

การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกล ของเงินสเตอร์ลิง เกรด 935 ด้วยการเติม 0.3% Sn และ 0.3% Al

นวัฒน์ ไชยฤกษ์¹ สิริวรรณ สกุลตันเจริญชัย¹ ธรณินทร์ ไชยเรืองศรี²
และ เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร^{1*}

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาความสัมพันธ์ของธาตุผสมทองแดง ดีบุก และอะลูมิเนียมที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค สมบัติความต้านทานการหอมองและสมบัติทางกลของโลหะเงินสเตอร์ลิงเกรด 935 สำหรับผลิตเป็นสปริงเครื่องประดับที่ผลิตขึ้นด้วยวิธีการหล่ออินดักชันและเติมธาตุอะลูมิเนียมและดีบุกในปริมาณ 0.3% โดยน้ำหนัก ผลการวิจัยชี้ชัดว่าอะลูมิเนียมช่วยยับยั้งการเกิดทองแดงออกไซด์ที่ผิวของชิ้นงานสภาพหลังหล่อและนำไปสู่ผิวที่หอมองคล้าน้อยกว่าผิวของโลหะผสมกลุ่มอื่น การเติมดีบุกทำให้โครงสร้างยูเทคติกมีปริมาณลดลงอย่างเห็นได้ชัดและขนาดเฟสเบตาใหญ่ขึ้น ในการทดสอบการหอมองอะลูมิเนียมส่งผลให้ความต้านทานการหอมองของโลหะผสมสูงขึ้น สมบัติทางกลทั้งความเป็นสปริงและความต้านทานการดึงสามารถเพิ่มขึ้นอย่างมากด้วยกระบวนการอบด้วยความร้อนปราศจากการอบเป็นเนื้อเดียว การบ่มที่อุณหภูมิ 350°C ส่งผลให้สมบัติทางกลดีกว่าที่อุณหภูมิ 400°C ค่าความเป็นสปริงในโลหะผสมทองแดง อะลูมิเนียมและดีบุก ที่อุณหภูมิ 350°C มีค่า 4.2-4.6, 2.5-3.0 และ 1.0-2.0 MPa ตามลำดับ สิ่งนี้เป็นผลมาจากการแตกต่างของโครงสร้างจุลภาค ปริมาณทองแดงในเนื้อพื้น ปริมาณธาตุผสมในเฟสเบตา อุณหภูมิการบ่ม ฯลฯ โลหะเงินผสมทองแดงที่เติมอะลูมิเนียม 0.3% โดยน้ำหนักในงานวิจัยนี้เหมาะสมอย่างมากสำหรับสปริงเงิน

คำสำคัญ: โลหะเงินผสม โลหะเงินสเตอร์ลิง กรรมวิธีการอบด้วยความร้อน การอบโดยปราศจากการอบเนื้อเดียว การบ่ม ความเป็นสปริง โครงสร้างจุลภาค

¹หน่วยปฏิบัติการวิจัยนวัตกรรมโลหะ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

²ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

*ผู้นิพนธ์ประสานงาน, e-mail: ekasit.n@chula.ac.th

Microstructural Changes and Mechanical Properties of Sterling Silver Grade 935 with 0.3% Sn and 0.3% Al Additions

Navarat Chairerk¹, Siriwan Sakultanchareonchai¹,
Torrarin Chairuangsi² and Ekasit Nisaratanaporn^{1*}

ABSTRACT

In this research the relationships of copper tin and aluminium alloy elements on microstructure anti-tarnish property and mechanical properties of sterling silver grade 935 have been studied for manufacturing the jewelry spring which produced with induction casting process and 0.3%wt aluminium and tin additions. The results indicated that aluminium assisted to inhibit the occurrence of copper oxides on the surface of as cast specimens and led to less surface's tarnish than that of other specimens. An addition of tin gave clearly the less amount of eutectic structure than the other elements' additions and the size of beta grain increase. In tarnish testing aluminium provided an increase in anti-tarnish property. Mechanical properties including spring and tensile properties greatly improved with the heat treatment in which the solution treatment was ignored. Aging treatment at the temperature of 350°C improved the mechanical properties more than that of 400°C. Spring values of those alloys at the aged condition of 350°C were 4.2-4.6, 2.5-3.0 and 1.0-2.0 MPa respectively. This was attributed to the difference of microstructure, the amount of copper in matrix, the amount of alloying elements in beta phase, aging temperature etc. The silver-copper-aluminium (0.3%wt) silver alloy in this research is very suitable for silver spring application.

Keywords: Silver alloys, Sterling silver, Heat treatment, Non-solutionization aging treatment, Aging, Spring property, Microstructure

¹Innovative Metal Research Unit, Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University

²Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University.

*Corresponding author, e-mail: ekasit.n@chula.ac.th

1. บทนำ

ในปัจจุบันการใช้งานโลหะเงินสเตอร์ลิงในอุตสาหกรรมเครื่องประดับไม่ได้เจาะจงที่ความแข็งแรงสูงเพียงอย่างเดียว ยังต้องมีสมบัติในด้านอื่นที่เป็นสมบัติสำคัญอีกหลายอย่าง เช่น ความต้านทานการหมอง ความเป็นสปริงสำหรับงานสปริงหรือขอเกี่ยว เป็นต้น ธาตุผสมหลักที่รู้จักกันมานานในโลหะเงินเพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับเงินคือทองแดง[1] โดยอาศัยหลักการเพิ่มความแข็งแรงทั้งใช้ในรูปของสารละลายของแข็ง โครงสร้างยูเทคติกและตะกอน (precipitate) ซึ่งสามารถเพิ่มความแข็งแรงได้โดยการอบด้วยความร้อน ส่วนธาตุที่เพิ่มความต้านทานการหมอง[2, 3, 4] ที่ถูกนำมาใช้งานเพื่อลดอิทธิพลของทองแดงและสร้างฟิล์มปกคลุมผิวโลหะ ได้แก่ สังกะสี แมงกานีส ดีบุก ซิลิคอน เจอร์มาเนียม และอะลูมิเนียม แม้ว่าการเพิ่มความแข็งแรงและความต้านทานการหมองมีหลายวิธี เช่น การขึ้นรูปเย็น การเติมธาตุผสมซิลิคอน [5] ซึ่งก็ส่งผลไม่ดีต่อความเหนียวเนื่องจากซิลิคอนทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ อย่างไรก็ตามการเพิ่มความแข็งแรงด้วยการอบด้วยความร้อน [3] จัดเป็นเทคนิคที่เหมาะสมกับเพิ่มความแข็งแรงในชิ้นงานเครื่องประดับ ในการใช้กระบวนการอบด้วยความร้อนมีการศึกษาธาตุเบริลเลียมและดีบุกทั้งในกรรมวิธีทางความร้อนที่ใช้ขั้นตอนการอบเป็นเนื้อเดียว [6] ที่อุณหภูมิ 750°C นานประมาณ 30-60 นาที และไม่ใช้ขั้นตอนดังกล่าว [7] โดยการจุ่มน้ำเย็น หลังหล่อและนำไปบ่มต่อไป กรรมวิธีทั้งสองแบบก็สามารถนำมาใช้เพิ่มความต้านทานการดึงและสมบัติสปริงได้อย่างดี แม้ว่าการอบเป็นเนื้อเดียวส่งผลให้ทองแดงสามารถละลายในเนื้อพื้นได้มากขึ้นและส่งผลดีต่อสมบัติทางกลแต่ผลการอบเนื้อเดียวที่อุณหภูมิสูงทำให้เนื้อผิวเงินมีคราบออกไซด์หรือที่เรียกว่าผิวหมองคล้ำเกิดขึ้น และขัดออกได้ยาก ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่งที่จะศึกษาการเติมธาตุผสม เช่น ดีบุกและอะลูมิเนียมในโลหะเงินสเตอร์ลิงเกรด 935 ที่ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับ และใช้กระบวนการอบด้วยความร้อนที่ปราศจากการอบเป็นเนื้อเดียวในงานวิจัยนี้เงินสเตอร์ลิงถูกผสมด้วยดีบุกหรืออะลูมิเนียมปริมาณประมาณ 0.3% โดยน้ำหนักและนำผลไปเปรียบเทียบกับเงินผสมทองแดงอย่างเดียวเพื่อตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจุลภาค ความต้านทานการหมองและสมบัติทางกลก่อนและหลังการบ่มด้วยความร้อน

