุโบรอนสามารถนำมาใช้ในการปรับลดขนาดเกรนได้ โดยเติมในช่วง 1.8-10.7 ppm ขนาดเกรนลดลงจาก 1.1 mm เป็น 0.62-0.77 mm
2. ในเงินเกรด 950 ผสมทองแดง ซิลิคอน สังกะสีและ ดีบุก ปริมาณโบรอนที่เหมาะสมสำหรับการลดขนาดเกรนอยู่ในช่วง 2.9 – 4.2 ppm เพื่อป้องกันการเกิดสารประกอบสีขาวและคราบสีขาวที่ผิวซึ่งงานทำให้เกิดการลดขนาดเกรนจาก 1.1 mm เป็น 0.62-0.77 mm และ เพิ่มความแข็งแรงดึงสูงสุดจาก 172 เป็น 199-210 MPa
3. ในเงินผสมทองแดงอย่างเดียว โบรอนไม่ส่งผลต่อการลดขนาดเกรน การลดขนาดเกรนด้วยธาตุผสมโบรอนจำเป็นต้องใช้คู่กับซิลิคอนสำหรับอัลลอยหลักกลุ่มทองแดง
4. การเติมโบรอนร่วมกับซิลิคอน ทำให้โลหะผสมเงิน 950ที่ผสมทองแดงมีขนาดเกรนเล็กลง กลไกการลดขนาดเกรนยังไม่เป็นที่เข้าใจ ในที่นี้พบตะกอนที่มีองค์ประกอบหลักของทองแดง ขนาดประมาณ 20 nm ที่รอยต่อเกรน คาดว่าตะกอนนี้เป็นสาเหตุทำให้ขนาดเกรนลดลง
5. ในเงินเกรด 950 ที่ผสมทองแดง ซิลิคอน สังกะสีและ ดีบุก โบรอนร่วมกับการเติมสตรอนเซียมลดขนาดเกรนจาก 0.62-0.77 mm (ที่มีค่าความแปรปรวน 0.0081 – 0.056 ) เป็น 0.43 - 0.45 mm (ที่มีค่าความแปรปรวน 0.017 – 0.11 ) และเพิ่มความแข็งแรงดึงจาก 172 เป็น 195- 216 MPa. โดยเติมมีปริมาณโบรอน 2.6 - 3.9 ppm และสตรอนเซียมในช่วง 140 - 570 ppb

#### ข้อจำกัดงานวิจัย

1. การเตรียมชิ้นงานบางสำหรับตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน ยังหาเทคนิคที่สามารถเตรียมชิ้นงานให้มีบริเวณบางเพียงพอให้ตรวจสอบมากกว่าการกัดด้วยไอออนแกลเลียม อาจจำเป็นต้องให้เทคนิคการตัดบางด้วยมิด Ultramicrotome
2. การตรวจสอบปริมาณโบรอนและสตรอนเซียมด้วย ICP-OES จำเป็นต้องใช้ผู้ตรวจสอบที่มีความชำนาญและใช้ช่วงการวัดปริมาณธาตุในสารละลายที่เหมาะสม จึงจะได้ผลชัดเจน
3. การตรวจสอบอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟส ด้วยการวัดอัตราการเย็นตัว และ DTA จำเป็นต้องให้สภาวะการทดลองที่เย็นตัวช้ามาก ทำให้ยังไม่สามารถตรวจสอบขั้นตอนการแปลงเฟสได้ชัดเจน
4. การใช้โบรอนและสตรอนเซียมเพื่อลดขนาดเกรนนั้นมีจุดประสงค์หลักทางอุตสาหกรรมเพื่อเพิ่มความสามารถในการผลิต ด้วยการลดการฉีกขาดขณะร้อนเนื่องจากการลดขนาดเกรนและเพิ่มสมบัติทางกลให้เงินในระดับหนึ่ง แต่ต้องพิจารณาความเป็นไปได้ในการควบคุมการผลิต เช่น การควบคุมปริมาณธาตุโบรอนและสตรอนเซียม อุณหภูมิการหล่อ เป็นต้น ดังนั้นการพิจารณาการใช้งานจริงจึงต้องดูปัจจัยหลายอย่างรวมกัน

5. การตรวจสอบธาตุบางชนิดไม่สามารถตรวจสอบได้ง่ายเช่น ออกซิเจน และ คาร์บอนที่มักปนเปื้อนจากการเตรียมชิ้นงานและ สภาวะในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน
6. การตรวจสอบปริมาณธาตุด้วย EDS พบพิคลอกที่เกิดจากความหนาของชิ้นงานไม่เท่ากัน และความขรุขระของผิวงาน รวมถึงความสามารถของหน่วยทดสอบ EDS ที่แม้จะเป็นหน้าต่างแบบ Ultrathin Beryllium window ซึ่งสามารถวัด ธาตุได้ถึงโบรอนแต่ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของปริมาณซึ่งทำให้ค่าการวัดไม่ชัดเจนและ การเลื่อนตำแหน่งของลำอิเล็กตรอนขณะตรวจสอบ

#### ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาอิทธิพลของธาตุผสมอื่นร่วมกับอัลลอยกันหมองที่เป็นที่ต้องการของตลาดเพื่อเพิ่มศักยภาพให้แก่ส่วนอุตสาหกรรมการผลิต และควรพิจารณาจุดมุ่งหมายการวิจัยในเชิงบูรณาการเป็นหลัก อีกทั้งควรเป็นอัลลอยที่สามารถนำเศษเก่ากลับมาหล่อใหม่เพื่อลดต้นทุน โดยไม่ส่งผลเสียในการหลอมซ้ำ
2. การเติมธาตุลดขนาดเกรนส่วนใหญ่มีทั้งผลดีและผลเสีย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องศึกษาให้ถี่ถ้วนและ แนะนำการใช้งานแก่ผู้ผลิตเชิงอุตสาหกรรม เพื่อการพัฒนาเชิงองค์รวม
3. การวิเคราะห์ธาตุเบากลุ่มโบรอน จำเป็นต้องใช้เครื่องมือตรวจสอบเพิ่มเติมซึ่งยังหาไม่ได้ในประเทศไทย ได้แก่ สเปกโทรสโกปีการสูญเสียพลังงานของอิเล็กตรอนเบื้องต้นในรูปแบบการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (EEL spectrum) และ Secondary Ion Mass spectroscopy (SIM) ซึ่งสามารถตรวจสอบธาตุเบาเช่นโบรอนได้ชัดเจน

## รายการอ้างอิง

1. Pradyot P. Handbook of Inorganic Chemicals, 2002, pp. 253, 271, 275, 276, 313, 318, 818 , 822, 826, 833, 842, 845, 935, 940, 941, 991, 992
2. Christopher Raub. Use of Silver in Jewelry. The Proceeding of the Santa Fe Symposium of Jewelry Manufacturing Technology, 1989. pp. 241-256
3. Price, L.E. and Thomas G.J. Inst Metals. 1938, pp. 357-385
4. Vinal, G.W. and Schramm G.M. Metal Industry (N.T.). 1934, pp 1,15,22,100,151,231
5. Carrano V Richard, and Mondillo A Ronald. Tarnish-resistant Hardenable Fine Silver Alloys. US. Patent No. 6,139,652 , Date Oct. 31, 2000
6. Bernhard Melvin, and Sivertson T. Jame. Silver Alloy Compositions. US. Patent No. 4,973,446, Date Nov. 27, 1990
7. Moore, J.J., Chemical Metallurgy, Butterworth Heinemann, 1990, p85
8. Croce; Scott M. Anti-Tarnish Silver Alloy. US. Patent No.6,841,012 , Date Nov. 27,1990
9. เจษฎา จอกแก้ว, ผลของอินเดียมต่อสมบัติทางกลและความต้านทานการหมองของเงินสเตอร์ลิงที่ผสมซิลิกอน, สาขาวิศวกรรมโลหการ, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 2544 :หน้า 48
10. ผศ.ดร. เอกสิทธิ์ และ ศิริรัตน์ นิสารัตนพร , โครงการผลิตอัลลอยผสมอินเดียมและ ซิลิกอน เพื่ออุตสาหกรรมเครื่องประดับเงิน, สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย, 2549
11. Charles E.T. White. Engineering applications of Indium. 1985, pp. 1 – 18, 83 – 91, 191-192.
12. Daniel Davitz. Silver Palladium Alloy. US. Patent No. 5, 037, 708 Date Aug. 6, 1991
13. Zamojski, Marek R. Silver Alloy. US. Patent No., 5, 558, 833. Date Sept. 24, 1996
14. Bernhard, et al. Silver alloy composition. US Patent No.4,973,446 Date Nov. 27, 1990
15. Hiroshi Harigaya, Kazutoma Kasai, Michio Asahina. Silver Alloys Having High Sulphuration Resistance. US. Patent No. 3, 811, 876. Dated May 21, 1974
16. ผศ.ดร. เอกสิทธิ์ และ ศิริรัตน์ นิสารัตนพร , การปรับปรุงคุณภาพเงินสเตอร์ลิงโดยการเติมธาตุซิลิกอน, สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย, 2546
17. Daniel Davitz. Silver Colored Alloy with low alloy percentage of Ni and Cu. US. Patent No. 5, 187, 195. Date Oct. 6, 1998
18. Vaidyanathan T.K. and Prasad A. Precious Metals. Pergamon Press, 1932, pp. 293 – 299
19. สมนึก วัฒนศรีกุล และคณะ รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์โครงการการศึกษาและพัฒนาคุณสมบัติของโลหะเงินเพื่อการผลิตตัวเรือนเครื่องประดับ. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.), มกราคม 2544, หน้า 13

