

วารสารปริทัศน์

2.1 สมบัติทั่วไปของธาตุทองคำ ทองแดง และ เงิน

สมบัติทั่วไปของธาตุทองคำ ทองแดง และเงินบริสุทธิ์ ซึ่งเป็นธาตุที่เป็นส่วนผสมหลักของโลหะผสมระบบทองคำ - ทองแดง - เงิน แสดงดังในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติ ต่าง ๆ ของธาตุ ทองคำ ทองแดง และเงิน

ธาตุ สมบัติ	ทองคำ (Au)	ทองแดง (Cu)	เงิน (Ag)
เลขอะตอม	79	29	47
น้ำหนักอะตอม	196.9665	63.546	107.8682
โครงสร้างผลึก	fcc.	fcc.	fcc.
สี	เหลือง	แดง	ขาว
ความถ่วงจำเพาะ	19.32	8.96	10.5
ความหนาแน่นที่ 20 °C (kg/m ³)	19,320	8,960	10,500
จุดหลอมเหลว (°C)	1,064	1,083	960
จุดเดือด (°C)	2,920	2,600	2,195

2.2 แผนภูมิสมดุลเฟส (Phase Equilibrium Diagram) ของโลหะทองคำผสม

2.2.1) แผนภูมิสมดุลเฟสสองธาตุ (Binary Phase Equilibrium Diagram)

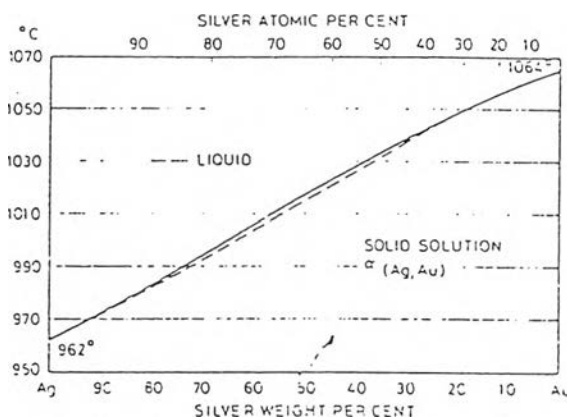
รูปที่ 2.1 ถึง 2.3 แสดงแผนภูมิสมดุลเฟสสองธาตุ ของ Au-Ag, Cu-Ag และ Au-Cu ตามลำดับ⁽¹⁰⁾ จากรูปที่ 2.1 จะเห็นว่า Au และ Ag ละลายกันได้อย่างสมบูรณ์ที่ในสภาวะของเหลวและของแข็งในทศวรรษผสม, ในระบบ Cu - Ag (รูปที่ 2.2) ในช่วงส่วนผสมที่อยู่ในช่วง Immiscibility ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิยูเทคติก จะเกิดการแยกเฟสเป็นเฟสที่มีเงินสูง (Ag-rich) และเฟสที่มีทองแดงสูง (Cu-rich), ส่วนระบบ Au-Cu (รูปที่ 2.3) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเส้น solidus จะได้โลหะผสมที่เป็นสารละลายของแข็ง ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ (Disordered structure) ในทศวรรษผสม แต่เมื่ออุณหภูมิลดลงมาเรื่อยๆ จนถึง 410 °C โลหะผสมที่มีปริมาณ Cu ประมาณ 24.4 wt.% จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ (Ordered structure) ชนิด AuCu II และเมื่ออุณหภูมิลดลงถึงประมาณ 358 °C จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบชนิด AuCu I ในทำนองเดียวกัน โลหะที่มีปริมาณทองแดง 49.2 wt.% ที่อุณหภูมิเหนือ 390 °C จะได้โลหะผสมที่เป็นสารละลาย

ของแข็ง ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ แต่เมื่ออุณหภูมิลดลงถึง 390 °C จะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ชนิด AuCu₃ ดังนั้นทองคำ 18 กะรัต และ 14 กะรัตที่มีปริมาณทองแดงสูง จึงมีแนวโน้มที่จะเกิดโครงสร้างดังกล่าวและสามารถเพิ่มความแข็งได้โดยอาศัยการเปลี่ยนเฟสเป็นโครงสร้างดังกล่าวได้

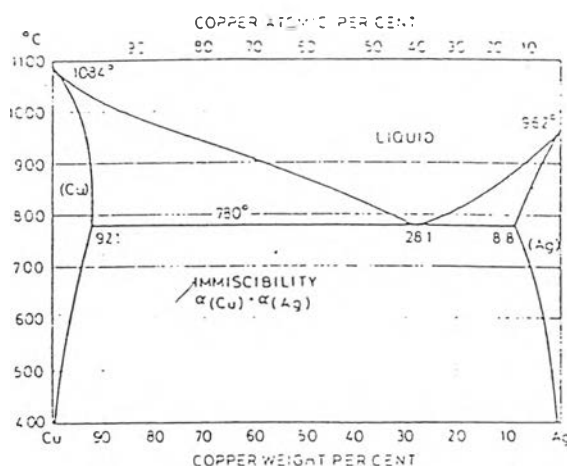
2.2.2) แผนภูมิสมดุลเฟสสามธาตุ (Ternary Phase Equilibrium Diagram)

รูปที่ 2.4 แสดงแผนภูมิสมดุลเฟสสามธาตุ ของระบบ Au-Cu-Ag ในรูป 3 มิติ ⁽¹¹⁾ เส้นประในรูปเป็นเส้นที่แบ่งระหว่างพื้นที่ของสารละลายของแข็ง α (Au-Cu-Ag) กับพื้นที่ที่เป็น immiscibility ซึ่งเกิดการแยกเฟสเป็น 2 เฟสคือ α_1 (Au-Ag) และ α_2 (Au-Cu) จากรูปจะเห็นว่าพื้นที่ที่ประกอบด้วย 2 เฟส จะมีพื้นที่กว้างขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง

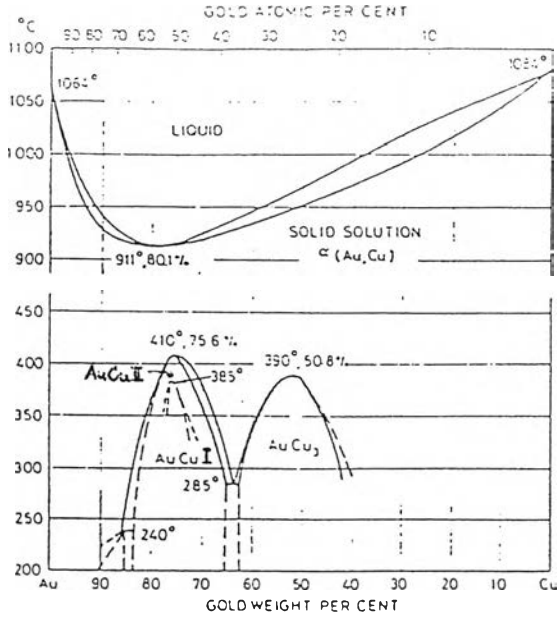
รูปที่ 2.5 ⁽¹⁰⁾ แสดงเส้น Liquidus ของระบบ Au-Cu-Ag ซึ่งแสดงให้เห็นว่าบริเวณที่มีอุณหภูมิ liquidus ต่ำสุดคือ บริเวณที่มีปริมาณ Cu ประมาณ 28 % ตั้งแต่จุดที่มี Ag ประมาณ 72 % และ Au 0 % จนถึงจุดที่มี Ag ประมาณ 35 % และ Au ประมาณ 35 %



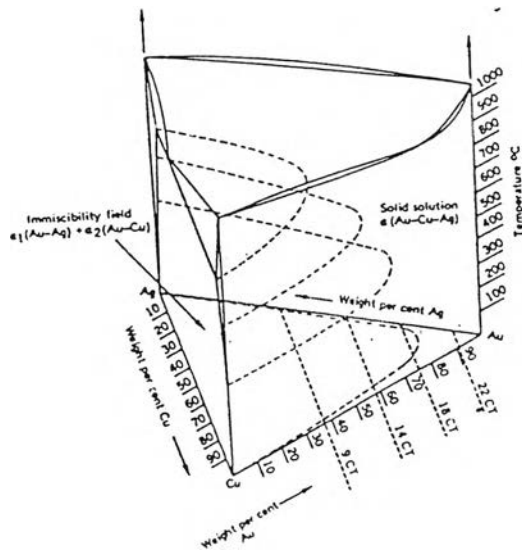
รูปที่ 2.1 แสดงแผนภูมิสมดุลเฟสสองธาตุ ของระบบ Ag - Au



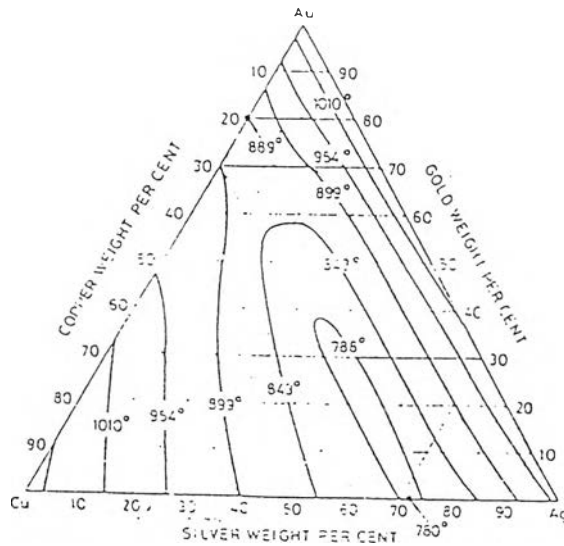
รูปที่ 2.2 แสดงแผนภูมิสมดุลเฟสสองธาตุ ของระบบ Cu-Ag



รูปที่ 2.3 แสดงแผนภูมิสมดุลเฟสสองธาตุ ของระบบ Au-Cu



รูปที่ 2.4 แสดง แผนภูมิสมดุลเฟสสามธาตุ Au-Cu-Ag ในรูป 3 มิติ



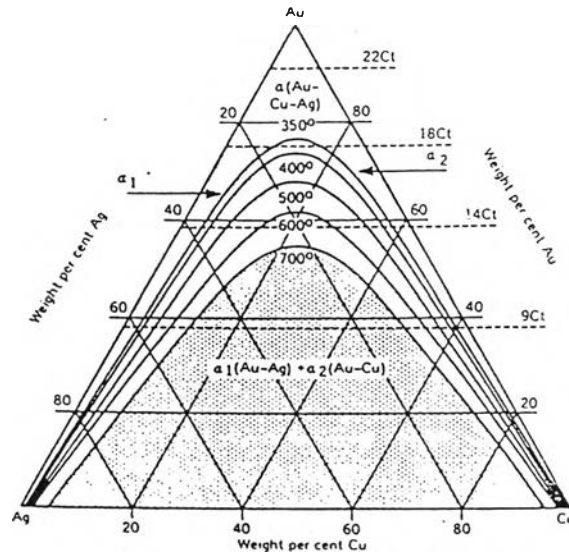
รูปที่ 2.5 แผนภูมิสมมูลเฟสสามธาตุ แสดงเส้น Liquidus ของระบบ Au-Cu-Ag