2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 วัสดุและกรรมวิธีผลิตชิ้นงานหล่อ

ชิ้นงานเงินสเตอร์ลิงเกรด 935 ผลิตขึ้นด้วยวิธีการหล่ออินดักชันโดยใช้เตาหล่อยี่ห้อ OLDMOON รุ่น OMC1 พร้อมระบบสูญญากาศ วัสดุดิบที่นำมาผลิตเป็นชิ้นงานประกอบด้วยเงินเกรด 99.99% ทองแดงเกรด 99.99% ดีบุก 99.0% และอะลูมิเนียม 99.0% มาผสมตามอัตราส่วนที่กำหนดและหล่อที่อุณหภูมิ 1,000°C อุณหภูมิเบ้า 550°C หลังจากนั้นเทลงกระบอกรูปน นำออกจุ่มน้ำอย่างรวดเร็วเพื่อเอาปูนพลาสเตอร์ออกไปจากผิวโลหะ ทำความสะอาดชิ้นงานและเก็บรวบรวมชิ้นงานตัวอย่างเพื่อทำการตรวจสอบต่อไป

2.2 การอบด้วยความร้อน

กรรมวิธีการอบด้วยความร้อนเพื่อเพิ่มความแข็งแรงหรือความต้านดึงและสมบัติสปริงของโลหะ ทำโดยปราศจากขั้นตอนการอบเป็นเนื้อเดียว (Solutionization) เพื่อไม่ให้คราบออกไซด์หนาขึ้นเนื่องจาก การทำปฏิกิริยาระหว่างธาตุผสมกับออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงซึ่งส่งผลต่อความสวยงามของผลิตภัณฑ์ อย่างไรก็ตามการอบด้วยความร้อนเป็นกรรมวิธีที่จำเป็นต้องใช้เพื่อให้เกิดความแข็งแรงและสมบัติสปริงขึ้นโดย อาศัยกลไกการเพิ่มความแข็งแรงด้วยตะกอน (Precipitation hardening) การอบด้วยความร้อนในงานวิจัย นี้จึงเริ่มจากนำชิ้นงานหล่อมาอบบ่มที่อุณหภูมิต่ำโดยศึกษาอุณหภูมิบ่ม 2 ค่า คือ 350°C และ 450°C และเวลาการบ่มนาน 0 10 15 30 60 และ 120 นาที ตามลำดับ หลังจากนั้นนำชิ้นงานออกจากเตาอบ และจุ่มน้ำทันที

2.3 การตรวจสอบ

ส่วนผสมทางเคมีหลังหล่อได้ทำการตรวจสอบด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ส่วนผสมทางเคมีโดยวิธี Induced Couple Plasma Spectroscopy (ICP-OES) ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น ICP-Plasma-1000

ในการศึกษาเฟสต่างๆ ที่เกิดขึ้นในโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานเงินผสม ชิ้นงานถูกนำมา ขัดหยาบและขัดละเอียดด้วยกระดาษทรายจนถึงผงขัดเพชรขนาด 0.25 ไมครอน ต่อจากนั้นนำไปทำการ ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงยี่ห้อ Olympus รุ่น BH และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6400LV และ JSM-5410F โดยมีการวิเคราะห์หาปริมาณ ธาตุในแต่ละเฟสด้วย EDX (ยี่ห้อ INCA)

ในการศึกษาสมบัติทางกลทั้งความต้านการดึง และสมบัติสปริง ชิ้นงานทดสอบทำตามมาตรฐาน ASTM E 8-96 และทดสอบด้วยเครื่องมือทดสอบการดึง (Universal tensile testing machine) ยี่ห้อ LLOYD รุ่น LR 10 K ด้วยอัตราความเร็ว 6.25×10⁻⁴ s⁻¹

ในการศึกษาความต้านทานการหมอง หล่อชิ้นงานทดสอบขนาด 15×22 มม. หนา 3 มม.และ เเจาะรูปบริเวณด้านบนเพื่อแขวนชิ้นงานโดยขนาดรูมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มม. นำชิ้นงานไปขัดด้วยกระดาษ ทรายจนถึงเบอร์ 800 หลังจากนั้นปิดเงาด้วยเครื่องล้อผ้าขัดให้ชิ้นงานมีความเรียบสม่ำเสมอ ทำความ สะอาดชิ้นงานด้วยเครื่องอัลตราโซนิคและล้างด้วยแอลกอฮอล์และเป่าแห้ง นำชิ้นงานไปตรวจค่าสีด้วย เครื่องวัดและเทียบสี (Spectrocolorimeter) รุ่น UltraScan XE หลังจากนั้นชิ้นงานถูกนำไปทดสอบใน ภาวะปิดภายใต้บรรยากาศไอซัลเฟอร์ ที่เกิดจากโซเดียมซัลไฟด์ (Na₂S) อิมิตัว โดยกำหนดระยะเวลาการ ทดสอบนาน 0 0.5, 1, 2, 3, 4, 12, 24 ชั่วโมง ตามลำดับ

การตรวจสอบสมบัติทางกลทั้งสมบัติความเป็นสปริง ความต้านการดึง ความเหนียว ทำโดยนำ ชิ้นงานมาทดสอบสมบัติทางกลด้วย

ค่าความเป็นสปริงหรือมอดูลัสรีเชลเลียน (Modulus of resilience, Ur) ซึ่งนิยามไว้ว่า พลังงานภายในต่อปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนรูปแบบอิลาสติก สามารถหาได้จากการคำนวณโดยนำค่าความ ต้านทานดึง ณ จุดคราก และค่ามอดูลัสยังมาใช้ในสมการ ค่าความเป็นสปริงของเงินสเตอร์ลิงไม่ได้มี กำหนดมาตรฐานไว้ อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์โลหะชนิดต่างๆได้ถูกทดสอบค่าความเป็นสปริงไว้ ค่าความเป็น สปริงของเหล็กขึ้นรูป ทองเหลือง (75Cu25Zn) เหล็กหล่อ เหล็กกล้าสปริง เหล็กกล้าไร้สนิมรีดเย็น

และบรอนซ์เบริลเลียม มีค่าเท่ากับ 0.048 0.389 0.007 2.206 5.000 และ 15.900 ตามลำดับ จากค่าดังกล่าวจะเห็นได้ว่าโลหะเงินที่เหมาะสมสำหรับผลิตเป็นสปริงควรมีค่าไม่ต่ำกว่าเหล็กกล้าสปริง

3. ผลการทดลอง

ผลการตรวจสอบส่วนผสมทางเคมี ด้วยวิธีการตรวจสอบ ICP (Induced Couple Plasma Spectroscopy) ของชิ้นงานทดสอบแต่ละชนิดได้แสดงไว้ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ส่วนผสมทางเคมีของชิ้นงานโลหะเงินผสมชนิดต่างๆ โดยใช้วิธีการวิเคราะห์ ICP-OES