20. Hull D., and Bacon D.J. Strength of Crystalline Solid. Introduction to Dislocation. Pergamon Press, 1989 p249
21. Lars A., Lennart B., and Goucai C.. Background of Theory. Solidification Characteristics of Aluminum Alloys. America Foundrymen's Society, Inc. Illinois, 1996 pp.205-239
22. Easton M. A. and StJohn D. J., Met. Mater. Trans. A30 (1999) 1613.
23. Zener C., J. Appl. Phys. 20 (1949) 950.
24. Ershov G. S., Kasatkin A. A. and Golubev A. A., Russian Metallurgy 2, (1978) 62.
25. Johnson W. J. and Mehl R. F., Trans. AIME 145 (1939) 416.
26. IQBAL N., Real time investigation of Grain Nucleation and Growth During Solid to Liquid Phase transformation of Aluminum alloys. Quaid-I-Azam University, Islamabad, Pakistan, (2005)
27. Crossley F. A., Mondolfo L. F., Trans. AIME 191 (1951) 1143.
28. Mohanty P. S. and Gruzleski J. E., Acta. Metall. Mater. 43 (1995) 2001.
29. Mondolfo L. F. and Farooq S., Solidification processing (The Inst. of Metals, London) (1988) p. 133.
30. Jones G. P., and Pearson J., Metall. Trans. A24 (1976) 223.
31. Sigworth G. K., Metall. Trans. A22 (1986) 349.
32. Guzowski M. M., Sigworth G. K., and Sentner D. A., Metal. Trans. A18 (1987) 603.
33. Vader M., and Noordeggraaf J., Light Metals (Ed.) P. G. Cambell (Warrendale, PA: TMS) (1989) p. 937.
34. Backerud L., Gustafson P., and Jonsson M., Aluminum 67 (1991) 910.
35. Jones G. P., Proc. Conf. Solidification processing (The Inst. of Metals, London) (1988) p. 496.
36. Schumacher P. and Greer A. L., Mater. Sci. and Engg. A, 178 (1994) 309.
37. Tondel P. A., PhD Thesis, (The University of Trondheim, Trondheim, 1994).
38. Johns P.G., Silver Alloys. UK Patent Application GB 2426250A . Date. May. 20, 2005
39. Johns P.G., Copper-Boron Master Alloy and Its Use in Making Silver-Copper Alloys.  
World Intellectual Property Organization WO 2006/032933A1 . Date. Mar 30, 2006
40. Ph.Maitrepierre, Thivellier D. and Tricot R., Influence of Boron on the Decomposition of Austenite in Low Carbon Alloyed Steels, Metall. Trans.A. Vol.6A 1975.pp. 287-301
41. Hwang S.K. and Morris J.W., Jr., The Use of a Boron Addition to Prevent Intergranular Embrittlement in Fe-12Mn, Metall. Trans.A. Vol.11A 1980.pp. 1197-1205

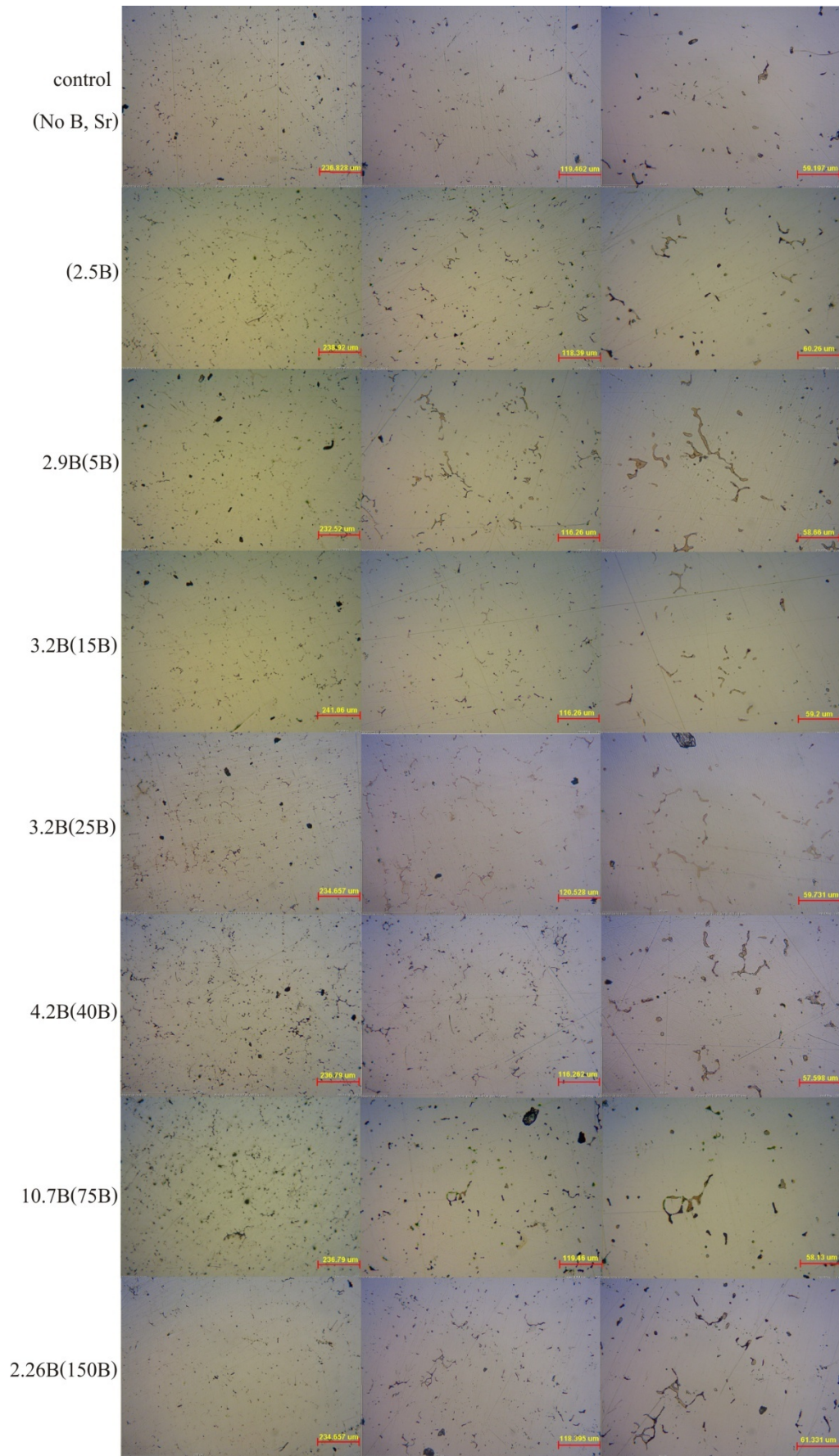
42. Dahle A.K., Tondel P.A., Paradies C.J. and Arnberg C., Effect of Grain Refinement on the Fluidity of Two Commercial Al-Si Foundry Alloys, Metall. Trans.A, Vol.27A 1996,pp. 2305-2313
43. H. Baker, H. Okamoto. ASM Handbook Volume 3 Alloy Phase Diagram. ASM International , 1992 , pp 2.31,2.37,2.40 2.85,2.121,2.148
44. Wu P., Yu D.Y.and He X.L., Non-Equilibrium Solute Segregation to Austenitic Grain Boundary in Ferrum-Nickle alloy, Acta. Metall. Mater. Vol.14 No.6 2001,pp.525-531
45. Morito F., Danylenko N.I., Saito H. and Krajnikov A.V. Boron Distribution and Micro structure in Molybdenum Boron Alloys. Metallic Materials with High Structural Efficiency. Kluwer Academic. Netherlands,pp347-354.
46. Knop G. and Paul W., Alpha-,Beta-,and Gamma-Rays Spectroscopy Vol.1. Edited by Kai Siegbhan. Amsterdam: North-Holland Publishing Co.,1975
47. Fleischer R.L., Price P.B. and Walker R.M. , Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications. California. University of California Press. 1975.
48. American Society of Testing and Materials. Annual Book of ASTM Standard. Vol. 03.01, ASTM E 112 - 96, 2004, pp. 290 – 298
49. American Society of Testing and Materials. Annual Book of ASTM Standard. Vol. 03.01, ASTM E 8M - 96, 1996, pp. 76 – 96
50. Nafisi S., Ghomashchi R., Boron-Based Refiners: Implications in Conventional Casting of Al-Si Alloy, Mater. Sci. and Eng. A, 452-453, 2007, pp.445-449
51. ชรณินทร ไชยเรืองศรี. จุลทรรศนศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านพื้นฐานสำหรับโลหะวิทยาและวัสดุศาสตร์: สำนักพิมพ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2555

