

## บทที่ 2

### ปริทรรศน์วรรณกรรม

#### 2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับเงิน (Silver) และเงินสเตอร์ลิง (Sterling)

##### 2.1.1 โลหะเงิน

โลหะเงินเป็นโลหะที่มีสีขาว ความแวววาวสูง ทนทานต่อการกัดกร่อน สามารถถูกบิดงอ ตีเป็นแผ่นบางๆ หรือดึงเป็นเส้นได้ดี เงินบริสุทธิ์สามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดีที่สุด แต่เพราะเงินจัดอยู่ในพวกโลหะมีค่า จึงไม่ได้ถูกนำไปใช้งานในด้านนี้มากนัก โลหะเงินที่ถูกนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมมีหลายประเภท ได้แก่ เงินบริสุทธิ์, เงินบริทาเนีย (มีปริมาณเงินอย่างน้อยที่สุด 95.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก), เงินสเตอร์ลิง (มีปริมาณเงินอย่างน้อย 92.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก), เงินเกรด 800 และเงินสีชมพู (pink silver) ฯลฯ

โลหะเงินบริสุทธิ์ มีจุดหลอมเหลว  $960.8^{\circ}\text{C}$  ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ  $20^{\circ}\text{C}$  คือ 10.5 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีโครงสร้างผลึกเป็น FCC (Face-Centered Cubic) [4]

##### 2.1.2 โลหะผสมเงินสเตอร์ลิง

เงินสเตอร์ลิงเป็นโลหะผสมที่มีเงินเป็นธาตุผสมหลัก (base metal) ผสมกับทองแดงและธาตุผสมอื่นๆ จากคำนิยามของมาตรฐานอุตสาหกรรมของไทยใน มอก. ๒๑-๒๕๑๕ [5] เงินมาตรฐาน (standard silver หรือ sterling silver) หมายความว่า เป็นโลหะเงินที่มีส่วนผสมของธาตุเงินอย่างน้อยที่สุด 92.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยส่วนที่เหลืออีก 7.5 เปอร์เซ็นต์ จะเป็นธาตุผสมอื่นที่นำมาผสมเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของเงินสเตอร์ลิง ซึ่งธาตุอื่นที่มีการนำมาใช้ [6] ได้แก่ ธาตุทองแดง ซิลิคอน นิเกิล ดีบุก ฟอสฟอรัส สังกะสี เจอร์มาเนียม และอะลูมิเนียม เป็นต้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.2 สมบัติทางกายภาพของโลหะเงินและโลหะที่ใช้ผสมในเงินสเตอร์ลิง

ในตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทางกายภาพของเงิน และโลหะที่ผสมในงานวิจัยนี้ ซึ่งได้แก่ ทองแดง ซิลิคอน และแคลเซียม ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของธาตุต่างๆ [4]

สมบัติ	เงิน	ทองแดง	ซิลิคอน	แคลเซียม
สัญลักษณ์	Ag	Cu	Si	Ca
เลขอะตอม	47	29	14	20
น้ำหนักอะตอม	107.88	63.546	28.6	40.08
โครงสร้างผลึก ที่ 25°C	Face-centered cubic	Face-centered cubic	Tetrahedral cubic- amorphous	Face-centered cubic
สี	ขาว	ส้มแดง (reddish orange)	เทาดำ	ขาวแกมเหลือง (yellowish white)
ความ ถ่วงจำเพาะ	10.5	8.96	2.49	1.54
ความหนาแน่น ที่ 20°C (g/cc.)	10.5	8.96	2.49	1.54
จุดหลอมเหลว (°C)	960.8	1,083	1,414	851
จุดเดือด (°C)	2,193	2,582	2,600	1,482
ค่าโมดูลัส ยืดหยุ่น (N/m <sup>2</sup> )	$76 \times 10^9$	$110 \times 10^9$	$112.4 \times 10^9$	$23.4 \times 10^9$

## 2.3 สมบัติทางเคมี

เงินเป็นธาตุที่มีความเสถียรมาก จึงไม่ค่อยเกิดความเปลี่ยนแปลงในสภาพบรรยากาศแห้งหรือชื้น แต่โลหะเงินสามารถทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ (S) ได้ง่าย โดยอาจได้จากไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) ทำให้เงินเกิดการเปลี่ยนแปลงสีผิว เนื่องจากเกิดฟิล์มของสารประกอบซัลเวอไรด์ ( $Ag_2S$ ) ที่มีสีน้ำตาลเข้มแกมเขียวถึงดำเคลือบที่ผิว ทำให้เกิดการหมอง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังสมการต่อไปนี้



นอกจากนี้เงินสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนและกรดไนตริกได้ดังสมการต่อไปนี้คือ



## 2.4 วิธีวัดความสามารถในการต้านทานความหมอง

การวัดความสามารถในการต้านทานความหมอง มีหลายวิธี ได้แก่

### 2.4.1 การวัดค่าการเปลี่ยนแปลงสีผิว [7, 8]

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

$$DE^* = [(L^*_2 - L^*_1)^2 + (a^*_2 - a^*_1)^2 + (b^*_2 - b^*_1)^2]^{1/2} \quad (2-5)$$

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

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

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

สำหรับการวัดค่าการเปลี่ยนแปลงสีในระบบนี้ จะใช้หลักการอธิบายเชิง

คณิตศาสตร์ ซึ่งเป็นระบบที่นิยมมากที่สุดในการใช้สีตรงกันข้ามอธิบาย ได้แก่ สีเขียว - แดง สีเหลือง - น้ำเงิน และ สีขาว - ดำ ความหมายของค่าสีคือ

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

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

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

$b^*$  = ค่าสี่เหลี่ยม-น้ำเงิน ถ้าสี่เหลี่ยม ค่า  $b^*$  จะเป็นค่าบวก ตั้งแต่ 0 ถึง 100  
ถ้าสี่น้ำเงิน ค่า  $b^*$  จะเป็นค่าลบ ตั้งแต่ -100 ถึง 0