ดังได้แสดงในรูปที่ 2.4 แล้วว่า พื้นที่ที่ประกอบด้วย 2 เฟส จะขยายพื้นที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ลดลง รูปที่ 2.6⁽¹⁰⁾ แสดงเส้นแบ่งระหว่างพื้นที่ที่ประกอบด้วย 2 เฟสดังกล่าว กับพื้นที่ที่เป็นสารละลายของแข็งเฟสเดียว ที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปที่ 2.6 จะเห็นเช่นเดียวกันว่า บริเวณที่ประกอบด้วย 2 เฟส จะขยายกว้างมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง อย่างไรก็ตาม แผนภูมิสมมูลเฟสสามธาตุในรูปที่ 2.4 และรูปที่ 2.6 แสดงเฉพาะบริเวณที่โลหะผสมละลายเข้ากันเป็นสารละลายของแข็งเฟสเดียว กับบริเวณที่โลหะผสมแยกตัวเป็น 2 เฟส เท่านั้น แต่ไม่ได้แสดงถึงบริเวณที่มีเฟสเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ Mark Grimwade⁽¹¹⁾ ได้นำข้อมูลจากงานศึกษาของ Yasuda⁽²⁾ และงานศึกษาของ Susz และคณะมาแสดงในรูป แผนภูมิสมมูลเฟสสามธาตุที่อุณหภูมิ 300 °C ซึ่งแสดงให้เห็นบริเวณที่เกิดโครงสร้างที่เป็นระเบียบด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.7

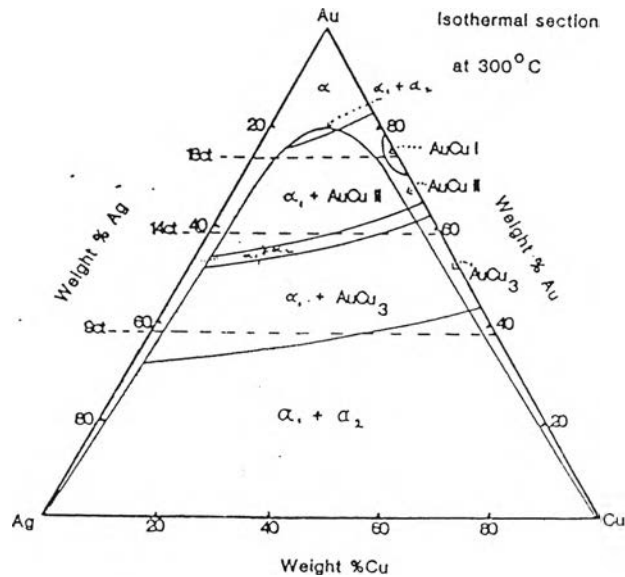
รูปที่ 2.8 แสดงภาพตัดแผนภูมิสมมูลเฟส ของระบบ Au-Cu-Ag ที่ส่วนผสม 18 กะรัต (75% Au), 14 กะรัต (58.3% Au) และ 10 กะรัต (41.7% Au) จากรูปแสดงให้เห็นว่าในระบบ Au-Cu-Ag 14 กะรัต และ 10 กะรัต จะปรากฏ Immiscibility gap ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดการแยกเฟสเป็น 2 เฟสคือ α (Cu-Au) และ α (Ag-Au) โดยที่อุณหภูมิเหนือ Immiscibility gap จะเป็นบริเวณที่ประกอบด้วยสารละลายของแข็งเฟสเดียว นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่า โลหะผสม 10 กะรัต มีบริเวณที่ประกอบด้วยสารละลายเฟสเดียวในช่วงแคบกว่าโลหะผสม 14 กะรัต เนื่องจากอุณหภูมิของ Immiscibility gap ของโลหะผสม 10 กะรัต มีค่าสูงกว่า ส่วนในโลหะผสม 18 กะรัต นอกจากจะประกอบด้วย Immiscibility gap แล้วยังประกอบด้วยบริเวณที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบชนิด AuCu อีกด้วย ความแตกต่างดังกล่าวนี้เองจึงทำให้โลหะผสม 18 กะรัต มีพฤติกรรมความแข็งต่างออกไปจากโลหะผสม 10 กะรัต และ 14 กะรัต

โลหะทองคำผสม 10 กะรัต และ 14 กะรัต จะต้องมีปริมาณเงิน 12-47 % และ 10-32 % โดยน้ำหนักตามลำดับ เพื่อให้โลหะทองคำผสมดังกล่าวสามารถเพิ่มความแข็งได้จากการตกตะกอน (Precipitation

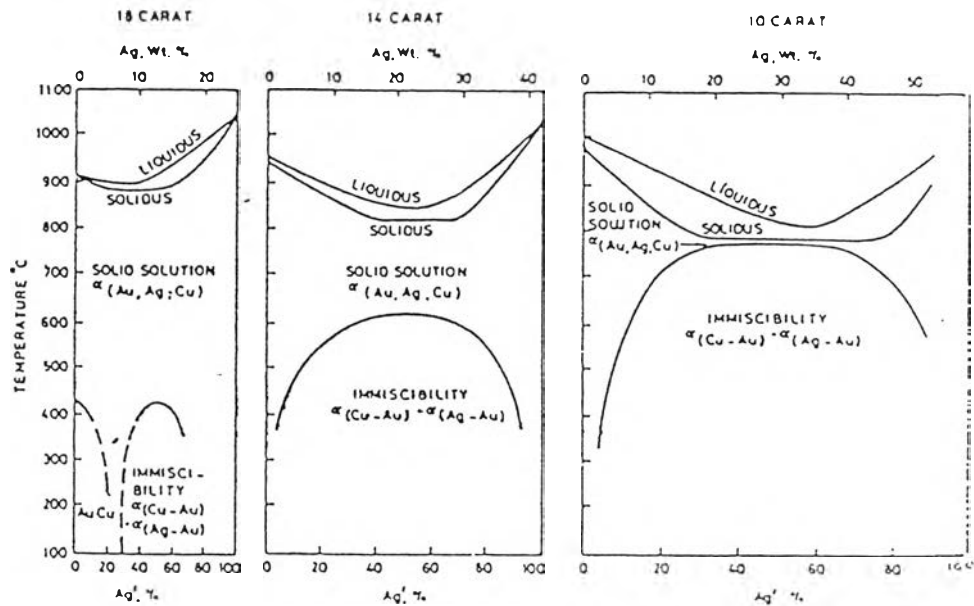
hardening) ที่อุณหภูมิในช่วง Immiscibility gap ดังแสดงในแผนภูมิสมมูลเฟส แต่สำหรับทองคำผสม 18 กะรัต โดยเฉพาะที่ปริมาณทองแดงสูง ๆ สามารถเพิ่มความแข็งได้ด้วยการเปลี่ยนเฟสจากสารละลายของแข็ง ซึ่งมีโครงสร้างแบบไม่เป็นระเบียบไปเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ด้วยการบ่มที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต



รูปที่ 2.6 แผนภูมิสมมูลเฟสสามธาตุ ระบบ Au-Cu-Ag แสดงเส้นแบ่งบริเวณที่เป็นสารละลายเฟสเดียว กับบริเวณที่มีสองเฟส ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 2.7 แผนภูมิสมมูลเฟสสามธาตุ ระบบ Au-Cu-Ag ที่อุณหภูมิ 300 °C แสดงเส้นแบ่งบริเวณที่เป็นสารละลายเฟสเดียว, บริเวณที่มีสองเฟส และบริเวณที่เกิดโครงสร้างที่เป็นระเบียบชนิดต่างๆ



รูปที่ 2.3 แสดง แผนภูมิสมมูลเฟสของระบบ Au-Cu-Ag ที่ส่วนผสม 18, 14 และ 10 กะรัต

2.3 โครงสร้างที่เป็นระเบียบ (Ordered Structure)

กลไกหลักที่ทำให้โลหะทองคำผสม 18 กะรัต มีความแข็งเพิ่มขึ้นได้ด้วยการบ่มเพิ่มความแข็ง คือ การเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ เป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ในที่นี้จึงจะขอกกล่าวถึงโครงสร้างที่เป็นระเบียบในรายละเอียดดังนี้

2.3.1) โครงสร้างผลึกของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ

โครงสร้างที่เป็นระเบียบ เกิดจากการเปลี่ยนแปลงการเรียงตัวของอะตอมที่อยู่ในตำแหน่งที่ไม่แน่นอนในโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ ให้มีลักษณะการจัดเรียงตัวใหม่ ในตำแหน่งที่แน่นอน รูปที่ 2.9 และ 2.10 แสดงเซลล์หนึ่งหน่วย (Unit cell) ของโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ และโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ชนิดต่างๆ ที่พบในระบบ Au-Cu การจัดเรียงอะตอมในโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ (รูปที่ 2.9A) จะเป็นแบบ fcc. โดยแต่ละตำแหน่งจะมีโอกาสเป็นอะตอมของ Au หรือ Cu ตามสัดส่วนของจำนวนอะตอมของธาตุนั้นๆ ในโลหะผสม ในกรณีของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ AuCu_3 (รูปที่ 2.9B) ตำแหน่งมุมของเซลล์หนึ่งหน่วย จะเป็นอะตอมของ Cu ส่วนอะตอมในแต่

หน้า (Face) ของเซลล์หนึ่งหน่วย จะเป็นอะตอมของ Au โครงสร้างผลึกของ AuCu_3 เป็นแบบ fcc. เช่นเดียวกับโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ

โครงสร้างที่เป็นระเบียบ AuCu เกิดได้ 2 แบบ คือ AuCu I และ AuCu II โครงสร้างที่เป็นระเบียบ AuCu I (รูปที่ 2.10 A) สามารถทำให้เกิดขึ้นได้โดยการทำให้เย็นตัวจากอุณหภูมิสูงอย่างช้าๆ หรือโดยการอบความร้อนที่อุณหภูมิคงที่ที่ต่ำกว่า 385°C (สำหรับโลหะผสม Au-Cu ที่ประกอบด้วยอะตอมของ Au และ Cu เท่ากัน (equiatomic)) มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ fct. ซึ่งมีอัตราส่วน c/a ประมาณ 0.93 โดยมีอะตอมของ Cu เรียงตัวอยู่ในระนาบ (200) และมีอะตอมของ Au เรียงตัวอยู่ในระนาบ (100) ส่วน AuCu II (รูปที่ 2.10B) สามารถเกิดได้โดยการอบความร้อนที่อุณหภูมิคงที่ในช่วง $385-410^\circ\text{C}$ (สำหรับโลหะผสม Au-Cu ที่ประกอบด้วยอะตอมของ Au และ Cu เท่ากัน) มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ ออร์โธโรมบิก (orthorhombic) โดยมี $b=10.02a$ และมีอัตราส่วน c/a ประมาณ 0.92

