

บทที่ 2

ปรีทรรศน์วรรณกรรม

2.1 ความรู้เบื้องต้นของโลหะเงินสเตอร์ลิง

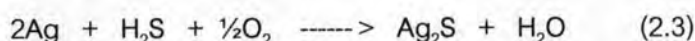
โดยทั่วไปเงินบริสุทธิ์เป็นโลหะที่มีสีขาวแวววาวสูง เมื่อให้ความร้อนแก่โลหะเงินจะมีคุณสมบัติในการโค้งบิดงอ ดีเป็นแผ่นบางและดึงเป็นเส้นได้ และมีความเสถียรมากจึงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงในอากาศแห้งและชื้น ในขณะที่เดียวกันถ้าโลหะเงินสัมผัสอยู่กับบรรยากาศที่มีออกซิเจน จะเกิดฟิล์มออกไซด์ของเงิน นอกจากนี้โลหะเงินสามารถทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ เกิดฟิล์มสารประกอบเงินซัลไฟด์ (Ag_2S) ที่มีสีน้ำตาลเข้มแกมเขียวถึงดำเคลือบที่ผิว ทำให้เกิดการหมองขึ้นขณะใช้งาน

2.1.1 สมบัติทางเคมีของเงิน

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



- ถ้าในอากาศมีซัลเฟอร์ (S) ซึ่งได้จากไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) เงินจะเกิดการเปลี่ยนแปลงที่ผิว โดยซัลเฟอร์จะทำปฏิกิริยากับเงิน เกิดฟิล์มของสารประกอบเงินซัลไฟด์ (Ag_2S) มีสีน้ำตาลเข้มแกมเขียวถึงดำเคลือบที่ผิว ทำให้เกิดการหมอง ปฏิกิริยาการเกิดฟิล์ม Ag_2S แสดงได้ดังสมการที่ (2.3)



- เงินทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก เกิดสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ดังสมการที่ (2.4)



- โลหะเงินสามารถเกิดสารประกอบและผสมกับโลหะได้หลายชนิด ที่สำคัญ คือ โลหะผสมเงิน - ทองแดง เช่น เงินสเตอร์ลิง เป็นต้น

2.1.2 สมบัติทางกายภาพของเงิน ทองแดง สังกะสีและซิลิคอน

สำหรับในการวิจัยนี้จะใช้ธาตุผสมในโลหะเงินคือ ทองแดง สังกะสี และซิลิคอน ซึ่งจะแสดงสมบัติทางกายภาพไว้ในตารางที่ 2.1

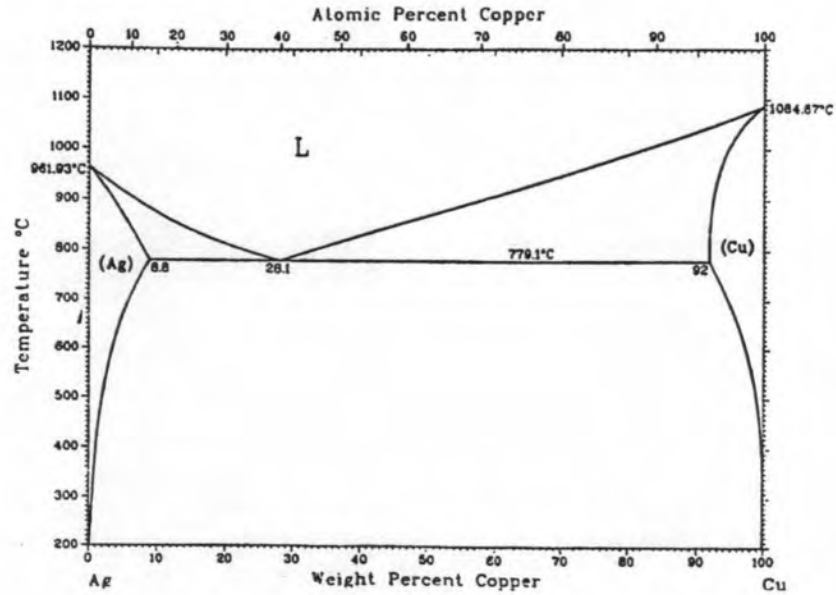
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของธาตุผสมที่ใช้ผสมในโลหะเงินสเตอริง[4]

สมบัติ	เงิน	ทองแดง	สังกะสี	ซิลิคอน
สัญลักษณ์	Ag	Cu	Zn	Si
เลขอะตอม	47	29	30	14
น้ำหนักอะตอม	107.89	63.54	65.37	28.086
โครงสร้างผลึกที่ 25 ^o C	FCC	FCC	Diamond Cubic	Diamond Cubic
สี	ขาวเทา	แดงเงา	ขาวปนน้ำเงิน	ดำ
ความหนาแน่น(g/cm ³)	10.5	8.96	7.13	2.34
จุดหลอมเหลว (°C)	961	1083	419.5	1410
จุดเดือด (°C)	2210	2595	906	2680

2.2 แผนภูมิสมมูลเฟสของโลหะผสมเงิน

2.2.1 แผนภูมิสมมูลเฟสของระบบเงิน-ทองแดง

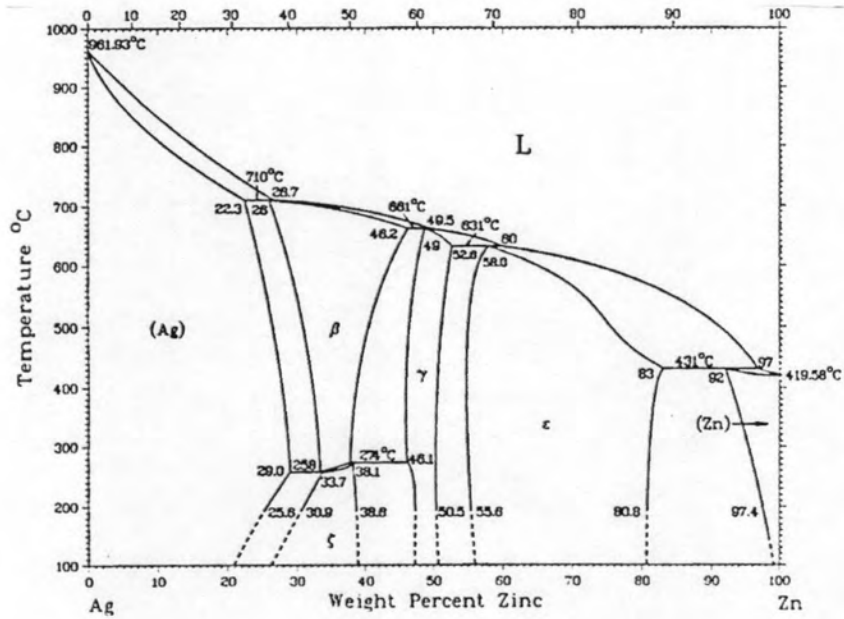
รูปที่ 2.1 แผนภูมิสมมูลเฟสของระบบเงิน-ทองแดง เป็นระบบที่มีความสามารถในการละลายของโลหะหนึ่งในโลหะอีกชนิดหนึ่งที่จำกัด และทั้งสองระบบมีโครงสร้างผลึกที่เหมือนกันคือ FCC พบว่าทองแดงสามารถละลายในเงินให้สารละลายของแข็งแอลฟาเฟส(Phase) ได้สูงสุด 8.8 % โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 779.1 °C และที่อุณหภูมินี้จะเกิดปฏิกิริยายุเทคติกซึ่งจะมีส่วนผสมของทองแดงในสารละลายของแข็งแอลฟาเฟสจะลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลงตามเส้นโซลิวส(Solvus line) ส่วนเงินจะสามารถละลายในทองแดงให้สารละลายของแข็งเบต้าเฟส(β Phase) ได้สูงสุด 8 % โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิจากโลหะผสมเงินทองแดงจะประกอบไปด้วย 2 เฟสคือ แอลฟาเฟสและเบต้าเฟส โดยทั่วไปโลหะเงินสเตอริง(มีปริมาณทองแดงประมาณ 7.5 % โดยน้ำหนัก) ที่ถูกหล่อขึ้นภายใต้สภาวะการเย็นตัวที่สมดุล พบว่า เฟสที่เกิดขึ้นประกอบด้วยสารละลายของแข็งเพียงเฟสเดียว(Primary solid solution)