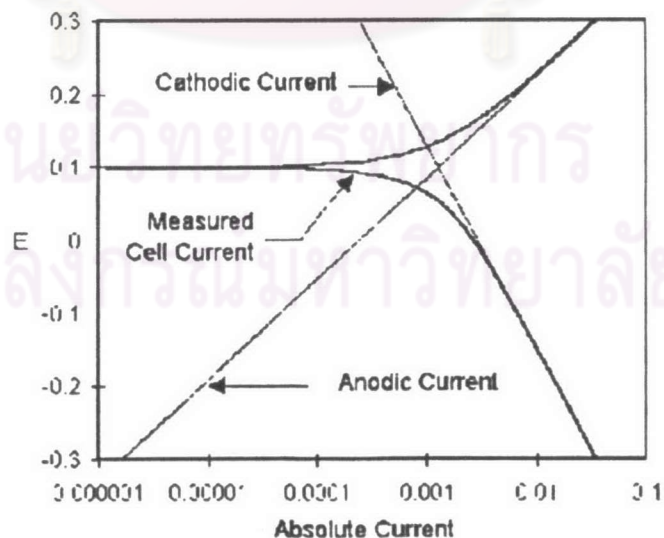
โดยค่า  $L^*$ ,  $a^*$  และ  $b^*$  ที่วัดได้สามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการวัดความแตกต่างของสีจากวัตถุเดียวกันแต่มีสีเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากการหมองของโลหะเงินสเตอร์ลิงได้ และค่า  $DE^*$  ที่คำนวณได้ หากเท่ากับ 1 แสดงว่าไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในชิ้นงานได้ แต่ถ้าค่า  $DE^*$  เท่ากับ 4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

#### 2.4.2 การตรวจสอบพฤติกรรมการกัดกร่อนด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า [9]

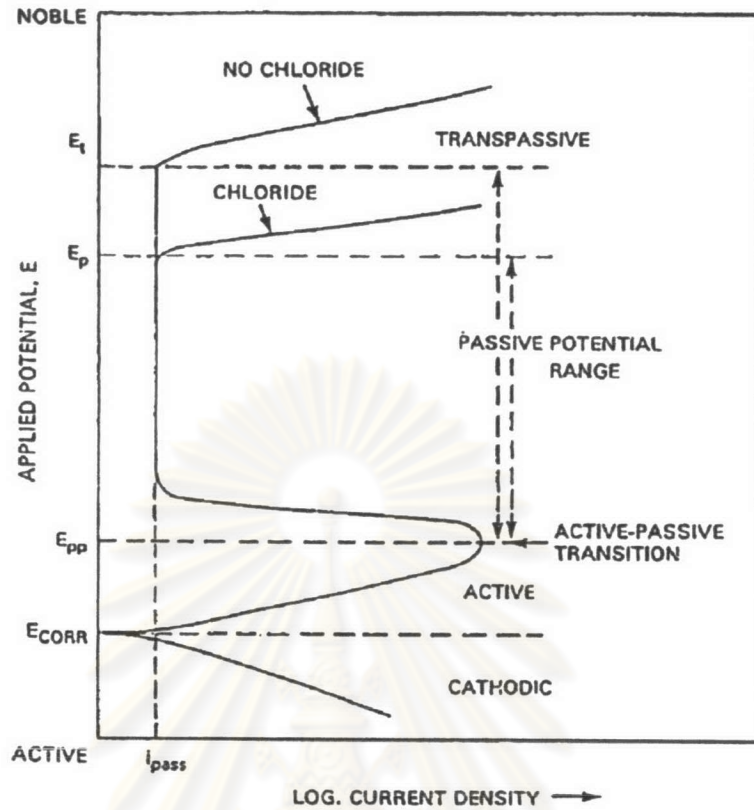
วิธีการใช้การทดสอบการกัดกร่อนของฟิล์มที่เกิดขึ้น ด้วยกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าโดยใช้การวัดเส้นโพลาริเซชัน (polarization curve) ของชิ้นตัวอย่างทดสอบ ในสารละลายที่กำหนด เพื่อหาค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน ( $E_{\text{corr}}$ ) ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อน ( $i_{\text{corr}}$ ) ศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (pitting potential;  $E_p$ ) ศักย์ไฟฟ้าพาสซีเวชันปฐมภูมิ (primary passivation potential,  $E_{pp}$ )

เส้นโพลาริเซชัน คือ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐานและกระแสการกัดกร่อน โดยค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าการกัดกร่อนสามารถนำไปคำนวณหาค่าอัตราการกัดกร่อน (corrosion rate) เพื่อทำนายพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะได้

ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน หรือ  $E_{\text{corr}}$  คือ จุดตัดระหว่างเส้นคาโทดิก (cathodic curve) และเส้นแอโนดิก (anodic curve) ดังรูปที่ 2.1 ค่ากระแสไฟฟ้า ณ จุดตัดนี้คือ  $i_{\text{corr}}$



รูปที่ 2.1 วิธีการหาค่า  $E_{\text{corr}}$  และ  $i_{\text{corr}}$  จากเส้นโพลาริเซชัน



รูปที่ 2.2 แสดงส่วนต่างๆ ของเส้นโพลาริเซชัน

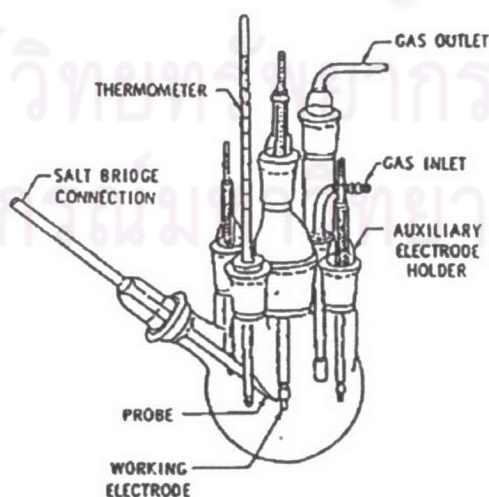
เมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าเกินค่า  $E_{CORR}$  กระแสจะเพิ่มขึ้นตามกฎของโอห์ม ( $E = IR$ ) เรียกเส้นโค้งช่วงนี้ว่า active ซึ่งเกิดการกัดกร่อนแบบทั้งผิวหน้า (general or uniform corrosion) เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อถึงจุดหนึ่ง กระแสกลับลดลง เนื่องจากเกิดชั้นฟิล์มบางที่ผิวเป็นชั้นฟิล์มออกไซด์ป้องกันผิว (protective oxide film) ศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้เป็นศักย์ไฟฟ้าที่เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาวะวัสดุที่ไม่มีฟิล์มไปเป็นสภาวะขณะเกิดฟิล์มที่ผิว (active - passive transition) เรียกศักย์ไฟฟ้าที่จุดนี้ว่า ศักย์ไฟฟ้าพาสซีเวชันปฐมภูมิ (primary passivation potential;  $E_{pp}$ ) และเมื่อป้อนศักย์ไฟฟ้าต่อไป กระแสจะลดลงจนคงที่ที่ค่าหนึ่ง กล่าวคือ แม้จะเพิ่มศักย์กระแสไฟฟ้าให้แก่เซลล์ต่อไปกระแสก็ไม่เปลี่ยนแปลง ช่วงกราฟที่กระแสคงที่นี้คือช่วงพาสซีฟ (passive zone) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของวัสดุที่แสดงถึงความทนทานของฟิล์ม ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าขณะวัสดุเกิดฟิล์มพาสซีฟ กำหนดสัญลักษณ์เป็น  $i_{pass}$  หรือ  $i_p$  เมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้าต่อไปอีกชั้นฟิล์มพาสซีฟจะแตก ทำให้กระแสเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเรียกช่วงนี้ว่า ช่วงทรานพาสซีฟ (tranpassive zone) เรียกศักย์ไฟฟ้าเมื่อชั้นฟิล์มพาสซีฟเริ่มแตกตัวว่า ศักย์ไฟฟ้าทรานพาสซีฟ (tranpassive potential;  $E_t$ ) สภาวะโลหะ ณ จุดนี้มักเกิดการกัดกร่อนเฉพาะที่ (localized corrosion) โดยเฉพาะการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (pitting corrosion) เนื่องจากโครงสร้างจุลภาคของโลหะโดยส่วนใหญ่จะไม่สม่ำเสมอ ในกรณีที่ขึ้น