2.3.2) เทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamics) ของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ^{(12),(13)}

ถ้าพิจารณาสารละลายชนิดสองธาตุ (Binary) ที่ประกอบด้วยอะตอม A และอะตอม B จะประกอบด้วยพันธะ (Bond) 3 ชนิด ได้แก่

- 1) พันธะระหว่างอะตอม A-A ซึ่งมีพลังงานเป็น ϵ_{AA}
- 2) พันธะระหว่างอะตอม B-B ซึ่งมีพลังงานเป็น ϵ_{BB}
- 3) พันธะระหว่างอะตอม A-B ซึ่งมีพลังงานเป็น ϵ_{AB}

พลังงานภายใน (Internal Energy; E) ของสารละลาย ขึ้นกับจำนวนพันธะ P_{AA} , P_{BB} และ P_{AB} ตามสมการที่ (1)

$$E = P_{AA} \epsilon_{AA} + P_{BB} \epsilon_{BB} + P_{AB} \epsilon_{AB} \quad \text{_____ (1)}$$

ก่อนที่อะตอมจะเกิดการรวมกัน จะประกอบด้วยพันธะระหว่าง A-A และพันธะระหว่าง B-B เมื่อเกิดการรวมกันจะเกิดพลังงานพันธะระหว่าง A-B ขึ้น พลังงานภายในที่เปลี่ยนแปลงไปคำนวณได้จาก

$$\Delta H_{\text{mix}} = P_{AB} \epsilon \quad \text{_____ (2)}$$

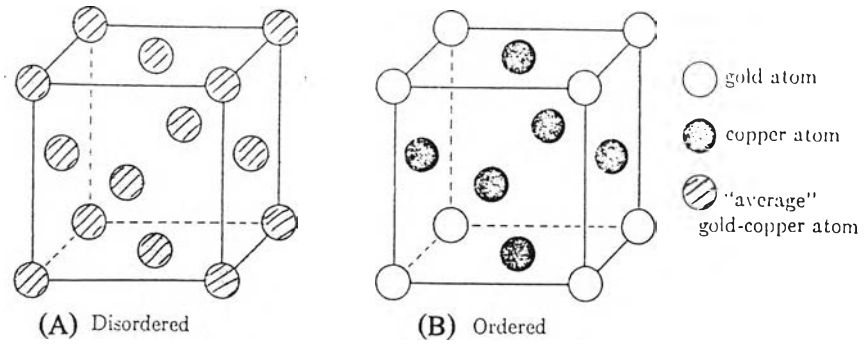
โดย ϵ คือผลต่างระหว่างพลังงานของพันธะ A-B กับค่าเฉลี่ยของพลังงานของพันธะ A-A และ B-B ตามสมการที่ (3)

$$\epsilon = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \quad \text{_____ (3)}$$

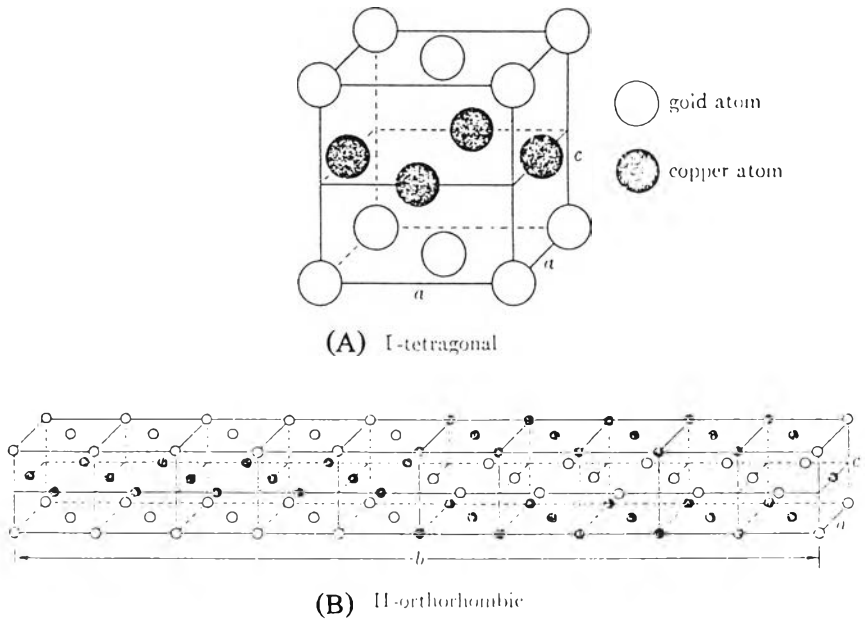
สำหรับสารละลายในอุดมคติ (Ideal Solution) ค่าพลังงานพันธะ $\epsilon_{AA} = \epsilon_{BB} = \epsilon_{AB}$ คือ $\epsilon = 0$,

$\Delta H_{\text{mix}} = 0$ สารละลายที่ได้จะรวมตัวกันแบบสุ่มอย่างสมบูรณ์ (complete random) จำนวนพันธะระหว่างอะตอม A-B ต่อโมลจะเท่ากับ

$$P_{AB} = N_a z X_A X_B \quad \text{_____ (4)}$$



รูปที่ 2.9 แสดงเซลล์หนึ่งหน่วยของ (A) โครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ และ (B) โครงสร้างที่เป็นระเบียบ AuCu_3



รูปที่ 2.10 แสดงเซลล์หนึ่งหน่วยของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ AuCu ชนิดต่าง ๆ
(A) โครงสร้างที่เป็นระเบียบชนิด AuCu I ; (B) โครงสร้างที่เป็นระเบียบชนิด AuCu II

สำหรับสารละลายจริงที่เบี่ยงเบนไปจากสมการในอุดมคติไม่มากนัก สมการที่ (4) ยังคงใช้ได้ เพราะฉะนั้น

$$\Delta H_{\text{mix}} = P_{AB} \varepsilon = N_a Z X_A X_B \varepsilon \quad \text{_____ (5)}$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Omega X_A X_B \quad \text{_____ (6)}$$

โดย ΔH_{mix} = Enthalpy of mixing

$$\Omega = N_a Z \varepsilon$$

N_a = เลขอาโวกาโดร (Avogadro's Number)

Z = จำนวนอะตอมต่อพันธะ

X_A = อัตราส่วนโดยมวลของอะตอม A

X_B = อัตราส่วนโดยมวลของอะตอม B

เราเรียกสารละลายจริงที่ยังใช้กับสมการ (5) และ (6) ได้ว่า สารละลายปกติ (Regular Solution)

สารละลายระหว่าง Au-Cu ที่เกิดโครงสร้างที่เป็นระเบียบ และสารละลายระหว่าง Cu-Ag ที่เกิด Immiscibility gap เป็นตัวอย่างของสารละลายที่เบี่ยงเบนจากสารละลายอุดมคติ ซึ่งเรียกสารละลายเหล่านี้ว่า สารละลายจริง (Real Solution)

ในสารละลายจริงนั้น ค่า ε และ Ω จะไม่เท่ากับศูนย์ การเรียงตัวของอะตอมจะเรียงตัวในตำแหน่งที่จะทำให้ค่าพลังงานอิสระ (Free energy; G) ต่ำที่สุด ซึ่งค่าพลังงานอิสระ กำหนดด้วยสมการ

$$G = H - TS \quad \text{_____ (7)}$$

โดยที่ H = เอนทาลปี

S = เอนโทรปี

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

ในกรณีที่ ค่า $\varepsilon < 0$ ($\Omega < 0$) ระบบจะพยายามลดพลังงานภายใน ดังสมการที่ (1) และ (2) ด้วยการเพิ่มพันธะระหว่างอะตอม A-B นั่นคือ อะตอมชอบที่จะจับพันธะกับอะตอมต่างชนิดกัน สารละลายที่ได้จะเป็นสารละลายที่เป็นระเบียบ (Ordered) ดังแสดงในรูปที่ 2.11(A) ในทางตรงกันข้ามในกรณีที่ $\varepsilon > 0$ ($\Omega > 0$) ระบบจะพยายามลดพลังงานภายในด้วยการเพิ่มจำนวนพันธะระหว่างอะตอม A-A และ B-B นั่นคืออะตอมพยายามที่จะจับพันธะกับอะตอมชนิดเดียวกันเอง ทำให้อะตอมมีแนวโน้มที่จะแยกตัวมาเกาะกลุ่มกัน (clustering) ดังรูปที่ 2.11(B) สารละลายที่มีพฤติกรรมแบบนี้จะเกิด immiscibility ที่อุณหภูมิต่ำ

อย่างไรก็ตาม เมื่อระดับความเป็นระเบียบ (Ordering) หรือระดับการเกาะกลุ่ม (Clustering) เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าเอนโทรปี (Entropy; S) หรือค่าความสุ่ม (Randomness) ของระบบลดลง นั่นคือพจน์ TS ในสมการ (9) $G = H - TS$ มีค่าลดลง เพราะฉะนั้นการเรียงตัวของอะตอมที่เป็นระเบียบ (Ordering) หรือการเกาะกลุ่ม (Clustering) จึงต้องสัมพันธ์กับค่า S และค่า H ที่จะทำให้ค่า พลังงานอิสระ G ในสมการที่ (7) มีค่าต่ำที่สุด กล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือระดับความเป็นระเบียบหรือระดับการเกาะกลุ่มขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิต่ำความสำคัญของค่าเอนโทรปีต่อพลังงานอิสระ G มีค่าต่ำ (ค่าของพจน์ TS มีค่าต่ำ) ระบบจึงพยายามลดพลังงานอิสระโดยการเพิ่มความเป็นระเบียบหรือระดับการเกาะกลุ่มให้สูงขึ้น เพื่อลดพลังงานภายใน H (ถึงแม้ว่า S จะลดลง) ในทางตรงกันข้ามที่อุณหภูมิสูงขึ้น ความสำคัญของค่าเอนโทรปีต่อพลังงานอิสระ G มีค่าสูงขึ้น ระบบจึงพยายามลดพลังงานอิสระ

ของระบบ โดยการลดความเป็นระเบียบหรือการเกาะกลุ่ม (เพิ่มค่าความสุ่ม S) ความเป็นระเบียบหรือระดับการเกาะกลุ่มจึงมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