รูปที่ 2.1 แผนภูมิสมดุลเฟสของระบบเงิน-ทองแดง[5]

2.2.2 แผนภูมิสมดุลเฟสของระบบเงิน-สังกะสี

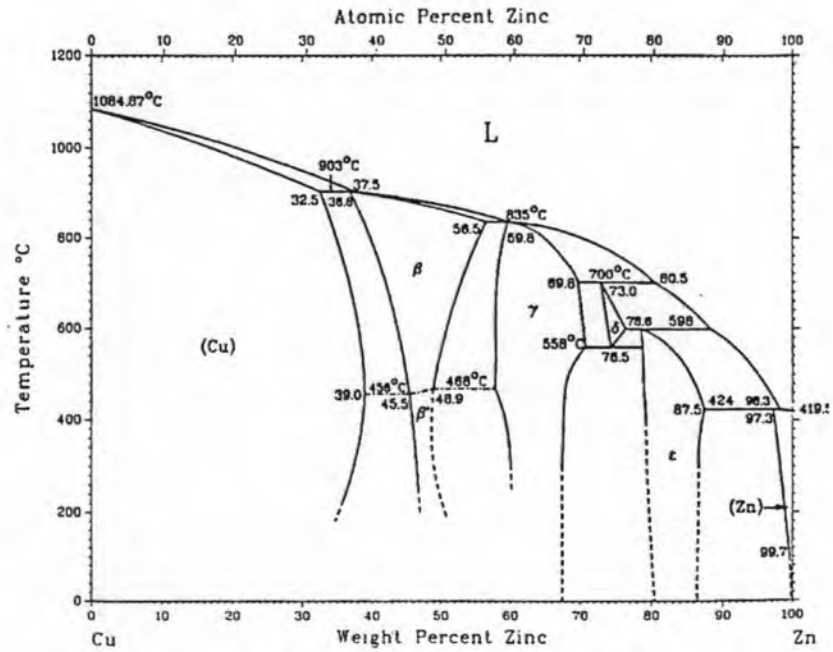
แผนภูมิสมดุลเฟสของระบบเงิน-สังกะสี จากรูปที่ 2.2 จะเห็นว่า สังกะสีละลายได้ในเงินเป็นสารละลายของแข็งได้เป็นอย่างดี (solid solution) และความสามารถในการละลายจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิโดยที่อุณหภูมิ 258 °C สังกะสีสามารถละลายในเงินสูงสุดถึง 29 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และความสามารถในการละลายลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 710 °C โดยสังกะสีจะสามารถละลายได้ในเงิน 22.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 2.2 แผนภูมิสมดุลเฟสของระบบเงิน-สังกะสี[6]

2.2.3 แผนภูมิสมดุลเฟสของระบบทองแดง-สังกะสี

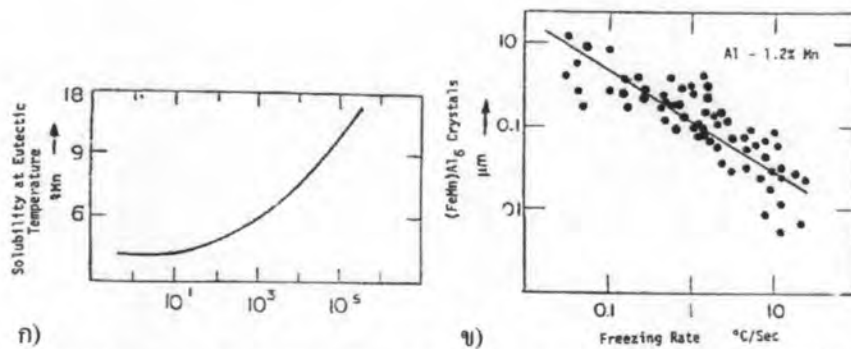
แผนภูมิสมดุลเฟสของระบบทองแดง-สังกะสี ดังรูปที่ 2.3 จะเห็นว่าสังกะสีสามารถละลายในทองแดงได้ 32.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 903 °C ในขณะที่เดียวกันจะละลายได้สูงสุดเท่ากับ 39 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 456 °C และความสามารถในการละลายจะลดลงตามเส้นโซลัส



รูปที่ 2.3 แผนภูมิสมดุลเฟสของระบบทองแดง-สังกะสี[7]

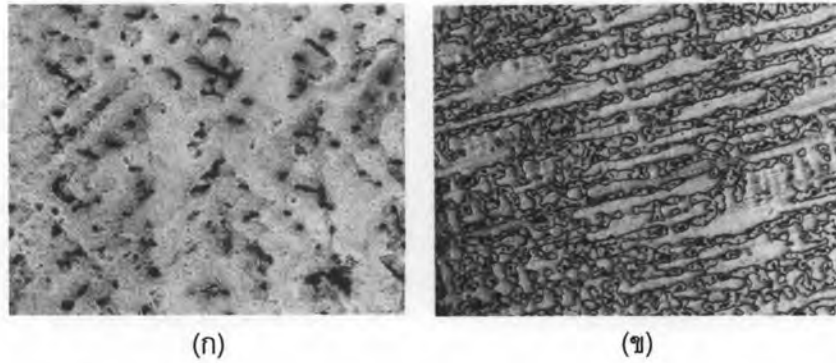
2.3 ผลการหล่อแบบต่อเนื่องต่อโครงสร้างจุลภาคของเงินสเตอร์ลิง

เนื่องจากอัตราการเย็นตัวของเงินสเตอร์ลิงที่ผ่านการหล่อแบบต่อเนื่องมีค่าสูงมาก ทำให้แนวโน้มโครงสร้างจุลภาคประกอบด้วยเดนไดรท์ที่มีขนาดเล็กละเอียด นอกจากนี้อัตราการเย็นตัวสูงจะเพิ่มอัตราการละลายของธาตุผสม (Solubility) ในเฟสยูเทคติก ดังรูปที่ 2.4 ส่วนรูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างจุลภาคของโลหะเงินสเตอร์ลิง



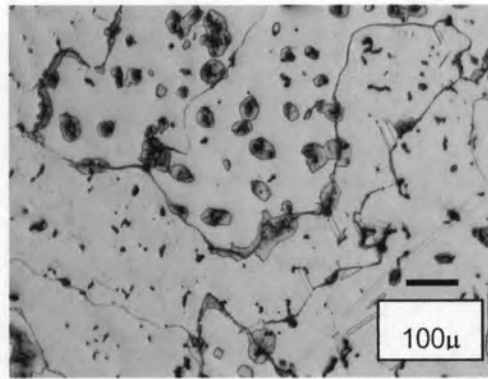
รูปที่ 2.4 ผลของอัตราการเย็นตัวต่อ ก) อัตราการละลายของแมงกานีสในยูเทคติก