ตัวอย่างทดสอบเกิดการกัดกร่อนแบบรูเข็มจะใช้สัญลักษณ์  $E_p$  (pitting potential) แทน  $E_c$  ช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ฟิล์มพาสซีฟทนทานได้ กระแสไฟฟ้าฟิล์มพาสซีฟจะเป็นตัวบอกความแข็งแรงหรือเสถียรภาพของฟิล์มพาสซีฟ

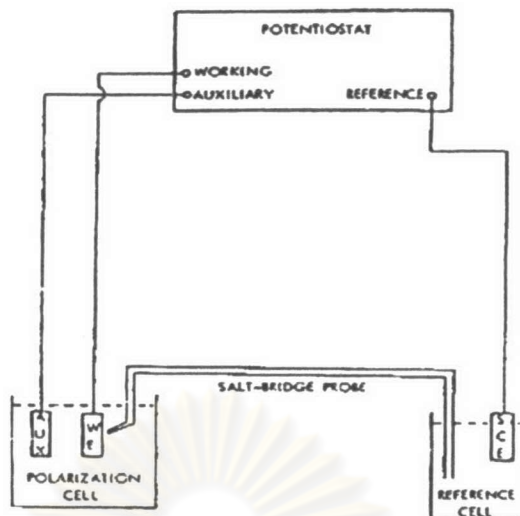
ค่า  $E_{corr}$  และ  $I_{corr}$  ใช้สำหรับวัดค่าอัตราการกัดกร่อน โดยสามารถแปลงค่ากระแสเป็นอัตราการสูญเสียเนื้อโลหะตามกฎของฟาราเดย์ การเปรียบเทียบค่า  $E_{corr}$  สามารถใช้ทำนายความต้านทานการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอของวัสดุได้ คือ ถ้าวัสดุมีค่า  $E_{corr}$  ที่มากกว่า วัสดุนั้นจะมีความต้านทานการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอมากกว่า หรือมีความเสถียรมากกว่า

### การวัดเส้นโพลาริเซชันโดยใช้เทคนิคเคมีไฟฟ้า

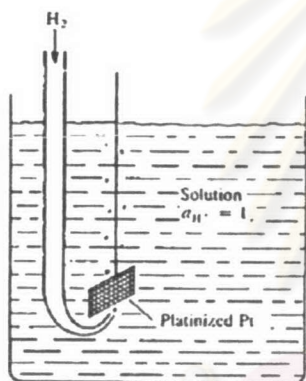
ในการตรวจวัดค่าอัตราการกัดกร่อนด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า จะวัดโดยใช้วิธีโพเทนซิโอดีนามิก (Potentiodynamic technique) ตามมาตรฐาน ASTM G5-94 [10] (American Society of Testing and Materials) และใช้สารละลายไฮเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เทคนิคโพเทนซิโอดีนามิกนี้ คือการที่ควบคุมศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้แก่ชิ้นงานทดสอบ แล้ววัดค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้ามาตรฐาน วัดกระแสของชิ้นงานทดสอบเทียบกับโลหะแพลตทินัมหรือแท่งกราไฟต์ ซึ่งเรียกว่า ขั้วไฟฟ้าวัดกระแส (Counter Electrode) การทดสอบนี้ให้ขึ้นตัวอย่างทดสอบเกิดการกัดกร่อนในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนกระแสไฟฟ้า ความสัมพันธ์ระหว่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสการกัดกร่อนคือ เส้นโพลาริเซชันที่แสดงถึงพฤติกรรมการกัดกร่อนของโลหะ รูปที่ 2.3 และ 2.4 แสดงเซลล์มาตรฐานที่ใช้ทดสอบการกัดกร่อนทางเคมีไฟฟ้า และชุดอุปกรณ์ที่ใช้วัดเส้นโพลาริเซชันโดยเครื่องโพเทนซิโอสแตทตามลำดับ



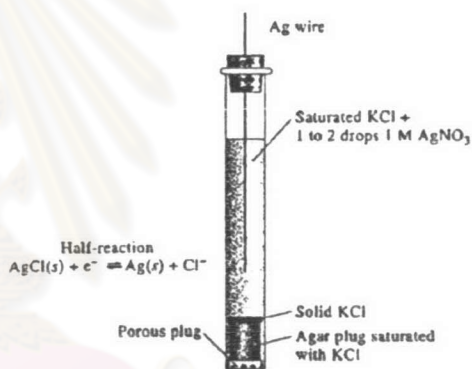
รูปที่ 2.3 เซลล์มาตรฐานที่ใช้ทดสอบการกัดกร่อนทางเคมีไฟฟ้า



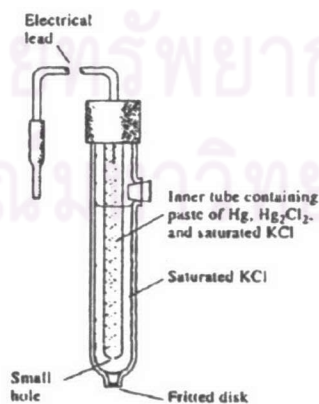
รูปที่ 2.4 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้วัดเส้นโพลาริเซชันโดยเครื่องโพเทนชิโอสแตท



(ก) ขั้วไฟฟ้าไฮโดรเจน  
(Hydrogen Electrode)