ระดับความเป็นระเบียบแบบช่วงยาว (Degree of long range order, L) กำหนดโดย

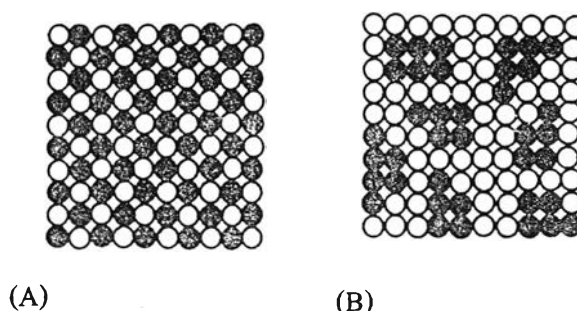
$$L = \frac{r_A - X_A}{1 - X_A} \quad (8)$$

โดย X_A = อัตราส่วนโดยโมลของอะตอม A ในโลหะผสม

r_A = ความน่าจะเป็นที่ตำแหน่งของ sub-lattice A ที่จะถูกแทนที่ด้วยอะตอม A

ที่อุณหภูมิสมบูรณ์เท่ากับศูนย์ ค่าพลังงานอิสระจะต่ำที่สุด โดยการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบอย่างสมบูรณ์ ($L=1$) ซึ่งทำให้พลังงานภายในต่ำที่สุด โดยผลคูณของ TS ในสมการที่ (7) เป็นศูนย์ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความสำคัญของ

เอนโทรปี มีค่าสูงขึ้น (ผลคูณของ TS สูงขึ้น) ค่าระดับความเป็นระเบียบช่วงยาว L จึงลดลง (เพิ่มระดับความสุ่ม (randomness) หรือเอนโทรปี) เพื่อให้ค่าพลังงานอิสระต่ำที่สุด และเมื่อถึงอุณหภูมิวิกฤตค่าหนึ่ง (T_c) ค่า $L = 0$ นั่นคือโลหะผสมสูญเสียความเป็นระเบียบแบบช่วงยาว



รูปที่ 2.11 ภาพแสดงสารละลายของแข็ง (A) แบบเป็นระเบียบ (Ordering)

(B) แบบเกาะกลุ่ม (Clustering)

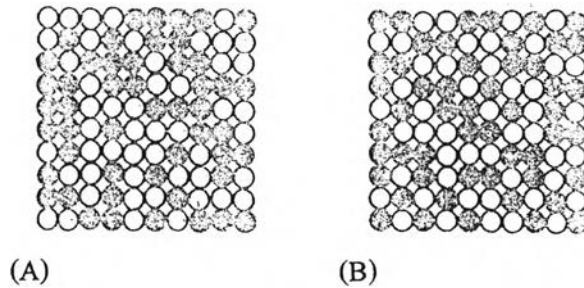
โลหะผสมหรือสารละลายของแข็งที่มีอัตราส่วน A:B ตามสัดส่วน Stoichiometric อย่างเช่นในระบบ Au-Cu ที่มี Au:Cu เป็น 1:1 (โดยอะตอม) ค่าอุณหภูมิวิกฤตจะมีค่าสูงที่สุด อย่างไรก็ตามส่วนผสมที่เบี่ยงเบนไปจากอัตราส่วนนี้ไม่มากนัก ก็สามารถเกิดโครงสร้างที่เป็นระเบียบชนิด AuCu ได้เช่นกัน โดยจะมีบางตำแหน่ง (Site) ถูกปล่อยว่างไว้ หรือมีบางอะตอมแทนที่ในตำแหน่งที่ผิด (Wrong site) ในกรณีนี้อุณหภูมิวิกฤตจะมีค่าต่ำกว่ากรณีแรก เนื่องจาก โครงสร้างที่เป็นระเบียบในกรณีนี้สามารถทำลาย (Disrupt) โดยการเพิ่มอุณหภูมิได้ง่ายกว่า ดังจะเห็นได้จากแผนภูมิสมดุลเฟสในรูปที่ 2.3

ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤต (T_c) ถึงแม้โลหะผสมหรือสารละลายของแข็งจะสูญเสียความเป็นระเบียบแบบช่วงยาว ($L=0$) แต่เนื่องจากโลหะผสมมีค่า $\epsilon < 0$ หรือ $\Omega < 0$ อะตอม A และ B จึงยังคงมีแนวโน้มที่จะสร้างพันธะกับอะตอมต่างชนิดกันอยู่ นั่นคืออะตอมมีแนวโน้มที่จะจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบในช่วงสั้น (short - range order) ระดับความเป็นระเบียบในช่วงสั้น (Degree of short-range order, s) นิยามโดยสมการ

$$s = \frac{P_{AB} - P_{AB}(\text{random})}{P_{AB}(\text{max}) - P_{AB}(\text{random})} \quad (9)$$

เมื่อ P_{AB} = จำนวนพันธะระหว่าง A-B ในสารละลายของแข็ง
 $P_{AB}(\text{max})$ = จำนวนพันธะระหว่าง A-B มากที่สุดที่เป็นไปได้
 $P_{AB}(\text{random})$ = จำนวนพันธะระหว่าง A-B ในสารละลายแบบสุ่ม (Random)

รูปที่ 2.12 แสดงสารละลายแบบสุ่ม (Random) และสารละลายแบบที่เป็นระเบียบช่วงสั้น (short range order) รูป 2.12 (a) เป็นสารละลายแบบสุ่ม (Random) ที่มีจำนวนอะตอม 100 อะตอม $X_A = X_B = 0.5$, $P_{AB} = P_{AB}(\text{random}) \approx 100$, $s = 0$ ส่วนรูป 2.12 (b) เป็นสารละลายแบบที่เป็นระเบียบช่วงสั้น $P_{AB} = 132$, $P_{AB(\text{max})} \approx 200$, $s = (132-100)/(200-100) = 0.32$



รูปที่ 2.12 แสดงสารละลายแบบของแข็ง (A) แบบสุ่ม (Random) และ (B) แบบมีระเบียบช่วงสั้น

2.3.3) การเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾

ดังได้กล่าวแล้วในหัวข้อ 2.3.2 เทอริโมไดนามิกส์ของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ว่า ระดับความเป็นระเบียบลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงอุณหภูมิวิกฤต ระดับความเป็นระเบียบในช่วงยาว (Long range order, L) จะเท่ากับ 0 แต่เนื่องจาก ค่า $\epsilon < 0$ ($\Omega < 0$) อะตอมของ A และ B จึงมีแนวโน้มที่จะจับพันธะกันเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบในช่วงสั้น (Short range order, s) การเปลี่ยนแปลงของระดับความเป็นระเบียบในช่วงยาว (L) และระดับความเป็นระเบียบในช่วงสั้น (s) ตามอุณหภูมิ แสดงได้ดังรูปที่ 2.13 จากรูปที่ 2.13(A) เป็นลักษณะการเปลี่ยนเฟสแบบ Second-order transformation คือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นระดับความเป็นระเบียบในช่วงยาวลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึงอุณหภูมิวิกฤต โลกะผสมที่มีการเปลี่ยนเฟสในลักษณะนี้ ได้แก่ CuZn ส่วนรูปที่ 2.13(B) เป็นลักษณะการเปลี่ยนเฟสแบบ First-order transformation คือเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นระดับความเป็นระเบียบในช่วงยาวลดลงช้าๆ อย่างต่อเนื่องจนถึงอุณหภูมิวิกฤตแล้วลดลงเป็นศูนย์ทันที ตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงจากโครงสร้างที่เป็นระเบียบไปเป็นโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบในลักษณะนี้ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงเฟส AuCu_3

ที่อุณหภูมิสูงกว่า T_c ถึงแม้ความเป็นระเบียบแบบช่วงยาว (L) จะลดลงเป็นศูนย์ แต่โลหะผสมยังคงมีความเป็นระเบียบในช่วงสั้นอยู่ ดังจะเห็นได้จากค่า s ซึ่งมีค่าไม่เป็นศูนย์แม้ที่อุณหภูมิเหนือ T_c

การเปลี่ยนแปลงเฟสดังกล่าวข้างต้น เป็นการเปลี่ยนแปลงเฟสจากโครงสร้างที่เป็นระเบียบไปเป็นโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว เกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ (Homogeneously) ทั่วทั้งผลึกในทุก ๆ ผลึก ต่อไปนี้จะกล่าวถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบ 'Nucleation and growth' ซึ่งสามารถแสดงด้วยภาพดังในรูปที่ 2.14 หลังจากเกิดนิวเคลียสของโครงสร้างที่เป็นระเบียบกระจายอยู่ตามผลึก (Stage I) โครงสร้างที่เป็นระเบียบแต่ละโดเมน (domain) จะขยายตัวใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ จนมีขอบเขตชนกัน (Stage II และ Stage III) เนื่องจากโดเมน ของโครงสร้างที่เป็นระเบียบทั้งสองต่างเฟสกัน (Out-of-phase) ซึ่งสังเกตได้จากรูป กล่าวคือโดเมนด้านบนมีอะตอมสีดำอยู่ที่ตำแหน่งเส้นหนา ส่วนโดเมนด้านล่างมีอะตอมสีดำอยู่ในตำแหน่งเส้นบาง เมื่อแต่ละโดเมนขยายขนาดจนมีขอบเขตมาชนกัน จะเกิดขอบเขตที่แบ่งระหว่างสองโดเมนดังกล่าว เรียกว่า Antiphase boundary (APB) และในแต่ละโดเมน ที่ล้อมรอบด้วย APB เรียกว่า Antiphase domain (APD) ตรง APB จะประกอบด้วยอะตอมที่มีอะตอมข้างเคียงเป็นชนิดเดียวกัน ซึ่งถือว่าการแทนที่ในตำแหน่งที่ผิด (Wrong site) เพราะฉะนั้นจะเป็นบริเวณที่มีพลังงานสูง

