รายการอ้างอิง

- T.Tani, K.Udoh, K.Yasuda, G.Van Tendeloo, and J.Van Landuyt. Age-hardening Mechanism in a Commercial Dental Gold Alloy Containing Platinum and Palladium. <u>J.Dent Res</u> Vol. 70 No. 10 (October 1991): 1350-1357.
- K.Yasuda. Age-hardening and Related Phase Transformation in Dental Gold Alloys. <u>Gold Bulletin</u> Vol. 20 No. 4 (December 1987): 90-103.
- T.Tanaka , K.Udoh, K.Hisatsune, and K.Yasuda. Spinodal Ordering in Equiatomic AuCu alloy. <u>Phylosophical Magazine A</u> Vol. 69 No. 5 (1994) : 925-938.
- M.Ohta, M.Nakagawa, and K.Yasuda. Initiation of Ordering in an AuCu Alloy. <u>Journal of Materials</u> <u>Science</u> Vol. 25 (1990) : 5025-5028.
- T. Mori, K.Terakura, S.Takizawa, and J.M.Sanchez. First-principles Study of Short Range Order and Instabilities in Au-Cu, Au-Ag and Au-Pd Alloys. <u>Acta Metall Mater</u> Vol. 30 No. 4 (1991) : 493-501.
- A. Stuck, J.Osterwalder, L.Schlapbach, and H.C.Poon. Electron Diffraction from Ordered and Disordered AuCu₃ (011). <u>Surface Science</u> Vol. 251 (1991) : 670-673.
- R. Kubiak, and M.Wolcyrz. Twinning Observed by X-ray Diffraction in AuCu Ordered Alloys. Journal of Less-Common Metals Vol. 160 (1990) : 101-107.
- 8. W.R.Yankee. Age Hardening Gold Alloys for Jewelry. Precious Metals Vol. 28 (1981) : 267-270.
- <u>ASM Handbook</u>. Vol.2 : Properties and Selection ; Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials
 9th ed. United State of America : ASTM International, 1992.
- A.S. McDonal, and G.H. Sistare. The Metallurgy of Some Carat Gold Jewelry Alloys. <u>Gold Bulletin</u> Vol. 11 No. 3 (July 1978) : 66 – 73.
- 11. Mark Grimwade. Heat Treatment of Precious Metals and Their Alloys. <u>The Santa Fe Symposium on</u> <u>Jewelry Manufacturing Technology</u>. pp.241 – 275. (n.p.) : Met-Chem Research, 1992.
- D.A.Porter and K.E.Easterling. <u>Phase Transformation in Metals and Alloys</u>. 2nd ed. Great Britain : Chapman&Hall, 1992.
- D.R.Gaskell. Introduction to Metallurgical Thermodynamics. 2nd ed. United State of America : McGraw-Hill, 1981.
- 14. Shewmon. Transformation in Metal. (n.p.): McGraw-Hill , 1969.
- 15. R.R.Smallman, Modern Physical Metallurgy. 4th ed. England : Butterworth Heinemann, 1992.
- B.D. Cullity. <u>Elements of X-ray Diffraction</u>. 2nd ed. United State of America : Addison-Wosley Publishing Company, 1978.
- B.D.Razuvayeva, L.A.Gutov, and O.D.Shwshkov. Influence of Phase Transformations on the Mechanical Properties of Gold-Copper –Silver Alloys. <u>Phys Met of Metall</u> Vol. 44 No. 2 (1978) : 135 – 141.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

Diffraction ของ Ordered Structure

1. <u>Diffraction ของ unit cell ทั่วไป</u>

ความเข้มของ beam (X-ray หรือ electron) ที่กระเจิง (diffracted) ด้วยอะตอมใน unit cell ในทิศทาง ที่ทำนายโดย Bragg law มีขนาดแปรผันโดยตรงกับกำลังสองของค่าสมบูรณ์ของ F

$$I\alpha \left|F\right|^{2} \tag{1}$$

โดย F คือค่า structure factor ของ unit cell ซึ่งเป็นจำนวนเชิงซ้อน

การศึกษาการ Diffraction จึงจำเบ็นต้องเข้าใจ structure factor, F ของ unit cell ซึ่งสัมพันธ์กับความ เข้มของ diffraction beam