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



(ค) ขั้วไฟฟ้าคาลอเมล  
(Saturated Calomel Electrode; SCE)

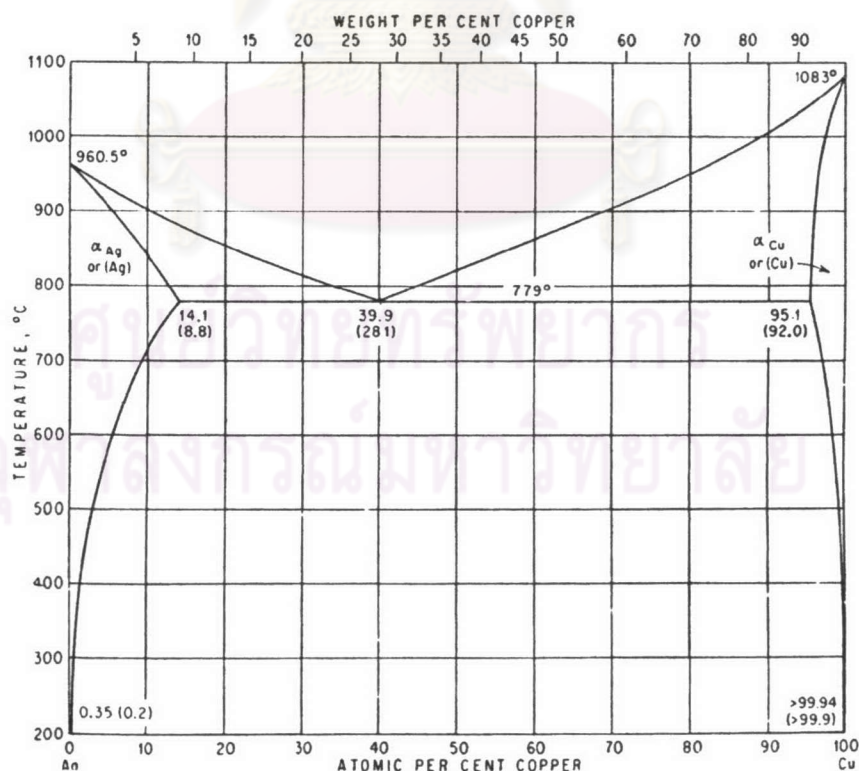
รูปที่ 2.5 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดต่าง ๆ

การตรวจสอบพฤติกรรมการกัดกร่อน ทำได้โดยต่อเซลล์ให้ครบวงจร จะได้เซลล์กัลวานิก (galvanic cell) ชนิด 3 ขั้ว ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode; RE) ขั้วไฟฟ้าวัดกระแส (counter electrode; CE) และขั้วไฟฟ้าโลหะทดสอบ (working electrode; WE) ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงใช้สำหรับวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ป้อนให้กับเซลล์แสดงดังรูปที่ 2.5 [11, 12]

## 2.5 แผนภูมิสมมูลเฟสของโลหะเงินผสม

### 2.5.1 แผนภูมิสมมูลเฟสของระบบเงิน – ทองแดง

แผนภูมิสมมูลเฟสของระบบเงิน – ทองแดง ดังรูปที่ 2.6 แสดงให้เห็นว่าโลหะทั้งสองนี้จะไม่เกิดการละลายในสถานะของแข็งแบบสมบูรณ์ แม้ว่าโลหะทั้งสองจะมีระบบโครงสร้างผลึกแบบเดียวกันคือ FCC โดยที่โครงสร้างผลึกของเงินมีความสามารถในการรองรับอะตอมของทองแดงได้ในปริมาณน้อย และความสามารถในการละลายของทองแดงในเงินก็จะเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ ซึ่งทองแดงจะมีความสามารถในการละลายสูงสุด 8.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 779°C ในขณะที่เงินก็จะมีความสามารถการละลายในทองแดงได้สูงสุดที่ 7.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยสารละลายของแข็งที่มีส่วนผสมของเงินอยู่มากจะเรียกว่าเฟส  $\alpha$  และสารละลายของแข็งที่มีทองแดงละลายอยู่มากจะเรียกว่าเฟส  $\beta$

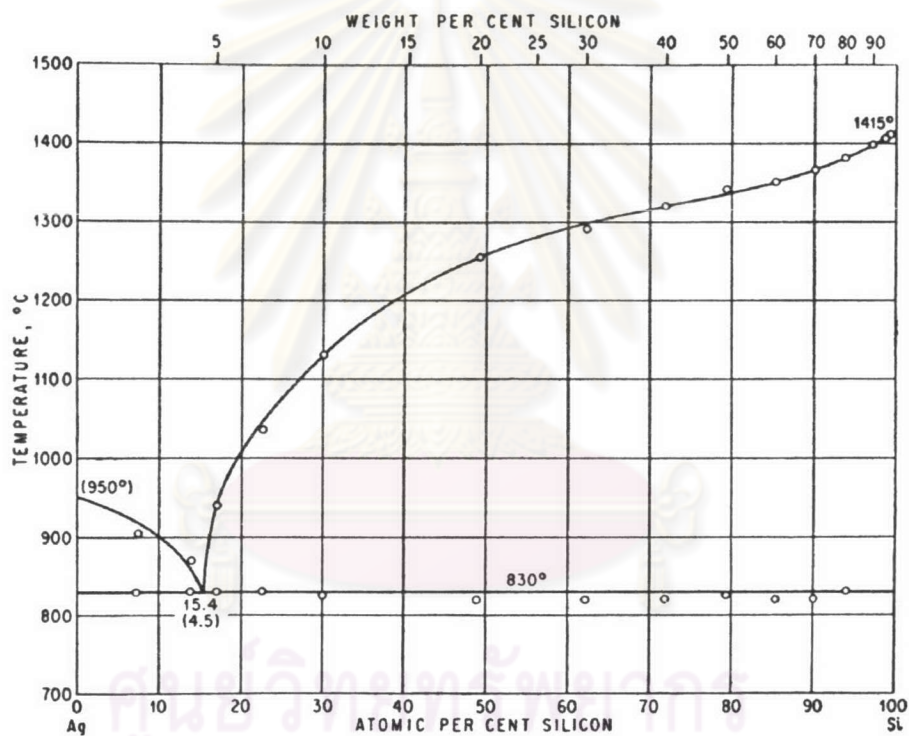


รูปที่ 2.6 แผนภูมิสมมูลเฟสของโลหะผสมเงิน – ทองแดง [13]