ภาคผนวก

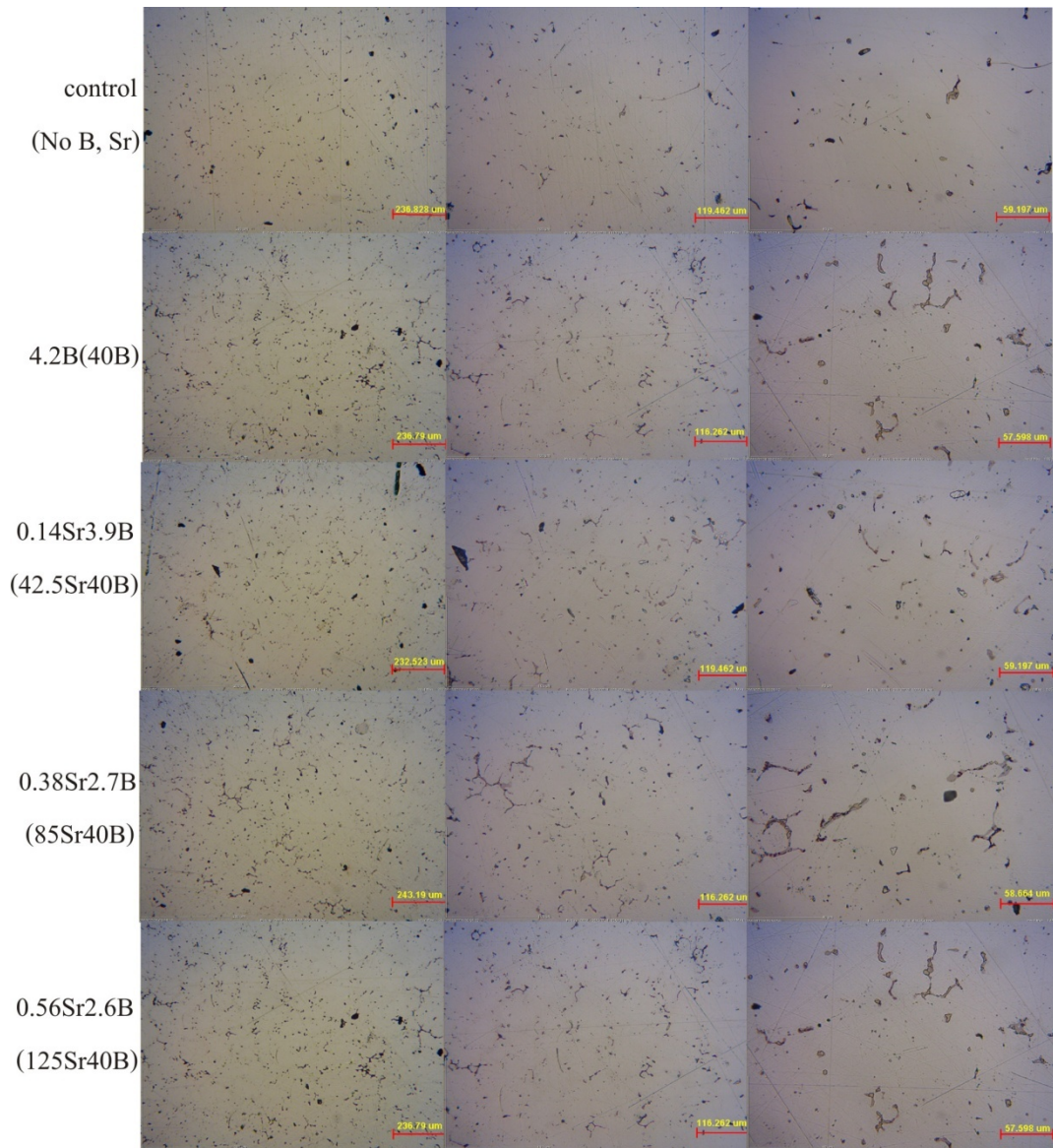


ภาคผนวก ก

โครงสร้างคุณภาพของชิ้นงานเงินผสมอัลลอยเกรด 950



รูปที่ ก.1 โครงสร้างจุลภาคของ ซึนงานเงินผสมโบรอนในปริมาณต่างๆ

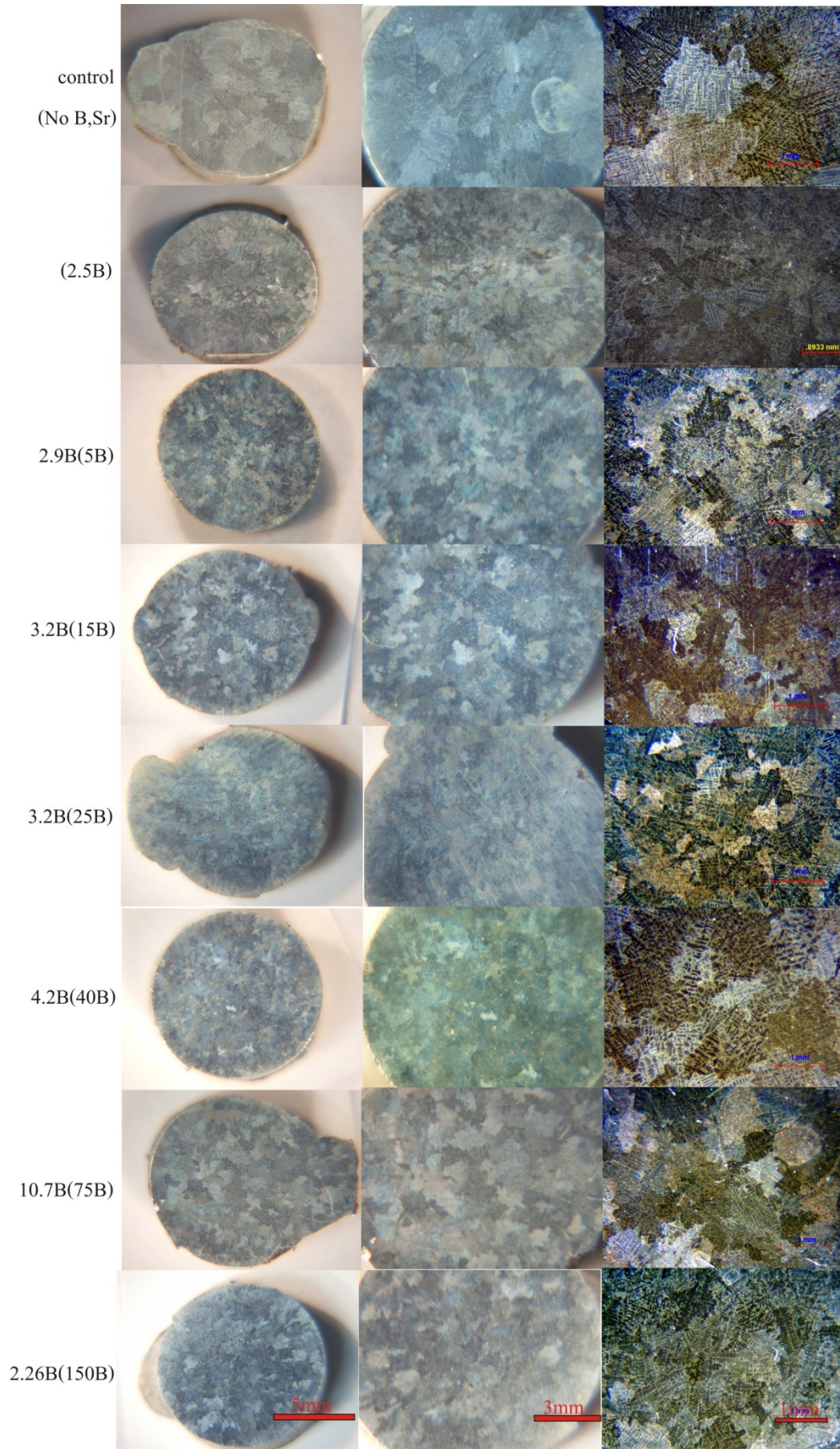


รูปที่ ก.2 โครงสร้างจุลภาคที่กำลัขยยต่างๆของ ชิ้นงานเงินผสมโบรอนและสตรอนเซียมในปริมาณต่างๆ