ถ้าในหนึ่ง Unit cell ประกอบด้วยอะตอมที่ 1,2,3,...N อยู่ในตำแหน่งที่มี coordinate u₁ v₁ w₂, u₂ v₂ w₂,...u_n v_n w_n และมี atomic scattering factor f₁, f₂, f₃,...,f_n ตามลำดับ ค่า structure factor จะมีค่าเท่ากับ

$$F = f_1 e^{2\pi i (hu_1 + kv_1 + hw_1)} + f_2 e^{2\pi i (hu_2 + kv_2 + hw_2)} + f_3 e^{2\pi i (hu_3 + kv_3 + hw_3)} + \dots + f_n e^{2\pi i (hu_n + kv_n + hw_n)}$$

$$F = \sum_{1}^{n} f_n e^{2\pi i (hu_n + kv_n + hw_n)}$$
(2)

โดย f คือ atomic scattering factor ซึ่งมีค่าเท่ากับ

ซึ่งสามารถเปิดได้จากตาราง ค่า F ไม่ขึ้นกับ รูปร่างและขนาดของ unit cell ยกตัวอย่างเช่น โครงสร้าง ผลึกที่เป็น face-centered cell ซึ่งได้แก่ fcc, fct หรือ face-centered orthorhombic ก็จะมีค่า F สำหรับค่า h k l ใด ๆ เท่ากัน

ในโครงสร้างผลึกแบบ <u>Face-centered cell</u> (fcc, fct, etc.) ที่ประกอบด้วยอะตอมขนิดเดียวกัน จะ ประกอบด้วยอะตอมที่อยู่ที่ coordinate 000, ¹/₂ ¹/₂ ¹/₂ , ¹/₂ 0 ¹/₂ และ 0 ¹/₂ ¹/₂ จากสมการที่ (2) จะได้

$$F = f e^{2\pi_{i}(0)} + f e^{2\pi_{i}(h/2+k/2+0)} + f e^{2\pi_{i}(h/2+0+1/2)} + f_{1}e^{2\pi_{i}(0+k/2+1/2)}$$
$$= f [1+e^{\pi_{i}(h+k)} + e^{\pi_{i}(h+k)} + e^{\pi_{i}(k+1)}]$$
(3)

และจากความรู้เรื่องเลขเชิงซ้อน

 $e^{\pi_i} = e^{3\pi_i} = e^{5\pi_i} = -1$

ถ้า h,k,l เป็นเลขคู่หรือเลขคี่ทั้งหมด (unmixed) จะทำให้ (h+K) , (h+l) และ (k+l) เป็นเลขคู่ เพราะ ฉะนั้นจากสมการ (3) จะได้

้ถ้า h, k, l เป็นค่าผสม (mixed) คือมีเลขคู่และเลขคี่ผสมกัน จะทำให้พจน์

 $e^{\pi_{l(h+k)}} + e^{\pi_{l(h+l)}} + e^{\pi_{l(k+l)}} = -1$

เพราะฉะนั้นสมการที่ (3) จะเท่ากับ

F = f(1-1) = 0 $F^2 = 0$

เพราะฉะนั้น สำหรับ <u>Face-centered cell</u> ที่ประกอบด้วยอะตอมขนิดเดียวกัน

F =	4f	; สำหรับ h,k,l "unmixed"
F =	0	; สำหรับ h,k,l "mixed"

เนื่องจาก I ∝ /F/² เพราะฉะนั้น ที่ค่า h,k,I มีค่าเป็นเลขคู่และเลขคี่ผสมกัน จะทำให้ความเข้ม (intensity) ของ diffraction เป็นศูนย์เรียกว่า "absent" reflection

ในทำนองเดียวกัน สำหรับโครงสร้างผลึก <u>Body-centered_cell (</u>bcc. bct.etc) ที่ประกอบด้วยอะตอม ขนิดเดียว