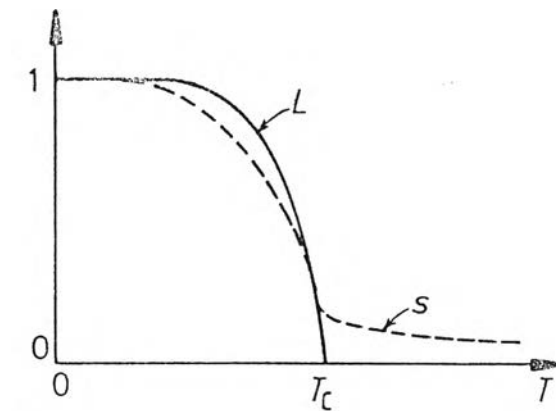
ขนาดของ APD ขึ้นกับปริมาณ Supercooling (ΔT) กล่าวคือ ที่ ΔT ต่ำอัตราการเกิดนิวเคลียสจะต่ำ ทำให้ได้ APD ขนาดใหญ่ ในขณะที่ ΔT สูงจะเพิ่มอัตราการเกิดนิวเคลียส ทำให้ APD มีขนาดเล็ก ระดับความเป็นระเบียบในช่วงยาวในแต่ละ APD จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ดังในรูปที่ 2.13 ซึ่งถ้าอุณหภูมิลดลงเป็นศูนย์ ก็จะได้ระดับความเป็นระเบียบในช่วงยาว (L) เป็น 1 แต่เนื่องจากประกอบด้วยหลาย APD ระดับความเป็นระเบียบในช่วงยาวโดยรวมจึงยังคงมีค่าต่ำกว่ามาก หนทางที่จะเพิ่มระดับความเป็นระเบียบได้มีทางเดียวคือ การขยายขนาดของ APD อัตราการโตของ APD ขึ้นกับชนิดของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ

ในโครงสร้างที่เป็นระเบียบชนิด CuZn (เช่นเดียวกับ AlFe) มี Sublattice ได้ 2 ชนิด นั่นคือ มี APD ได้ 2 ชนิดเท่านั้น คือ APD ที่มีอะตอมของ Cu อยู่ที่มุมทั้งสี่ของเซลล์หนึ่งหน่วย และ APD ที่มีอะตอมของ Cu อยู่ในตำแหน่งกลาง (Center) ของเซลล์หนึ่งหน่วย การโตของ APD จะเป็นไปได้ง่ายกว่า ลักษณะการโตของ APD แสดงด้วยภาพในรูปที่ 2.15 จากรูปแสดง APD สองชนิดคือ ชนิด I และชนิด II มีขอบเขตชนกัน (รูปที่ 2.15(A)) เมื่อเวลาผ่านไป APD ชนิด II จะขยายขอบเขตกว้างขึ้น ในขณะที่ APD ชนิด I ลดขนาดลง (รูปที่ 2.15(B)) จนในที่สุดจะได้ APD ชนิด II ทั่วทั้งผลึก (รูปที่ 2.15(C)) ตัวอย่างลักษณะโครงสร้างที่มีการโตของ APD ในลักษณะนี้ แสดงในรูปที่ 2.16

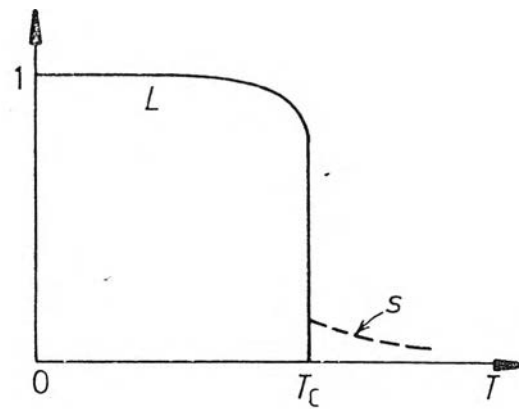
อย่างไรก็ตามโครงสร้างที่เป็นระเบียบชนิด AuCu₃ อัตราการโตของ APD จะช้ากว่ากรณีของ CuZn มาก เนื่องจากโครงสร้างมี Sublattice ได้ถึง 4 ชนิดทำให้มี APD ได้ถึง 4 ชนิด กล่าวคือ APD ที่มีอะตอมของ Au อยู่ที่มุมของเซลล์หนึ่งหน่วย และ APD ที่มีอะตอม Au อยู่ที่แต่ละหน้าของเซลล์หนึ่งหน่วย อีก 3 แบบ APB ของ AuCu₃ จึงซับซ้อนกว่า CuZn มาก ทำให้การเคลื่อนที่ของ APB เป็นไปอย่างลำบาก อัตราการโตของ APD จึงช้ากว่า CuZn มาก โครงสร้างที่ได้จึงมีลักษณะเป็นแบบกึ่งสมดุล (Metastable APD) ดังแสดงในรูปที่ 2.17

สำหรับโครงสร้างที่เป็นระเบียบชนิด AuCu I ก็มีลักษณะการโตของ APD ในลักษณะเดียวกันกับ AuCu₃ ซึ่งลักษณะโครงสร้างที่ได้แสดงในรูปที่ 2.18

การโตของ APD ดังกล่าวข้างต้น ขึ้นอยู่กับการเคลื่อนที่ของอะตอม เพราะฉะนั้นอัตราการโตของ APD จึงขึ้นกับอุณหภูมิด้วย ซึ่งสามารถกำหนดได้ด้วยสมการ⁽¹⁵⁾ $\text{Rate} = A \exp^{-Q/RT}$ โดยตัวแปร Q คือค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy ; J mol^{-1}) , R คือค่าคงที่แก๊ส (Gas constant = $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) , A คือค่าคงที่ และ T คืออุณหภูมิเป็นเคลวิน (K)

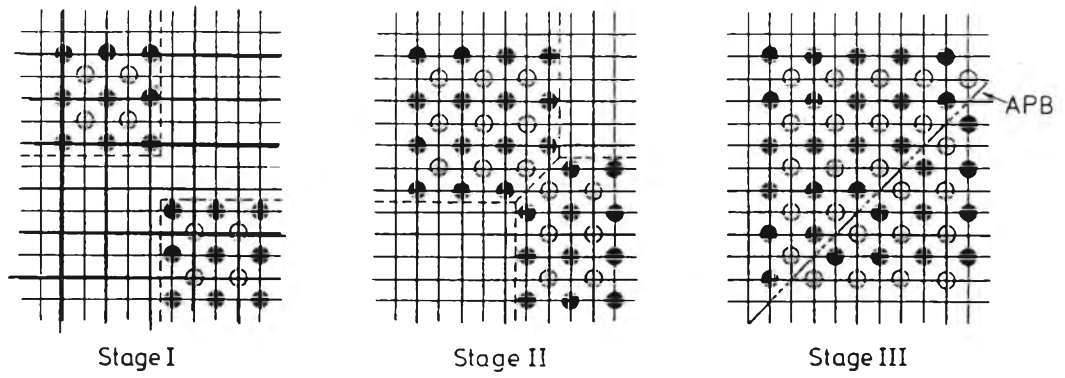


(A)

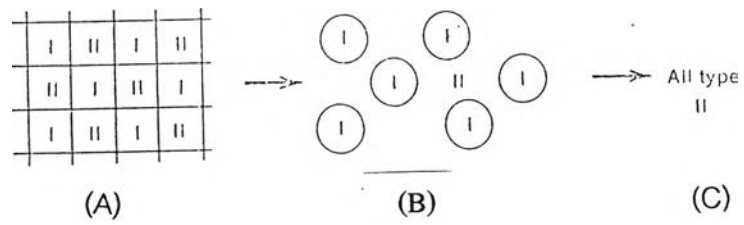


(B)

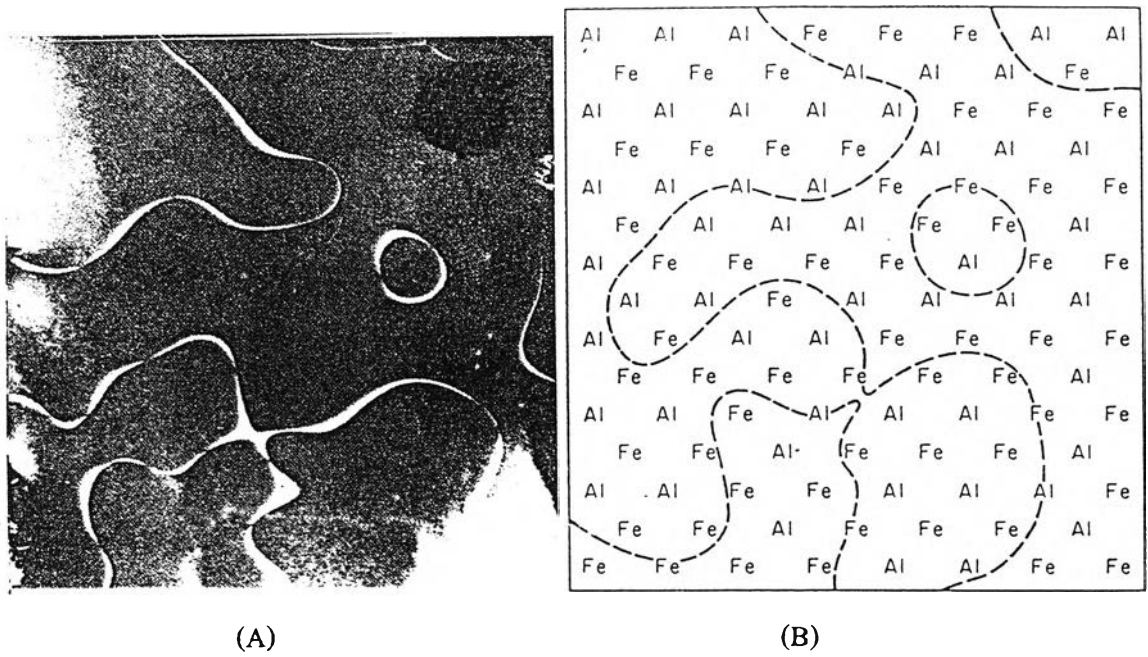
รูปที่ 2.13 แสดงการเปลี่ยนแปลงของระดับความเป็นระเบียบช่วงยาว (L) และช่วงสั้น (s) ตามอุณหภูมิสำหรับโครงสร้างที่เป็นระเบียบ (A) CuZn , (B) AuCu₃



รูปที่ 2.14 แสดงขั้นตอนการขยายตัวของ Domain ของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ และการเกิด APB