ภาคผนวก ข

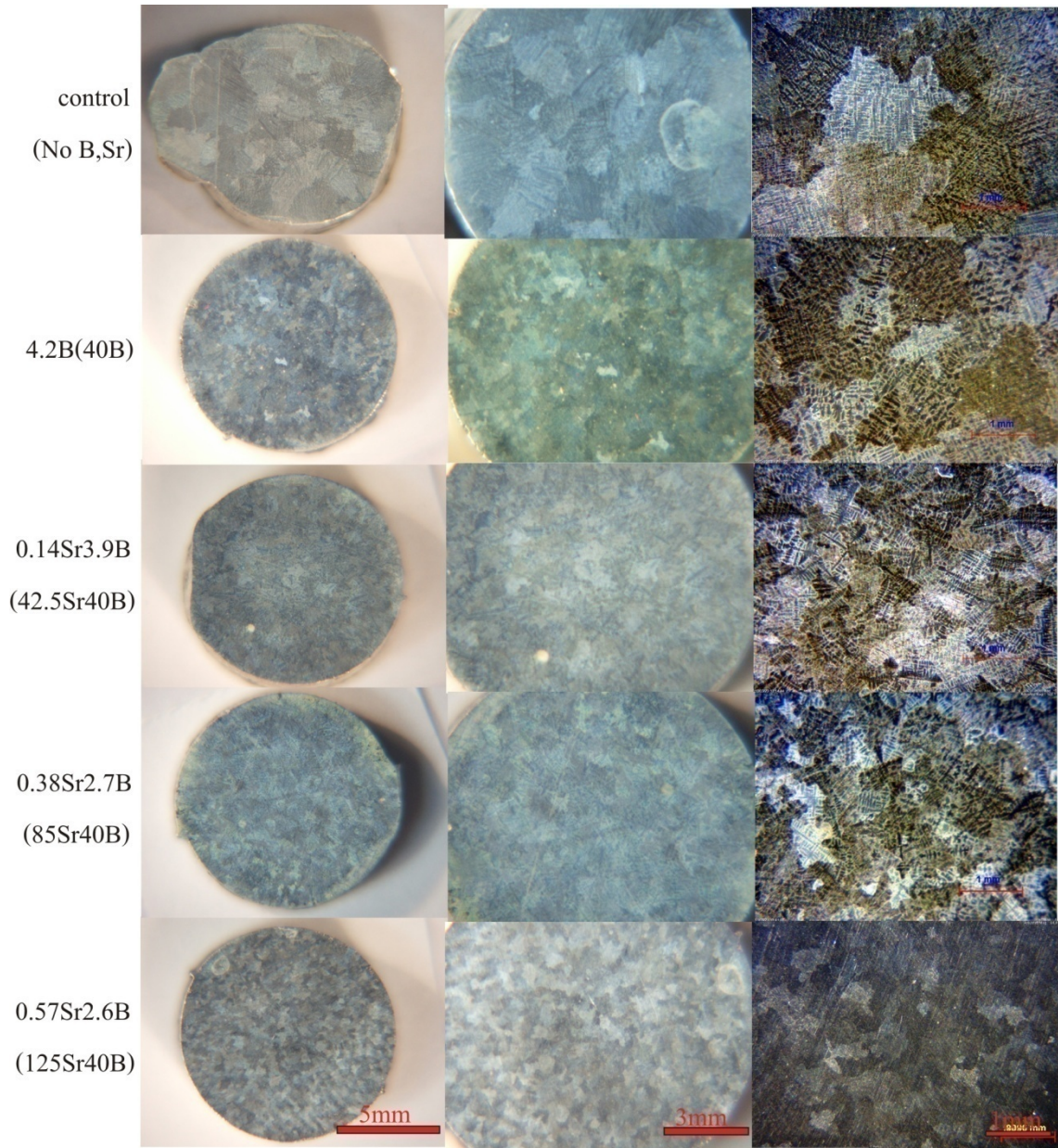
ขนาดเกณฑ์ของเงินผสมอัลลอยเกณฑ์ 950





รูปที่ ข.1 ขนาดเกรนที่กำลังขยายต่างๆของ ชิ้นงานเงินผสมโบรอนในปริมาณต่างๆ





รูปที่ ข.2 ขนาดเกรนที่กำลังขยายต่างๆของ ชิ้นงานเงินผสมโบรอนและสตรอนเชียมในปริมาณต่างๆ

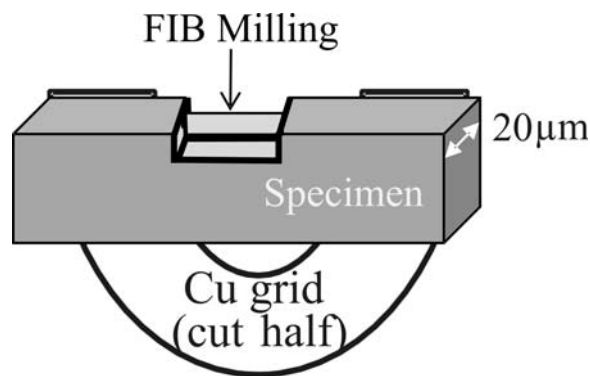


ภาคผนวก ค

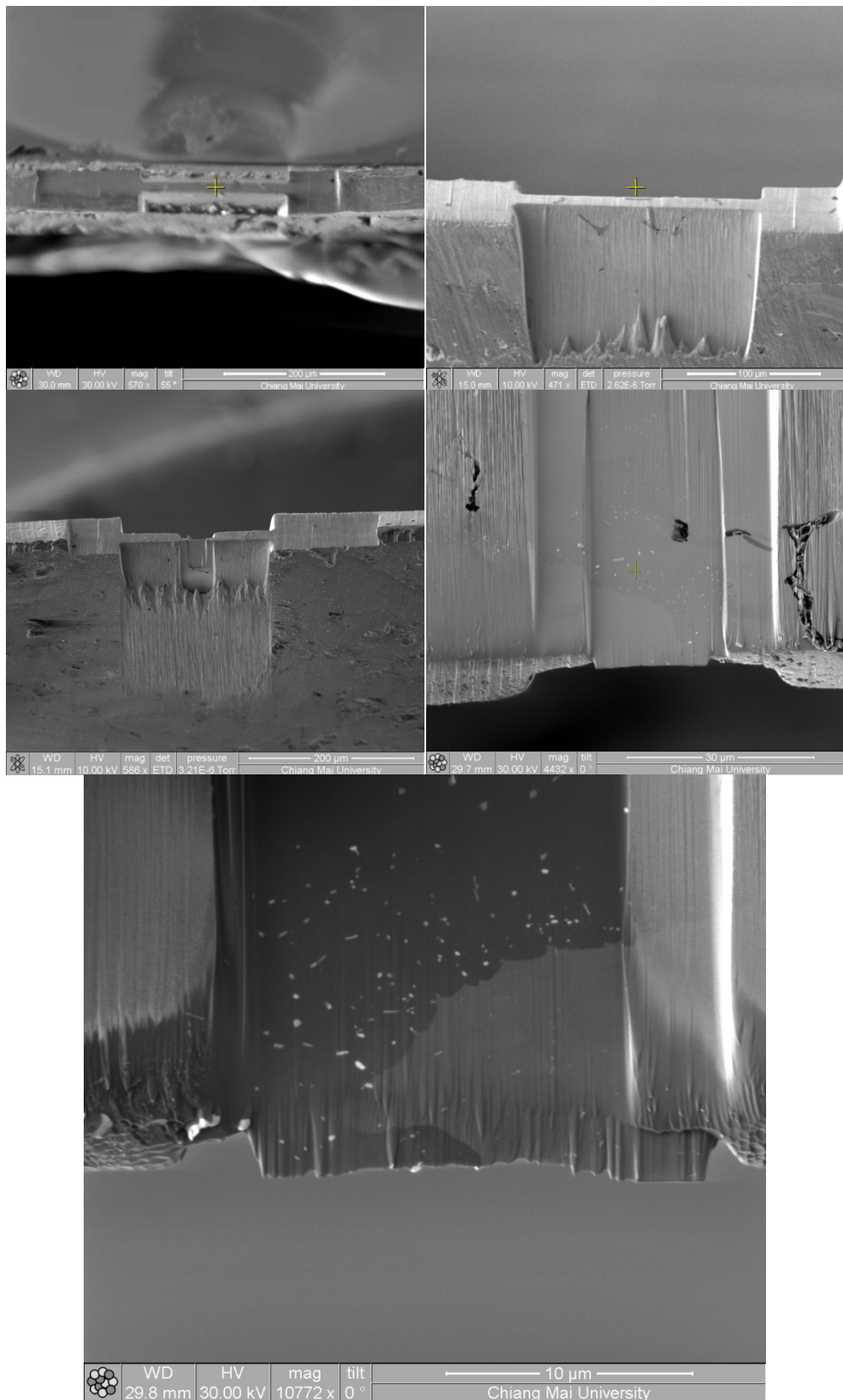
การเตรียมตัวอย่างบางด้วย เทคนิคการสไลด์บางด้วย FIB เพื่อทดสอบกล้องที่อีเอ็ม