ชนิดโลหะ	Cu (%wt)		Sn (%wt)		Al (%wt)	
	ก่อนหล่อ	หลังหล่อ	ก่อนหล่อ	หลังหล่อ	ก่อนหล่อ	หลังหล่อ
AgCu	6.5	5.586	-	-	-	-
AgCu0.3Al	6.2	5.353	-	-	0.3	0.317
AgCu0.3Sn	6.2	5.252	0.3	0.246	-	-

จากผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 1 พบว่า ปริมาณธาตุที่ตรวจพบหลังหล่อมีการสูญหายหรือลดลงเล็กน้อย อาจเกิดจากการเตรียมตัวอย่างที่เกี่ยวข้องกับการละลายสาร ข้อควรระวังสำหรับการใช้เทคนิคนี้ในการตรวจสอบคือ การตกตะกอนของธาตุบางชนิดหลังละลายและปล่อยให้เวลานานโดยเฉพาะธาตุตะกั่วซึ่งละลายได้ยากและมักจะเกิดตะกอนขึ้นได้

ชิ้นงานทดสอบเพื่อนำไปทดสอบการดึงและทดสอบการหมองแสดงไว้ในภาพที่ 1 ชิ้นงานเหล่านี้ได้ผ่านการหล่อโดยใช้วิธีหล่อแบบอินเวสต์เมนต์ ที่อุณหภูมิหล่อ 1,000°C และอุณหภูมิกระบอบปูน 550°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน หลังจากเทน้ำโลหะลงกระบอบหล่อแล้วกระบอบหล่อได้ถูกนำมาจุ่มน้ำอย่างรวดเร็วเพื่อป้องกันการเกิดเฟสในสถานะสมดุลขึ้นในโครงสร้างจุลภาค ในภาพที่ 1 ชิ้นงานทดสอบหลังหล่อและฉีดยึดปูนโดยไม่ได้ทำความสะอาดผิวด้วยกรดซึ่งประกอบด้วยชิ้นงานโลหะเงินผสมทองแดง (AgCu) เงินผสมทองแดงที่เติมอะลูมิเนียม 0.3% โดยน้ำหนัก (AgCu0.3Al) และเงินผสมทองแดงที่เติมตะกั่ว 0.3% โดยน้ำหนัก (AgCu0.3Sn) จากการทดลองพบว่าชิ้นงานโลหะผสม AgCu และ AgCu0.3Sn มักเกิดการแตกหักขึ้นในสภาพหลังหล่อได้ง่ายซึ่งมีทั้งลักษณะการแตกคานโลหะและแตกขณะใช้คีมตัดแยกชิ้นงานจากต้นโลหะ ลักษณะการแตกดังกล่าวเป็นแบบแตกประประซึ่งน่าจะมีสาเหตุมาจากการเย็นตัวอย่างรวดเร็วในขั้นตอนการนำกระบอบปูนจุ่มน้ำ ปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นสิ่งที่ไม่พึงประสงค์ให้เกิดขึ้นในการหล่อชิ้นงานเครื่องประดับ อันจะส่งผลต่อผลผลิตหรืออัตราการผลิตของผู้ประกอบการอย่างมาก นอกจากนี้เมื่อพิจารณาสังเกตสีผิวของชิ้นงาน ยังสามารถพบความแตกต่างของสีผิวหลังหล่อได้อย่างชัดเจนในโลหะเงินผสมทองแดง (AgCu) และเงินผสมทองแดงที่เติมตะกั่ว (AgCu0.3Sn) สีผิวมีสีดำล้ามากกว่าสีผิวของโลหะเงินผสมทองแดงที่เติมอะลูมิเนียม (AgCu0.3Al) ซึ่งเกิดมาจากการทำปฏิกิริยาของทองแดงในเนื้อโลหะกับออกซิเจนในระหว่างการหล่อเทน้ำโลหะเข้ากระบอบปูน เกิดเป็นสารประกอบทองแดง

ออกไซด์ที่มีสีชมพู น้ำตาลและดำ ขณะที่ชิ้นงานหล่อที่เติมอะลูมิเนียมมีสีผิวที่ค่อนข้างเหลืองไม่มีสีเทาหรือสีดำเกิดขึ้นซึ่งแสดงว่าอะลูมิเนียมสามารถชะลอการเกิดออกซิเดชันระหว่างทองแดงกับออกซิเจนได้อย่างดีน่าจะมีสาเหตุมาจากอะลูมิเนียมทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นฟิล์มใสไม่มีสีเกิดขึ้นแทนทองแดงออกไซด์ ความแตกต่างของสีบนผิวโลหะดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงแนวโน้มการต้านทานการหมองของโลหะเงินสเตอร์ลิงได้ตีระดับหนึ่ง อย่างไรก็ตามเพื่อให้ได้ข้อสรุปที่ชัดเจนขึ้น จึงต้องนำชิ้นงานทดสอบไปทดสอบความต้านทานการหมองซึ่งจะกล่าวต่อไป แม้ว่าในชิ้นงานเงินผสมทองแดงที่เติมดีบุกมีสีผิวหลังหล่อที่ใกล้เคียงกับเงินผสมทองแดงก็ตาม แต่การเพิ่มปริมาณดีบุกให้สูงขึ้นจะช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชันได้ดีขึ้น



ภาพที่ 1 ชิ้นงานหล่อของโลหะเงินผสมทองแดง (AgCu) (ซ้าย) เงินผสมทองแดงที่เติมอะลูมิเนียม 0.3% (AgCu0.3Al) (กลาง) และเงินผสมทองแดงที่เติมดีบุก 0.3% (AgCu0.3Sn) (ขวา)

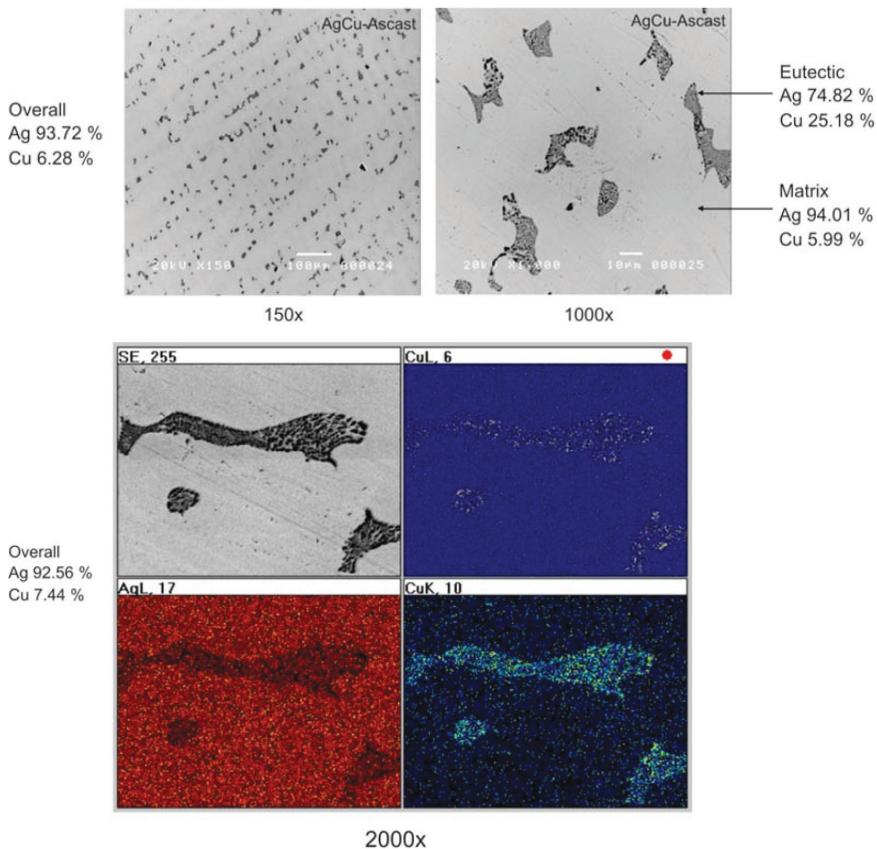
ภาพที่ 2-4 แสดงถึงโครงสร้างจุลภาคที่ถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและภาพการกระจายตัวของธาตุผสมของชิ้นงานเงินผสมทองแดง ชิ้นงานเงินผสมทองแดงเดิม และเงินผสมทองแดงเติม ตามลำดับ ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคในชิ้นงานทั้งสามประเภทในภาพรวม โครงสร้างจุลภาคประกอบด้วยเนื้อพื้นที่มีลักษณะเป็นเดนไดรต์ที่มีปริมาณเงินสูงที่เรียกกันว่าเฟสอัลฟา (α -phase) และโครงสร้างยูเทคติกที่มีลักษณะเป็นแถบสีดำกับแถบสีขาวสลับกันและอยู่บริเวณระหว่างแขนเดนไดรต์ซึ่งประกอบด้วยเฟสอัลฟา (α -phase) ที่มีลักษณะเป็นแถบสีขาวและมีปริมาณเงินสูงกับเฟสเบตา (β -phase) แถบสีดำที่มีปริมาณทองแดงสูง