จากแผนภูมิสมมูล เมื่อดูที่ส่วนผสมที่มีปริมาณทองแดง 7.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อปล่อยให้เกิดการแข็งตัวจะไม่พบโครงสร้างแบบยูเทคติก เนื่องจากปริมาณส่วนผสมของทองแดงมีน้อยกว่า 8.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่เนื่องจากการแข็งตัวที่เกิดขึ้นจริงไม่อยู่ในสภาวะสมมูล ทำให้โครงสร้างที่ได้ประกอบไปด้วย primary phase ซึ่งเป็นเฟส  $\alpha$  ที่มีปริมาณทองแดงละลายอยู่สูงสุด 8.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และโครงสร้าง secondary phase ที่เป็นเฟส  $\beta$  ซึ่งเป็นสารละลายของแข็งที่มีทองแดงละลายอยู่มาก ดังนั้นโครงสร้างที่ได้หลังจากการแข็งตัวสิ้นสุดที่อุณหภูมิ  $796^{\circ}\text{C}$  ประกอบด้วยเฟส  $\alpha$  และโครงสร้างยูเทคติก ( $\alpha+\beta$ )

## 2.5.2 แผนภูมิสมมูลเฟสของระบบเงิน – ซิลิคอน

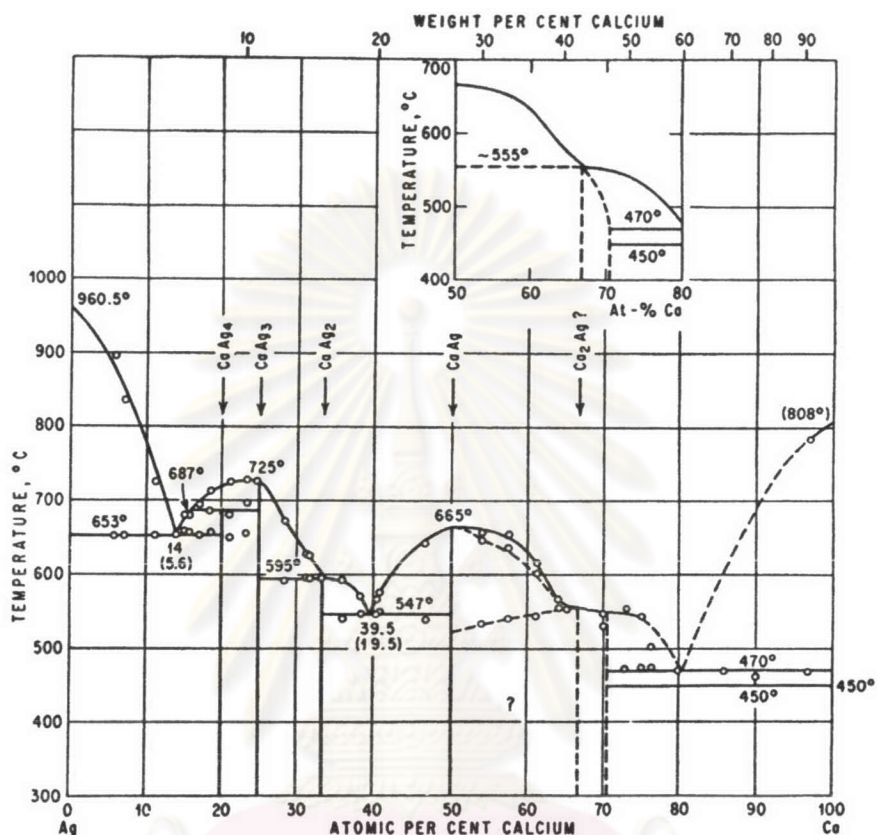


รูปที่ 2.7 แผนภูมิสมมูลเฟสของโลหะผสมเงิน – ซิลิคอน [14]

จากแผนภูมิสมมูลพบว่าซิลิคอนสามารถละลายในเงินได้น้อยมาก พบว่ามีจุดยูเทคติกที่อุณหภูมิ  $830^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีส่วนผสมทางเคมีเป็นซิลิคอน 15.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โครงสร้างยูเทคติกประกอบไปด้วยเฟสเงิน และเฟสซิลิคอน โดยทั้งสองเฟสมีการละลายระหว่างกันน้อยมาก ในการทดลองนี้มีการเติมซิลิคอนในช่วง 0.05 - 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำการเติมในรูปของ Cu-Si เพื่อง่ายในการผสมเข้ากับโลหะเงินในขั้นตอนการหลอม เพราะซิลิคอนเป็นธาตุที่เบากว่า

เงินและทองแดงมาก ถ้าเติมในรูปซิลิโคนบริสุทธิ์ จะลอยอยู่ด้านบนและเกิดเป็นออกไซด์ทำให้สูญเสียซิลิโคนในระหว่างหลอมมาก

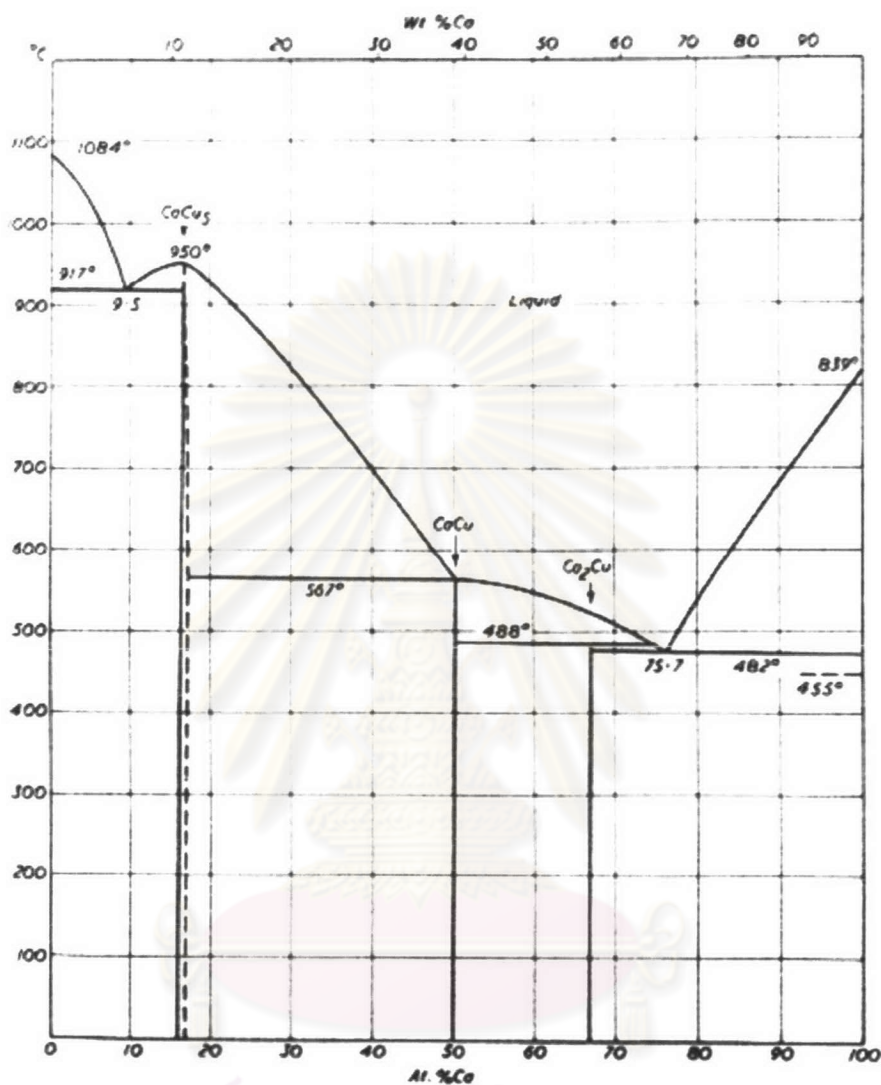
2.5.3 แผนภูมิสมมูลเฟสของระบบเงิน - แคลเซียม