### การเตรียมตัวอย่างบางด้วย เทคนิคการสไลด์บางด้วย FIB เพื่อทดสอบกล้องที่อีเอ็ม

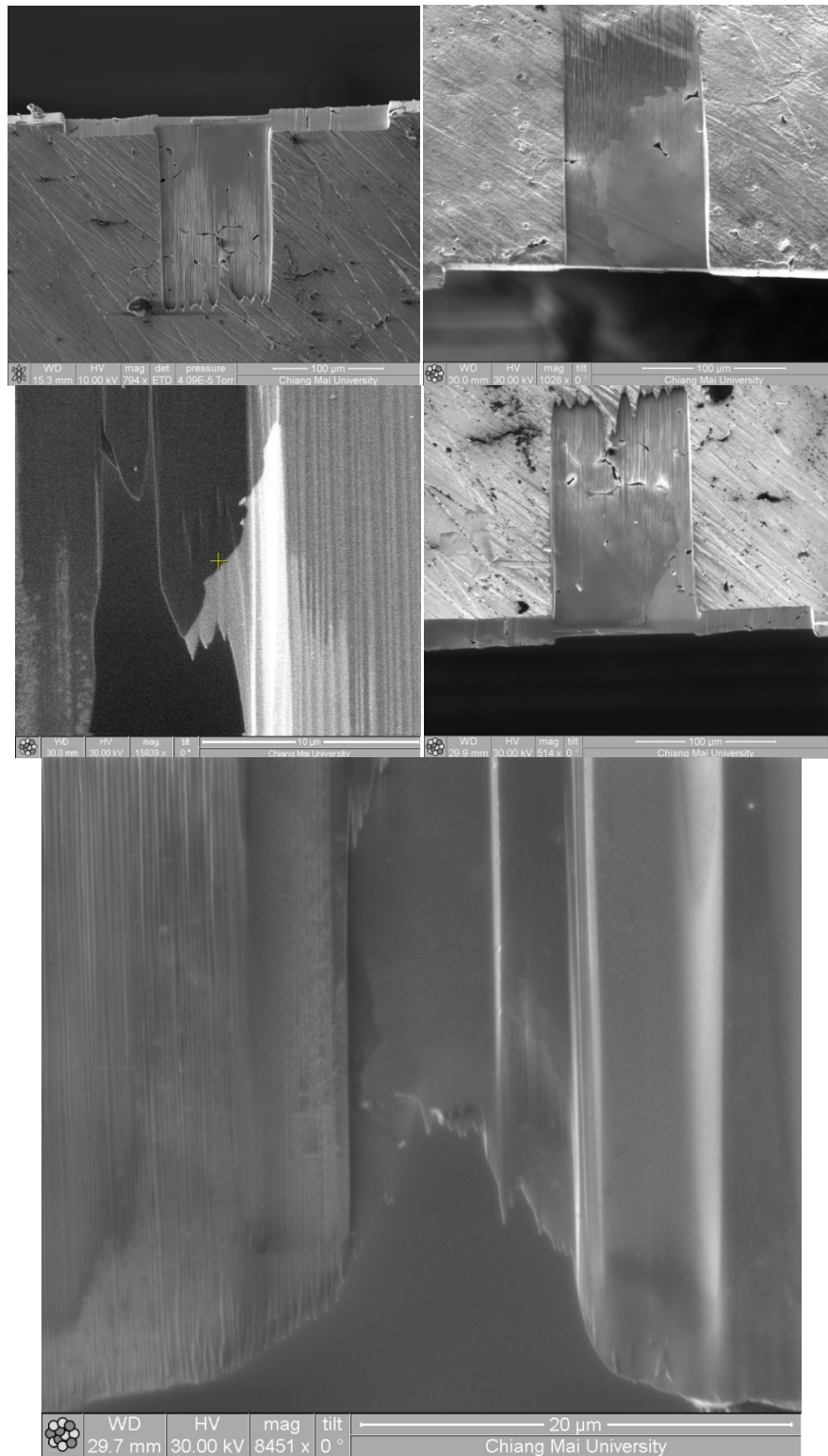
ผลการศึกษากลไกการลดขนาดเกรนเริ่มต้นจากการเตรียมชิ้นงานด้วย Focus Ion beam milling รุ่น Quanta 200 3D (FIB) โดยใช้ชิ้นงาน 2 ประเภทคือ ชิ้นงาน control (No B, Sr) และ ชิ้นงาน 10.7B(75B) โดยใช้สภาวะในการเตรียมที่ 30 kV ยิงด้วยลำไอออนแกเลียม ด้วยความหนาเริ่มต้น 20 ไมครอนและผ่านการกัดกรดเพื่อเลือกขอบเกรน (1% กรดโครมิก + 10%  $H_2SO_4$  + 90%  $H_2O$  โดยปริมาตร) ติดบนกริดทองแดงและ ยิงตัดครึ่งชิ้นงานหลังจากนั้นจะหันด้านความหนาชิ้นงานขึ้นแล้ว ยิงด้วยกระแสสูง 10-20 nA เพื่อลดให้ชิ้นงานบางลงถึง 3 ไมครอน ตามด้วยกระแสปานกลางที่ 0.1-1 nA ให้ชิ้นงานบางลงถึง 100 nm แล้วใช้ กระแสต่ำที่ 0.01-0.05 nA เพื่อยิงให้ชิ้นงานบางที่ประมาณ 30 nm



รูปที่ ก.1 การเตรียมชิ้นงานด้วย FIB



รูปที่ ค.2 ภาพการสไลด์ชิ้นงานบางเพื่อทดสอบกล้องที่อีเอ็ม ด้วยเทคนิคการสไลด์บางด้วย FIB สำหรับชิ้นงาน 10.7B(75B)



รูปที่ ๓.3 ภาพการสไลด์ชิ้นงานบางเพื่อทดสอบกล้องที่อีเอ็ม ด้วยเทคนิคการสไลด์บางด้วย FIB สำหรับชิ้นงานcontrol (No B, Sr)

ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์ผลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

### แบบรูปมอเร แถบสว่างมืดที่มักถูกตีความสับสนกับภาพความแยกชัดสูง

เมื่อมีผลึกซ้อนทับกันและลำอิเล็กตรอนตกกระทบทะลุผ่านทั้งสองผลึก จะเกิดปรากฏการณ์การเลี้ยวเบนสองครั้ง(double diffraction) หากความแตกต่างของพารามิเตอร์แลตทิสหรือความไม่พอดีของแลตทิส(lattice misfit) มีค่าน้อย จุดเลี้ยวเบนสองครั้งมีโอกาสเกิดขึ้นใกล้ๆกับจุดผ่านตรง 000 และเมื่อใช้ช่องเปิดเลือกพื้นที่ในการสร้างภาพพื้นสว่างขนาดของช่องเปิดเลนส์วัตถุด้วยดังนั้นในภาพพื้นสว่างก็มีปรากฏการณ์ที่เกิดจากการรบกวนของลำอิเล็กตรอนผ่านตรงและลำอิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนสองครั้งปรากฏการณ์ดังกล่าวมีความต่างความเข้มที่มองเห็นเป็นแถบสว่างมืดคล้ายกับภาพความแยกชัดสูงและผู้ใช้กล้องที่เฝ้าที่มีประสบการณ์น้อยมักตีความสับสนว่าเป็นความแยกชัดสูง แถบสว่างมืดดังกล่าวรู้จักกันในชื่อว่าแถบสว่างมืดมอเรหรือแบบรูปมอเร(Moire' fringes หรือ Moire' pattern) ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 แบบดังนี้

#### ก. แถบสว่างมืดมอเรแบบขนาน

ถ้าผลึกหนึ่งมีระยะห่างของระนาบ  $d_1$  ซึ่งสมนัยกับเวกเตอร์แลตทิสส่วนกลับ  $g_1$  ส่วนอีกผลึกหนึ่งมีระยะห่างของระนาบ  $d_2$  ซึ่งสมนัยกับเวกเตอร์แลตทิสส่วนกลับ  $g_2$  หากการวางตัวของผลึกทั้งสองอยู่ในลักษณะที่ระนาบ  $d_1$  ขนานกับ  $d_2$  โดยระยะห่างของระนาบ  $d_1$  ไม่เท่ากับของ  $d_2$  หรือกล่าวในเชิงแลตทิสส่วนกลับคือเวกเตอร์  $g_1$  ขนานกับ  $g_2$  แต่มีความยาวหรือขนาดของเวกเตอร์แตกต่างกัน ดังนั้นเวกเตอร์ความแตกต่างของ  $\Delta g$  มีความสัมพันธ์ดังนี้

$$g_1 = g_2 + \Delta g \quad (1)$$

ความยาวหรือขนาดของเวกเตอร์ความแตกต่างเขียนได้เป็น

$$|\Delta g| = |g_1 - g_2| = \frac{(d_2 - d_1)}{d_1 d_2} \quad (2)$$

ดังนั้น ในระยะห่างของแถบส่วนมืดในภาพซึ่งแทนด้วย  $D$  จึงเขียนได้เป็น

$$D = \frac{d_1 d_2}{|d_2 - d_1|} \quad (3)$$

แถบสว่างมืดแบบนี้เรียกว่า แถบสว่างมืดมอเรแบบขนานหรือแบบกดอัด(parallel /compression Moire fringes)ซึ่งเกิดขึ้นกับระนาบแลตทิสทั้งสองและตั้งฉากกับเวกเตอร์ความแตกต่าง  $\Delta g$ ,  $g_1$  และ  $g_2$  (ดูภาพ ข-1(ก))