โครงสร้างจุลภาคของเงินผสมทองแดงดังแสดงในภาพที่ 2 มีโครงสร้างจุลภาคตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ผลการกระจายตัวของธาตุโดยใช้วิธี Mapping และ ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสด้วย EDX ก็สามารถยืนยันได้ชัดเจนว่าเนื้อพื้นเป็นเฟสอัลฟาที่มีปริมาณเงินสูง 94% ทองแดงประมาณ 6% และโครงสร้างยูเทคติกมีปริมาณโดยรวมของเงิน 74.82% และปริมาณทองแดง 25.18% และประกอบด้วยเฟสอัลฟาและตาเป็นแถบสลับกัน

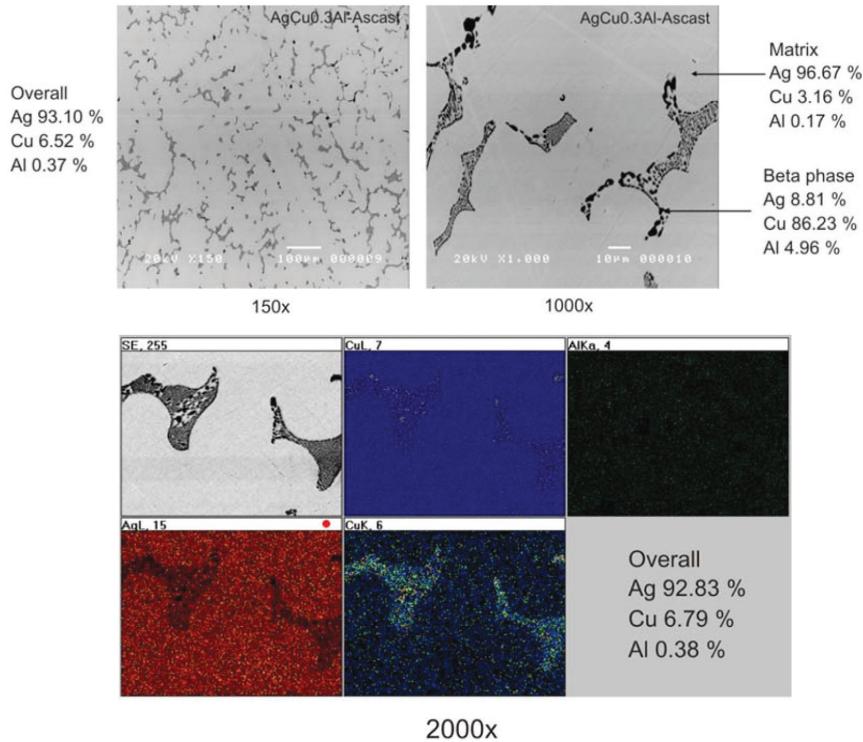
ในภาพที่ 3 โครงสร้างจุลภาคของเงินผสมทองแดงเติมอะลูมิเนียมมีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างที่พบในเงินผสมทองแดงโดยมีเนื้อพื้นเป็นเดนไดรต์และโครงสร้างยูเทคติก อย่างไรก็ตามเดนไดรต์จะมีแขน

ที่สั้นกว่าและเกรนของโลหะผสมนี้จะมีขนาดเล็กกว่าเมื่อเทียบกับโครงสร้างจุลภาคเงินผสมทองแดงโครงสร้างยูเทคติกอยู่ในบริเวณระหว่างแกนเดนไดรต์ นอกจากนี้ยังพบเฟสเบตาที่มีลักษณะสีเข้มใกล้เคียงกับโครงสร้างยูเทคติกเพิ่มมากขึ้น ธาตุอะลูมิเนียมจะกระจายอยู่ทั้งในเนื้อพื้นและในโครงสร้างยูเทคติก ผลการตรวจสอบด้วย EDX พบว่าปริมาณอะลูมิเนียมมีสูงในเฟสเบตา (8.81%Ag 86.23%Cu และ 4.96%Al) ขณะที่ในเนื้อพื้นพบอะลูมิเนียมเพียง 0.17%

ในภาพที่ 4 โครงสร้างจุลภาคของเงินผสมทองแดงเติมดีบุกมีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างที่พบในเงินผสมทองแดงโดยมีเนื้อพื้นเป็นเดนไดรต์และโครงสร้างยูเทคติก แต่โครงสร้างยูเทคติกมีขนาดเล็กและปริมาณน้อยลงอย่างเห็นได้ชัดโดยโครงสร้างยูเทคติกมีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 10-40 ไมครอนและพบว่าเฟสเบตาที่มีปริมาณทองแดงสูงเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่เกิดขึ้น ธาตุดีบุกจะกระจายอยู่ทั้งในเนื้อพื้นและเฟสเบตา ผลการตรวจสอบด้วย EDX พบว่าดีบุกมีอยู่ในเฟสเบตา (Sn 0.67%) ในปริมาณน้อยกว่าเนื้อพื้นเฟสอัลฟาเล็กน้อย (Sn 0.57%)



ภาพที่ 2 โครงสร้างจุลภาคของโลหะเงินผสมทองแดง (AgCu) (บน)ที่กำลังขยายต่ำ (ซ้าย) และสูง (ขวา) และภาพการกระจายตัวธาตุผสมทั้งเงิน (ซ้ายล่าง) ทองแดง (ขวา บนและล่าง)