ข) ขนาดของสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กและแมงกานีส สำหรับโลหะผสมอะลูมิเนียม-ทองแดง (4.45-4.48%Cu) [8]

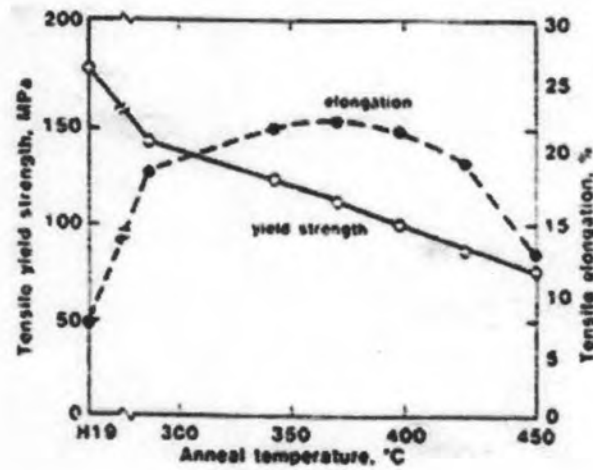


รูปที่ 2.5 โครงสร้างจุลภาคจาก ก)กระบวนการหล่อแบบต่อเนื่อง
ข)กระบวนการหล่อแบบเตาสุญญากาศ[9]

การหล่อแบบต่อเนื่องเป็นสภาวะการหล่อที่การแข็งตัวของน้ำโลหะเป็นแบบไม่สมดุล นั่นคือ โครงสร้างจุลภาคจะประกอบด้วยสารละลายของแข็ง (Primary Ag-rich solid solution : α phase) ซึ่งเริ่มเกิดที่อุณหภูมิประมาณ 896°C ในลักษณะการแข็งตัวแบบกิ่งไม้ ส่วนของเหลวที่เหลืออยู่ขณะเกิดการแข็งตัวจะมีส่วนผสมที่มีทองแดงและธาตุผสมอื่นอยู่ในปริมาณสูง ดังนั้นจะเห็นว่ามีโครงสร้างยูเทคติกและ interdendritic shrinkage แทรกอยู่ระหว่างเดนไดรต์ ทำให้ส่วนผสมในแต่ละบริเวณไม่สม่ำเสมอ โดยทั่วไปการอบไฮโมจิในเซชันจะเป็นการอบเพื่อให้เกิดความสม่ำเสมอและลดการแยกตัวของธาตุผสม (Segregation) ภายในโครงสร้างแต่ในกรณีโลหะเงินสเตอร์ลิงพบว่า การอบไฮโมจิในเซชันเป็นการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของเฟสที่สองดังแสดงในรูปที่ 2-6 ซึ่งแสดงการกระจายตัวของเฟสที่สองที่ทำการอบไฮโมจิในเซชันของเงินสเตอร์ลิง นอกจากนี้ยังส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลเช่นการเปลี่ยนแปลงค่าความแข็งแรงจุดคราก (Yield Strength) และอัตราการยืดตัว (Elongation) เนื่องจากผลการเพิ่มอุณหภูมิการอบดังแสดงในรูปที่ 2-7 และ 2-8

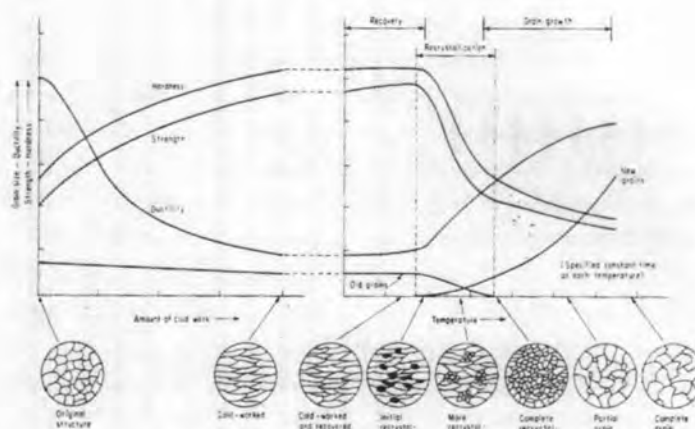


รูปที่ 2.6 ภาพแสดงการกระจายตัวของเฟสที่สองของเงินสเตอร์ลิง935-ทองแดง-ดีบุก
ผ่านการอบไฮโมจิโนเซชันที่ 750 °C เวลา 1 ชั่วโมง[10]



รูปที่ 2.7 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความแข็งแรงจุดคราก(Yield Strength)
และอัตราการยืดตัวของ Al-0.8Fe ต่ออุณหภูมิการอบอ่อน[11]





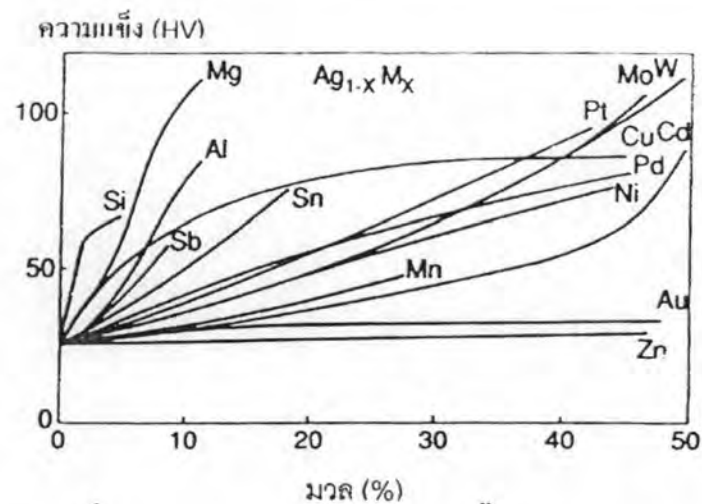
รูปที่ 2.8 การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคและสมบัติเชิงกลในช่วงการรีดเย็นและการอบอ่อน[12]

2.4 บทบาทของธาตุผสมที่มีผลต่อเงินสเตอร์ลิง

จากการศึกษาและค้นคว้าพบว่าธาตุผสมหลายตัวที่มีบทบาทเพิ่มความแข็งแรง ความเหนียว และเพิ่มความเหนียวให้กับโลหะเงิน ดังแสดงในรูปที่ 2.9 แสดงถึงบทบาทของธาตุผสมแต่ละชนิดที่เติมลงไป โลหะผสมเงินจะมีผลต่อความต้านทานแรงดึงและความแข็งแรง จะเห็นได้ว่าธาตุแมกนีเซียมและอะลูมิเนียมจะให้ความแข็งแรงสูง น่าจะเพิ่มความแข็งแรงด้วยการอบชุบทางความร้อนได้ และยังทำให้น้ำโลหะมีความหนืดสูงมากขึ้น ธาตุนิเกิลให้ความแข็งแรงในโลหะเงินด้วยกลไกเพิ่มความแข็งแรงแบบสารละลายของแข็ง จึงไม่อาจนำมาใช้ได้ ส่วนธาตุสังกะสีและซิลิคอนมีคุณสมบัติด้านความแข็งแรงของเงินสเตอร์ลิงลดลง และเมื่อพิจารณาที่แผนภูมิ Ellingham แสดงดังรูปที่ 2.12 พบว่าธาตุทั้ง 2 นี้สามารถรวมตัวกับออกซิเจนได้ง่าย ดังนั้นจึงเป็นธาตุที่เหมาะสมกับการนำไปใช้ผสมกับโลหะผสมเงินเกรด 940 เพื่อเพิ่มความเหนียว ง่ายต่อการแปรรูปโดยไม่เกิดการแตกหักเสียหายระหว่างการขึ้นรูปและด้านทานการหมองได้เนื่องจากไปลดบทบาทของทองแดงรวมกับออกซิเจนเป็นทองแดงออกไซด์