#### ข. แถบสว่างมืดมอเรแบบหมุน

ถ้าระยะห่างของระนาบ  $d_1$  เท่ากับของ  $d_2$  และแทนด้วย  $d$  แต่ผลึกทั้งสองวางตัวอยู่ในลักษณะที่ระนาบ  $d_1$  ไม่ขนานกับ  $d_2$  หรือกล่าวในเชิงแลตทิสส่วนกลับคือเวกเตอร์  $g_1$  มีความยาวหรือขนาดของเวกเตอร์เท่ากับ  $g_2$  แต่หมุนทำมุมกันเท่ากับ  $\beta$  ในกรณีนี้

$$D \approx \frac{d}{\beta(\text{radian})} \quad (4)$$



แถบสว่างมืดแบบนี้เรียกว่า แถบสว่างมืดมอเรแบบหมุน (rotation Moire' fringes) ซึ่งเกิดขึ้นจากกับเวกเตอร์ความแตกต่าง  $\Delta g$  (ดังรูป ข-1(ข))

### ค. แถบสว่างมืดมอเรแบบทั่วไป

ในกรณีทั่วไปเวกเตอร์  $g_1$  มีความยาวหรือขนาดของเวกเตอร์ไม่เท่ากับ  $g_2$  และหมุนทำมุมกันเท่ากับ  $\beta$  ด้วย ซึ่งในกรณีนี้

$$D \approx \frac{d_1 d_2}{\sqrt{(d_2 - d_1)^2 - d_1 d_2 \beta^2}} \quad (5)$$

แถบสว่างมืดแบบนี้เรียกว่าแถบสว่างมืดมอเรแบบทั่วไป (general Moire' fringes) ซึ่งเกิดขึ้นจากกับเวกเตอร์ความแตกต่าง  $\Delta g$  (ดังรูป ข-1(ค))

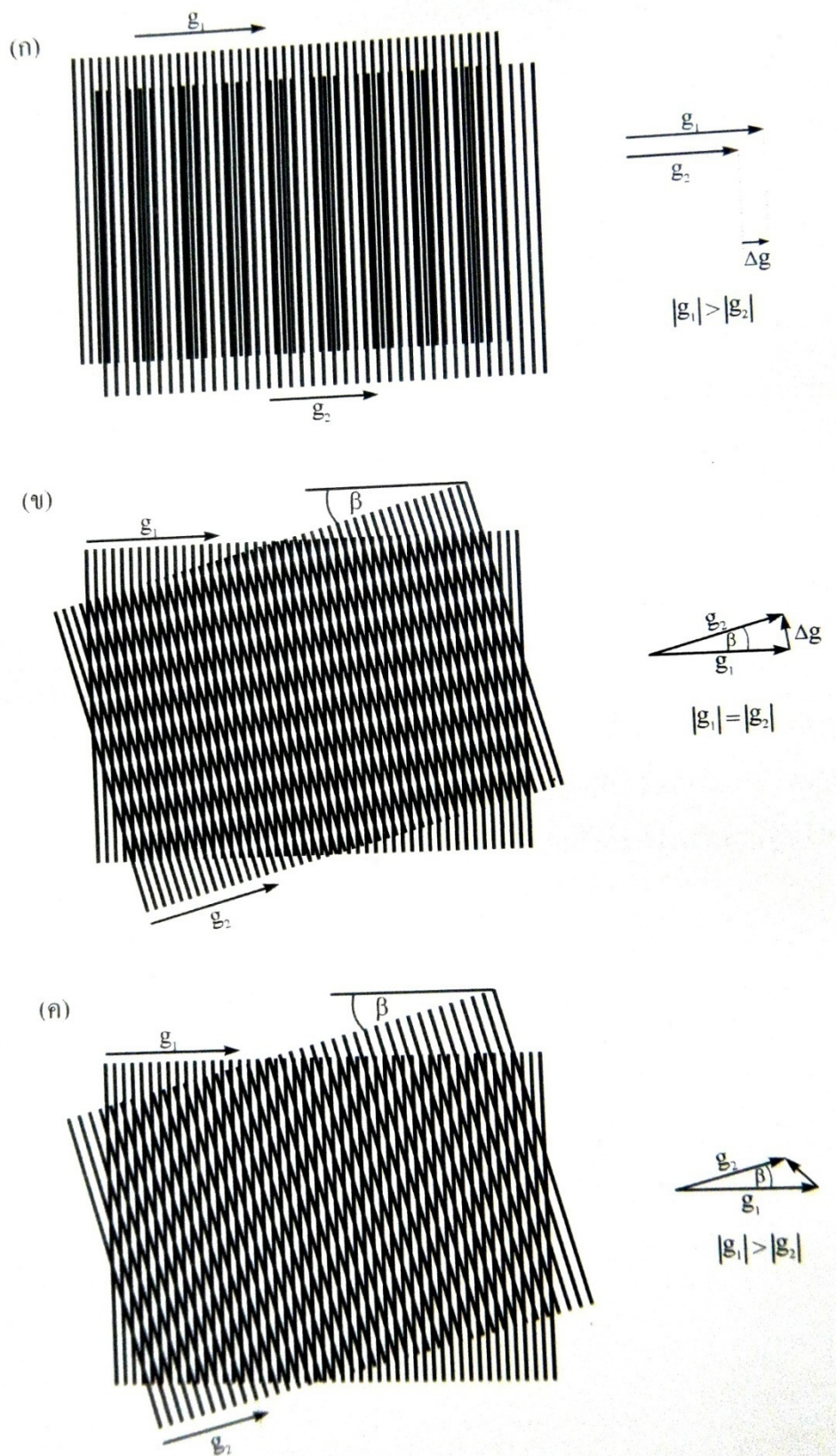
เนื่องจากระยะห่างของแถบสว่างมอเร  $D$  จะกว้างกว่าทั้ง  $d_1$  และ  $d_2$  เสมอ ดังนั้น อาจนิยามตัวคูณกำลังขยาย (magnification factor,  $M$ ) สำหรับระยะห่างเฉลี่ย  $\bar{d} = \frac{1}{2}(d_1 + d_2)$  โดยที่

$$D = M\bar{d} \quad (6)$$

$$\text{สำหรับแถบสว่างมืดแบบขนาน} \quad M = \bar{d}/|d_1 - d_2| \quad (7)$$

$$\text{สำหรับแถบสว่างมืดแบบหมุน} \quad M = 1/\beta \quad (8)$$

ประโยชน์การที่แบบรูปมอเรมีขนาดกว้างกว่าระนาบแลตทิส ทำให้สามารถใช้แถบสว่างมืดมอเรในการศึกษาโครงสร้างผลึกและความบกพร่องของโครงสร้างผลึกซึ่งจะถูกขยายขนาดขึ้นในแบบรูปมอเรด้วย โดยเฉพาะในกล้องที่อีเอ็มรุ่นเก่าแก่ที่การศึกษาในระดับระนาบแลตทิสทำได้ยากเพราะขีดจำกัดของความแยกชัด แต่ในปัจจุบันซึ่งกล้องที่อีเอ็มได้พัฒนาจามีความแยกชัดในระดับระนาบแลตทิสและระดับอะตอม ทำให้สามารถมองเห็นระนาบแลตทิสหรืออะตอมได้โดยตรงและศึกษาโครงสร้างผลึกและความบกพร่องด้วยแบบรูปมอเรจึงมีความสำคัญลดลง (Gref, 2003) สิ่งที่ต้องการเน้นในที่นี้สำหรับผู้เพิ่งเริ่มใช้กล้องที่อีเอ็มคือ พึงระวังการตีความผิดว่าแบบรูปมอเรคือภาพความแยกชัดสูง



รูปที่ ๑.๑ (ก)แถบสว่างมีคโมรแบบขนาน (ข) แถบสว่างมีคโมรแบบหมุน (ค) แถบสว่างมีคโมรแบบทั่วไป และ ความสัมพันธ์ความแตกต่างกัน  $\Delta g$  (ปรับเปลี่ยนจาก Graef[2003])

## การตีความปรากฏการณ์ละเอียดในปบบรูปการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่

ปรากฏการณ์ละเอียดในรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของสิ่งที่เรียกกันโดยรวมว่า ความบกพร่อง(defects) แบบต่างๆ ในโครงสร้างผลึกของชิ้นงาน อย่างไรก็ตามเนื่องจากสาเหตุต่างๆ อาจทำให้เกิดผลคล้ายคลึงกันในแบบรูปการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน ซึ่งทำให้แบบรูปการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่อาจมีผลจากความบกพร่องหลายแบบอยู่ร่วมกัน ดังนั้น การตีความต้องระมัดระวังและควรรหาความสอดคล้องกับภาพ โดยเฉพาะภาพพื้นมือ ซึ่งจะช่วยให้ได้การตีความที่ถูกต้อง