รูปที่ 2.8 แผนภูมิสมมูลเฟสของโลหะผสมเงิน - แคลเซียม [15]

จากแผนภูมิสมมูลเฟสของโลหะผสมเงิน - แคลเซียม พบว่ามีจุดยูเทคติกที่อุณหภูมิ 653°C ที่ส่วนผสมแคลเซียม 5.6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และพบว่าแคลเซียมสามารถละลายกับเงินในสภาพของแข็งได้ยาก การเติมแคลเซียมในการทดลองนี้จะทำโดยการเตรียมโลหะผสมทองแดง - แคลเซียมเป็นมาสเตอร์อัลลอย ก่อนแล้วจึงนำไปใช้ในการหลอมเข้าไปในโลหะเงินผสมต่อไป โดยใช้เครื่องหลอมโลหะระบบสุญญากาศ เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันของแคลเซียมกับออกซิเจน

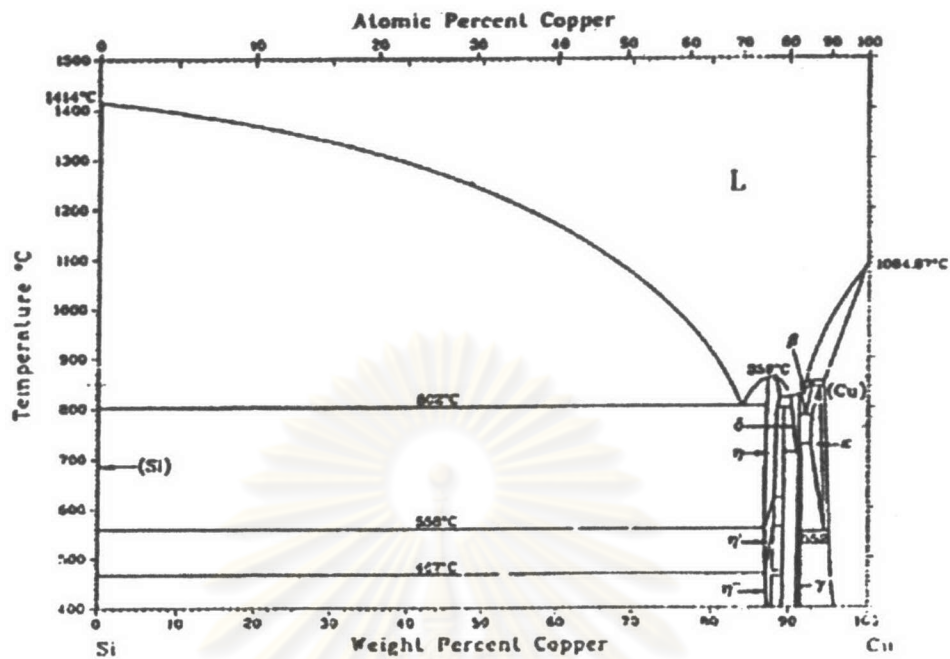
### 2.5.4 แผนภูมิสมดุลเฟสของระบบแคลเซียม – ทองแดง



รูปที่ 2.9 แผนภูมิสมดุลเฟสของโลหะผสมแคลเซียม – ทองแดง [16]

จากแผนภูมิสมดุลเฟสของโลหะผสมแคลเซียม – ทองแดง พบว่าแคลเซียมละลายในทองแดงได้น้อยมาก และยังพบว่ามี การเกิดปฏิกิริยายูเทคติกระหว่างธาตุทั้งสองที่ ส่วนผสมแคลเซียมประมาณ 9.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักอะตอม ณ อุณหภูมิ 917°C โดยที่ ส่วนผสมยูเทคติกนี้จะประกอบไปด้วยทองแดง แคลเซียม และสารประกอบของแคลเซียมกับทองแดง ได้แก่ CaCu<sub>5</sub>, CaCu และ CaCu<sub>2</sub> เป็นต้น

### 2.5.5 แผนภูมิสมมูลเฟสของระบบทองแดง - ซิลิคอน

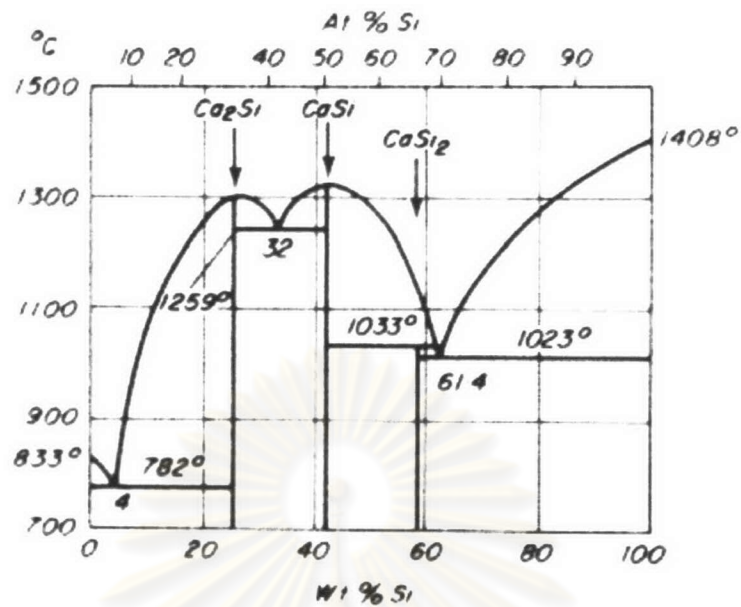


รูปที่ 2.10 แผนภูมิสมมูลเฟสของโลหะผสมทองแดง - ซิลิคอน [17]