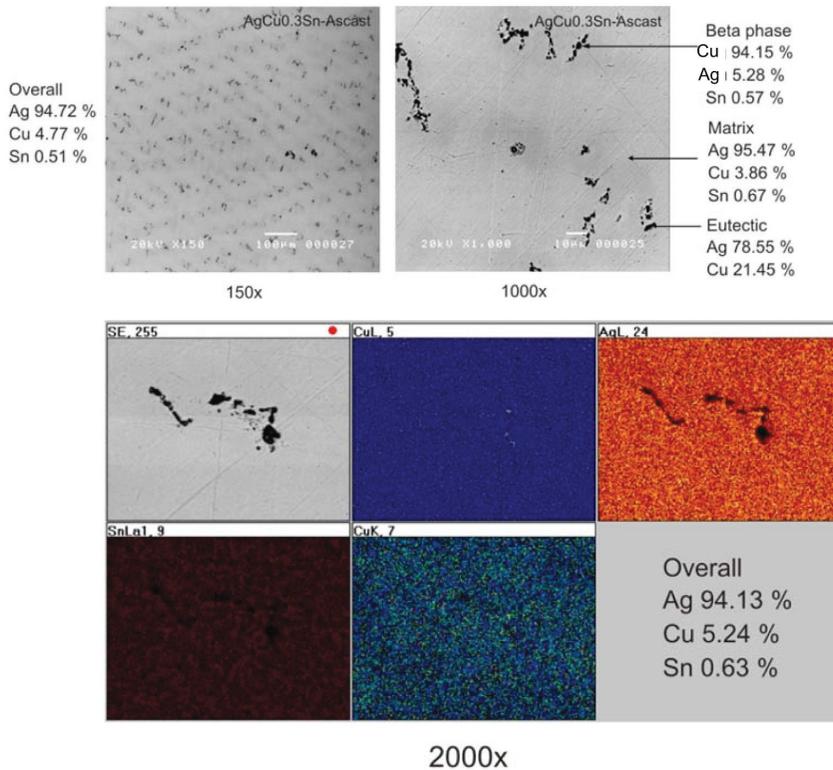
ภาพที่ 3 แสดงโครงสร้างจุลภาคของโลหะเงินผสมทองแดงเติมอะลูมิเนียม (AgCu_{0.3}Al) (บน) ที่กำลังขยายต่ำ (ซ้าย) และสูง (ขวา) และภาพการกระจายตัวธาตุผสมทั้งเงิน (ซ้ายล่าง) ทองแดง (กลาง บนและล่าง) อะลูมิเนียม (ขวบน)

ผลการตรวจสอบในเฟสต่างๆ ของโลหะเงินผสมทั้งสามชนิดได้แสดงไว้ในตารางที่ 2 ซึ่งจะเห็นว่าปริมาณทองแดงในเนื้อพื้นมีปริมาณสูงถึงเกือบ 6% ในชิ้นงานเงินผสมทองแดง ขณะที่เงินผสมอะลูมิเนียมหรือดีบุกมีปริมาณทองแดงในเนื้อพื้นต่ำเพียง 3.16% และ 3.86% ตามลำดับ นอกจากนี้ อะลูมิเนียมยังอยู่ในเฟสเบตาในปริมาณที่มากถึงเกือบ 5% อีกด้วย

ตารางที่ 2 ส่วนผสมทางเคมีของเฟสและโครงสร้างในชิ้นงานโลหะผสมต่างๆ ในสภาพหลังหล่อที่วิเคราะห์ด้วย EDX

โลหะ	พื้นที่โดยรวม				เนื้อพื้น (เฟสอัลฟา)				ยูเทคติก (อัลฟาและเบตา)				เฟสเบตา			
	Ag	Cu	Sn	Al	Ag	Cu	Sn	Al	Ag	Cu	Sn	Al	Ag	Cu	Sn	Al
AgCu	93.72	6.28	-	-	94.01	5.99	-	-	74.82	25.18	-	-	-	-	-	-
AgCu _{0.3} Al	93.10	6.52	-	0.37	96.67	3.16	-	0.17	N/D	N/D	N/D	N/D	8.81	86.23	-	4.96
AgCu _{0.3} Sn	94.72	4.77	0.51	-	95.47	3.86	0.67	-	78.55	21.45	N/A	-	5.28	94.15	0.57	-

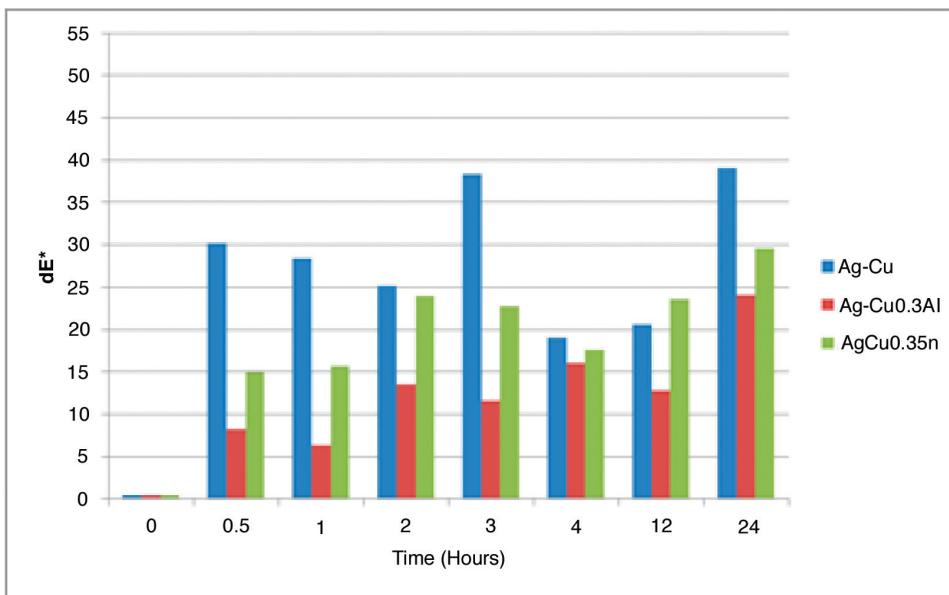
หมายเหตุ N/D หมายถึง ไม่มีข้อมูล N/A ไม่ปรากฏอยู่



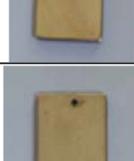
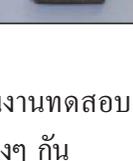
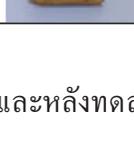
ภาพที่ 4 โครงสร้างจุลภาคของโลหะเงินผสมทองแดงเติมดีบุก ($\text{AgCu}_{0.3}\text{Sn}$) (บน) ที่กำลังขยายต่ำ (ซ้าย) และสูง (ขวา) และภาพการกระจายตัวธาตุผสมทั้งเงิน (ขวบน) ทองแดง (กลาง บนและล่าง) ดีบุก (ซ้ายล่าง)