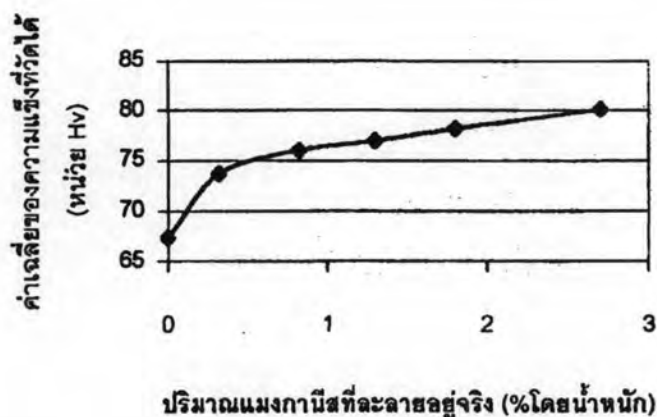
ตารางที่ 2.2 แสดงค่าความต้านทานแรงดึงของโลหะผสมเงิน ขึ้นกับธาตุผสมชนิดต่างๆ [13]

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



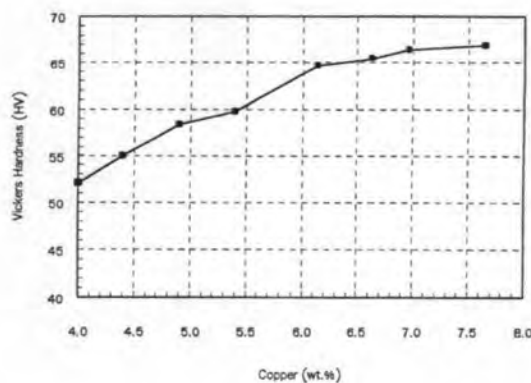
รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแบบวิกเกอร์กับปริมาณของธาตุชนิดต่างๆ
ในโลหะผสมเงิน[13]

ปริญญาานิพนธ์ของนายธนวัฒน์ เมืองมัน และนายสุทธิ สุอำพัน[14] ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลของธาตุแมงกานีสต่อความแข็งของเงินสเตอร์ลิง โดยการเติมธาตุผสมแมงกานีสในปริมาณต่างๆ กันคือ 0,0.5 ,1.0 ,2.0 และ 3.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าปริมาณธาตุแมงกานีสที่เพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้เงินสเตอร์ลิงมีความแข็งสูงขึ้น ดังแสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณธาตุแมงกานีสที่ละลายอยู่จริง (%โดยน้ำหนัก) กับค่าเฉลี่ยของความแข็งที่วัดได้(หน่วย HV) ในสภาพหล่อ[14]

สุภิญญา วงษ์ศรีรักษา[15] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติทางกลและความต้านทานการหมองของโลหะผสมเงินที่เติมธาตุแมงกานีสในช่วงปริมาณ 0.5-3.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและทองแดงในช่วงปริมาณ 7.0-4.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าปริมาณที่สูงขึ้นของแมงกานีสเพิ่มความต้านทานการหมองให้กับเงินสเตอร์ลิงและธาตุแมงกานีสเป็นตัวลดออกซิเจน ส่วนทองแดงเป็นตัวเพิ่มความแข็งแรง ดังนั้นเมื่อปริมาณทองแดงเพิ่มสูงขึ้นทำให้ค่าความแข็งเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณทองแดงในโลหะเงินสเตอร์ลิงกับค่าความแข็งแบบวิกเกอร์[15]

โครงการของนักศึกษา นิรันตสุขวัฒน์[16] ได้ศึกษาเกี่ยวกับตัวแปรของกรรมวิธีทางความร้อนที่เหมาะสมเพื่อปรับปรุงความแข็งลึนสปริงของเงินสเตอร์ลิงผสมดีบุก โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 6 กลุ่ม ดังนี้ 1) กลุ่มเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงหล่อ 2) กลุ่มเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงอบเป็นเนื้อเดียวที่อุณหภูมิ 745 °C 3) กลุ่มเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงดีบุกหล่อ 4) กลุ่มเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงดีบุกอบเป็นเนื้อเดียวที่อุณหภูมิ 720 °C 5) กลุ่มเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงดีบุกอบเป็นเนื้อเดียวที่อุณหภูมิ 750 °C 6) กลุ่มเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงดีบุกอบเป็นเนื้อเดียวที่อุณหภูมิ 780 °C จากนั้นนำชิ้นงานที่อบเป็นเนื้อเดียวกันแล้วนำมาบ่มเพิ่มความแข็งที่อุณหภูมิบ่ม 300 °C, 350 °C และ 400 °C ตามลำดับ ผลการทดลองพบว่า โลหะเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงหล่อ (66.5 HV) จะมีค่าความแข็งแรงสูงกว่าโลหะเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงดีบุกหล่อ (66 HV) เล็กน้อย ส่วนความแข็งของโลหะเงินสเตอร์ลิงทั้งที่เติมดีบุกและไม่เติมดีบุกที่อบเป็นเนื้อเดียวกันแล้วชุบน้ำอย่างรวดเร็วจะมีความแข็งลดลงจากสภาพหล่อ โดยเมื่ออุณหภูมิที่ใช้สูงขึ้นความแข็งจะลดลงมากขึ้น นั่นคือชิ้นงานที่เติมดีบุกทำการอบเป็นเนื้อเดียวที่ 780 °C จะมีค่าความแข็ง 51.24 HV ในขณะที่ 720 °C จะมีค่าความแข็ง 54.74 HV เมื่อนำชิ้นงานมาบ่มความแข็งแล้วโลหะเงินสเตอร์ลิงที่เติมดีบุกจะให้ความแข็งที่สูงกว่าโลหะเงินสเตอร์ลิงที่ไม่ได้เติมดีบุก เพราะฉะนั้นจากการทดลองนี้สรุปว่าเมื่อชิ้นงานโลหะเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงดีบุกที่นำมาอบเป็นเนื้อเดียวกันอุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงแล้วทำการบ่มเพิ่มความแข็งที่ 300 °C เป็นเวลา 15 นาที จะทำให้ได้ความแข็งสูงสุดที่ประมาณ 156.8 HV