F	=	2f	; เมื่อ (h+k+l) เป็นเลขคู่
F	Ξ	0	; เมื่อ (h+k+l) เป็นเลขคี่

นั่นคือในกรณีโครงสร้างผลึกแบบ bcc หรือ bct จะเกิด absent reflection ที่ (h+k+l) เป็นเลขคี่ และจะเกิด Reflection ที่ (h+k+l) เป็นเลขคู่ ซึ่งสามารถอธิบายเชิงคุณภาพได้ดังรูปที่ I (a) และ I(b) ตามลำดับ จากรูปที่ I (a) จะเห็นได้ว่า รังสึกระเจิง (diffracted ray) มีแอมปลิจูด (amplitude) เท่ากัน แต่ต่างเฟสกัน (out of phase) จึงหักล้างกันหมดไป ส่วนในรูปที่ I (b) รังสึกระเจิงที่เกิดขึ้นมีเฟสร่วมกัน (in phase) จึงเสริมกัน

2. Diffraction ของ disordered solid solution ใน Au-Cu system

จากสมการที่ (2)

$$F = \sum_{1}^{n} f_{n} e^{2\pi i (hu_{n} + kv_{n} + hw_{n})}$$

ถ้าเป็น Disordered solid solution แล้วค่า atomic scattering factor; f ของอะตอมที่อยู่ในตำแหน่ง ใดๆ = fू และเนื่องจาก disordered phase ในระบบ Au-Cu เป็น fcc เพราะฉะนั้น จากสมการ (3) จะได้

$$F = f_{av} [1 + e^{\pi_{i(h+k)}} + e^{\pi_{i(h+1)}} + e^{\pi_{i(k+1)}}]$$
(4)

เมื่อ h, k, l เป็นเลขคู่ทั้งหมดหรือเลขคี่ทั้งหมด (unmixed)

$$F = 4f_{av}$$
(5)

f + 2f F

้นั่นคือเกิด Absent diffraction เมื่อ h, k และ l เป็นเลขคู่และเลขคี่ผสมกัน



รูปที่ เ (a) reflection ของระนาบ (100) ใน bbc. เกิดการหักล้างกันของรังสี (b) reflection ของระนาบ (200) เกิดการเสริมกันของรังสี

u

3. Diffraction 12 AuCu₃ order structure

ในแต่ละ Unit cells ของ AuCu₃ ประกอบด้วยอะตอมของ Au ที่ coordinate 000, และ อะตอมของCu ที่ ¹/₂ ¹/₂ 0, ¹/₂ 0 ¹/₂ และ 0 ¹/₂ ¹/₂

เพราะฉะนั้น จากสมการที่ (2) จะได้

$$f = f_{Au} e^{\pi_{i(0)}} + f_{cu} [e^{\pi_{i(h+k)}} + e^{\pi_{i(h+1)}} + e^{\pi_{i(h+1)}}]$$

ถ้า h,k,l เป็นเลขคู่ทั้งหมดหรือเลขคี่ทั้งหมด (unmixed) จะได้

และถ้า h,k,l เป็นเลขคู่และเลขคี่ผสมกัน (mixed) จะได้

จะเห็นว่าในกรณีที่ h,k,l เป็น "unmixed " ค่า F ของ AuCu₃ จะเท่ากับ F ของ disordered solid solution จึงเรียกการ diffraction ในกรณีนี้ว่า fundamental diffraction ส่วนในกรณีที่ h k l เป็น "mixed" ค่า F ของ disordered solid solution จะเท่ากับ 0 คือเกิด absent diffraction แต่ค่า F ของ AuCu₃ ไม่เท่ากับ 0 แต่จะ เท่ากับผลต่างของ f_{Au} และ f_{Cu} ทำให้เกิด diffract ที่มี intensity ต่ำกว่า fundamental diffraction เรียกว่า weak diffraction หรือ super lattice diffraction ซึ่งไม่เกิดใน disordered solid solution รูปที่ II อธิบายเชิงคุณภาพ การเกิด weak diffraction หรือ super lattice diffraction ของระนาบ (100) ใน ordered structure ที่มีโครง สร้างผลึกเป็น body centered cell จากรูปจะเห็นว่า ถึงแม้รังสึกระเจิง (diffracted ray) จะต่างเฟลกัน (out of phase) แต่มี amplitude ไม่เท่ากัน จึงหักล้างกันไม่หมด เกิดเป็น weak reflection