ผลการศึกษาความต้านทานการหมองของชิ้นงานหลังจากผ่านการทดสอบในภาชนะปิดภายใต้บรรยากาศไอซัลเฟอร์ โดยใช้การตรวจวัดค่าสีด้วยเครื่องวัดและเทียบสี (Spectrocolorimeter) รุ่น UltraScan XE และกำหนดระยะเวลาการทดสอบนาน 0.5, 1, 2, 3, 4, 12, 24 ชั่วโมง ตามลำดับ แสดงภาพชิ้นงานหลังทดสอบในภาพที่ 5 เนื่องจากเนื้อโลหะได้ทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ ส่งผลให้เกิดซัลไฟด์ขึ้นที่ผิวโลหะและก่อให้เกิดผิวโลหะเงินดำคล้ำขึ้น ลำดับสีของผิวโลหะเปลี่ยนแปลงไปตามระยะเวลาการทดสอบโดยเริ่มจากสีขาวของเงินไปเป็น สีเหลืองอ่อน สีเหลือง สีเหลืองออกน้ำตาล สีน้ำตาล สีน้ำตาลแก่ สีน้ำตาลอมม่วง สีม่วงอมน้ำเงิน สีม่วงอมฟ้า สีฟ้าอ่อน สีเทา และสีดำ เมื่อเปรียบเทียบอิทธิพลของธาตุผสมในโลหะทั้งสามชนิดพบว่าชิ้นงานโลหะเงินผสมทองแดงและโลหะเงินผสมทองแดงและดีบุกมีการเปลี่ยนแปลงของสีผิวเกิดการหมองที่รุนแรง เมื่อระยะเวลาทดสอบผ่านไปเพียง 0.5 ชั่วโมง ชิ้นงานมีความหมองคล้ำอย่างรวดเร็วและสีผิวเป็นน้ำตาลเข้มและสีน้ำเงินฟ้า ในบางบริเวณยังสามารถเห็นสีดำได้และเมื่อเวลาทดสอบนาน 24 ชั่วโมงสีผิวเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงินเข้มค่อนข้างดำ ขณะที่เมื่อพิจารณาโลหะผสมที่เติมธาตุอะลูมิเนียม ($\text{AgCu}_{0.3}\text{Al}$) 0.3% โดยน้ำหนัก สามารถสังเกตได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของสีที่เกิดขึ้นเปลี่ยนไปอย่างช้าๆ และในช่วงแรกของการทดสอบแทบจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของสีผิวเลย เมื่อระยะเวลาทดสอบนานขึ้นสีผิวโลหะจึงเริ่มเปลี่ยนมาเป็นสีเหลืองอ่อน เมื่อทดสอบความ

ต้านทานการหมองครบ 24 ชั่วโมง สีผิวชิ้นงานเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลอ่อนเท่านั้น สิ่งนี้แสดงถึงอะลูมิเนียมช่วยยับยั้งการหมองให้เกิดยากขึ้น เมื่อนำชิ้นงานที่ได้จากการทดสอบไปตรวจวัดค่าและเทียบสีดังภาพที่ 6 ค่าการเปลี่ยนแปลงสี (dE^*) ที่ได้ก็มีความสอดคล้องกัน ค่า dE^* ของโลหะที่เติมทองแดงอย่างเดียวมีการเปลี่ยนแปลงที่รุนแรง และมีค่า dE^* ที่สุด ส่วนโลหะที่เติมดีบุกจัดอยู่ในอันดับสอง และโลหะที่มีการเปลี่ยนแปลงค่าสีน้อยที่สุดคือโลหะเงินผสมทองแดงที่เติมอะลูมิเนียม นอกจากนี้ค่าการเปลี่ยนแปลงสียังขึ้นกับระยะเวลาทดสอบโดยมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อระยะเวลาทดสอบนานขึ้น แต่ในช่วงระยะเวลาทดสอบที่ชั่วโมงที่ 4 และ 12 นั้นค่าการเปลี่ยนแปลงสีของโลหะเงินผสมทองแดงมีค่าลดลงเพราะสีผิวของชิ้นงานเปลี่ยนเป็นสีฟ้าอ่อนซึ่งส่งผลให้ค่าลดลง นอกจากนี้ค่าการเปลี่ยนแปลงสียังขึ้นกับสีผิวของโลหะก่อนนำมาทดสอบในบรรยากาศซัลเฟอร์ ในกรณีของเงินผสมทองแดงและเงินผสมทองแดงเติมดีบุกนั้นผิวงานมีคราบทองแดงออกไซด์ฝังลึกและขัดออกได้ยาก จึงทำให้ผิวชิ้นงานก่อนทดสอบมีคราบออกไซด์เหลืออยู่บ้างส่งผลต่อการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงสีของชิ้นงานทั้งสองขณะที่ผิวชิ้นงานของโลหะเงินผสมทองแดงเติมอะลูมิเนียมมีความสวยงามไม่พบฝ้าคราบออกไซด์แต่อย่างใด

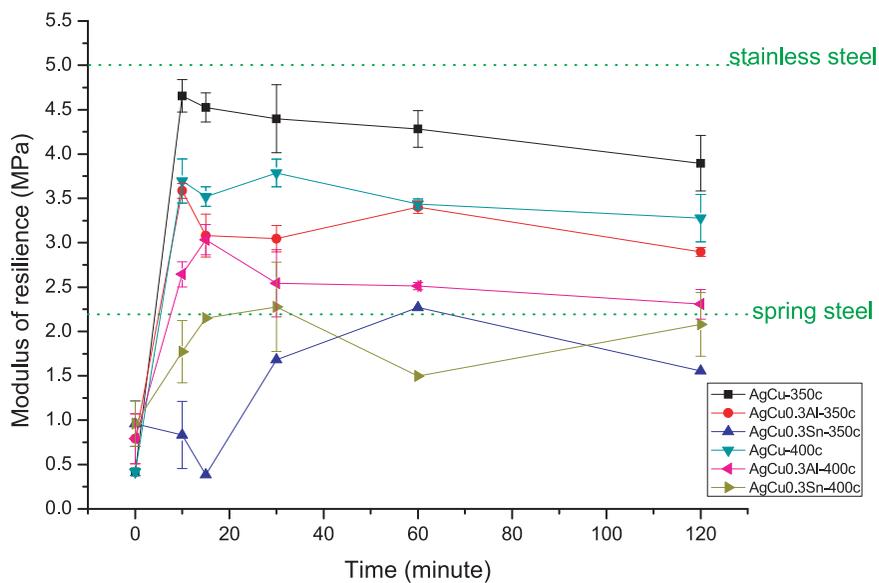


ภาพที่ 6 ค่าการเปลี่ยนแปลงสี (dE^*) ของโลหะเงินผสมทั้ง 3 ชนิดที่ผ่านการทดสอบความต้านทานการหมอง ณ เวลา 0 0.5 1 2 3 4 12 และ 24 ชั่วโมง

AgCu	AgCu0.3Al	AgCu0.3Sn	Condition Tarnish
			0 Hours
			0.5 Hours
			1 Hours
			2 Hours
			3 Hours
			4 Hours
			12 Hours
			24 Hours

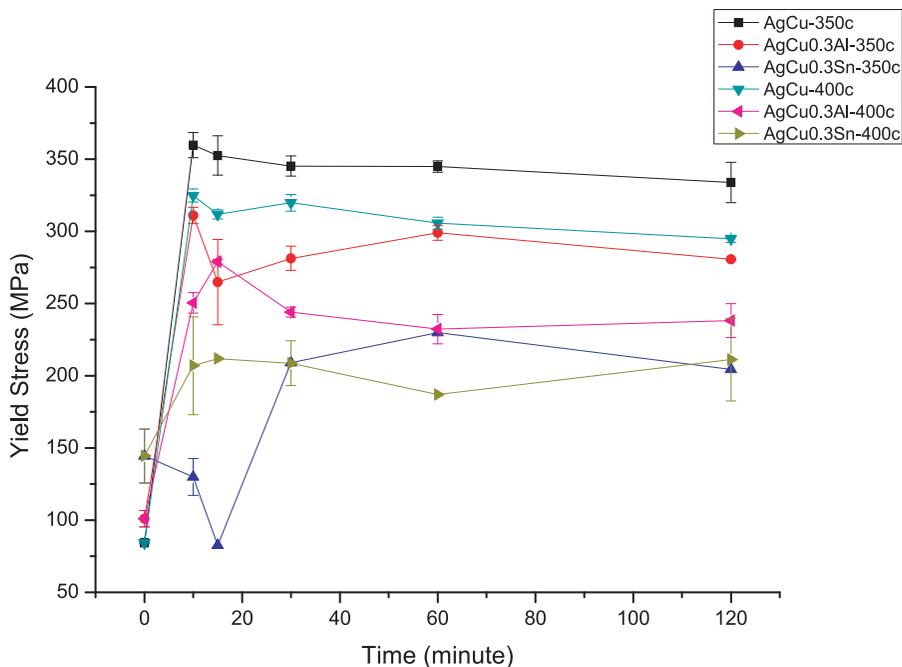
ภาพที่ 5 ผิวของชิ้นงานทดสอบก่อนและหลังทดสอบความต้านทานการหมองในบรรยากาศซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เวลาต่างๆ กัน