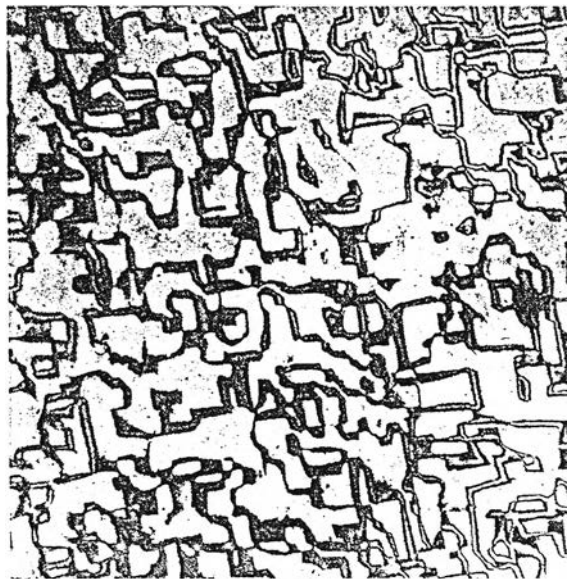


รูปที่ 2.15 แสดงการขยายขอบเขตของ APD

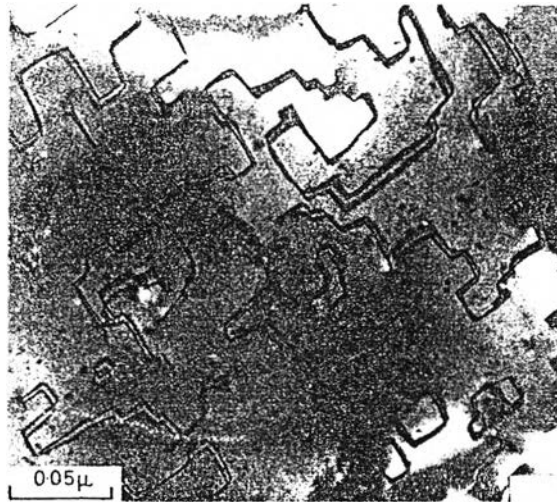


รูปที่ 2.16 แสดง APB ของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ AlFe

(A) ภาพถ่ายจาก TEM ; (B) ภาพ Schematic



รูปที่ 2.17 แสดง Metastable APD ในโครงสร้างที่เป็นระเบียบ AuCu₃

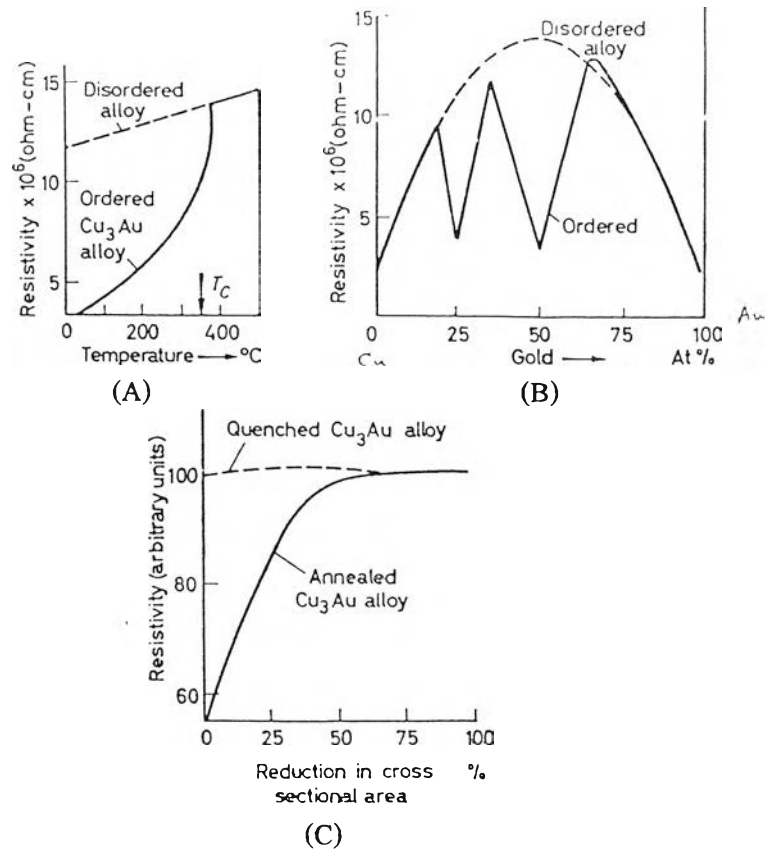


รูปที่ 2.18 แสดง Metastable APD ในโครงสร้างที่เป็นระเบียบ AuCu I

2.3.4 ผลกระทบของโครงสร้างที่เป็นระเบียบต่อคุณสมบัติของโลหะผสม⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾

รูปที่ 2.19 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงเฟสเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบต่อ สมบัติความต้านทานทางไฟฟ้า ซึ่งแสดงให้เห็นว่า โครงสร้างที่เป็นระเบียบมีความต้านทานทางไฟฟ้าต่ำกว่าโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ รูปที่ 2.19(A) แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต ซึ่งเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ เป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ทำให้ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าลดลงอย่างรวดเร็ว ส่วนรูปที่ 2.19(B) แสดงให้เห็นว่า ระบบ Au-Cu ที่ส่วนผสมซึ่งประกอบด้วย Au ประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์โดยอะตอม และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยอะตอม ซึ่งเป็นส่วนผสมที่เกิดโครงสร้างที่เป็นระเบียบ $AuCu_3$ และ $AuCu$ ลำดับ ค่าความต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าลดลงเมื่อเทียบกับความต้านทานทางไฟฟ้าของโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ (เส้นประ) ส่วนรูปที่ 2.19(C) แสดงให้เห็นว่า การแปรรูปทำให้ระดับความเป็นระเบียบลดลง ดังจะเห็นได้จากความต้านทานทางไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการลดขนาด

นอกจากจะทำให้ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าลดลงแล้ว การเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ยังทำให้คุณสมบัติทางกลของโลหะผสมเปลี่ยนแปลงด้วย แต่ไม่ได้สัมพันธ์โดยตรงกับระดับความเป็นระเบียบ โลหะผสมมีความแข็งแรงสูงสุดเมื่อโตเมนของโครงสร้างที่มีระเบียบมีขนาดเล็ก และเมื่อมีระดับความเป็นระเบียบอย่างสมบูรณ์โลหะผสมกลับมีความแข็งแรงลดลง⁽¹⁵⁾



รูปที่ 2.19 แสดงผลของการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบต่อความต้านทานทางไฟฟ้า

2.4 การบ่มเพิ่มความแข็ง (Age Hardening; Aging) ในโลหะทองคำผสม

แผนภูมิสมดุลเฟสของโลหะผสมทองคำในหัวข้อที่ 2.2 แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิสูงโลหะผสมจะอยู่ในรูปสารละลายของแข็งเฟสเดียวซึ่งมีโครงสร้างแบบไม่เป็นระเบียบ เมื่ออุณหภูมิต่ำลงมาสารละลายของแข็งเฟสเดียวดังกล่าว จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟส ซึ่งอาจเป็นไปได้ 2 กรณี ขึ้นอยู่กับส่วนผสมทางเคมี คือ

- 1) แยกเฟสเป็น 2 เฟส คือเฟสที่มีเงินสูง α (Au-Ag) และเฟสที่มีทองแดงสูง α (Au-Cu)
- 2) เปลี่ยนเฟสเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ

ด้วยคุณสมบัติการเปลี่ยนเฟสดังกล่าวนี้อเอง ทำให้โลหะผสมทองคำสามารถเพิ่มความแข็งได้ (Hardenable) ด้วยกรรมวิธีทางความร้อน ที่เรียกว่า การบ่มเพิ่มความแข็ง (Age Hardening หรือ Aging) การบ่มเพิ่มความแข็งแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอนคือ

- 1) การทำให้ได้โครงสร้างที่เป็นสารละลายของแข็งเฟสเดียว (มีโครงสร้างแบบไม่เป็นระเบียบ) ที่อุณหภูมิต่ำ โดยการทำให้เย็นตัวจากอุณหภูมิเหนืออุณหภูมิวิกฤต ซึ่งโลหะผสมมีโครงสร้างเป็นสารละลายของแข็งเฟสเดียว สู่อุณหภูมิต่ำอย่างรวดเร็ว เรียกขั้นตอนนี้ว่า การอบให้เป็นสารละลายเนื้อเดียว (Solution Treatment) หรือในบางครั้งเรียกว่า การอบอ่อน (Annealing) เนื่องจากจะได้โครงสร้างที่มีความแข็งน้อยกว่าโครงสร้างที่ผ่านการขึ้นรูปเย็น

2) บ่มด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต เรียกว่า "การบ่มเพิ่มความแข็ง" (Aging)

ในระหว่างการบ่มเพิ่มความแข็ง โลหะผสมที่มีแนวโน้มจะแยกเป็น 2 เฟส (ดูแผนภูมิสมดุลเฟส) จะเกิดการตกตะกอน (Precipitation) ของเฟสที่มีเงินสูง (Ag-rich) และ/หรือเฟสที่มีทองแดงสูง (Cu-rich) ในเนื้อพื้น (Matrix) ที่มีโครงสร้างเป็นสารละลายของแข็งเฟสเดียว ทำให้ความแข็งของโลหะผสมเพิ่มขึ้น เนื่องจากตะกอนของเฟสที่มีเงินสูงหรือเฟสที่มีทองแดงสูงดังกล่าวจะขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน (Dislocation) เรียกการเพิ่มความแข็งแบบนี้ว่า "การเพิ่มความแข็งโดยการตกตะกอน" (Precipitation hardening)

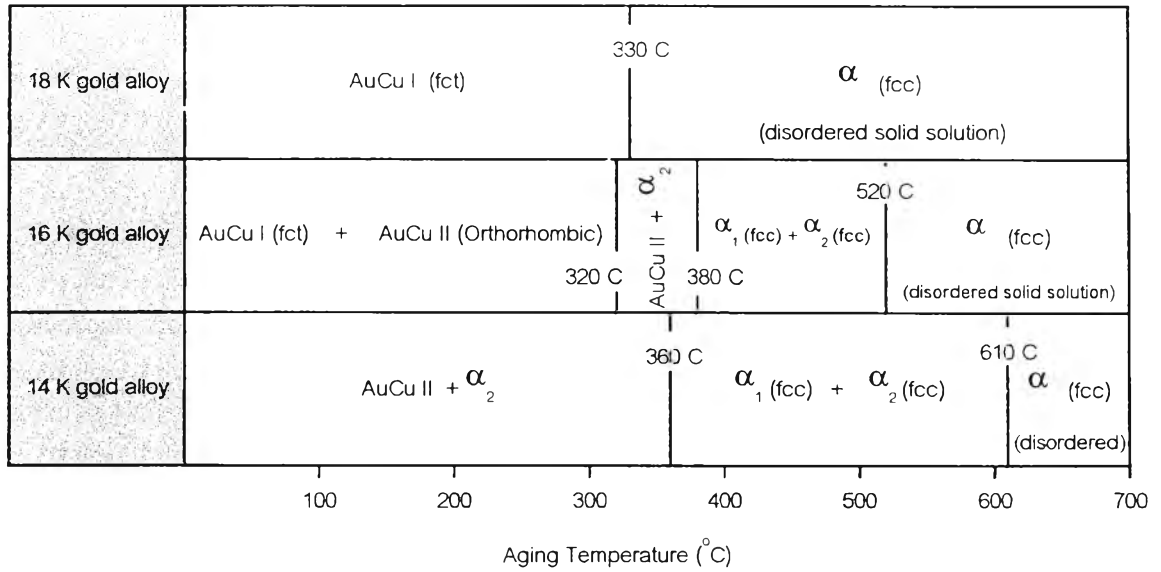
อย่างไรก็ตาม ที่ส่วนผสมบางส่วนผสม โลหะผสมมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนเฟสเป็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤต โลหะที่มีส่วนผสมแบบนี้ จะมีโดเมนขนาดเล็กของเฟสที่มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ เกิดขึ้นกระจายทั่วไปในเนื้อพื้น (Matrix) ซึ่งเป็นเฟสที่มีโครงสร้างแบบไม่เป็นระเบียบ การเกิดโดเมนของเฟสที่มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ในเนื้อพื้นซึ่งเป็นเฟสที่มีโครงสร้างแบบไม่เป็นระเบียบ จะทำให้เกิดการบิดเบี้ยวแบบยืดหยุ่น (Elastic distortion) ของโครงสร้างผลึกขึ้น⁽²⁾ ส่งผลให้ความแข็งของโลหะผสมมีค่าสูงขึ้น เราเรียกการเพิ่มขึ้นด้วยปรากฏการณ์นี้ว่า "การเพิ่มความแข็งด้วยโครงสร้างที่เป็นระเบียบ" (Order hardening)