ในการทดลองซิลิคอนที่ใช้อยู่ในรูป Cu - Si ที่อัตราส่วน 70 : 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นมาสเตอร์อัลลอยซึ่งนำเข้ามาจากต่างประเทศ และผสมเข้ากับทองแดงบริสุทธิ์เพื่อผลิตเป็น Cu - Si ที่อัตราส่วน 90 : 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากแผนภูมิสมมูลข้างต้น พบว่าที่ส่วนผสม 70 : 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะมีจุดหลอมเหลวประมาณ 1070 °C ดังนั้นในการหลอมจะต้องหลอมที่อุณหภูมิสูงกว่า 1070 °C เพื่อให้แน่ใจว่าซิลิคอนสามารถละลายในทองแดงได้หมด

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

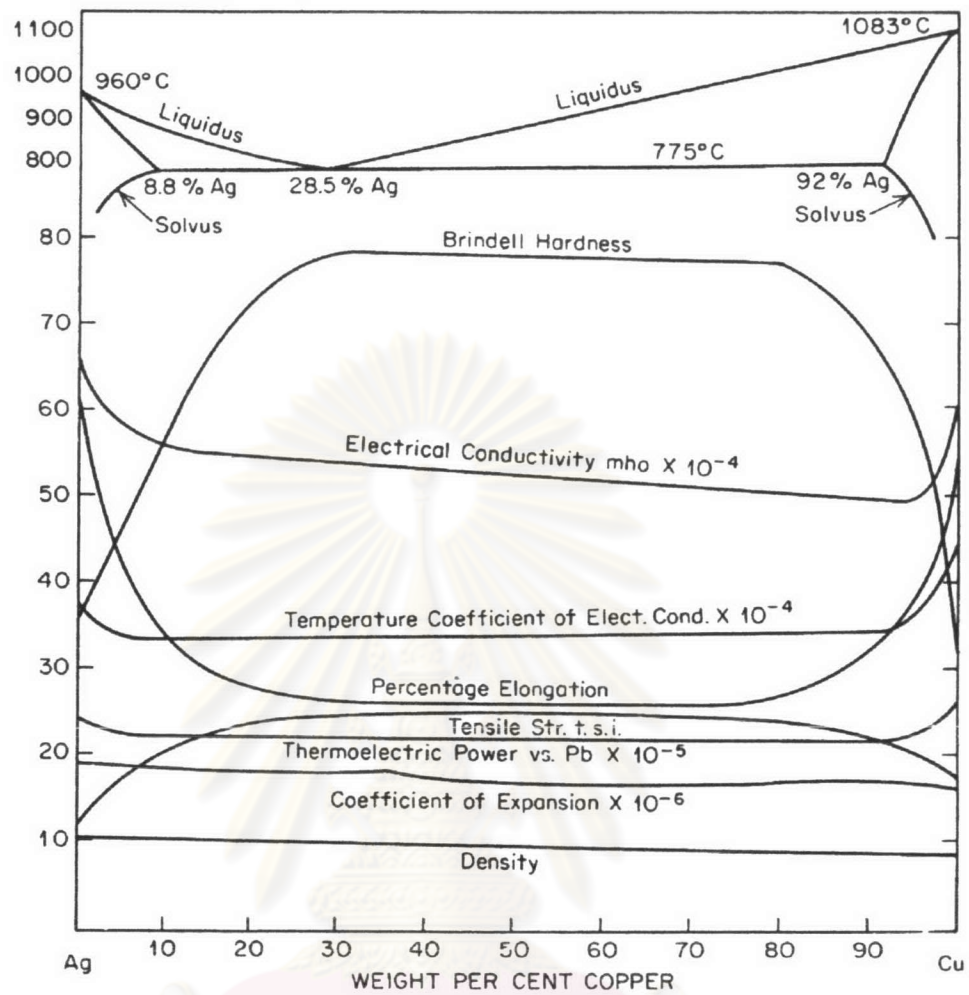
### 2.5.6 แผนภูมิสมดุลเฟสของระบบซิลิคอน – แคลเซียม



รูปที่ 2.11 แผนภูมิสมดุลเฟสของธาตุผสมซิลิคอน – แคลเซียม [18]

จากแผนภูมิสมดุลของธาตุผสมซิลิคอน – แคลเซียม พบว่าแคลเซียมมีความสามารถในการละลายในซิลิคอนได้ต่ำ และเห็นว่าจะมีปฏิกิริยายูเทคติกเกิดขึ้นที่ส่วนผสม 61.4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของซิลิคอน ณ อุณหภูมิ 1023 °C โดยจะประกอบไปด้วยซิลิคอน แคลเซียม และสารประกอบระหว่างแคลเซียมกับซิลิคอน ได้แก่ Ca<sub>2</sub>Si, CaSi และ CaSi<sub>2</sub> เป็นต้น

## 2.6 สมบัติทางกลของโลหะเงินผสม



รูปที่ 2.12 คุณสมบัติต่างๆ ของโลหะผสมเงิน - ทองแดง [19]

จากรูปที่ 2.6 พบว่าในช่วงส่วนผสมไฮไปยูเทคติกของโลหะผสมเงิน - ทองแดง (ปริมาณทองแดงไม่เกิน 28.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) เมื่อเพิ่มปริมาณทองแดงขึ้นจะทำให้ความแข็ง (Brinell hardness) และความต้านทานแรงดึง (tensile strength) ของโลหะผสมเงิน - ทองแดงมีค่าสูงขึ้น แต่จะทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว (percentage elongation) ลดลง

## 2.7 การเกิดความหมองที่ผิว

สาเหตุสำคัญของการเกิดความหมองในโลหะผสมเงินสเตอร์ลิง คือการเติมทองแดงเข้าไป [14] เนื่องจากธาตุทองแดงสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในบรรยากาศทั่วไป นอกจากนี้ธาตุเงินยังสามารถทำปฏิกิริยากับบรรยากาศทั่วไปโดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้ามีซัลเฟอร์สูง เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ ) จะทำให้เกิดซิลเวอร์ซัลไฟด์ ( $Ag_2S$ ) ซึ่งมีสีน้ำตาลแกมเขียวจนถึงดำ เคลือบผิวโลหะ และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $SO_2$ ) จะทำให้เกิดซิลเวอร์ซัลเฟตเคลือบที่ผิว เกิดเป็น ความหมองขึ้น