ผลการทดสอบความเป็นสปริง ความต้านทานการดึง ณ จุดคราก อัตรายืดของชิ้นงานทดสอบในสภาพหล่อและหลังการอบบ่มที่ระยะเวลา 0 10 15 30 60 และ 120 นาที แสดงไว้ในภาพที่ 7-9 สมบัติความเป็นสปริงและความต้านทานการดึง ณ จุดครากเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในชิ้นงานที่ผ่านการบ่มทั้งที่อุณหภูมิ 350°C และ 400°C ซึ่งแสดงให้เห็นว่าชิ้นงานโลหะเงินผสมทั้งสามกลุ่มสามารถเพิ่มความแข็งแรงและคุณสมบัติการดึงได้ด้วยกลไกการเพิ่มความแข็งแรงด้วยตะกอน (precipitation strengthening) อย่างไรก็ตามอุณหภูมิการบ่มที่ 350°C ให้ผลสมบัติความเป็นสปริงและความต้านทานการดึง ณ จุดคราก สูงกว่าที่อุณหภูมิ 400°C ค่าความเป็นสปริงหรือมอดูลัสรีเซลเลียนของโลหะเงินผสมทองแดง อะลูมิเนียม และดีบุกทั้งสามกลุ่มที่อุณหภูมิ 350°C มีค่าอยู่ในช่วง 4.2-4.6, 2.5-3.0 และ 1.0-2.0 MPa ตามลำดับ ซึ่งลำดับความเป็นสปริงจากน้อยไปมากคือการเติมดีบุก อะลูมิเนียมและทองแดง และความต้านทานการดึงของโลหะหลังบ่มมีค่าสูงขึ้นอย่างมากเมื่อเทียบกับก่อนบ่ม (สภาพหล่อ) โดยมีค่าอยู่ในระดับที่ 200 300 350 MPa ตามลำดับ

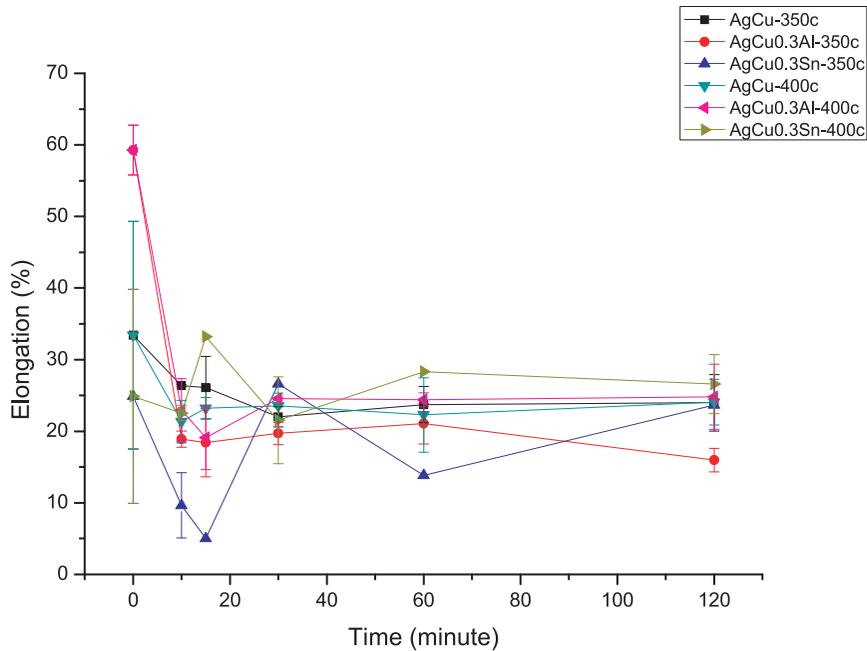


ภาพที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสมบัติความเป็นสปริงกับระยะเวลาการบ่มในชิ้นงานเงินผสมทองแดง ดีบุกหรืออะลูมิเนียม โดยกำหนดอุณหภูมิบ่มที่ 350°C และ 400°C

เนื่องจากกระบวนการอบด้วยความร้อนในงานวิจัยนี้ไม่มีขั้นตอนการอบเป็นเนื้อเดียวที่อุณหภูมิสูง แต่อาศัยการเย็นตัวอย่างรวดเร็วจากสภาพหล่อแล้วนำมาบ่มเพิ่มความแข็งแรง ดังนั้นปริมาณของธาตุผสมละลายอยู่ในเนื้อพื้นในสภาพสารละลายของแข็งอิมตัวอย่างยิ่งยวดจึงเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างยิ่งในการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกล สมบัติทางกลจึงขึ้นกับปริมาณทองแดงตั้งแต่ส่วนผสมทางเคมี ปริมาณทองแดงในเนื้อพื้นและชนิดธาตุผสม การเติมธาตุผสมอื่นส่งผลให้ปริมาณทองแดงลดลง และยังขึ้นกับความสามารถในการละลายของธาตุผสมเพราะดีบุกและอะลูมิเนียมสามารถละลายในเงินได้สูงแต่ทองแดงมีความสามารถในการละลายในเงินต่ำทำให้ตะกอนทองแดงเป็นสิ่งสำคัญอย่างมากในการเพิ่มความต้านทานการดึงและความแข็งแรง ยิ่งไปกว่านั้นจากผลการทดสอบด้วย EDX ในตารางที่ 2 แสดงถึงอะลูมิเนียมและดีบุกทำให้ความสามารถในการละลายทองแดงในเฟสอัลฟาตกลงจากเกือบ 6% เหลือเพียง 3-4% ซึ่งน่าจะส่งผลให้จำนวนและขนาดของตะกอนทองแดงหลังการอบบ่มมีจำนวนน้อยลงและอาจจะเป็นสาเหตุทำให้ค่าสมบัติทางกลทั้งสองลดลง เมื่อพิจารณาผลของการเติมอะลูมิเนียมเทียบกับดีบุกก็พบว่าอะลูมิเนียมส่งผลในการเพิ่มสมบัติทางกลหลังการบ่มที่ต่ำกว่าดีบุก ซึ่งน่าจะมาจากผลของเฟสเบตาที่มีอะลูมิเนียมสูง (4.96%) ของโลหะผสมอะลูมิเนียมเมื่อเทียบกับเฟสเบตาในโลหะผสมดีบุกที่มีดีบุกในปริมาณที่น้อย (0.57%) นอกจากนี้โครงสร้างจุลภาคในโลหะเงินผสมอะลูมิเนียม (AgCu0.3Al) มีปริมาณโครงสร้างยูเทคติกมากกว่าสิ่งเหล่านี้ส่งผลทำให้เงินผสมอะลูมิเนียมมีสมบัติทางกลหลังบ่มสูงกว่าเงินผสมดีบุก เมื่อเปรียบเทียบความแข็งแรงของชิ้นงานหลังบ่มพบว่าการเติมทองแดงหรืออะลูมิเนียมให้ความแข็งแรงสูงกว่าโดยมีค่า 4.2-4.6, 2.5-3.0 MPa เมื่อเทียบกับค่าความแข็งแรงของเหล็กกล้าสปริงที่มีค่า 2.5 MPa