โลหะผสมจะเกิดปรากฏการณ์เพิ่มความแข็งด้วยโครงสร้างที่เป็นระเบียบ (Order hardening) หรือโดยการตกตะกอน (Precipitation hardening) ขึ้นกับส่วนผสมทางเคมีของโลหะผสม และอุณหภูมิที่ใช้ในการบ่ม ในโลหะผสมที่มีค่ากะรัตต่ำๆ เช่น โลหะผสมทางคำ 10 กระรัต และ 14 กระรัต จะมีแนวโน้มที่จะเกิดการเพิ่มความแข็งโดยการตกตะกอน ในขณะที่โลหะผสมที่มีค่ากะรัตสูงเช่น 18 กระรัต จะมีแนวโน้มที่จะเกิดการเพิ่มความแข็งด้วยโครงสร้างที่เป็นระเบียบ อย่างไรก็ตามยังขึ้นกับอุณหภูมิในการบ่มด้วย นอกจากนั้นการเพิ่มความแข็งโดยการตกตะกอน และการเพิ่มความแข็งด้วยโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ยังสามารถเกิดร่วมกันได้ รูปที่ 2.20 แสดงพฤติกรรมความแข็งของตัวอย่างโลหะผสม 3 ส่วนผสม ที่อุณหภูมิการบ่มต่างๆ

เมื่อเวลาในการบ่มนานขึ้น ความแข็งของชิ้นงานมีค่าสูงขึ้น จนถึงจุดหนึ่งความแข็งจะมีค่าลดลง เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Over-aging ปรากฏการณ์ Over-aging ดังกล่าวในกรณีของการเพิ่มความแข็งด้วยโครงสร้างที่เป็นระเบียบกับกรณีของการเพิ่มความแข็งโดยการตกตะกอนสามารถอธิบายได้ด้วยเหตุผลที่ต่างกัน

การเพิ่มความแข็งด้วยการตกตะกอน ทำให้ความแข็งเพิ่มขึ้นได้เนื่องจากเฟสที่ตกตะกอนขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชัน เมื่อเวลาในการบ่มมากขึ้นขนาดของตะกอนมีขนาดใหญ่ขึ้นในขณะที่เดียวกันก็มีจำนวนลดลงด้วย ถ้าเวลาในการบ่มมากเกินไป (Over-aged) จนทำให้ตะกอนมีขนาดโตเกินค่าวิกฤตค่าหนึ่งที่ไม่สามารถขัดขวางการเคลื่อนที่ของดิสโลเคชันได้ กอปรกับจำนวนของตะกอนที่ลดลง ทำให้โลหะผสมดังกล่าวมีความแข็งลดลง

ส่วนการเพิ่มความแข็งด้วยโครงสร้างที่เป็นระเบียบ (Order Hardening) ความแข็งที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการบิดเบี้ยวแบบยืดหยุ่น (Elastic distortion) ของโครงสร้างเนื่องจากความแตกต่างทางโครงสร้างผลึกของเนื้อพื้นซึ่งเป็นโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบกับโครงสร้างที่เป็นระเบียบที่เกิดขึ้นจากการบ่ม เมื่อเวลาการบ่มมากขึ้น โดเมนของโครงสร้างที่เป็นระเบียบมีขนาดใหญ่ขึ้นและเกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างมากขึ้นความแข็งจึงมีค่าสูงขึ้น แต่เมื่อเวลาในการบ่มมากเกินไป (Over-aged) โครงสร้างจะเกิดการบิดเบี้ยวมากเกินไปจนทำให้โครงสร้างที่เป็นระเบียบที่เกิดขึ้นสูญเสียความเป็น Coherent กับเนื้อพื้น ความแข็งของโลหะผสมที่ได้จึงลดลง



รูปที่ 2.20 แผนภูมิแสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ในระหว่างการบ่มที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของโลหะผสมทองคำ 18 กระรัต 16 กระรัต และ 14 กระรัต ที่มีอัตราส่วนโดยน้ำหนัก Cu:Ag เป็น 65 : 35

2.5 การตรวจวัด (Detection) โครงสร้างที่เป็นระเบียบโดยอาศัยการกระเจิง (Diffraction)⁽¹⁶⁾

ก่อนที่จะกล่าวถึงวิธีการตรวจวัดโครงสร้างที่เป็นระเบียบโดยอาศัยหลักการของการกระเจิง จะขอกล่าวถึงหลักการของการกระเจิงในที่นี้โดยสังเขป (ดูรายละเอียดในภาคผนวก ก)

การกระเจิงที่เกิดจากสารละลายของแข็งที่มีโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ (Disordered solid solution) ของระบบ Au-Cu (ยกตัวอย่างที่อัตราส่วน Cu : Au เป็น 1 : 3) อธิบายได้จากสมการข้างล่าง

$$F = f_{Au} + 3f_{Cu} \quad ; \text{สำหรับ } h,k,l \text{ "unmixed"}$$

$$F = 0 \quad ; \text{สำหรับ } h,k,l \text{ "mixed"}$$

ตัวแปร F คือค่า structure factor ของ เซลหนึ่งหน่วย และ f คือ atomic scattering factor ซึ่งเป็นจำนวนเชิงซ้อนโดย

$$|f| = \frac{\text{Amplitude ของคลื่นที่หักเหด้วยอะตอมใด ๆ}}{\text{Amplitude ของคลื่นที่หักเหด้วยอิเล็กตรอน 1 ตัว}}$$

$$|F| = \frac{\text{Amplitude ของคลื่นที่หักเหด้วยทุกอะตอมของ Unit Cell}}{\text{Amplitude ของคลื่นที่หักเหด้วยอิเล็กตรอน 1 ตัว}}$$

ความเข้ม (I) ของ Beam (X-ray หรือ electron) ที่กระเจิง (diffracted) ด้วยอะตอมใน เซลหนึ่งหน่วย ในทิศทางที่ทำนายโดย Bragg law มีขนาดแปรผันโดยตรงกับกำลังสองของค่าสมบูรณ์ของ F

$$I \propto |F|^2$$

จากสมการจะเห็นว่า เฉพาะระนาบที่มี h, k, l ที่เป็นเลขคี่ทั้งหมดหรือเลขคู่ทั้งหมด (unmixed) เท่านั้นที่เกิดการกระเจิง (diffraction) นั่นคือ (111), (200), (220), (113), (222), (400) เป็นต้น ซึ่งเรียกว่า fundamental diffraction ส่วนในระนาบที่มีค่า h, k, l ที่เป็นเลขคู่และเลขคี่ผสมกันจะไม่เกิดการกระเจิงขึ้น (absent diffraction)

อย่างไรก็ตามการกระเจิงของโครงสร้างที่เป็นระเบียบจะแตกต่างออกไปจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ ซึ่งแสดงได้จากสมการดังนี้

1) สำหรับโครงสร้างที่เป็นระเบียบชนิด $AuCu_3$

$$F = (f_{Au} + 3f_{Cu}) \quad \text{สำหรับ } h, k, l \text{ "unmixed"}$$

$$F = (f_{Au} - f_{Cu}) \quad \text{สำหรับ } h, k, l \text{ "mixed"}$$

2) สำหรับโครงสร้างที่เป็นระเบียบชนิด $AuCu$

$$F = 2f_{Au} + 2f_{Cu} \quad ; \text{ สำหรับ } h, k, l \text{ "unmixed"}$$

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

$$F = 2f_{Au} - 2f_{Cu} \quad ; \text{ สำหรับ } h, k \text{ "unmixed"}$$

$$F = 0 \quad ; \text{ สำหรับ } h, k \text{ "mixed"}$$

จากสมการแสดงให้เห็นว่าเมื่อค่า h, k, l เป็นเลขคู่หรือเลขคี่ทั้งหมด (unmixed) จะเกิดการกระเจิงเช่นเดียวกับกรณีของโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบเรียกว่า "การกระเจิงพื้นฐาน" (fundamental diffraction) เมื่อค่า h, k, l เป็นเลขคี่และเลขคู่ผสมกัน จะเกิดการกระเจิงที่มีความเข้มน้อยกว่าการกระเจิงพื้นฐานและมีความเข้มเพิ่มตามระดับความเป็นระเบียบ เรียกว่าการกระเจิงแบบนี้ว่า "การกระเจิงของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ" (superlattice diffraction) ซึ่งต่างจากโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบซึ่งจะไม่เกิดการกระเจิง เมื่อค่า h, k, l เป็นเลขคู่และเลขคี่ผสมกัน

อย่างไรก็ตาม ระนาบที่มีค่า h, k, l ที่ระบุด้วยสมการว่าเกิดการกระเจิง ทั้งการกระเจิงพื้นฐานและการกระเจิงของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ หมายถึงมีโอกาสเกิดการกระเจิง (Probably) เท่านั้น ไม่จำเป็นต้องเกิดการกระเจิงในทุกระนาบที่ระบุด้วยสมการ ต่างจากระนาบที่มีค่า h, k, l ที่ระบุด้วยสมการว่าไม่เกิดการกระเจิง หมายถึงจะไม่เกิดการกระเจิงเสมอ (Need)

จากหลักการดังกล่าวนี้เอง สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างที่เป็นระเบียบ การตรวจวัดที่อาศัยหลักการของการกระเจิงที่รู้จักกันทั่วไป ได้แก่