รูปที่ II แสดงการเกิด weak reflection ในระนาบ 100 ของโครงสร้างแบบ ordered โดยการหักล้างกัน ของรังสึกระเจิง (diffracted ray) ที่มีแอมปลิจูดไม่เท่ากัน

4. Diffraction ของ AuCu I ordered structure

ในแต่ละ unit cell ของ AuCu I จะประกอบด้วยอะตอมของ Au ในตำแหน่ง 000 และ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0 และ อะตอมของ Cu ในตำแหน่ง $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ และ 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

เพราะฉะนั้น จากสมการที่ (2) จะได้

$$F = f_{A_{ii}} \left[e^{2\pi_{i(0)}} + e^{2\pi_{i(h^{2}+k/2+0)}} \right] + f_{c_{ii}} \left[e^{2\pi_{i(h^{2}+0/2+1/2)}} + e^{2\pi_{i(0+k/2+1/2)}} \right]$$

$$F = f_{A_{ii}} \left[1 + e^{\pi_{i(h+k)}} \right] + f_{c_{ii}} \left[e^{\pi_{i(h+1)}} + e^{\pi_{i(k+1)}} \right]$$

ถ้า h,k,l เป็นเลขคู่ทั้งหมดหรือเลขคี่ทั้งหมด (unmixed)

และถ้า h,k,l เป็นเลขคู่และเลขคี่ผสมกัน (mixed) แบ่งเป็น 2 กรณีคือ

1) h,k เป็นเลขคู่หรือคี่ทั้งหมด (unmixed)

จากสมการ (11) ถึง (13) สรุปว่าได้ว่า

AuCu I ordered structure จะเกิด weak diffraction หรือ super lattice diffraction เมื่อ h และ k เป็น เลขคู่ I เป็นเลขคี่ หรือ h และ k เป็นเลขคี่ I เป็นเลขคู่ ภาคผนวก ข

ภาคผนวก ข

การใช้เทคนิค ANOVA วิเคราะห์อิทธิพลของการบิดเบี้ยวของโครงสร้างต่อความแข็ง

ตารางที่ I แสดงค่าทางสถิติโดยเทคนิค ANOVA ของข้อมูลความแข็งของขึ้นงาน 750Au-200Cu-050Ag บ่มที่ 200 °C นาน 10 นาที

ไปอยู่เ	เกรนที่พบการบิดเบี้ยว		เกรนที่ไม่พบการบิด		
ы Id Ho	ของโครงสร้าง		เบี้ยวของโครงสร้าง		
	284.95	294.8	309.8	317.4	
	301.95	300.1	313.35	291.45	
	305.7	290.65	289.15	292.9	
	293.45	284.05	293.55	287.8	
	298.1	286.85	311.65	306.75	
	305.5	305.35	319	299	
ค่าความแข็ง	290.6	295.75	316.3	304.2	
	300.95	298.3	312.55	295.55	
	301.5	292.2	311.6	309.6	
	306.3	287.5	306.55	300.1	
	302.75	286.15	314.95	296.35	
	305	281.1	319.8	296.7	
	293.8		296.1	293.95	
Treatment Means	295.734		304.081		
No of Observ	25		26		
SSW	3985.139				
Grand Mean	299.989				
Treatment Effect	-4.255		4.092		
SSB	887.933				
df(within)	49				
MSW	81.329				
MSB	887.933				
F	10.918				
F _{crit} ; 95 %conf	4.038				

ตารางที่ II แสดงค่าทางสถิติโดยเทคนิค ANOVA ของข้อมูลความแข็งของขึ้นงาน 750Au-200Cu-050Ag บ่มที่ 200 °C นาน 30 นาที