ภาพที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นจุดครากกับระยะเวลาการบ่มในชิ้นงานเงินผสมทองแดง ดีบุก หรืออะลูมิเนียม โดยกำหนดอุณหภูมิบ่มที่ 350°C และ 400°C



ภาพที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราการยืดตัวกับระยะเวลาการบ่มในชิ้นงานเงินผสมทองแดง ดีบุก หรืออะลูมิเนียม โดยกำหนดอุณหภูมิบ่มที่ 350°C และ 400°C

ส่วนอัตราการยืดของโลหะทั้งสามมีค่าลดลงเมื่อระยะเวลาการบ่มนานขึ้นซึ่งมีผลในทิศทางตรงข้ามกับความเป็นสปริงและความต้านทานการดึงดังภาพที่ 9 โดยพบว่าในสภาพหลังหล่อ โลหะเงินผสมทองแดง อะลูมิเนียม (AgCu0.3Al) ให้ค่าอัตราการยืดสูงถึง 60% แต่หลังจากที่ผ่านกระบวนการอบบ่มแล้ว อะลูมิเนียมมีผลทำให้ค่าการยืดลดลงอย่างรวดเร็ว แต่ค่าที่ได้ยังอยู่ในระดับใกล้เคียงกันกับโลหะเงินผสมทองแดง (AgCu) ซึ่งอยู่ในช่วง 20 ถึง 30% ซึ่งอยู่ในช่วงระดับเดียวกัน แม้ว่าค่าอัตราการยืดของโลหะผสมดีบุกในชิ้นงานผ่านการบ่ม 400°C มีค่าสูงกว่าชิ้นงานที่ผ่านการบ่มกลุ่มอื่น แต่ตามที่ได้กล่าวมาในช่วงต้นว่าการพบการแตกหักของชิ้นงานหลังกระบวนการหล่อทั้งในโลหะดีบุกและโลหะผสมทองแดงมีจำนวนมาก ซึ่งมาจากการจุ่มเย็นและในกรณีของดีบุกก็น่าจะมีผลของเฟสเบตาขนาดใหญ่ที่อยู่ตามขอบเกรนร่วมด้วย

สรุป

การวิจัยโลหะเงินสเตอร์ลิงเกรด 935 สำหรับผลิตสปริงเครื่องประดับซึ่งผลิตขึ้นด้วยวิธีการหล่อ อินดักชันและเติมธาตุอะลูมิเนียมและดีบุกในปริมาณ 0.3% โดยน้ำหนัก และนำมาบ่มที่อุณหภูมิ 350°C และ 400°C ในระยะเวลาบ่มต่างๆ สามารถสรุปผลได้เป็นข้อดังนี้

1. สภาพผิวหลังหล่อของชิ้นงานโลหะเงินผสมทองแดงที่เติมอะลูมิเนียมจะให้สีผิวที่หมองคล้ำน้อยกว่าเงินผสมทองแดงและเงินผสมทองแดงที่เติมดีบุกอันเนื่องมาจากอะลูมิเนียมช่วยยับยั้งการเกิดทองแดงออกไซด์ที่ผิวของชิ้นงาน

2. เมื่อเติมดีบุกทำให้โครงสร้างยูเทคติกมีปริมาณลดลงอย่างเห็นได้ชัดและมีเฟสเบตาที่มีขนาดใหญ่เกิดขึ้น อย่างไรก็ตามปริมาณทองแดงในเนื้อพื้นลดลงเหลือประมาณ 3-4% เมื่อเติมดีบุกและอะลูมิเนียม ขณะที่เฟสเบตาในโลหะเงินผสมอะลูมิเนียมมีปริมาณอะลูมิเนียมสูงถึง 4.96% อันน่าจะส่งผลให้สมบัติทางกลของโลหะกลุ่มนี้สูงกว่าโลหะผสมที่เติมดีบุก

3. ดีบุกที่เติมเข้าไปในเงินสเตอร์ลิงผสมทองแดงกระจายอยู่ทั้งในเนื้อพื้นและโครงสร้างยูเทคติก ขณะที่อะลูมิเนียมมีปริมาณสูงในเฟสเบตา

4. ในการทดสอบความต้านทานการหมองพบว่าอะลูมิเนียมส่งผลให้ความต้านทานการหมองของโลหะผสมสูงขึ้นและประสิทธิภาพในการต้านทานการหมองของอะลูมิเนียมดีกว่าดีบุกและทองแดงอย่างมากโดยมีค่าการเปลี่ยนแปลง (dE^*) ต่ำในระดับไม่เกิน 10

5. สมบัติทางกลทั้งความเป็นสปริงและความต้านทานการดึงสามารถเพิ่มขึ้นอย่างมากด้วยกระบวนการอบด้วยความร้อนปราศจากการอบเป็นเนื้อเดียว ปริมาณทองแดงในเนื้อพื้นของโลหะเงินผสมทองแดงมีค่าสูงกว่าในเนื้อพื้นของโลหะเงินเติมอะลูมิเนียมหรือดีบุก ส่งผลให้สมบัติความเป็นสปริงและความต้านทานการดึงหลังบ่มของโลหะสูงที่สุด อันดับรองลงมาคือโลหะเงินผสมทองแดงที่เติมอะลูมิเนียมและดีบุก ตามลำดับ

6. จากสมบัติทั้งทางกายภาพ ทางเคมี (ทนต่อการหมอง) และทางกล (ค่าความเป็นสปริงสูงกว่าเหล็กกล้า) ส่งผลให้โลหะเงินผสมทองแดงที่เติมอะลูมิเนียม 0.3% โดยน้ำหนักมีความเหมาะสมอย่างมากที่นำไปใช้ในการผลิตเป็นสปริงเงินสำหรับงานเครื่องประดับอัญมณี

กิตติกรรมประกาศ

ผลงานวิจัยสำเร็จลงได้คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำหรับเงินทุนสนับสนุนการวิจัย และขอขอบคุณบริษัท โอลด์มูน จำกัด ที่ให้ความช่วยเหลือในการทดลองและเตรียมตัวอย่าง ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เป็นอย่างยิ่งด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. Bühner, J. F., *et al.*: Silver Casting Revisited: The Alloy Perspective, The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, May, 2010, 227-242.
2. Gardam, G.E., Sterling Silver Containing Aluminium, *Metallurgia*, 1953; 47(279): 29-33.
3. Strauss, J.T. 'Tarnish-Proof Sterling Silver: Understanding the Limitations', The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, May, 2008, 307-326.
4. Nisaratanaporn, E., Wongsriruksa, S., Pongsukitwat, S. and Lothongkum, G., Study on the Microstructure, Mechanical Properties, Tarnish and Corrosion Resistance of Sterling Silver Alloyed with Manganese, *Materials Sciences and Engineering A*, 2007; 445-446:663-668 DOI 10.1016/j.msca.2006.09.106.
5. McCloskey, J.C., Welch, P.R., and Aithal, S., Silicon Microsegregation in 14K Yellow Gold Jewelry Alloys, *Gold technol.*, 2000;30:4-7.
6. Sakultanchareonchai, S., Chairuangri, T. and Nisaratanaporn, E., Microstructure and Mechanical Properties of as Cast and Heat-Treated 935AgCuBeSn Alloys, *Chiang Mai J.Sci.* 2016;43(1):206-214.
7. Chairerk, N., Imurai, S., Chairuangri, T. and Nisaratanaporn, E., Effect of Beryllium and Tin on Spring Property of Aged Silver Alloys 935 without Solutionization Treatment, *Key Engineering Materials*, 2015;658:64-68.