ดังนั้นจึงมีการคิดค้นหาวิธีที่จะลดการหมองที่เกิดขึ้นในเงินสเตอร์ลิง พบว่าการนำโลหะ เงินสเตอร์ลิงไปชุบด้วยโลหะอื่น เช่น ทอง (Au) แพลทตินัม (Pt) โรเดียม (Rh) หรือชุบน้ำยากัน หมอง ก็เป็นวิธีหนึ่งในการป้องกันการหมอง นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมธาตุผสมบางชนิดลงไป เพื่อให้เกิดสารประกอบออกไซด์ของธาตุผสมเป็นชั้นฟิล์มป้องกันการเกิดสารประกอบออกไซด์ของ ทองแดงหรือเกิดสารประกอบซัลไฟด์ของเงิน โดยความสามารถในการเกิดออกไซด์และซัลไฟด์ของ ธาตุต่างๆ สามารถเปรียบเทียบได้จากค่าพลังงานอิสระ (Gibbs free energy) ดังแสดงไว้ในตาราง ที่ 2.2

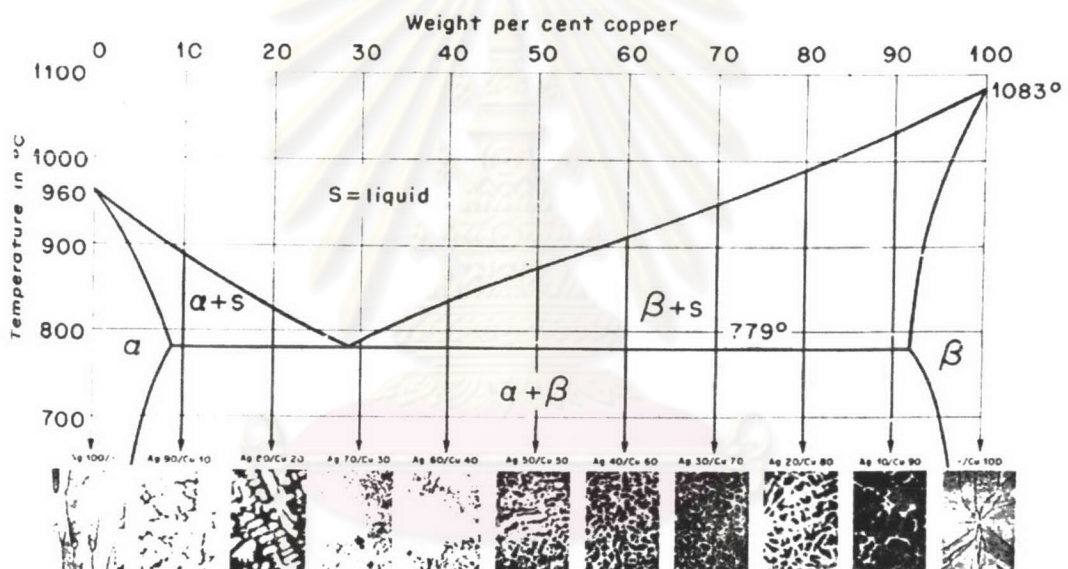
ตารางที่ 2.2 ค่าพลังงานอิสระของการเกิดปฏิกิริยา oxidation และ sulphidation ของธาตุ ต่างๆ [3]

Reaction	$\Delta G^\circ$ (Joule/mole)	Range ( $^\circ C$ )
1. $2 Ag_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow Ag_2O_{(s)}$	$- 30,540 + 66.1 T$	25
2. $2 Ag_{(s)} + \frac{1}{2} S_{2(g)} \rightarrow Ag_2S_{(s)}$	$- 161,300 + 168.6 T$	25 – 830 m
3. $2 Cu_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow Cu_2O_{(s)}$	$- 160,400 + 71.25 T$	25 – 1,085
4. $Cu_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CuO_{(s)}$	$- 152,300 + 85.4 T$	25 – 1,086
5. $Cu_{(s)} + \frac{1}{2} S_{2(g)} \rightarrow CuS_{(s)}$	$- 115,600 + 76.0 T$	25 – 430
6. $2 In_{(l)} + 3/2 O_{2(g)} \rightarrow In_2O_{3(s)}$	$- 919,000 + 309.4 T$	157 – 1,910
7. $In_{(l)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow InS$	$- 155,000 + 60.7 T$	692 – 1,500
8. $2 In_{(l)} + 3/2 S_{2(g)} \rightarrow In_2S_{3(s)}$	$- 544,000 + 286.0 T$	157 – 900
9. $Si_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)}$	$- 907,000 + 176.0 T$	25 – 1,412

หมายเหตุ : m แทนจุดหลอมเหลว

## 2.8 โครงสร้างจุลภาคของโลหะเงินผสม

แผนภูมิสมมูลเฟสของระบบ Ag – Cu แสดงถึงโครงสร้างจุลภาคหลังการแข็งตัวของโลหะผสม สำหรับเงินสเตอร์ลิงประกอบไปด้วยสารละลายของแข็ง (solid solution) ผสมกับโครงสร้างแบบยูเทคติก แต่สำหรับงานหล่อจะเกิดโครงสร้างแตกต่างออกไป เนื่องจากการหล่อที่เกิดขึ้นจริงไม่ใช่การเย็นตัวแบบสมมูล โครงสร้างที่ได้จึงประกอบไปด้วย primary phase ซึ่งเป็น Ag – rich phase โครงสร้างนี้จะมีส่วนผสมของทองแดงอยู่ด้วยน้อยกว่าสภาวะสมมูล จากนั้นจะเกิดโครงสร้างแบบยูเทคติกที่ประกอบด้วยแอลฟาเฟสที่มีทองแดงละลายสูงสุด 8.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผสมกับ  $\beta$  phase ที่เป็น Cu – rich phase ดังนั้นโครงสร้างรวมหลังการแข็งตัวสิ้นสุดที่ 796 องศาเซลเซียสจะมียูเทคติกแทรกอยู่ระหว่างกึ่งต่างๆ ของเดนไดรท์ ดังแสดงในรูปที่ 2.13 เป็นภาพแสดงโครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงินทองแดงที่ปริมาณส่วนผสมต่างๆ



รูปที่ 2.13 แผนภูมิสมมูลและโครงสร้างจุลภาคจากการหล่อของโลหะผสมเงิน – ทองแดง [20]