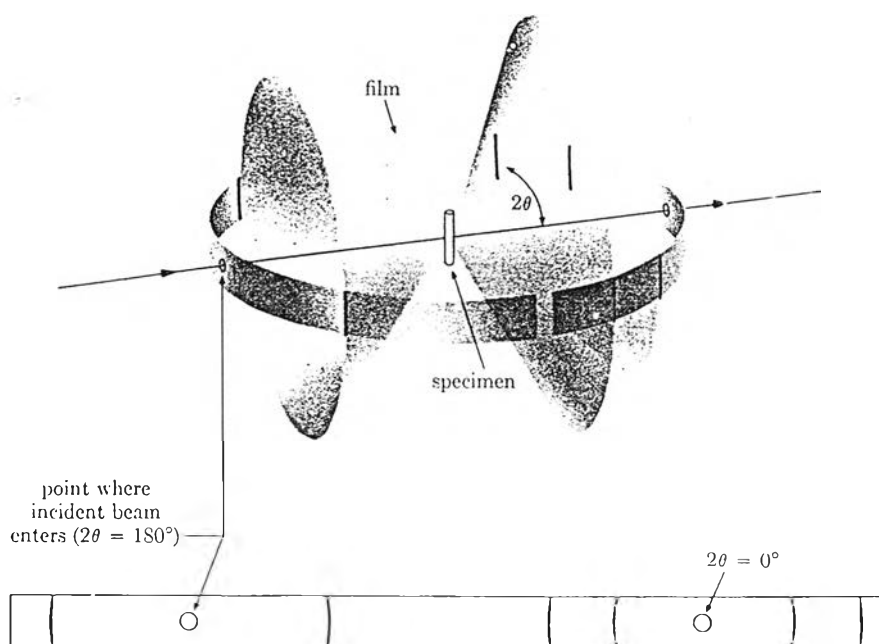
- 1) วิธี Powder Method
- 2) วิธี X-Ray Diffractometer (XRD)
- 3) วิธี Selected Area Electron Diffraction (SAED)

วิธี Powder Method ที่นิยมกันมากคือ วิธี Debye-Scherrer Method ซึ่งมีหลักการทำงานดังแสดงในรูปที่ 20.21 โดยผลที่ได้แสดงเป็น "เส้นการกระเจิง" (Diffraction Line) บนแผ่นฟิล์ม ดังตัวอย่างรูปแบบการกระเจิงของ $AuCu_3$ ที่แสดงในรูปที่ 2.22 จากรูปจะเห็นได้ว่ารูปแบบการกระเจิงของโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบประกอบด้วยเส้นการกระเจิงที่เป็น "เส้นการกระเจิงพื้นฐาน" (Fundamental Line) ในระนาบที่มีค่า h, k, l เป็นเลขคู่หรือเลขคี่ทั้งหมด คือ ที่ระนาบ (111), (200), และ (220) เท่านั้น ส่วนรูปแบบการกระเจิงของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ $AuCu_3$ นอกจากจะประกอบด้วยเส้นการกระเจิงพื้นฐานแล้วยังประกอบด้วย "เส้นการกระเจิงของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ" (Super-lattice Line) ที่มีความเข้ม (Intensity) ต่ำกว่าความเข้มของเส้นการกระเจิงพื้นฐานโดยเกิดขึ้น

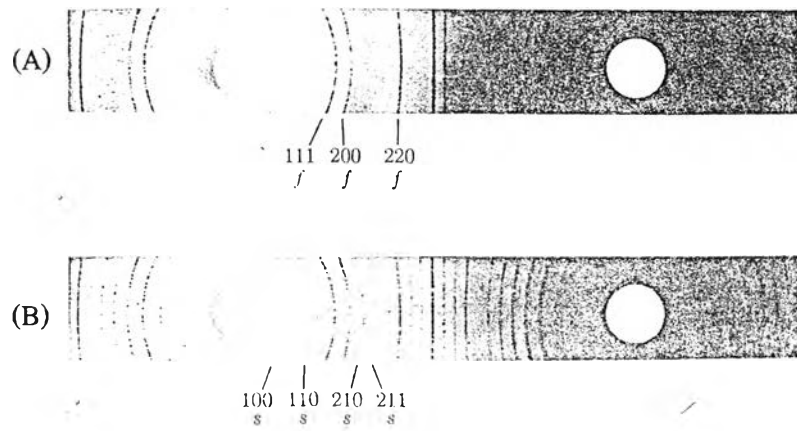
ในระนาบที่มีค่า h, k, l เป็นเลขคู่และเลขคี่ผสมกัน คือระนาบ (100) , (110) , (210) และ (211) ระดับความเป็นระเบียบแปรผันตามความเข้มของเส้นการกระเจิงของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ

ส่วนวิธี XRD มีหลักการทำงานแสดงดังในรูปที่ 2.23 ซึ่งจะแสดงผลที่ได้ในรูปกราฟ โดยแกนตั้งแสดงความเข้ม ส่วนแกนนอนแสดงมุม 2θ รูปที่ 2.24 แสดงตัวอย่าง "รูปแบบการกระเจิงรังสีเอกซ์" (XRD Pattern) ของโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ (Solution Treated) เปรียบเทียบกับโครงสร้างที่เป็นระเบียบที่มีระดับความเป็นระเบียบเพิ่มขึ้นตามเวลาในการบ่ม⁽³⁾ ระดับความเป็นระเบียบดูได้จากความเข้มของการกระเจิงของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ (Supperlattice Peak)

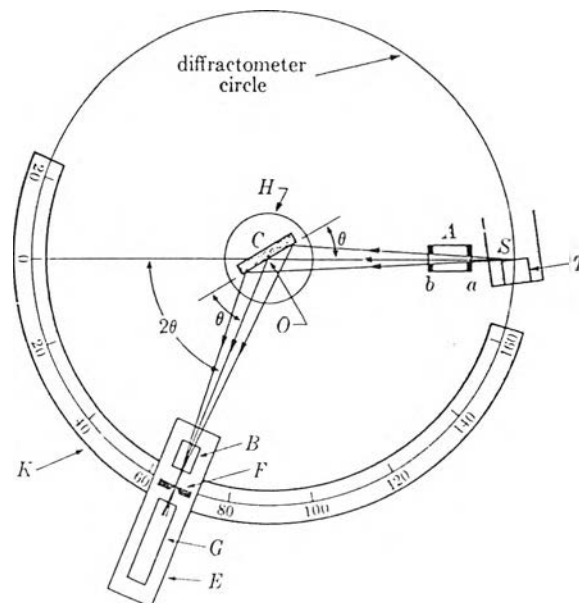
การตรวจวัดโครงสร้างที่เป็นระเบียบอีกวิธีหนึ่งคือ การตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) ซึ่งจะมีการตรวจวัดแบ่งเป็น 2 แบบ (mode) หลัก ๆ คือ แบบที่แสดงด้วยภาพ (Image) และแบบที่เรียกว่า "การกระเจิงอิเล็กตรอนเฉพาะที่" (Selected area electron diffraction; SAED) ซึ่งเป็นเทคนิคการวัดโดยอาศัยหลักการของ การกระเจิงของอิเล็กตรอน (electron diffraction) ในระดับผลึกเฉพาะที่ (Selected Area) รูปแบบการกระเจิงอิเล็กตรอนเฉพาะที่ (SAED Pattern) ของโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบจะแสดงเฉพาะการกระเจิงพื้นฐานเท่านั้น ส่วนโครงสร้างที่เป็นระเบียบจะแสดงการกระเจิงที่มีความเข้มต่ำ (weak) หรือ การกระเจิงของโครงสร้างที่เป็นระเบียบซึ่งมีความเข้มน้อยกว่าการกระเจิงพื้นฐานให้เห็นด้วย ดังแสดงในรูปที่ 20.25 ซึ่งเป็นรูปแบบการกระเจิงอิเล็กตรอนเฉพาะที่ ของชิ้นงานโลหะทองคำผสมที่ประกอบด้วยทองแดง 50 เปอร์เซ็นต์โดยอะตอม บ่มเพิ่มความแข็งที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ นาน 2 ชั่วโมง 46 นาที งานศึกษาของ Y. Tanaka และคณะ⁽³⁾



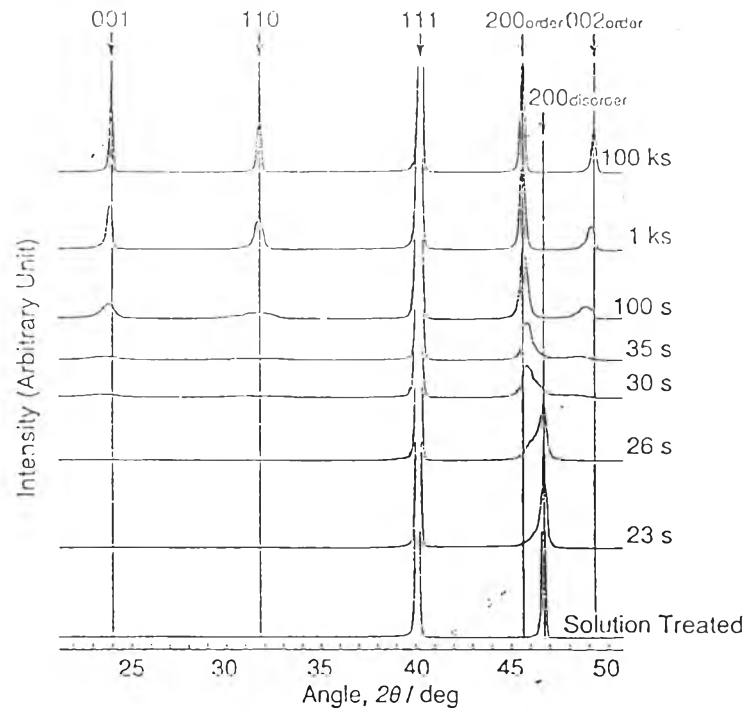
รูปที่ 2.21 แสดงหลักการการทำงานของวิธี Debye-Scherrer Powder Method



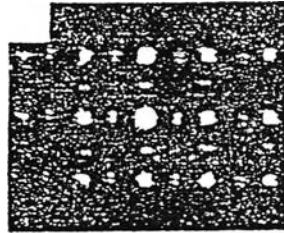
รูปที่ 2.22 แสดง Powder Pattern ของ (A) โครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ (B) โครงสร้างที่เป็นระเบียบ



รูปที่ 2.23 แสดงหลักการทำงานของ X-ray Diffractometer



รูปที่ 2.24 แสดงตัวอย่าง XRD Pattern ของโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ (Solution Treated) และโครงสร้างที่เป็นระเบียบที่มีระดับความเป็นระเบียบต่าง ๆ กันตามเวลาในการอบ



รูปที่ 2.25 แสดง SAED Reflection Pattern ของโครงสร้างที่เป็นระเบียบ