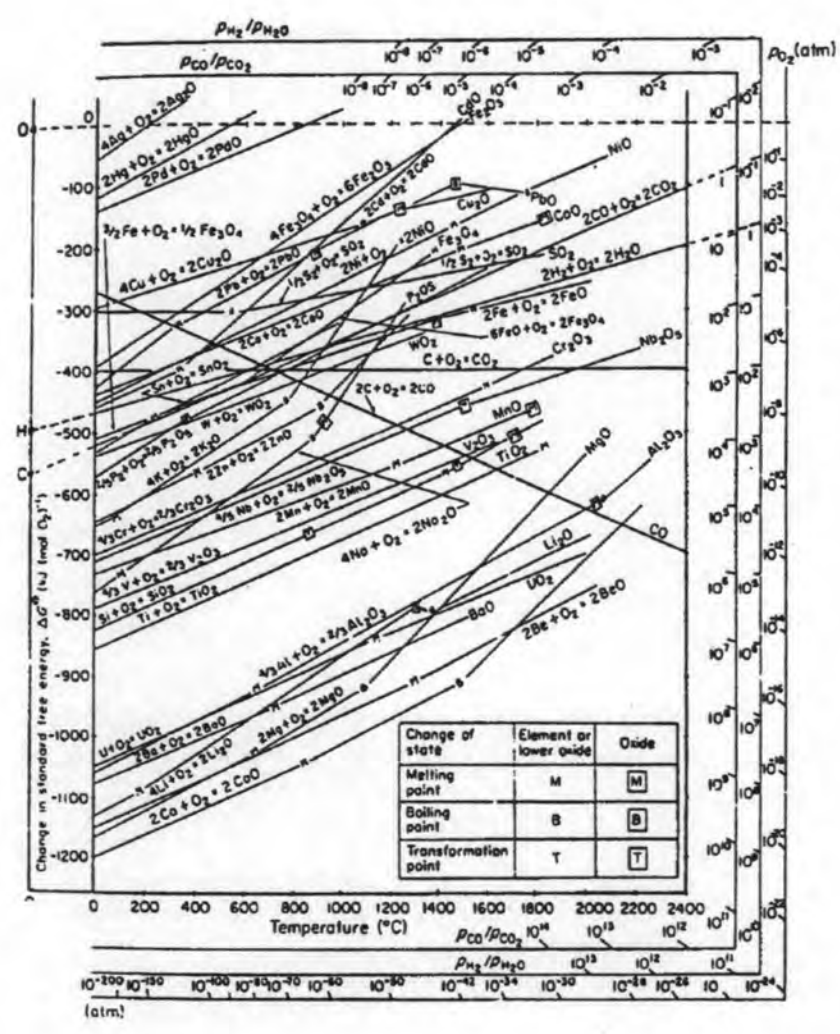
Eagar[17] ได้ทำการทดลองหาส่วนผสมของโลหะผสมเงินหล่อให้สมบัติดังนี้ ลดการเกิด fire scale ลดการเกิดรูพรุน ลดการเกิดออกไซด์และลดขนาดเกรน รวมไปถึงง่ายต่อการขึ้นรูปซึ่งส่วนผสมที่เหมาะสมคือ 80-99%Ag, 0.5-6%Cu, 0.02-7%Zn-Si, 0.01-2.5%Ge โดยพบว่าธาตุผสมแต่ละตัวมีอิทธิพลต่อโลหะผสมเงินคือ ทองแดงเพิ่มความแข็งแรง สังกะสีและซิลิคอนเป็นตัวลดออกซิเจน ส่วนเจอร์เมเนียมเติมลงไปเพื่อเพิ่มความแข็งแรง ด้านทานต่อการเกิด Fire scale

Croce[18] ได้ทำการทดลองหาส่วนผสมของโลหะผสมเงินหล่อโดยเน้นไปที่ความต้านทานต่อการกัดกร่อน ส่วนผสมที่เหมาะสมคือ 93.85%Ag, 4.50%Zn, 1.496%Cu, 0.10%In, 0.045%Sn และ 0.009%Fe โดยส่วนผสมนี้มีความสามารถในการขึ้นรูปได้ดีซึ่งสามารถรีดเป็นแผ่นบางได้ มีความสามารถต้านทานการกัดกร่อน มีสีผิวที่สวยงามและการกัดกร่อนได้ดี

Weber[19] ทำการทดลองหาส่วนผสมของโลหะผสมเงินหล่อที่ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับหล่อที่ให้สมบัติด้านความแข็งแรงและต้านทานการหมองสูง ซึ่งส่วนผสมที่เหมาะสมคือ 90%Ag, 5%Pt, 5%Cu พบว่าเมื่อนำชิ้นงานไปรีดจะได้ความแข็ง 164 DHP(Vicker hardness) และเมื่อทำการอบจะได้ความแข็ง 95 DHP

วสันต์ คุร์ตเวช[20] ได้ทำการวิจัยเพื่อศึกษาผลของธาตุผสมแคลเซียมและซิลิคอนที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาค สมบัติทางกล และความต้านทานการหมอง โดยการเติมธาตุผสมซิลิคอนในช่วงปริมาณ 0.03-0.24 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ธาตุผสมแคลเซียมในช่วงปริมาณ 0.024-0.216 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า เมื่อเติมซิลิคอนมากขึ้นทำให้เพิ่มความต้านทานการหมองดีขึ้น ส่วนปริมาณของแคลเซียมที่เพิ่มความต้านทานการหมองให้กับโลหะผสมได้ดีคือประมาณ 0.012 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

จากที่กล่าวมาข้างต้นทั้งหมดจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจอย่างยิ่งที่จะศึกษาถึงปริมาณที่เหมาะสมของธาตุสังกะสีและซิลิคอนที่ผสมเข้าไปในโลหะเงินเพื่อให้ได้คุณสมบัติที่เหมาะสมโดยมีความเหนียว ความแข็งแรง และต้านทานการหมองได้ดี



รูปที่ 2.12 แผนภาพ Ellingham แสดงค่า Gibb's Free energy ของการเกิดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ[21]

2.5 การเกิดความหมองที่ผิว

ปัญหาที่สำคัญของโลหะเงินสเตอร์ลิงคือ การเกิดการหมองที่ผิว โดยสาเหตุสำคัญของการเกิดความหมองที่ผิวมีอยู่ 2 สาเหตุหลักๆ คือ

1. การเกิดคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผิว เนื่องจากเงินสเตอร์ลิงมีการเติมธาตุผสมทองแดงลงไป ซึ่งทองแดงสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในบรรยากาศทั่วไป เกิดเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ที่ผิวทำให้ผิวเป็นสีเทาดำซึ่งเป็นสีผิวของคิวปริคออกไซด์(Cupric oxide : CuO) และสีชมพูอมแดงซึ่งเป็นสีของคิวปริสออกไซด์(Cuprous oxide : Cu₂O)

2. การเกิดความหมองที่ผิวอีกอย่างหนึ่งคือ การเกิดความหมองที่ผิวของเงินสเตอร์ลิง ภายใต้บรรยากาศซัลเฟอร์ โดยโลหะเงินจะทำปฏิกิริยากับกำมะถันเกิดเป็นสารประกอบซัลเฟอร์ เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์(H_2S) ทำให้เกิดซิลเวอร์ซัลไฟด์(Ag_2S) ซึ่งมีสีน้ำตาลแกมเขียวจนถึงดำ เคลือบผิวโลหะ และซัลเฟอร์ไดออกไซด์(SO_2) จะทำให้เกิดซิลเวอร์ซัลเฟตเคลือบที่ผิวแล้วเกิดการหมองขึ้นที่ผิวโลหะ

2.6 วิธีวัดความสามารถในการต้านทานความหมอง

การวัดความสามารถในการต้านทานความหมองมีหลายวิธี ได้แก่

2.6.1 การวัดค่าการเปลี่ยนแปลงสีผิว [22]

วิธีนี้ใช้ในการวัดค่าความสว่าง L^* และค่าสี a^* , b^* ที่สะท้อนจากผิวโลหะ จากการตรวจสอบด้วยเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) ทั้งก่อนและหลังการทดสอบในบรรยากาศที่มีซัลเฟอร์ ซึ่งได้จากการละลายโซเดียมซัลไฟด์นาโนไฮเดรต ($Na_2S \cdot 9H_2O$) ด้วยน้ำ นำค่าที่ได้ไปคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงสีผิวของชิ้นงาน (color difference; DE^*) ด้วยมาตรฐานการวัดสีระบบ CIELAB (The Commission International d'Eclairage) ซึ่งแสดงสูตรดังนี้