	เกรนที่พบการบิดเบี้ยว		เกรนที่ไม่พบการบิด		
เกรน	ของโครงสร้าง		เบี้ยวของโครงสร้าง		
	305.4	303.8	317.85	307.7	
	300.8	306.8	317.45	312.55	
	303.75	310.55	312.6	315.4	
	301.2	305.2	317.4	308.5	
ค่าความแข็ง	302.55	309.05	311.85	320.4	
	292.85	312	309.9	320.35	
	308.45	313.65	314.15	318.25	
	306.15	312.1	305.7	308.45	
			302.85	320.4	
Treatment Means	305.894		313.431		
No of Observ	16		18		
SSW	908.215				
Grand Mean	309.884				
Treatment Effect	-3.990		3.547		
SSB	481.159				
df(within)	32				
MSW	28.382				
MSB	481.159				
F	16.953				
F _{crit} ; 95 %conf	4.149				

จากตารางที่ I และตารางที่ II จะเห็นว่าค่า F ของข้อมูลความแข็งในทั้งสองกรณี มีค่ามากกว่าค่า F_{ord} ที่ ความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ เพราะฉะนั้นจึงสรุปได้ว่า ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ เกรนที่พบการบิดเบี้ยว ของโครงสร้างมีความแข็งสูงกว่าเกรนที่ไม่พบการบิดเบี้ยวของโครงสร้างจริง ภาคผนวก ค.





เปรียบเทียบรูปแบบการกระเจิงรังสีเอกซ์ของชิ้นงานกับรูปแบบการกระเจิงอ้างอิง

รูปที่ III เปรียบเทียบรูปแบบการกระเจิงรังสีเอกซ์ของชิ้นงาน 750Au – 200Cu – 050Ag บ่มที่ 270 °C นาน 180 นาที กับรูปแบบการกระเจิงอ้างอิงของโครงสร้างที่เป็นระเบียบชนิด AuCu I



รูปที่ IV เปรียบเทียบรูปแบบการกระเจิงรังสีเอกซ์ของชิ้นงาน 750Au – 200Cu – 050Ag บ่มที่ 270 °C นาน 180 นาที กับรูปแบบการกระเจิงอ้างอิงของโครงสร้างที่เป็นระเบียบชนิด AuCu₃



รูปที่ V เปรียบเทียบรูปแบบการกระเจิงรังสีเอกซ์ของชิ้นงาน 750Au – 200Cu – 050Ag บ่มที่ 270 °C นาน 180 นาที กับรูปแบบการกระเจิงอ้างอิงของโครงสร้างที่เป็นระเบียบขนิด AuCu II



รูปที่ VI แสดงการกระเจิงของระนาบต่าง ๆ ของโครงสร้างที่เป็นระเบียบขนิด AuCu I

ภาคผนวก ง

การอบเป็นสารละลายของแข็งเนื้อเดียวของชิ้นงานที่ไม่ผ่านการขึ้นรูปเย็น

การอบเป็นสารละลายของแข็งเนื้อเดียวที่อุณหภูมิ 800 °C นาน 10 ชั่วโมง ของชิ้นงาน 750Au-200Cu-050Ag ที่ไม่ผ่านการขึ้นรูปเย็น ทำให้ได้โครงสร้างจุลภาคเป็นสารละลายของแข็งเนื้อเดียว ดังแสดงในรูปที่ VII และรูปที่ VIII



รูปที่ VII แสดงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน 750Au−200Cu−050Ag ในสภาพหลังหล่อ



รูปที่ VIII แสดงโครงสร้างจุลภาคของขึ้นงาน 750Au-200Cu-050Ag หลังจากอบเป็นสารละลายของแข็งเนื้อเดียว ที่อุณหภูมิ 800 °C นาน 10 ชั่วโมง นาย วินัย รักษาพันธ์ เกิดเมื่อวันที่ 31 มกราคม 2516 เริ่มเข้าศึกษาระดับอุดมศึกษาที่คณะ วิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี พ.ศ. 2534 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี สาขา วิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ ในปี พ.ศ.2538 จากนั้นได้เข้าทำงานที่บริษัทสยามวิจัยและพัฒนา (กรุงเทพฯ) จำกัด ในตำแหน่งวิศวกร และได้รับทุนการศึกษาจากบริษัทและเข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโท ที่ภาค วิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ.2538