โดยภาพรวมแล้วปรากฏการณ์ละเอียดในรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ อาจแบ่งตามลักษณะปรากฏออกได้เป็น

- 1) จุดเพิ่มเติม(extra spot)
- 2) แฉก(streaks) และการเลี้ยวเบนกระจาย(diffuse reflections)
- 3) การแยกของจุด(spot splitting) และ จุดดาวเทียม(satellite spots)
- 4) กำแพงความเข้ม( wall of intensity)

ในการอธิบายปรากฏการณ์ละเอียดเหล่านี้ อาจแบ่งหัวข้อตามสาเหตุ แล้วอธิบายถึงลักษณะที่ปรากฏบนรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนที่เกิดจากสาเหตุดังกล่าว แต่ผู้เขียนมีความเห็นว่า สิ่งที่เกิดขึ้นในทางปฏิบัติจะตรงกันข้าม กล่าวคือ เรามักสังเกตเห็นลักษณะที่ปรากฏในแบบรูปการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนก่อน แล้วจึงพยายามตีความเพื่อหาสาเหตุได้ในภายหลัง

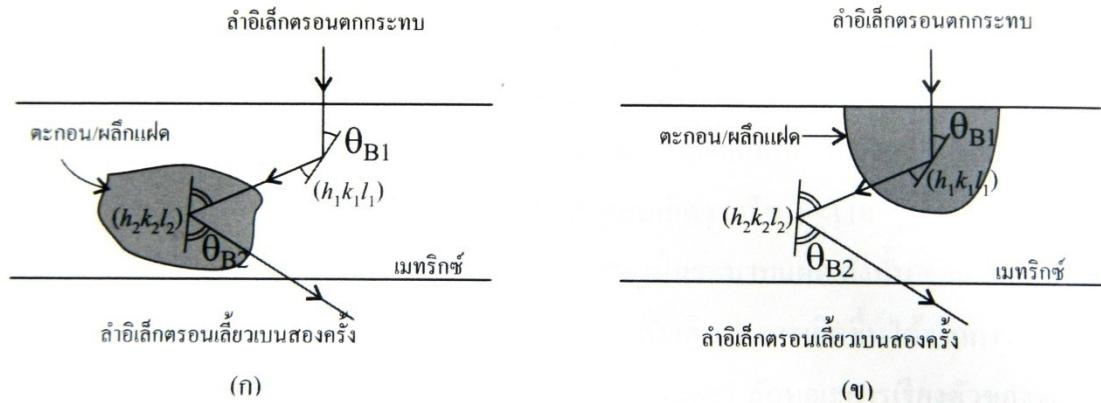
### 1. จุดเพิ่มเติม(extra spot)

#### 1.1 การเลี้ยวเบนหลายครั้ง

เนื่องจากความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนมีค่าน้อย ซึ่งทำให้มุมเบรกก์( $\theta_B$ ) มีค่าน้อยด้วย ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงอาจเกิด การเลี้ยวเบนหลายครั้ง(Multiple diffraction) และความเข้มของจุดเลี้ยวเบนต้องอธิบายด้วย ทฤษฎีไดนามิกส์(dynamical theory) อย่างก็ตาม ในแบบรูปการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ โดยทั่วไป ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้โดยการพิจารณาการเลี้ยวเบนสองครั้ง(double diffraction)

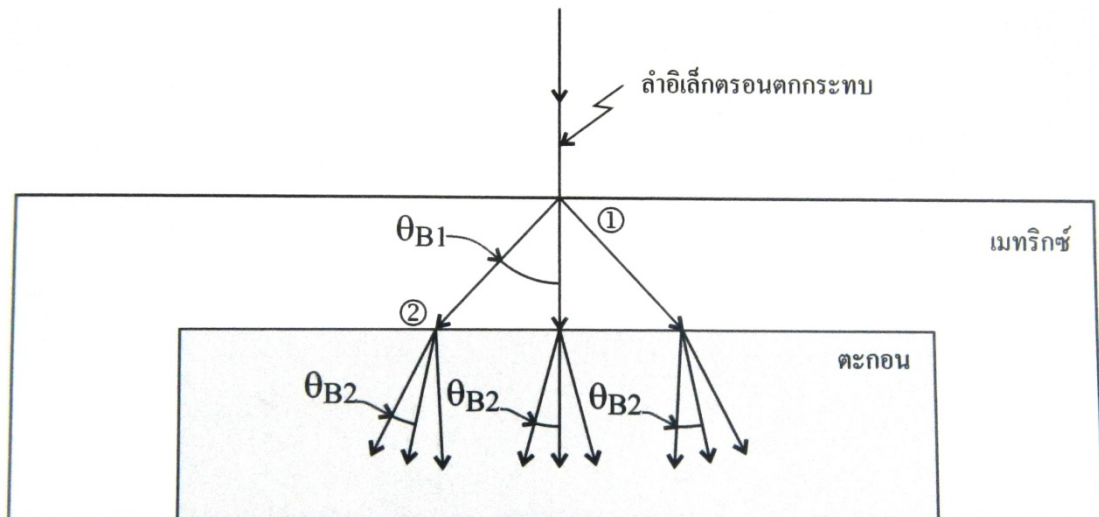
#### 1.1.1 การเลี้ยวเบนสองครั้งในสองวัฏภาค

ชิ้นงานอาจมีสองวัฏภาคซ้อนทับกันอยู่ ตัวอย่างเช่น ตะกอน(precipitates) ผลึกแฝด(twins) ฟิล์มบนผิว(surface film) หรืออื่นๆ ที่แทรกอยู่ต่างระดับกันในวัฏภาคแวดล้อมหรือเมทริกซ์(matrix) ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนสองครั้งร่วมกับเมทริกซ์ เช่น ถ้าอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจากระนาบของเมทริกซ์มาแล้ว อาจเกิดการเลี้ยวเบนครั้งที่สอง เมื่อเดินทางผ่านตะกอนหรือผลึกแฝดที่แทรกอยู่ภายในเมทริกซ์ในระดับต่ำกว่าตามทิศการตกกระทบ(รูป ง.2) หรือในทางกลับกัน ถ้าอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนจากระนาบของตะกอนหรือผลึกแฝดที่ผิวบนของชิ้นงานอาจเกิดการเลี้ยวเบนครั้งที่สอง เมื่อเดินทางผ่านเมทริกซ์ที่อยู่ในระดับต่ำกว่าตามทิศของการตกกระทบ(รูป ง.3) เป็นต้น

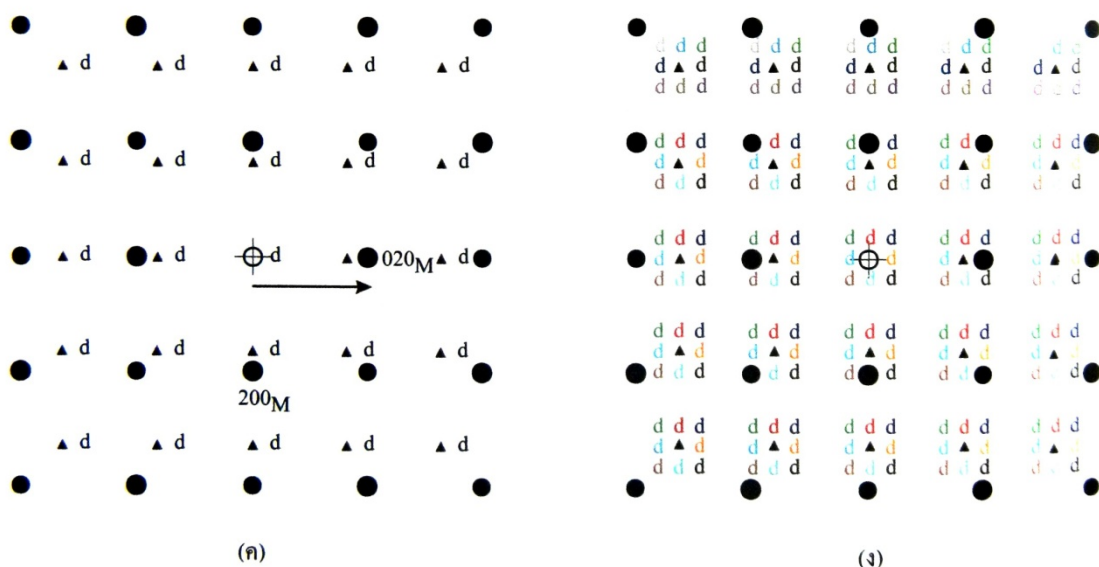
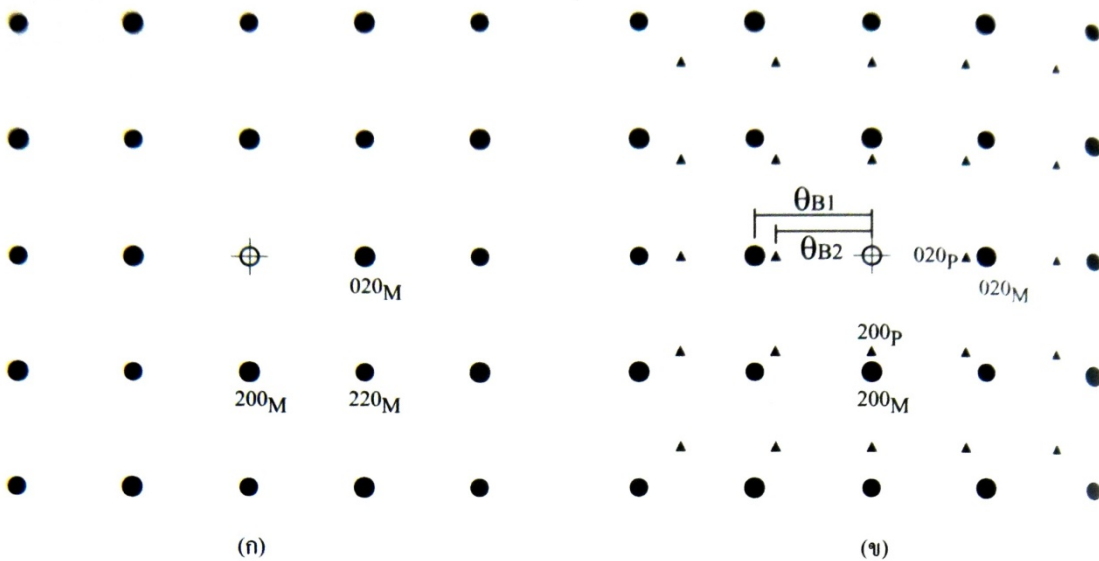