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

เมื่อ L^*_2, L^*_1 คือ ค่าความสว่างของชิ้นงานก่อนและหลังทดสอบ

a^*_2, a^*_1 คือ ค่าสีแดง-เขียว ของชิ้นงานก่อนและหลังทดสอบ

b^*_2, b^*_1 คือ ค่าสีน้ำเงิน-เหลืองของชิ้นงานก่อนและหลังการทดสอบ

สำหรับการวัดค่าการเปลี่ยนแปลงสีในระบบนี้ จะใช้หลักการอธิบายเชิงคณิตศาสตร์ ซึ่งเป็นระบบที่นิยมมากที่สุดในการใช้สีตรงกันข้ามอธิบายได้แก่ สีเขียว-แดง สีเหลือง-น้ำเงิน และ สีขาว-ดำ ความหมายของค่าสีคือ

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

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

ถ้าสีเขียว ค่า a^* จะเป็นลบ ตั้งแต่ -100 ถึง 0

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

ถ้าสีน้ำเงิน ค่า b^* จะเป็นลบ ตั้งแต่ -100 ถึง 0

โดยค่า L^* , a^* และ b^* ที่วัดได้สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการวัดความแตกต่างของสีจากวัตถุเดียวกันแต่มีสีเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการหมองของโลหะเงินสเตอร์ลิงได้ และค่า DE^* ที่คำนวณได้ หากเท่ากับ 1 แสดงว่าไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในชิ้นงานได้

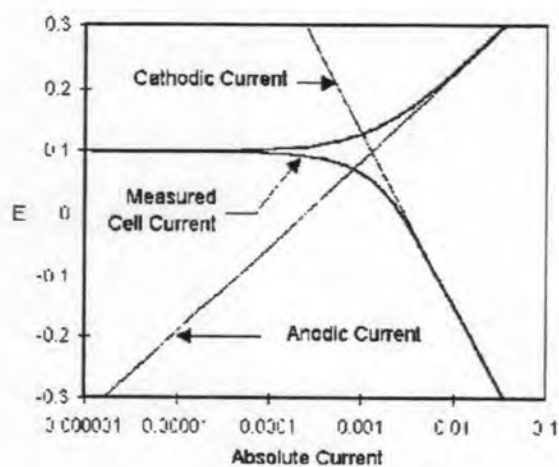
แต่ถ้าค่า DE^* เท่ากับ 4 แสดงว่าสามารถเริ่มสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงด้วยสายตาในชิ้นงานได้ โดยค่า DE^* ที่สูงขึ้นจะมีความแตกต่างของสีผิวก่อนและหลังการทดสอบการกันหมองสูง

2.6.2 การตรวจสอบพฤติกรรมการกัดกร่อนด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า [23]

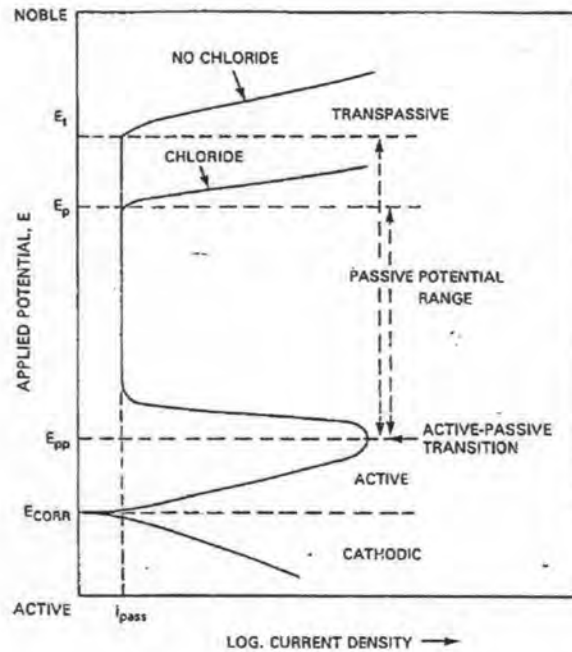
วิธีการใช้การทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มที่เกิดขึ้น ด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า โดยการวัดเส้นโพลาริเซชัน(Polarization curve) ของชิ้นตัวอย่างทดสอบ ในสารละลายที่กำหนด เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน(Corrosion potential; E_{corr}) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน(Corrosion current density; I_{corr}) ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็ม(Pitting potential; E_p) ศักย์ไฟฟ้าพาสซีเวชันปฐมภูมิ(Primary passivation potential; E_{pp})

เส้นโพลาริเซชัน คือ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับชั่วไฟฟ้ามาตรฐานและกระแสการกัดกร่อน โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนสามารถนำไปคำนวณหาอัตราการกัดกร่อน(Corrosion rate) เพื่อทำนายพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะได้

ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน หรือ E_{corr} คือจุดตัดระหว่างเส้นคาโทดิก(Cathodic curve) และเส้นอโนดิก(Anodic curve) ดังรูปที่ 2.13 ค่ากระแสไฟฟ้า ณ จุดตัดนี้คือ I_{corr}



รูปที่ 2.13 วิธีการหาค่า E_{corr} และ I_{corr} จากเส้นโพลาริเซชัน



รูปที่ 2.14 แสดงส่วนต่างๆ ของเส้นโพลาริเซชัน

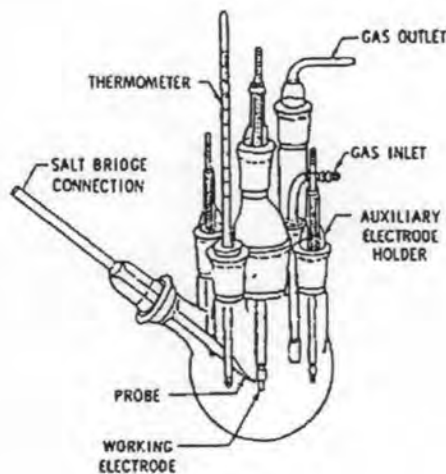
เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าเกินค่า E_{corr} กระแสจะเพิ่มขึ้นตามกฎของโอห์ม ($E=IR$) เรียกเส้นโค้งช่วงนี้ว่า active ซึ่งเกิดการกัดกร่อนทั้งผิวหน้า (general or uniform corrosion) เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อถึงจุดหนึ่ง กระแสกลับลดลง เนื่องจากเกิดขึ้นฟิล์มออกไซด์ป้องกันผิว (protective oxide film) ศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะวัสดุที่ไม่มีฟิล์มไปเป็นสภาวะเกิดฟิล์มที่ผิว (active-passive transition) เรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ศักย์ไฟฟ้าพาสซีเวชันปฐมภูมิ (primary passivation potential; E_{pp}) และเมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไป กระแสจะลดลงจนคงที่ที่ค่าหนึ่ง กล่าวคือ แม้จะเพิ่มศักย์ไฟฟ้าให้แก่เซลล์ต่อไปกระแสไฟฟ้าก็จะไม่เปลี่ยนแปลง ช่วงกราฟที่กระแสคงที่นี้ คือ ช่วงพาสซีฟ (passive zone) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของวัสดุที่แสดงถึงความทนทานของฟิล์ม ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มพาสซีฟ กำหนดสัญลักษณ์เป็น I_{pass} หรือ I_p เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกปรากฏว่า ชั้นฟิล์มพาสซีฟจะแตก ทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เรียกช่วงนี้ว่า ช่วงทรานพาสซีฟ (transpassive zone) เรียกศักย์ไฟฟ้าเมื่อชั้นฟิล์มพาสซีฟเริ่มแตกตัวว่า (transpassive potential; E_t) สภาวะโลหะ ณ จุดนี้มักเกิดการกัดกร่อนเฉพาะที่ (localized corrosion) โดยเฉพาะการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (pitting corrosion) เนื่องจากโครงสร้างจุลภาคของโลหะโดยส่วนใหญ่จะไม่สม่ำเสมอ ในกรณีที่ขึ้นตัวอย่างทดสอบเกิดการกัดกร่อนแบบรูเข็มจะใช้สัญลักษณ์ E_p (pitting potential) แทน E_t ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ฟิล์ม

พาสซีฟหนาทันได้ กระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านฟิล์มพาสซีฟจะเป็นตัวบอกความแข็งแรงหรือเสถียรภาพของฟิล์มพาสซีฟ

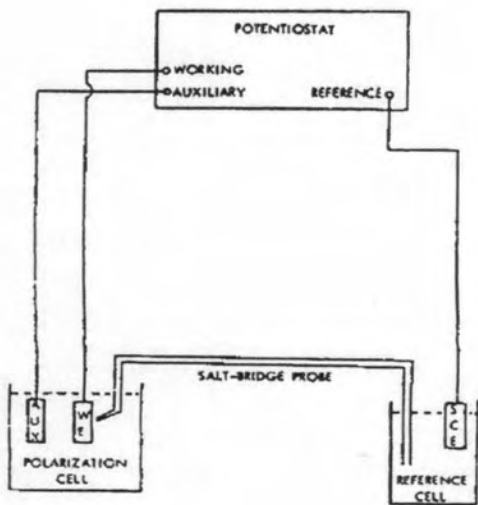
ค่า E_{corr} และ I_{corr} ใช้สำหรับวัดค่าอัตราการกร่อน โดยสามารถแปลงค่ากระแสเป็นอัตราการสูญเสียเนื้อโลหะตามกฎของฟาราเดย์ การเปรียบเทียบค่า E_{corr} สามารถใช้ทำนายความสามารถต้านทานการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอของวัสดุได้ คือ ถ้าวัสดุมีค่า E_{corr} ที่มากกว่าวัสดุนั้นจะมีความต้านทานการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอมากกว่า หรือมีความเสถียรมากกว่า

การวัดเส้นโพลาริเซชันโดยใช้เทคนิคเคมีไฟฟ้า

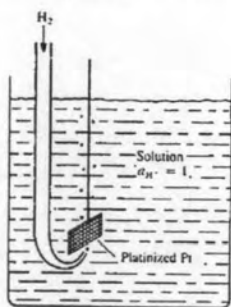
ในการตรวจวัดค่าอัตราการกัดกร่อนด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า จะวัดโดยใช้วิธีโพเทนชิโอดีนามิก(Potentiodynamic technique) ตามมาตรฐาน ASTM G5-94[24] (American Society of Testing and Materials) และใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เทคนิคโพเทนชิโอดีนามิกนี้ คือการที่ควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่ชิ้นงานทดสอบ แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน วัดกระแสของชิ้นงานทดสอบเทียบกับโลหะแพลตตินัมหรือแท่งกราไฟต์ ซึ่งเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าวัดกระแส(Counter Electrode) การทดสอบนี้ให้ชิ้นตัวอย่างทดสอบเกิดการกัดกร่อนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้า ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสการกัดกร่อนคือ เส้นโพลาริเซชันที่แสดงถึงพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะ รูปที่ 2.15 และ 2.16 แสดงเซลล์มาตรฐานที่ใช้ทดสอบการกัดกร่อนทางเคมีไฟฟ้า และชุดอุปกรณ์ที่ใช้วัดเส้นโพลาริเซชันโดยเครื่องโพเทนชิโอสแตทตามลำดับ



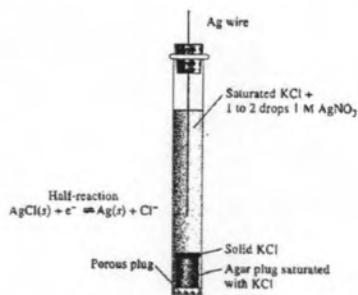
รูปที่ 2.15 เซลล์มาตรฐานที่ใช้ทดสอบการกัดกร่อนทางเคมีไฟฟ้า



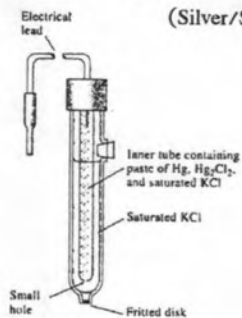
รูปที่ 2.16 เครื่องโพเทนชิโอสแตตที่ใช้วัดเส้นโพลาริเซชัน



(ก) ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน⁽¹⁷⁾
(Hydrogen Electrode)



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

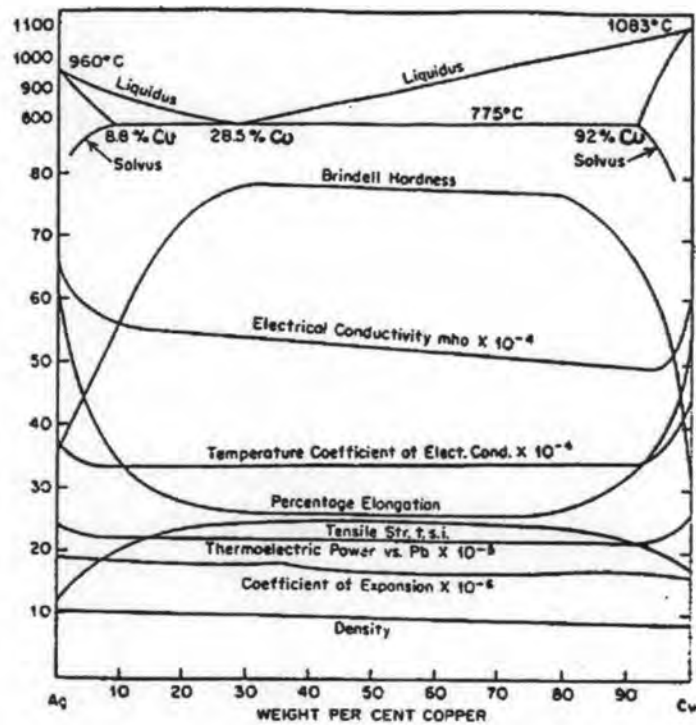


(ค) ขั้วไฟฟ้าคาโลเมล⁽¹⁸⁾
(Saturated Calomel Electrode ; SCE)

รูปที่ 2.17 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดต่างๆ

การตรวจสอบพฤติกรรมการกัดกร่อน ทำได้โดยต่อเซลล์ให้ครบวงจร จะได้เซลล์กัลวานิก(galvanic cell) ชนิด 3 ขั้ว ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง(reference electrode; RE) ขั้วไฟฟ้าวัดกระแส(counter electrode; CE) และขั้วไฟฟ้าโลหะทดสอบ(working electrode; WE) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงใช้สำหรับวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับเซลล์แสดงดังรูปที่ 2.17

2.7 สมบัติทางกลของโลหะผสมเงิน

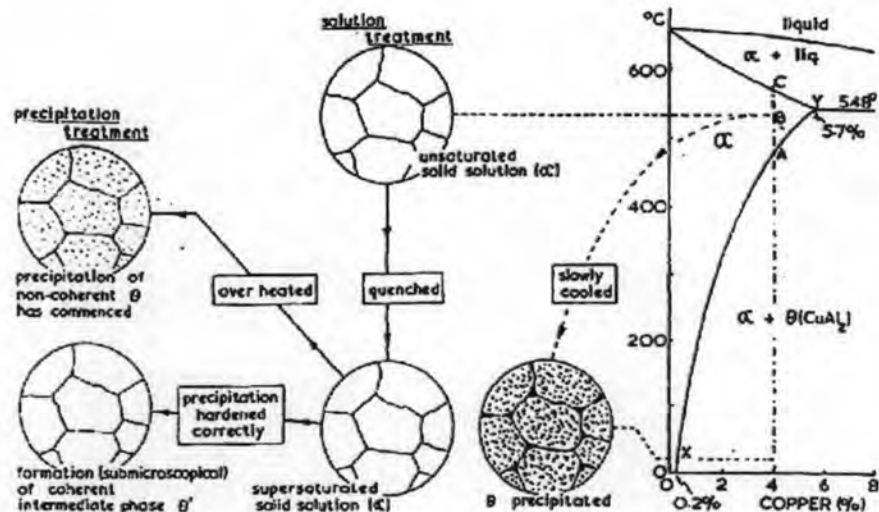


รูปที่ 2.18 คุณสมบัติต่างๆ ของโลหะผสมเงิน-ทองแดง[25]

จากความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับปริมาณทองแดง พบว่า เงินสเตอร์ลิงอยู่ในช่วงส่วนผสมไฮโปยูเทคติกของโลหะผสมเงิน-ทองแดง(ปริมาณทองแดงไม่เกิน 28.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) เมื่อปริมาณทองแดงเพิ่มขึ้นทำให้ความแข็ง(Brinell hardness) และความต้านทานแรงดึง(Tensile strength) เพิ่มขึ้น แต่ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว(percentage elongation) ลดลง

2.8 กลไกการเพิ่มความแข็ง (Hardening Mechanism)

วิธีที่จะทำให้เงินสเตอร์ลิงมีความแข็งแรงสูงมากขึ้น แต่ยังคงรักษารูปร่างเดิมของชิ้นงานไว้ได้ คือ การเพิ่มความแข็งแรงโดยการตกตะกอน(Precipitation Hardening) โดยการอบชุบทางความร้อน(Heat Treatment) ในลักษณะต่างๆ จะทำให้โครงสร้างและสมบัติทางกล



แตกต่างกันไป กลไกการเพิ่มความแข็งด้วยวิธีนี้มีขั้นตอนการดำเนินการ 3 ขั้นตอนดังต่อไปนี้

รูปที่ 2.19 กลไกและโครงสร้างการเย็นตัวของกรอบแบบตกตะกอนของโลหะ อะลูมิเนียม-ทองแดง[26]

1. การอบให้เป็นสารละลายของแข็งเนื้อเดียว(Solution treatment) จุดประสงค์ของขั้นตอนนี้คือ ทำให้เฟสที่สอง(θ phase) ที่อยู่ตามขอบเกรนของเฟสที่หนึ่ง(α Phase) ละลายกลับเข้าไปในเกรนของเฟสแอลฟาทั้งหมด โดยจะต้องให้ความร้อนในการอบมีอุณหภูมิการอบสูงกว่าอุณหภูมิขีดจำกัดของสารละลาย(Solvus Temperature) ดังนั้นเนื้อโลหะที่ได้จากการอบจะมีเพียงเฟสเดียวและเป็นเฟสของสารละลายอิ่มตัวอย่างสมบูรณ์(Saturated Solid Solution) ที่อุณหภูมิดังกล่าว

2. การชุบอย่างรวดเร็ว(Quenching) ในขั้นตอนนี้เป็นการนำชิ้นงานที่อยู่ในเตาอบที่อุณหภูมิในขั้นตอนที่ 1 แล้วรีบจุ่มลงในตัวกลางซึ่งอาจจะเป็นน้ำหรือน้ำเย็น เพื่อให้โลหะเย็นตัวอย่างรวดเร็วเป็นการยับยั้งการแพร่ของธาตุผสมไม่ให้เกิดกลับไปที่ขอบเกรนหรือเป็นการขัดขวาง

ไม่ให้ธาตุผสมเปลี่ยนแปลงไปตามแผนภูมิสมมูล ในขั้นตอนนี้จะได้สารละลายของแข็งอิ่มตัวอย่างยิ่งยวด(Super saturated solid solution)

3. การบ่มเพิ่มความแข็ง(Aging) เนื่องจากโลหะที่ผ่านกระบวนการในขั้นตอนที่ 2 เป็นสารละลายของแข็งอิ่มตัวอย่างยิ่งยวดซึ่งเป็นเฟสที่ไม่เสถียร เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิที่เหมาะสมจะทำให้เฟส ตกตะกอนในเฟสแอลฟา(α Phase) ซึ่งจะเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชันส่งผลให้วัสดุมีความแข็งและความแข็งแรงเพิ่มขึ้น แต่หากบ่มนานเกินไป(Over aging) จะทำให้ขนาดของเฟส α' ใหญ่ขึ้นจนค่อยๆเปลี่ยนไปเป็นเฟส α ทำให้ความแข็งแรงและความแข็งลดลงได้

ในกรณีของเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงจะได้เฟสเบต้าที่เป็นเฟสที่มีทองแดงสูง(Cu-rich phase) ตกตะกอนแยกตัวออกจากเฟสแอลฟา(Ag-rich phase) เนื่องจากความสามารถในการละลายทองแดงจะลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลงและหากทำการชุบแข็งอย่างรวดเร็วขณะโลหะกำลังแข็งตัวจะสามารถยับยั้งการตกตะกอนของสารประกอบระหว่างเงินกับทองแดงได้ โดย Cu-rich phase ที่ได้จะมีขนาดเล็กมากและสามารถละลายกลับเข้าในสารละลายได้เมื่อให้ความร้อนเหนืออุณหภูมิโซลัสที่ประมาณ 745°C โดยกระบวนการเพิ่มความแข็งโดยการตกตะกอนของเงินสเตอร์ลิง อธิบายได้ดังนี้

1. การทำให้เป็นเนื้อโลหะเนื้อเดียว(Solutionizing) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 745°C
2. เมื่อชุบในน้ำอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิต่ำ จะช่วยป้องกันการตกตะกอนของ Cu-rich phase ทำให้เงินสเตอร์ลิงมีความแข็งสูงขึ้น เพราะถ้าหากอัตราการเย็นตัวช้า ขนาดของอนุภาคที่ตกตะกอนจะมีขนาดใหญ่ ไม่สามารถช่วยเพิ่มความแข็งแรงได้

3. การให้ความร้อนแก่เงินสเตอร์ลิงอีกครั้ง เรียกว่าการบ่มเพิ่มความแข็ง(Aging) สำหรับโลหะเงินสเตอร์ลิงที่บ่มเพิ่มความแข็งที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 300°C โดยจะเกิดจากการตกตะกอนของ Cu-rich phase ที่มีขนาดเล็กมาก สามารถเพิ่มความแข็งได้

จากการศึกษาพบว่าเงินสเตอร์ลิงสามารถเพิ่มความแข็งโดยการตกตะกอนได้ โดยให้ความร้อนแก่เงินสเตอร์ลิงที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลานาน $\frac{1}{2}$ -1 ชั่วโมง แล้วชุบลงในน้ำ หลังจากนั้นบ่มเพิ่มความแข็งที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะมีความสูงถึง 145 HB