รูปที่ ๒.๒ การเลี้ยวเบนสองครั้งในสองภูมิภาค ก) ลำอิลึกตรอนเลี้ยวเบน  $h_1k_1l_1$  จากเมทริกซ์เกิดการเลี้ยวเบนครั้งที่สองในตะกอนหรือผลึกแผ่นที่อยู่ในระดับต่ำกว่า ข) ลำอิลึกตรอนเลี้ยวเบน  $h_2k_2l_2$  จากตะกอนหรือผลึกแผ่นเกิดการเลี้ยวเบนครั้งที่สองในเมทริกซ์ที่อยู่ในระดับต่ำกว่า[51]

ในการตีความแบบรูปการเลี้ยวเบนอิลึกตรอนที่มีจุดเพิ่มเติมจากการเลี้ยวเบนสองครั้งในกรณีนี้ วิธีการที่เข้าใจง่ายคือการพิจารณาว่า ลำอิลึกตรอนเลี้ยวเบนต่างๆ ประพฤติเสมือนเป็นลำอิลึกตรอนตกกระทบ ดังตัวอย่างในรูป ๓.๓ ซึ่งสมมติว่าการเลี้ยวเบนครั้งแรกเกิดที่ตำแหน่ง 1 และได้แบบรูปการเลี้ยวเบนของเมทริกซ์ในที่นี้เมทริกซ์(M) มีโครงสร้างผลึกแบบ fcc และลำอิลึกตรอนตกกระทบในแกน [001] fcc ดังนั้นแบบรูปการเลี้ยวเบนของเมทริกซ์ย่อมมีลักษณะดังรูป ๓.๔ จากนั้นลำอิลึกตรอนผ่านตรงและลำอิลึกตรอนเลี้ยวเบนจากเมทริกซ์เกิดการเลี้ยวเบนครั้งที่สองภายในตะกอนนั่นคือ ที่ตำแหน่ง 2 ในรูป ๓.๓ เกิดเป็นแบบรูปการเลี้ยวเบนของตะกอนซึ่งขึ้นอยู่กับแบบรูปการเลี้ยวเบนของเมทริกซ์ หากตะกอน(P) มีโครงสร้างผลึกแบบ fcc เช่นกัน แต่มีพารามิเตอร์แลตทิสมากกว่า และหากแกน [001]<sub>ตะกอน</sub> ขนานกับแกน [001] แบบรูปการเลี้ยวเบนที่เกิดจากลำอิลึกตรอนผ่านตรง ย่อมมีลักษณะดังรูป ๓.๔ ข) ทำนองเดียวกัน แบบรูปการเลี้ยวเบนของตะกอนในลักษณะเดียวกันย่อมเกิดจากลำอิลึกตรอนเลี้ยวเบนอื่นๆ ด้วย แต่จุดศูนย์กลางเลื่อนตำแหน่งไปอยู่ที่จุดเลี้ยวเบนของลำอิลึกตรอนเลี้ยวเบนนั้นๆ เช่นในกรณีของ 020M แบบรูปการเลี้ยวเบนของตะกอนจะเกิดที่ตำแหน่ง d ในรูป ๓.๔ ค) ดังนั้นหากพิจารณาว่าลำอิลึกตรอนเลี้ยวเบนทั้ง 8 ล้อมรอบๆ ลำอิลึกตรอนผ่านตรง เกิดการเลี้ยวเบนในตะกอนด้วย แบบรูปการเลี้ยวเบนทั้งหมดจะซ้อนทับกันและมีจุดเลี้ยวเบนกระจายอยู่ล้อมรอบจุดเลี้ยวเบนของเมทริกซ์อย่างเป็นระเบียบ ดังแสดงในรูป ๓.๔ ง) ทั้งนี้ อาจเกิดจุดเพิ่มเติมได้อีกหากลำอิลึกตรอนเลี้ยวเบนอื่นๆ ที่อยู่ห่างศูนย์กลางออกมาเกิดการเลี้ยวเบนในตะกอนด้วย แต่การตีความก็ทำได้ทำนองเดียวกันคือพยายามวัดและหาดัชนีของแบบรูปการเลี้ยวเบนของตะกอนที่เกิดจากลำอิลึกตรอนผ่านตรงในรูป ๓.๔ ข) ให้ได้ก่อน จากนั้นใช้กระดาษลอกกลายลอกแบบรูปการเลี้ยวเบนดังกล่าว แล้วเลื่อนตำแหน่งจุดศูนย์กลางไปยังจุดเลี้ยวเบนต่างๆ เพื่อหาความสัมพันธ์และ ข้อสรุป



รูปที่ ๓.3 ภาพเสมือนแสดงแนวรังสีการเลี้ยวเบนสองครั้งในชั้นงานที่มีสองเฟสซ้อนทับกันอยู่ ฟังระลึกว่ามุมเลี้ยวเบนมีค่าน้อยมาก และ ลำอิเล็กตรอนตรงและ ลำอิเล็กตรอนเลี้ยวเบนจากเมทริกซ์จะตกกระทบและทะลุผ่าน โครงสร้างผลึกของตะกอน เกิดแบบรูปการเลี้ยวเบนของตะกอนที่มีลักษณะเหมือนกัน แต่มีจุดศูนย์กลางเลื่อนไปตามตำแหน่งของลำอิเล็กตรอนแต่ลำเนื่องจากเมทริกซ์กับตะกอนเป็นวัสดุที่ต่างกัน ดังนั้น โดยทั่วไป มุมเลี้ยวเบน  $\theta_{B1} = \theta_{B2}$  [51]



รูปที่ ๓.4 ก) แบบรูปการเลี้ยวเบนจาก [001]เมทริกซ์(●)ซึ่งมีโครงสร้าง *fcc* ข)แบบรูปการเลี้ยวเบนจาก [001]<sub>ตะกอน</sub> (▲ซึ่งตะกอนมีโครงสร้างผลึก *fcc* เช่นกัน (พิจารณามุมเลี้ยวเบน  $\theta_{B1}$  และ  $\theta_{B2}$  เปรียบเทียบกับรูป ๓.3) ค) จุดเลี้ยวเบนครั้งที่สอง (d) ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนเลี้ยวเบน  $020_M$  แบบรูปการเลี้ยวเบนเหมือนกันแต่จุดศูนย์กลางเลื่อนไปอยู่ที่จุดเลี้ยวเบน  $020_M$  ง) จุดเลี้ยวเบนครั้งที่สอง (d) ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนของลำอิเล็กตรอนเลี้ยวเบนทั้ง 8 ลำรอบลำอิเล็กตรอนผ่านตรง [51]



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว สิริวรรณ สกุลตันเจริญชัย เกิดวันที่ 15 มีนาคม 2522 ที่ เขตป้อมปราบ จังหวัด กรุงเทพมหานคร

- ปีการศึกษา 2541 สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- ปีการศึกษา 2545 สำเร็จการศึกษาปริญญาโทวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- ปีการศึกษา 2551 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิศวกรรมศาสตรดุษฎีบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย