

บทที่ 2 ปริวรรตนวรรณกรรม



2.1 เงินสเตอร์ลิง

เงินสเตอร์ลิงเป็นโลหะผสมที่มีเงินเป็นธาตุผสมหลัก (Base metal) ผสมกับทองแดงและธาตุผสมอื่น ๆ ตามค่านิยมของมาตรฐานอุตสาหกรรมของไทยใน มอก. ๒๑-๒๕๑๕⁽³⁾ เงินมาตรฐาน (Standard Silver หรือ Sterling Silver) หมายความว่า โลหะเงินที่อาจมีโลหะชนิดอื่นปนไม่เกินร้อยละ 7.5 โดยน้ำหนัก

วิวัฒนาการการผลิตเงินสเตอร์ลิงเริ่มต้นมาจากการเริ่มรู้จักใช้โลหะเงินทำเครื่องมือเครื่องใช้ เครื่องประดับ รวมถึง การใช้เป็นเหรียญกษาปณ์ในอียิปต์โบราณและเอเชียกลาง จนต่อมาภูมิภาคยุโรปได้มีการนำมาใช้มากขึ้นในการผลิตเครื่องใช้ และในการทหารจนกลายเป็นภูมิภาคที่มีความเจริญสูงสุดในด้านการผลิตโลหะในยุคแรกเริ่ม จึงพยายามใช้โลหะอื่นเจือปน เช่น ตะกั่ว และทองแดง ซึ่งเป็นโลหะที่หาได้ง่ายในยุคโบราณนั้น โดยพบว่า เมื่อนำโลหะทองแดงผสมกับโลหะเงินจะทำให้คุณสมบัติบางอย่างดีกว่าเงินบริสุทธิ์ เช่น ความแข็งแรง ทำให้เงินไม่อ่อนนุ่มจนเกินไป แต่ก็ยังคงต้องการรักษาคุณสมบัติที่ดีของเงินไว้ คือ ความขาว ความสวยงามเป็นมันวาว และความทนทานต่อการกัดกร่อน จนต่อมาทางราชสำนักอังกฤษได้ตราฎของทางราชสำนักขึ้นเพื่อประกาศใช้เป็นข้อกำหนดมาตรฐานในการผลิตเครื่องใช้ที่ทำด้วยเงินสเตอร์ลิงว่า “ *Each pound troy of Sterling Silver must contain 11 troy ounces, 2 dwt. of fine Silver* ” * ซึ่งถือว่าเป็นครั้งแรกที่มีการกำหนดมาตรฐานของเงินสเตอร์ลิง และได้ยึดถือเป็นมาตรฐานจนถึงทุกวันนี้

บทบาทของโลหะเงินในชีวิตประจำวันนั้นเริ่มแรกเกิดจากการใช้เงินในการผลิตเครื่องประดับและเป็นตัวกลางในการแลกเปลี่ยนสินค้า จนต่อมาเริ่มมีการคิดค้นผลิตเงินสเตอร์ลิงขึ้นและเป็นที่นิยมกันมากจนสามารถนำมาใช้แทนเงินบริสุทธิ์ในการผลิตเหรียญกษาปณ์ได้จนกลายเป็นเงินมาตรฐาน (Standard Silver) ต่อมาได้แพร่หลายมากขึ้นและสามารถใช้ผลิตเครื่องมือเครื่องใช้ได้ดี ตลอดจนมีผู้ทดลองทำเครื่องประดับด้วยเงินสเตอร์ลิง ก็ปรากฏว่าเป็นที่นิยมเช่นกัน เพราะยังคงมีความสวยงามไม่ต่างจากการใช้เงินบริสุทธิ์มากนักแต่มีสมบัติทางกลที่ดี

หมายเหตุ * 1 pound troy = 12 troy ounces, 1 troy ounce = 20 dwt (penny weight)

ความนิยมใช้เงินสเตอร์ลิงในปัจจุบันมีอยู่อย่างมากทั่วทุกภูมิภาคของโลก ในประเทศไทย ได้มีการผลิตเงินสเตอร์ลิงมีมูลค่าหลายพันล้านบาท อันเป็นมูลค่าของการส่งออก ดังปรากฏในตารางที่ 2.1¹⁾ จะเห็นได้ว่าประเทศไทยมีแนวโน้มของการผลิตเครื่องประดับเพื่อการส่งออกสูงขึ้นมา นับตั้งแต่ปี พ.ศ. 2533 เป็นต้นมาพบว่าการส่งออกอัญมณีมีแนวโน้มลดลง แต่พบว่าเครื่องประดับเงินและทองคำกลับมีมูลค่าการส่งออกเพิ่มขึ้นทุกปี และจากสถิติจะเห็นว่า เครื่องประดับเงินมีมูลค่าการส่งออกเพิ่มขึ้นสูงมากถึงร้อยละ 43.4 และร้อยละ 43.7 ในปี พ.ศ. 2540 และ พ.ศ.2541 ตามลำดับ และมีมูลค่าการส่งออกเพิ่มขึ้นสูงมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องประดับ และ อัญมณีทุกชนิด ดังนั้นตลาดเครื่องประดับเงินจึงมีความน่าสนใจมากที่สุด การพัฒนาคุณภาพของเครื่องประดับที่ทำด้วยเงินสเตอร์ลิงจึงเป็นสิ่งที่สำคัญมากและต้องการการพัฒนาอย่างเร่งด่วน

ตารางที่ 2.1 ข้อมูลสถิติการส่งออกอัญมณีและเครื่องประดับของประเทศไทย

มูลค่า : ล้านบาท

| ปี | อัญมณี | | | | | | | | เครื่องประดับ | | | | | | | | รวม | | | |
|------|--------|-------|----------|-------|----------|-------|-----------------|------|-----------------------|------|------------------------------|------|-------------------------|-------|-----------------------------|-------|--------------------------------|------|----------|------|
| | รวม | Δ% | เพชร | Δ% | ทองคำ | Δ% | อัญมณี มีค่า | Δ% | เครื่องประดับ เงิน | Δ% | เครื่องประดับ ทอง | Δ% | เครื่องประดับ พลอยสี | Δ% | เครื่องประดับ ชนิดอื่น ๆ | Δ% | อัญมณี และเครื่อง ประดับ | Δ% | | |
| | 7101 | | 7102 | | 7103 | | 7104 | | 7113 110 002 | | 7113 190 100 7113 190 201 | | 7113 190 302 | | | | 7117 | | | |
| 2533 | 20.4 | | 7,996.5 | | 14,048.6 | | 632.7 | | 2,602.1 | | 9,539.2 | | 552.7 | | 118.8 | | 1,404.7 | | 16,915.5 | |
| 2534 | 23.2 | 13.9 | 10,628.0 | 32.9 | 12,809.9 | 8.8 | 763.7 | 20.7 | 2,676.3 | 2.8 | 8,883.9 | -6.8 | 779.0 | 40.9 | 125.6 | 5.7 | 1,443.1 | 2.7 | 38,132.6 | 3.2 |
| 2535 | 34.8 | 50.2 | 9,475.9 | -10.8 | 11,077.5 | -13.5 | 818.6 | 7.1 | 3,362.6 | 25.6 | 11,766.1 | 32.4 | 720.6 | -7.4 | 179.0 | 42.5 | 1,763.8 | 22.2 | 39,198.9 | 2.7 |
| 2536 | 14.9 | 57.2 | 12,045.1 | 27.1 | 11,369.7 | 2.6 | 612.0 | 25.2 | 3,607.1 | 7.2 | 12,963.7 | 10.1 | 883.6 | 22.6 | 161.8 | 9.6 | 1,713.5 | 2.8 | 43,371.2 | 10.6 |
| 2537 | 28.0 | 87.9 | 14,913.7 | 23.8 | 11,326.3 | -0.3 | 568.4 | -7.1 | 3,726.4 | 3.3 | 13,749.7 | 6.0 | 836.1 | -5.3 | 190.0 | 17.4 | 1,750.1 | 2.0 | 47,088.7 | 8.5 |
| 2538 | 142.9 | 410.0 | 18,888.5 | 26.7 | 10,549.8 | -6.8 | 445.4 | 21.6 | 3,747.4 | 0.5 | 15,532.9 | 12.9 | 1,116.4 | 33.5 | 201.8 | 6.2 | 1,873.4 | 7.0 | 52,498.6 | 11.5 |
| 2539 | 404.6 | 182.7 | 20,230.3 | 7.1 | 10,093.0 | -4.3 | 451.0 | 1.3 | 4,059.2 | 8.3 | 15,939.2 | 2.6 | 1,234.4 | 10.5 | 44.7 | -77.8 | 1,876.5 | -3.0 | 54,272.9 | 3.4 |
| 2540 | 175.4 | 56.6 | 15,899.5 | -21.4 | 9,468.3 | 6.1 | 524.5 | 16.3 | 5,823.5 | 43.4 | 20,595.4 | 29.2 | 1,174.3 | -4.8 | 52.3 | 7.0 | 1,909.1 | 5.1 | 55,622.3 | 2.5 |
| 2541 | 75.8 | -56.7 | 13,180.7 | -16.6 | 9,239.8 | -1.7 | 504.2 | -3.9 | 8,371.6 | 43.7 | 22,260.6 | 8.0 | 1,051.4 | -10.4 | 119.4 | 40.3 | 2,553.0 | 33.7 | 57,350.5 | 3.1 |

ที่มา : ศูนย์สถิติการพาณิชย์ โดยความร่วมมือของกรมศุลกากร

หมายเหตุ : ปี 2541 เป็นตัวเลขเบื้องต้น

Δ% อัตราการขยายตัวร้อยละ

จากความสำคัญของเงินสเตอร์ลิงที่มีต่อเศรษฐกิจในด้านการส่งออกและบริโภคภายในประเทศ จึงสมควรอย่างยิ่งที่ภาครัฐบาลต้องตระหนักและให้ความสำคัญในการส่งเสริมการลงทุนผลิตเครื่องประดับเงินสเตอร์ลิงส่วนปัญหาด้านคุณภาพนั้นต้องอาศัยการวิจัยพัฒนาปรับปรุงอย่างมากเพื่อแก้ปัญหาให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ดีมีคุณภาพสูง จากการศึกษที่ผ่านมาพบว่างานวิจัยเชิงคุณภาพของเงินสเตอร์ลิงมีน้อยมากทำให้การพัฒนาอุตสาหกรรมเงินภายในประเทศเจริญก้าวหน้าช้ากว่าต่างประเทศ แม้จะมีการทดลองวิจัยเฉพาะภายในกิจการอยู่บ้าง แต่ไม่ปรากฏว่ามีผลงานการวิจัยเหล่านั้นได้เผยแพร่สู่สาธารณชนให้ทราบมากเท่าที่ควร การพัฒนาจึงเป็นไปได้ในลักษณะที่ไม่ก้าว

หน้ามากนัก ผู้ประกอบการต้องอาศัยประสบการณ์เป็นหลักในการผลิตสู่ตลาด การวิจัยนี้จึงมุ่งความสนใจไปที่การแก้ปัญหาคุณภาพของการผลิตงานหล่อด้วยเงินสเตอร์ลิง อันได้แก่ ปัญหาการละลายของออกซิเจน จนเกิดเป็นออกไซด์ ปัญหาการหมอง ตลอดจนศึกษาคูณสมบัติด้านอื่น ๆ ด้วย

2.2 การวัดออกซิเจนในโลหะหลอมเหลวด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมี

การวัดปริมาณออกซิเจนในโลหะของแข็งโดยปกติแล้วจะใช้เครื่องวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจน โดยอาศัยหลักการให้ความร้อนแก่โลหะที่อุณหภูมิหนึ่ง แล้วทำการดูดก๊าซที่ละลายอยู่ทั้งออกซิเจนและไนโตรเจนออกจากโลหะปริมาณที่วัดได้ทั้งหมดคือก๊าซที่หลงเหลืออยู่ในโลหะนั้น ส่วนการวัดการละลายของก๊าซในสภาวะโลหะหลอมเหลว จะใช้หลักการวัดค่า Electromotive Force (emf) ของเซลล์ไฟฟ้าเคมีที่มีการนำมาใช้มานาน เนื่องจากมีความถูกต้อง เชื่อถือได้ และง่ายต่อการวิเคราะห์ผล เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้กันนั้นจะเลือกใช้ตามความเหมาะสม ซึ่งตัวแปรที่สำคัญที่ต้องพิจารณาคือระดับปริมาณก๊าซที่ละลายในโลหะที่ต้องการวัด Kubachewski, Alcock และ Spencer⁽⁵⁾ ได้อธิบายถึงส่วนประกอบของเซลล์ ทั้งสามส่วนได้แก่ Solid Oxide Electrolyte, Metal Contact Electrode และ Reference Electrode และได้กำหนดวิธีการเลือกใช้ไว้ว่า สำหรับในโลหะที่มีปริมาณออกซิเจนสูง ($pO_2 > 10^{-20}$ atm) จะเหมาะสมกับ Solid Electrolyte ที่ทำด้วย ZrO_2 Base (with CaO) แต่สำหรับในโลหะที่มีปริมาณออกซิเจนต่ำ ($pO_2 > 10^{-10}$ atm) วิธีการที่เหมาะสมคือการใช้ Thoria Base Electrolyte ในขณะที่ระดับออกซิเจนมีความแตกต่างกันมากของตัวไฟฟ้าจะใช้ครึ่งเซลล์ผสมกันระหว่าง ZrO_2 -CaO กับ Thoria Base Electrolyte

การเลือกใช้ Reference Electrode แบบ Pt-NiO และ แบบ Pt, Air พบว่าอย่างหลังจะง่ายและสะดวกต่อการใช้และการวิเคราะห์มากกว่า วิธีการวัดจะทำการจุ่มปลายของ Solid Oxide Electrolyte ลงในโลหะหลอมเหลว จนเกิดความแตกต่างระหว่างระดับของออกซิเจนในโลหะหลอมเหลวกับภายใน Reference Electrode ค่า emf ที่วัดได้ในหน่วย mV จะแปรผกผันกับปริมาณการละลายของออกซิเจนในน้ำโลหะ กล่าวคือ เมื่อปริมาณออกซิเจนสูงขึ้น ค่า emf ที่ได้จากการวัดมีค่าลดลงดังรูปที่ 2.1 และความสัมพันธ์ระหว่างค่า emf กับปริมาณออกซิเจนสามารถเขียนได้ดังสมการที่ 1 รายละเอียดของทฤษฎีการวิเคราะห์ปริมาณออกซิเจนดูภาคผนวก ก จากการเรียบเรียงของ Dompas และ Lockyer⁽⁶⁾

$$EMF = (RT / 4F) \ln(P_{O_2} / P_{O_2}) \dots\dots\dots [1]$$

เมื่อค่า EMF คือ ค่าแรงดันทางไฟฟ้า (Electromotive force) มีหน่วยเป็น มิลลิโวลต์ (mV)

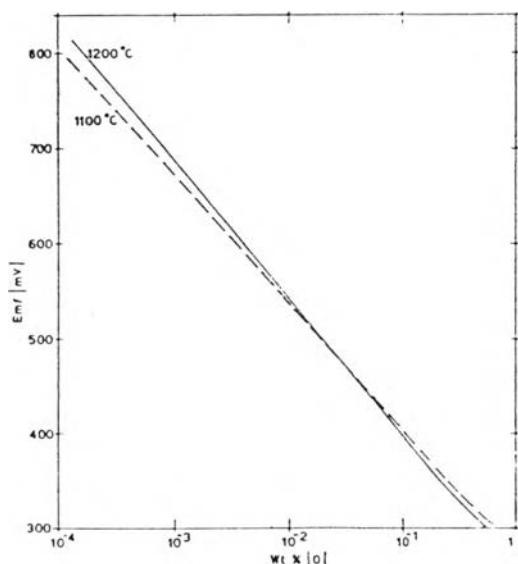
R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ มีค่าเป็น 8.431 J / molc-K

T คือ อุณหภูมิของโลหะหลอมเหลว (Kelvin)

F คือ ค่าคงที่ของฟาราเดย์ มีค่าเป็น 96.487 (Coulomb / mole)

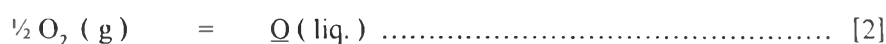
Po_2 คือ ความดันออกซิเจนในโลหะหลอมเหลว

Po_2 คือ ความดันออกซิเจนใน Reference Electrode



รูปที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า emf ที่วัดได้ด้วยเซลล์ไฟฟ้าเคมีกับปริมาณออกซิเจนจากการคำนวณด้วยสมการ [1] ที่อุณหภูมิ 1100 °C (เส้นทึบ) และ 1200 °C (เส้นประ)

ปริมาณออกซิเจนที่ละลายอยู่ในโลหะหลอมเหลวที่สภาวะสมดุลของการละลายจะเป็นไปดังสมการเคมี [2] ซึ่งต้องใช้ระยะเวลาหนึ่งในการปล่อยให้เข้าสู่สมดุลทางเคมี



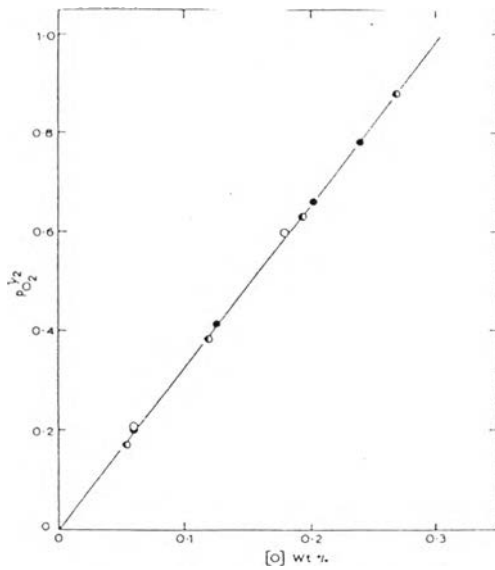
ค่าคงที่สมดุล (k) = $a_O / (Po_2)^{1/2}$ เมื่อระดับออกซิเจนที่ละลายในโลหะหลอมเหลวมีระดับต่ำ โดยเชื่อว่าการละลายของออกซิเจนจะเป็นไปตาม Henry's Law ดังนั้นจะสามารถเปลี่ยนความสัมพันธ์ระหว่างความดันออกซิเจนกับสัดส่วนโดยโมลของออกซิเจนในน้ำโลหะให้กลายเป็นสมการเชิงเส้นที่เรียกว่า Sievert's Law ได้ดังสมการที่ [3] ซึ่งเราสามารถสร้างกราฟความสัมพันธ์นี้ได้ดังรูปที่ 2.2⁽⁷⁾ ซึ่งเห็นได้ชัดว่ามีความสัมพันธ์ในลักษณะเชิงเส้น และความชันของกราฟคือ ส่วนกลับของค่าคงที่สมดุล

$$X_O = C (Po_2)^{1/2} \dots\dots\dots [3]$$

เมื่อค่า X_O คือ สัดส่วนโดยโมลของออกซิเจนในโลหะหลอมเหลว

Po_2 คือ ความดันออกซิเจนในโลหะหลอมเหลว

C คือ ค่าคงที่ของสมการ

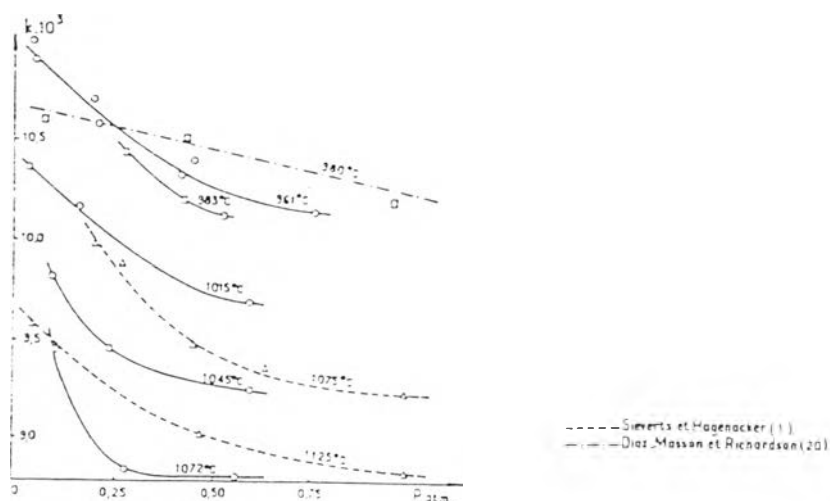


รูปที่ 2.2 การละลายของออกซิเจนในโลหะเงินหลอมเหลวที่ 980°C เป็นฟังก์ชันของความดันย่อยของออกซิเจน

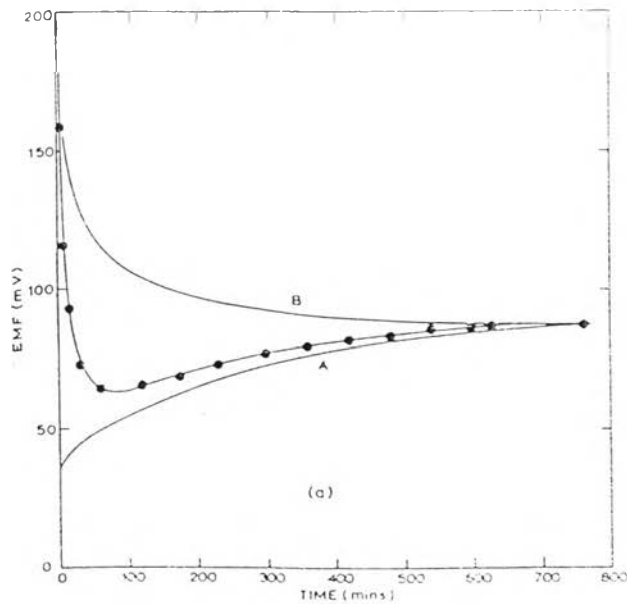
2.3 การละลายของออกซิเจนและการเกิดออกไซด์

ผลงานการทดลองวัดปริมาณออกซิเจนในโลหะเงินหลอมเหลวที่ผ่านมา ได้ข้อสรุปที่ตรงกันเป็นส่วนใหญ่ และตรงตามทฤษฎีของ Sievert's Law ดังเช่นการเปรียบเทียบผลการทดลองของ Sievert et Hagenacker กับ Diaz, Masson และ Richardson⁽⁸⁾ ผลที่ได้สอดคล้องกันดังรูปที่ 2.3 จะเห็นว่าค่าคงที่สมดุลจะเพิ่มขึ้นตามการลดลงของอุณหภูมิและความดันออกซิเจน

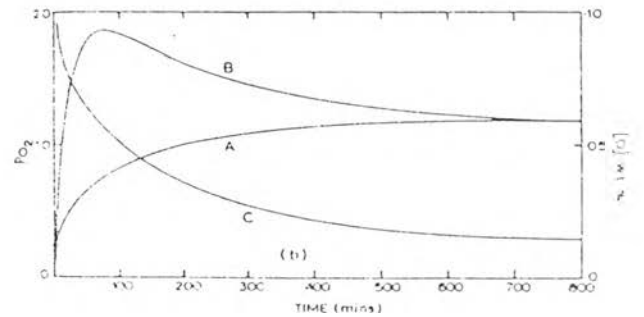
การทดลองของ Diaz และคณะ⁽⁷⁾ ดังรูปที่ 2.4 จะเห็นว่าช่วงแรกการละลายจะใช้เวลาไม่ถึง 1 ชั่วโมงออกซิเจนจะละลายได้จำนวนมาก จากนั้นต้องใช้เวลาจนถึง 7-8 ชั่วโมงจึงจะเกิดการอิ่มตัวของออกซิเจนในโลหะเงิน



รูปที่ 2.3 เส้นแสดงการแปรเปลี่ยน ค่าคงที่สมดุล (k) ตามความดันของออกซิเจนและอุณหภูมิ



(a)



(b)

รูปที่ 2.4 แสดงผลการวัดค่า Emf ในเงินที่ 980°C โดยไม่มีการกวนในสภาพที่มีความดันออกซิเจนเหนือหน้าโลหะเงิน 0 – 20 cm Hg โดย

รูป (a) A: cmf จำนวนจากความดันออกซิเจนเหนือผิวโลหะ B: cmf จำนวนจากความดันออกซิเจนในน้ำโลหะ ● : cmf ที่วัดได้ในน้ำโลหะ

(b) A: ความเข้มข้นของออกซิเจนในเงิน B: ความเข้มข้นของออกซิเจนจำนวนจาก cmf ที่วัดได้ในน้ำโลหะในเงิน C: ความดันออกซิเจนเหนือผิวโลหะ

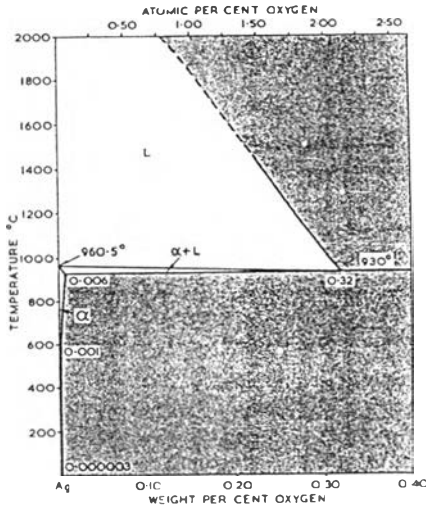
Lawrence Addicks⁽⁹⁾ กล่าวอ้างว่า ช่วงอุณหภูมิใกล้จุดหลอมเหลวของเงินจะเกิดการละลายของออกซิเจนได้ต่างกันมากถึง 20 เท่าของ ปริมาตรที่ละลายเมื่อมีความแตกต่างอุณหภูมิเพียง 50°C จาก 973°C เป็น 923°C และ J.C. Chatson⁽¹⁰⁾ ได้อ้างถึงการค้นพบการละลายต่ำสุดที่ 400°C ของ Eichenauer และ Muller ในปี 1962 ว่า ค่าต่ำสุดนี้จะน้อยกว่าที่อุณหภูมิใกล้จุดหลอมเหลวถึง 10 เท่า ดังนั้นการละลายจะสูงสุดที่ 0.32 % wt ดังรูปที่ 2.5 ถ้ามากกว่านี้ออกซิเจนส่วนเกินจะเป็นออกไซด์ ซึ่งไม่เสถียรที่อุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตามข้อมูลการเปลี่ยนแปลงปริมาณออกซิเจนที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 2.2⁽¹¹⁾ และ Podgurski และ Davis⁽¹²⁾ ได้หาความสัมพันธ์ของการละลายของออกซิเจนในโลหะเงินได้ตามสมการ [4] ซึ่งได้จากข้อมูลในตารางที่ 2.3 ผลที่ได้นี้ใกล้เคียงกัน คือการละลายจะสูงสุดที่ประมาณ 0.305 % wt ของออกซิเจนที่อุณหภูมิ 973°C

$$\text{Log } S = -0.840 - (2250 / T) + \frac{1}{2} \log P \dots\dots\dots [4]$$

เมื่อ S คือ ค่าการละลายของออกซิเจนในเนื้อโลหะ (cm³ of O₂ / g)

T คือ อุณหภูมิ (Kelvin)

P คือ ความดันย่อยของออกซิเจนในบรรยากาศ (mm. Hg)



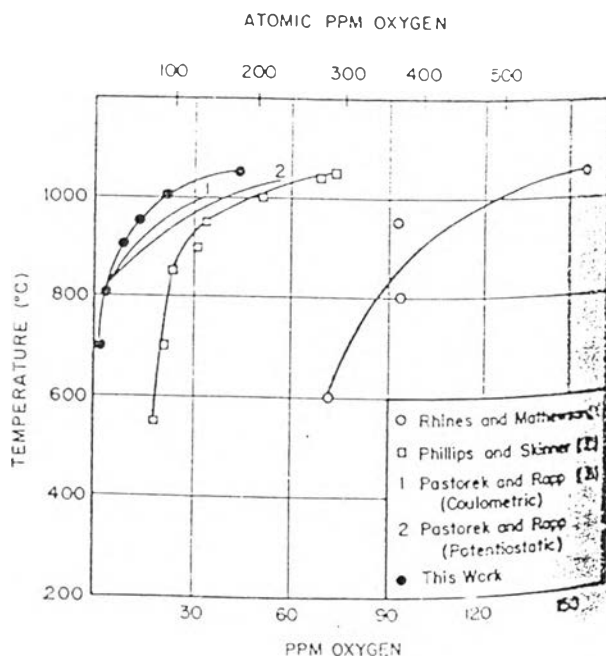
รูปที่ 2.5 แผนภูมิสมดุลของระบบ Ag-O แสดงการละลายของออกซิเจนที่ความดันออกซิเจน 1 บรรยากาศ (โลหะผสมในพื้นที่แรเงาไม่สามารถเกิดขึ้นได้ที่ความดันออกซิเจน 1 atm)

ตารางที่ 2.2 ผลของอุณหภูมิและความดันต่อการละลายออกซิเจนในเงินหลอมเหลว

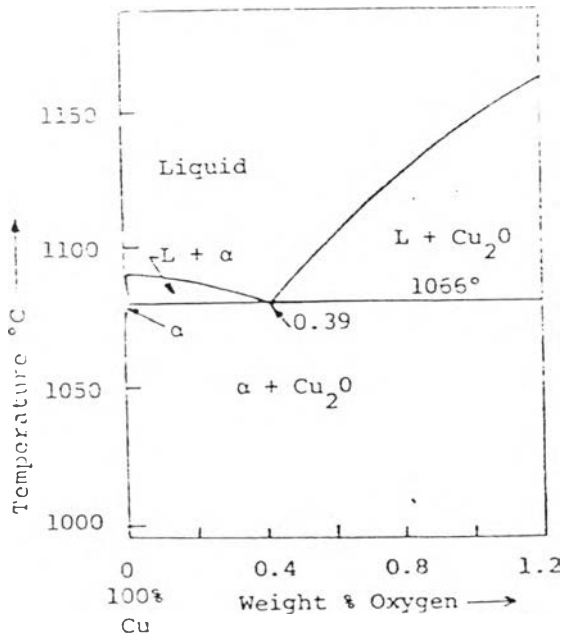
| อุณหภูมิของโลหะเงิน | ค่าการละลายของออกซิเจน, S | เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในเงิน |
|---------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 300 | - | $3 * 10^{(5)}$ |
| 400 | - | 0.00014 |
| 500 | - | 0.00044 |
| 600 | - | 0.00107 |
| 700 | - | 0.00216 |
| 800 | - | 0.00381 |
| 900 | - | 0.00614 |
| 973 | 213.5 | 0.305 |
| 1024 | 205.6 | 0.295 |
| 1075 | 194 | 0.277 |
| 1125 | 185 | 0.264 |

ตารางที่ 2.3 แสดงผลของความดันออกซิเจนต่อการละลายของออกซิเจนในโลหะเงินที่ 970 °C

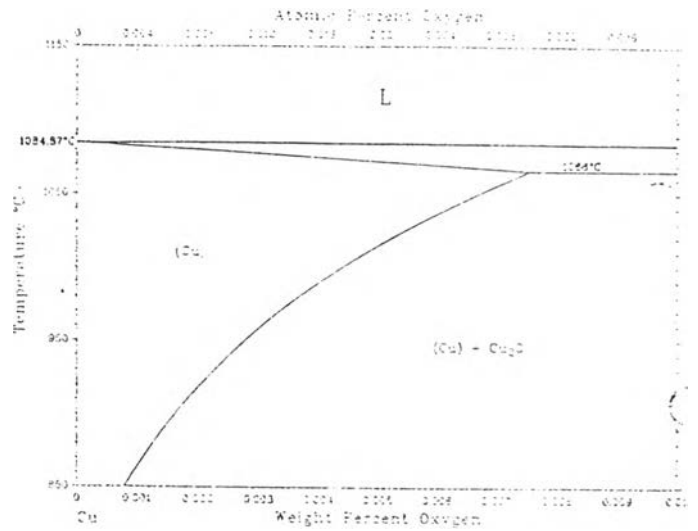
| ความดันออกซิเจน (P_{O_2}) | ค่าการละลายของออกซิเจน, S | (P_{O_2}) ^{1/2} / S |
|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| 1203 | 248 | 0.14 |
| 760 | 193.5 | 0.14 |
| 488 | 157 | 0.13 |
| 346 | 134 | 0.14 |
| 209 | 108 | 0.13 |
| 150 | 93 | 0.13 |
| 120 | 82 | 0.13 |
| 39 | 44 | 0.14 |



รูปที่ 2.6 การละลายของออกซิเจนในของแข็งทองแดงตามอุณหภูมิ



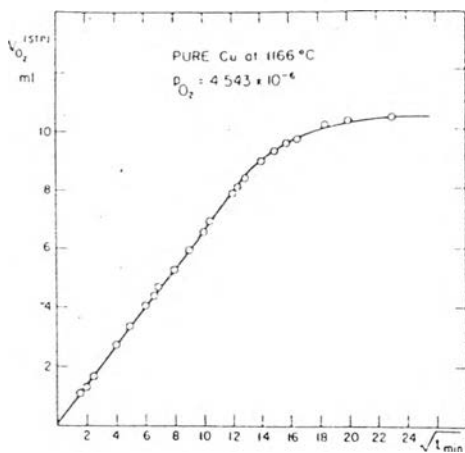
(ก)



(ข)

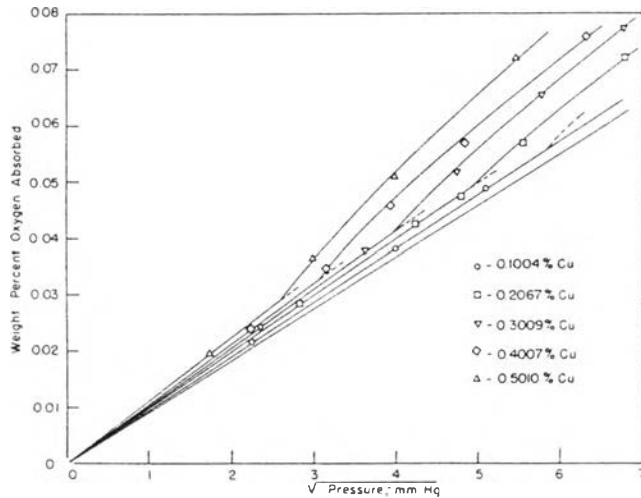
รูปที่ 2.7 แผนภูมิสมดุล Cu-O

การละลายของออกซิเจนในทองแดงที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะเป็นลักษณะเดียวกันกับในเงินคือ ออกซิเจนจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิ ส่วนเวลาเข้าสู่สมดุลการละลายที่อุณหภูมิใด ๆ ของ ออกซิเจนในเงินในรูปที่ 2.4 ของ Diaz และ Richardson⁽¹³⁾ เปรียบเทียบกับเวลาเข้าสู่สมดุลของ การละลายออกซิเจนในทองแดงในรูปที่ 2.8 ของ El-Naggar และ Parlee⁽¹⁴⁾ พบว่าการละลายของ ออกซิเจนในเงินจะช้ากว่าในทองแดง ในขณะที่ปริมาณการละลายที่สมดุลของทองแดงจะต่ำกว่าใน เงินที่อุณหภูมิ 1100 °C



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณออกซิเจนที่ถูกละลายในโลหะทองแดงหลอมเหลวและ เวลาที่สังเกตได้

การละลายของออกซิเจนในเงินผสมระบบ Ag-Cu-O มีตัวแปรที่ต้องพิจารณาเพิ่มเติมจาก อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ คือ ส่วนผสมของทองแดง Parlee และ Sacris⁽¹⁵⁾ ได้ศึกษาผล ของการมีทองแดงละลายในเงินเพียงเล็กน้อย พบว่าการเพิ่มปริมาณทองแดงในเงินเพียงเล็กน้อยใน ขณะที่มีออกซิเจนละลายอยู่จะเกิดออกไซด์ของทองแดงขึ้นดังรูปที่ 2.9 โดยเมื่อเพิ่มปริมาณของ ทองแดงมากขึ้นออกไซด์สามารถเกิดขึ้นได้ดังนี้

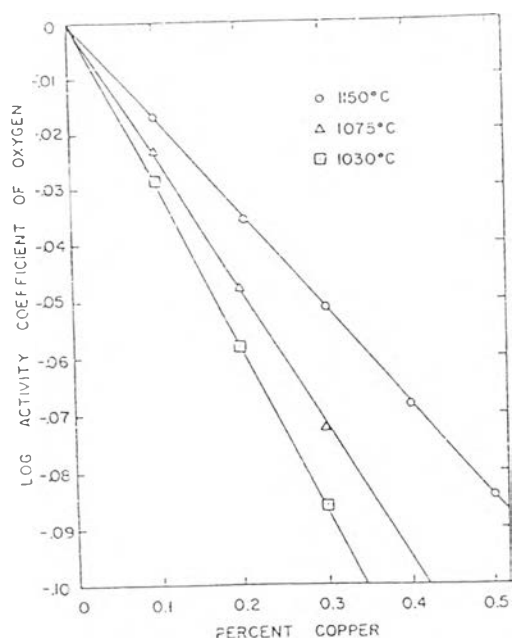


รูปที่ 2.9 แสดงการดูดออกซิเจนของโลหะผสม ในระบบ Ag-Cu ที่อุณหภูมิ 1150°C

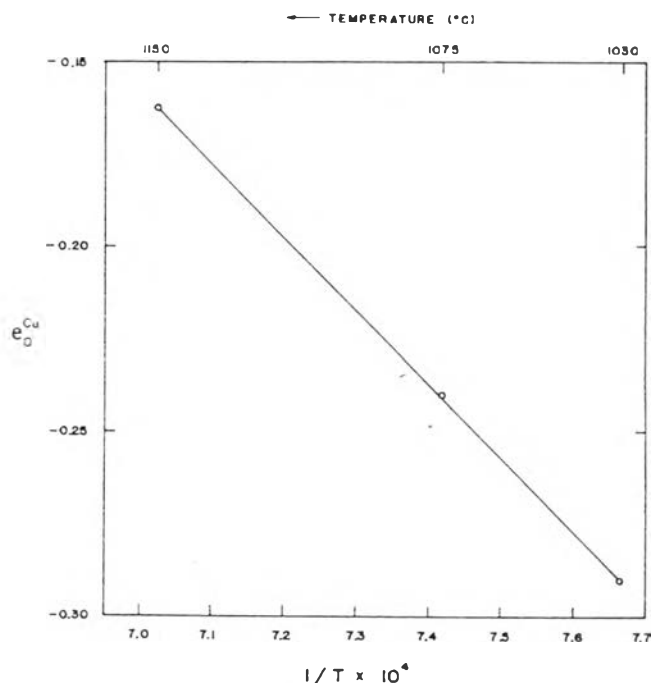
ส่วนผสมทองแดงในเงินมากขึ้นจะทำให้ออกซิเจนละลายลดลงตามไปด้วย โดยที่สภาวะ สมดุลของการละลายออกซิเจนในระบบ Ag-Cu-O ของ Parlee และ Sacris นี้ค่า Activity Coefficient (f_o) ซึ่งจะสัมพันธ์กับปริมาณทองแดงแบบเส้นตรงดังรูป 2.10 ซึ่งจะเพิ่มขึ้นตามการ เพิ่มของอุณหภูมิด้วย ส่วนค่า Activity Interaction Parameter ($c_o^{(u)}$) ซึ่งหาได้จากสมการ [4] เมื่อ พล็อตกราฟหาความสัมพันธ์ของค่า $c_o^{(u)}$ กับ อุณหภูมิก็จะได้ความสัมพันธ์ดังสมการ [6] และรูปที่ 2.11

$$c_o^{(u)} = \partial(\log f_o) / \partial(\% \text{Cu}) \dots\dots\dots [5]$$

$$c_o^{(u)} = 1.218 - 1965 / T \dots\dots\dots [6]$$

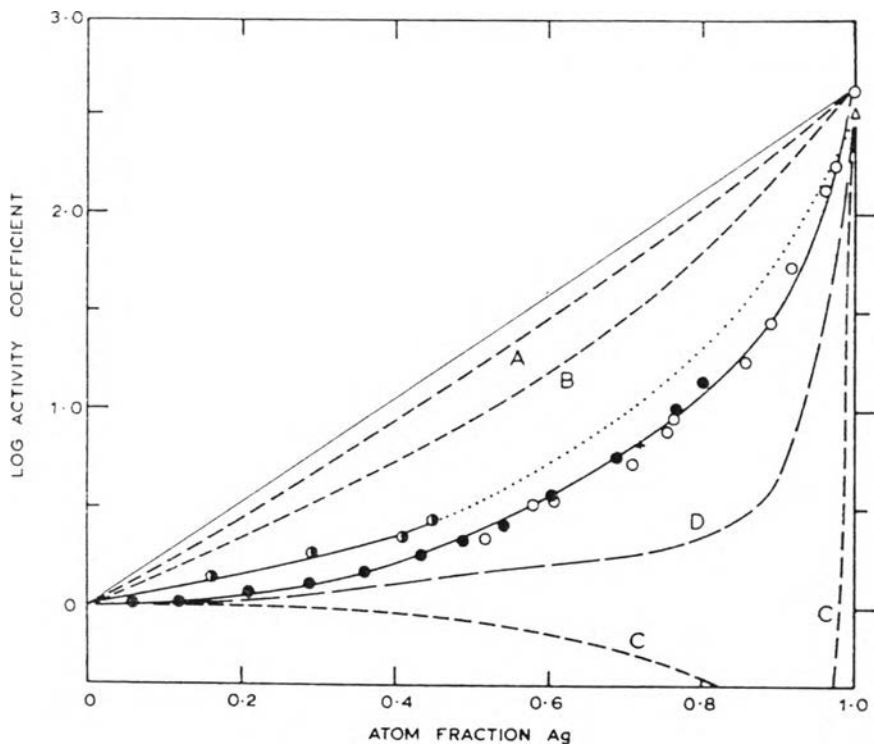


รูปที่ 2.10 ผลของทองแดงต่อค่า Activity -
Coefficient ของออกซิเจนในระบบ
Ag-Cu ที่ความดันออกซิเจน 9 mm-Hg



รูปที่ 2.11 ผลของอุณหภูมิต่อค่า Interaction
Coefficient ของออกซิเจนกับทองแดง
ในโลหะเงินหลอมเหลว

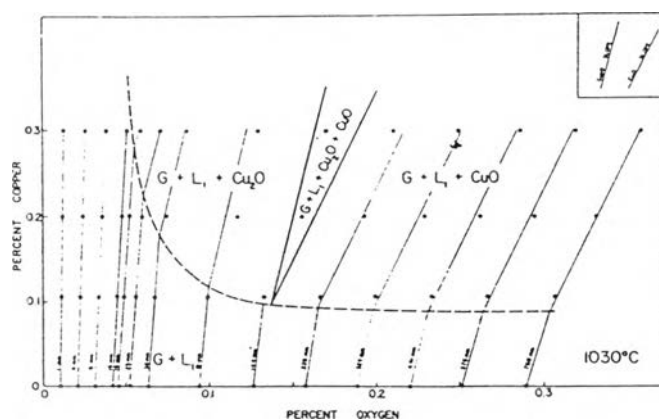
การศึกษาของ Fruchan และ Richardson⁽¹⁶⁾ ที่ 1100°C เมื่อนำโลหะเงินหลอมเหลว และทองแดงหลอมเหลวที่มีออกซิเจนละลายอยู่ทั้งสองชุดมาผสมกันค่าออกซิเจนที่วัดได้ในโลหะผสมจะมีค่าเท่ากับผลรวมของออกซิเจนในโลหะบริสุทธิ์ก่อนการผสม และยังพบว่าที่ส่วนผสมเดียวกันไม่ว่าจะทำการเติมเงินในทองแดงหรือเติมทองแดงในเงินผลที่ได้เหมือนกัน แต่ที่ส่วนผสมต่างกันพบว่า ค่า Activity Coefficient จะเปลี่ยนค่าตามส่วนผสมดังรูปที่ 2.12 โดยเชื่อว่าการละลายของออกซิเจนในโลหะผสมที่ทุกส่วนผสมจะเป็นไปตาม Henry's Law เช่นเดียวกับการละลายของออกซิเจนในเงินหรือในทองแดงบริสุทธิ์ จากรูปจะเห็นว่า ที่เปอร์เซ็นต์ทองแดงในเงินน้อย ๆ ค่า Activity Coefficient จะลดลงเมื่อปริมาณทองแดงในเงินมากขึ้นจนกระทั่งสัดส่วนอะตอมของเงินในระบบเท่ากับ 0.8 - 0.9 ค่า Activity Coefficient จะค่อย ๆ ลดลง แสดงว่าการละลายของออกซิเจนในระบบ Ag - Cu - O จะต่ำกว่าในระบบ Ag - O



รูปที่ 2.12 การแปรเปลี่ยนค่า Activity coefficient ของออกซิเจน ตามสัดส่วนอะตอมของเงินในระบบ Ag-Cu-O เมื่อ A: regular Model , B: Quasichemical Model($z=8$) , C: "Molecular" quasichemical Model , D: Quasichemical Model($z=1$) , ●: 1100 °C (เริ่มด้วย Cu+O), ○: 1100 °C (เริ่มด้วย Ag+O), ○: 1200 °C (เริ่มด้วย Cu+O) ▲: 1200 °C (เริ่มด้วย Ag+O)

2.4 การลดก๊าซออกซิเจนในโลหะเงินผสม

เมื่อพิจารณาถึงการเกิดออกไซด์ของเงินผสมจากผลการศึกษาของ Parlee และ Sacris⁽¹⁵⁾ จะทำให้เกิดสมมูลใหม่ของการละลาย โดยเริ่มจากเมื่อสัดส่วนระหว่าง O/Cu ในสมมูลเดิมมีมากพอที่จะเริ่มเกิดออกไซด์ของ $\text{CuO}_{0.529}$ ขึ้นก่อน จากนั้นเมื่อเพิ่มการละลายของออกซิเจนโดยการเพิ่มความดัน จะทำให้ออกไซด์ที่ได้มีเสถียรภาพมากขึ้นจนกลายเป็น Cu_2O และ CuO ตามลำดับ ออกไซด์นี้ก็จะอึดตัวที่สมมูลใหม่ สมดุลของการเกิดออกไซด์ของระบบจะเป็นไปดังรูปที่ 2.13 สำหรับระบบที่มีทองแดงปริมาณน้อยๆ ที่ 1030 °C



รูปที่ 2.13 กราฟที่พลอตจาก Isoactivity lines ที่ 1030 °C ของระบบ Ag-Cu-O ที่ปริมาณทองแดงน้อย ๆ (silver- rich corner)

การทำโลหะเงินให้บริสุทธิ์จะอาศัยหลักการเกิดออกไซด์เช่นนี้เสมอ สารมลทินเช่นทองแดงจะรวมกับออกซิเจนในโลหะหลอมเหลวได้ดีกว่าเงินทำให้ได้ออกไซด์ของมลทินกลายเป็นตะกรัน (Slag) หรือในการทำทองแดงให้บริสุทธิ์ก็จะใช้วิธีเติม P, Si, CO/CO₂ หรือการปรับค่า cmf ของเซลล์ไฟฟ้าเคมี แต่การลดออกซิเจนในโลหะผสม Ag-Cu-O ที่มีทองแดงจำนวนมากนั้นมักจะใช้ธาตุผสมบางชนิดช่วยลดออกซิเจน

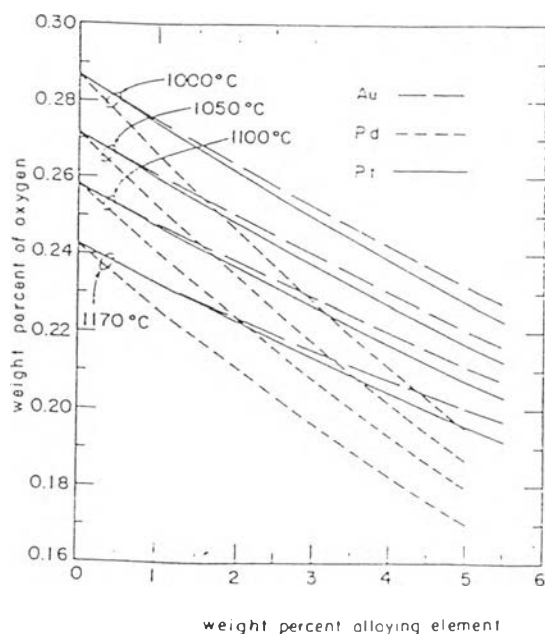
ที่ผ่านมาแม้ว่าจะมีการศึกษาระบบ Ternary ของ Ag-Cu-O มาบ้างแล้ว แต่พบว่าจะกล่าวเพียงการเกิดออกไซด์ที่สมดุลมากกว่าที่จะกล่าวถึงการละลายของออกซิเจนตรง ๆ จากคำอ้างของ Fruchan และ Richardson⁽¹⁶⁾ ที่ว่าไม่มีการเกิดออกไซด์ ขณะที่ทำการศึกษาระบบ Ag-Cu Alloys ทุก ๆ ส่วนผสมค่า Activity Coefficient ที่ได้จะต่ำกว่าผลของ Parlee และ Sacris ถึง 20 % และต่ำกว่าที่ได้จากผลของ Model ต่าง ๆ ดังเส้น A, B, C ในรูปที่ 2.12 ซึ่งอาศัยข้อมูลของ Binary System ที่ผ่านมาใช้ในการคำนวณแบบคร่าว ๆ

จากผลของทองแดงในเงินผสมที่มีเพียงเล็กน้อยก็สามารถลดปริมาณออกซิเจนได้ และจะเกิดเป็นออกไซด์บางส่วน แต่ในกรณีเงินผสมที่มีทองแดงมากขึ้น เช่น เงินเหรียญหรือเงินสเตอร์ลิง การละลายของทองแดงที่มีปริมาณมากพอจะเกิดออกไซด์ได้ทันทีโดยเฉพาะในสภาวะที่มีก๊าซออกซิเจนสูง เช่น ในอากาศปกติ กลไกการเกิดออกไซด์เร็วขึ้น ดังเช่นรายงานการวิจัยของ Nunda และ Geiger⁽¹⁷⁾ ที่ว่า การลดออกซิเจนใน 3 ระบบได้แก่ ระบบ Cu-O, Ag-50Cu และ Ag-0.5Cu

พบว่า ในเงินเกือบบริสุทธิ์จะมีค่า Oxygen Diffusivity (D_0) สูงที่สุด รองลงมาคือ Ag-50Cu และ Cu-O ตามลำดับ แสดงว่า ออกซิเจนสามารถหนีออกจากโลหะเงินได้เร็วมาก ส่วนโลหะทองแดง จะสามารถจับออกซิเจนได้ดีเป็นพิเศษ การหนีออกของออกซิเจนจึงช้า เมื่อทำการลดออกซิเจนในทองแดงจะพบว่าช่วงท้ายของกระบวนการยังคงเหลือออกซิเจนระดับหนึ่ง และจะเกิดการละลายกลับของออกซิเจนได้อีก ในการทดลองเป่าก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ลดออกซิเจนโดยเกิดปฏิกิริยาให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ปรากฏว่า สัดส่วน CO_2 / CO ลดลง ซึ่งตรงกับการอธิบายของ Robert A. Rapp และคณะ⁽¹⁸⁾ ที่ว่า เมื่อออกซิเจนลดลงถึงระดับต่ำสุดแล้วเงินไม่สามารถลดลงได้อีก เป็นเพราะมีการละลายกลับของออกซิเจนอันเป็นผลจากความสามารถในการดูดจับออกซิเจนของทองแดง

ดังนั้น ในกรณีของ Ag - 50Cu alloy จะมีค่า D_0 มากกว่าทองแดง และน้อยกว่าโลหะเงิน การละลายของออกซิเจนในโลหะผสมนี้น่าจะมากกว่าทองแดง และน้อยกว่าโลหะเงินด้วย เมื่อทำการลดออกซิเจนในโลหะผสมนี้ ผลของ Nunda และ Geiger พบว่า เมื่อใช้ CO ลดก๊าซออกซิเจนในโลหะผสม Ag-50Cu จะได้สัดส่วน CO_2 / CO มากขึ้น ในช่วงท้ายของการลดก๊าซ แสดงว่า มีการละลายกลับของออกซิเจนน้อยกว่าในโลหะทองแดง

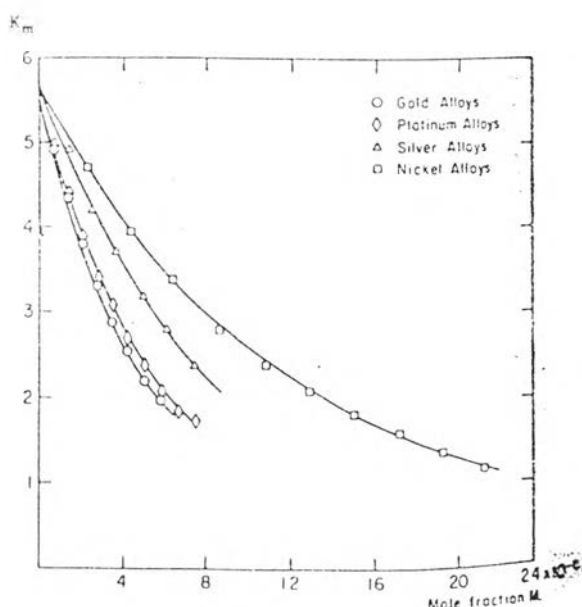
เมื่อพิจารณาจากการลดออกซิเจนออกจากโลหะเงินในกรณีการทดลองของ Lupis และ Elliott⁽¹⁹⁾ โดยใช้ Au, Pt, Pd ซึ่งได้ผลดังรูปที่ 2.14 จะเห็นว่า เมื่อ Nobility ของเงินมากขึ้น ออกซิเจนจะลดลง



รูปที่ 2.14 ผลของธาตุผสม (M wt %) ในระบบ Ag-M-O ต่อ การละลายของออกซิเจนในเงิน ที่ความดันออกซิเจน 1 atm

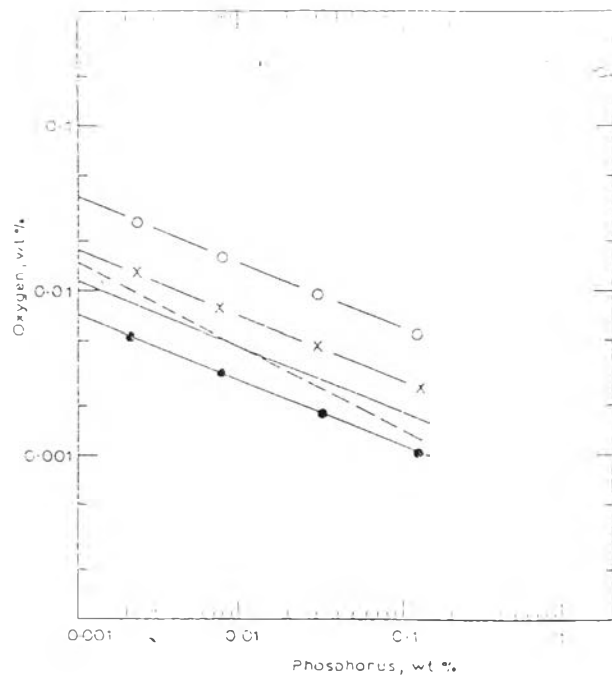
ถึงแม้ว่าไม่มีข้อมูลการละลายของออกซิเจนที่ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ แต่ข้อสมมุติฐานที่น่าจะเป็นไปได้คือ การละลายของออกซิเจนในเงินผสมทองแดงเท่ากับการละลายของออกซิเจนในเงินบริสุทธิ์ รวมกับการละลายของออกซิเจนในทองแดงก่อนนำมาผสมกัน ดังนั้นจาก ค่าการละลายของออกซิเจนในทองแดงในรูปของการละลายเท่ากับ $0.0075\text{ wt } \%$ ที่ $1066\text{ }^{\circ}\text{C}$ และการละลายของออกซิเจนในเงินบริสุทธิ์เท่ากับ $0.32\text{ wt } \%$

หลักการเพิ่ม Nobility แก่โลหะเงินสามารถนำมาใช้ได้ผลกับการลดออกซิเจนในทองแดง ในกรณีที่มีความดันออกซิเจนต่ำมาก ๆ เมื่อ $\%M$ ของโลหะมีค่าในทองแดงเพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าคงที่สมดุลของการละลายออกซิเจนลดลง ดังรูปที่ 2.15 ของ El-Naggar และ Parlee⁽²⁰⁾

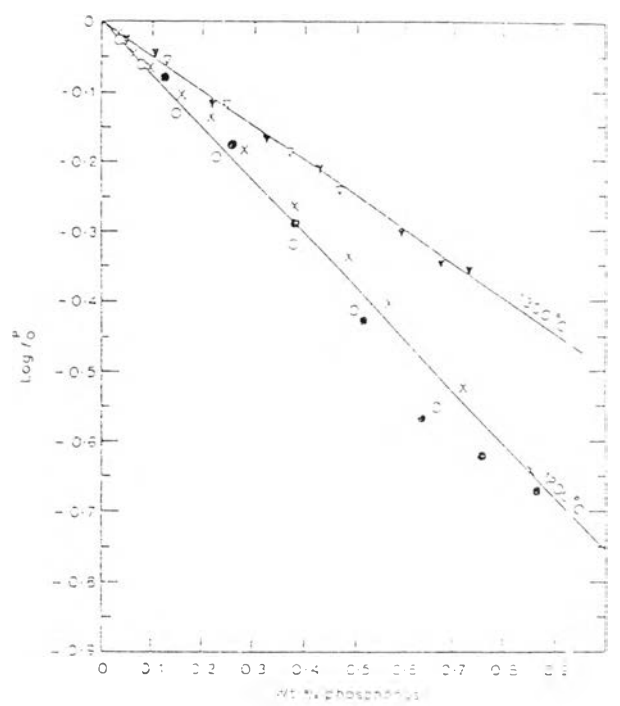


รูปที่ 2.15 ผลของธาตุผสม ($M\text{ } \%$ wt) ในระบบ Cu-M-O คือ ค่าคงที่สมดุล K_m ของระบบ

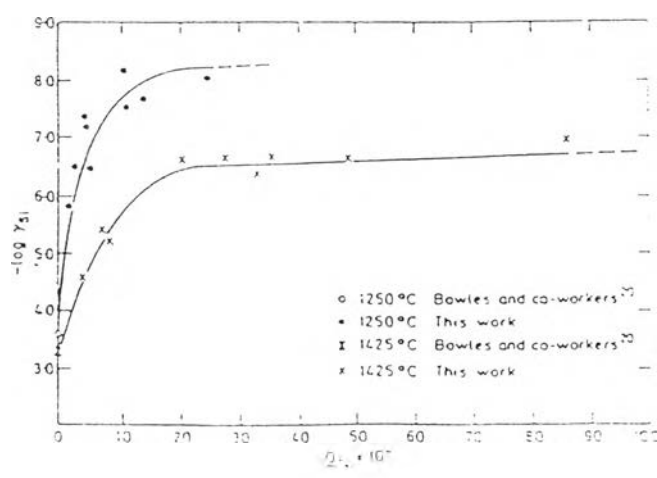
วิธีการที่สำคัญในการกำจัดออกไซด์ของทองแดงคือการผสม Cu - P ลงใน Cu - O เพื่อลดออกซิเจนได้ผลดังรูปที่ 2.19 - 2.20 ของ Jacob และ Jeffies⁽²³⁾ และเมื่อเปรียบเทียบกับผลการเติม Si ใน Cu-O ในรูปที่ 2.21 - 2.22 ของ Alan Hendry และ Bell⁽²⁴⁾ ผลของธาตุผสม P และ Si ต่อปริมาณออกซิเจนในโลหะทองแดงนั้น เมื่อวัดออกมาในรูปของค่า Interaction Parameter ของการละลายออกซิเจน ที่อุณหภูมิ $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่า $e_{\text{O}}^{\text{P}} = -72.26$ ซึ่งเป็นลบมากกว่า $e_{\text{O}}^{\text{Si}} = -62.0$ แสดงว่าฟอสฟอรัสมีอิทธิพลต่อการลดออกซิเจนมากกว่าซิลิคอน



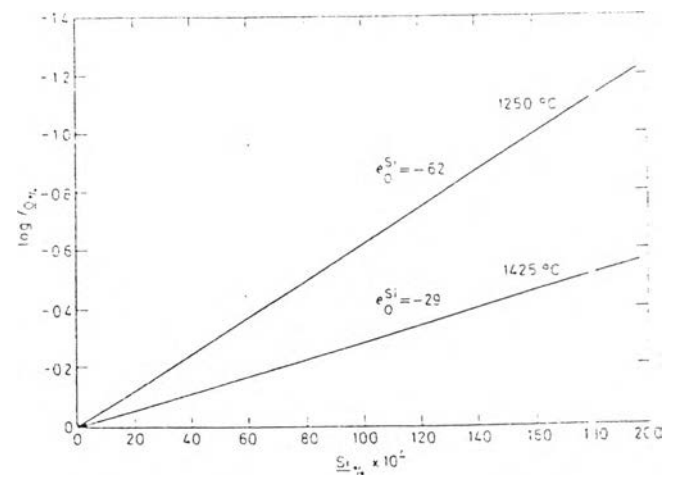
รูปที่ 2.16 สมดุลของออกซิเจนและฟอสฟอรัส
 ในทองแดงหลอมเหลวในสมดุลของ
 Copper Phosphate Slag



รูปที่ 2.17 การเปลี่ยนแปลงค่า Activity
 Coefficient ของออกซิเจนในทองแดง
 ตามปริมาณของฟอสฟอรัส



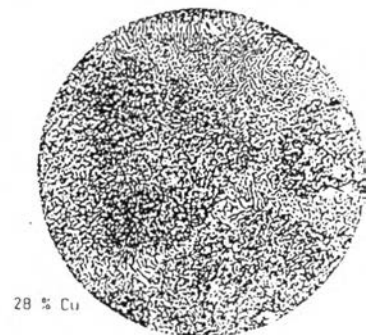
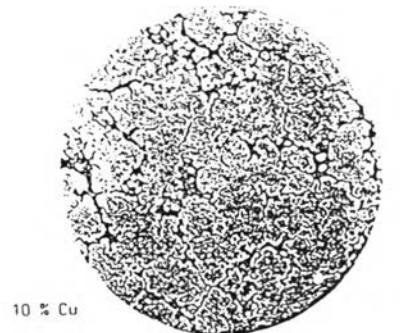
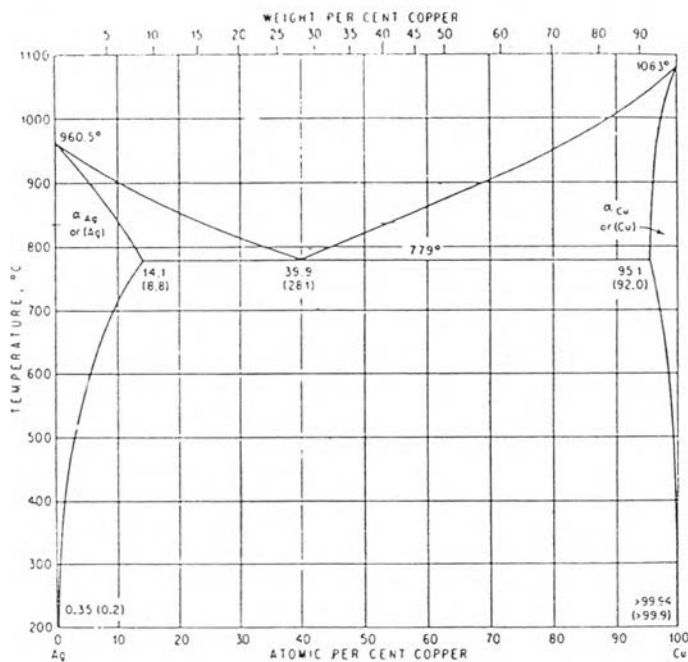
รูปที่ 2.18 การเปลี่ยนแปลงค่า Activity
 Coefficient ของซิลิคอนในทองแดง
 ตามปริมาณของออกซิเจน



รูปที่ 2.19 การเปลี่ยนแปลงค่า Activity
 Coefficient ของออกซิเจนในทองแดง
 ตามปริมาณของซิลิคอน

2.5 โครงสร้างจุลภาคของโลหะผสมเงิน-ทองแดง

แผนภูมิสมมูลเฟสของระบบ Ag - Cu แสดงถึงโครงสร้างจุลภาคหลังการแข็งตัวของโลหะผสม สำหรับเงินสเตอร์ลิงจะประกอบด้วยสารละลายของแข็ง (Solid Solution) ผสมกับโครงสร้างแบบยูเทคติก แต่สำหรับงานหล่อจะเกิด โครงสร้างที่ต่างไป เนื่องจากการแข็งตัวของงานหล่อไม่ใช่สภาวะสมดุล โครงสร้างที่เกิดขึ้นจะประกอบไปด้วย Primary Phase ซึ่งเป็น Ag-rich Solid Solution ที่อุณหภูมิ 896 °C โครงสร้างนี้จะมีส่วนผสมของทองแดงอยู่น้อยกว่าสภาวะสมดุล ซึ่งเป็นลักษณะการแข็งตัวแบบกิ่งไม้ (Dendritic Solidification) ของเหลวที่เหลือขณะเกิดการแข็งตัว ตอนต้นนี้จะมีส่วนผสมของทองแดงสูงกว่าส่วนผสมของทองแดงในของเหลวเริ่มต้น สุดท้ายจะเกิด โครงสร้างแบบยูเทคติกที่ประกอบด้วยแอลฟาเฟสที่มีทองแดงละลายสูงสุด 8.8 %wt ผสมกับเบต้าเฟสที่เป็น Cu-rich Solid Solution ดังนั้นโครงสร้างรวมหลังการแข็งตัวสิ้นสุดที่อุณหภูมิ 796 °C จะมียูเทคติกแทรกอยู่ระหว่างกิ่งต่าง ๆ ของเดนไดรต์ จะเกิดความแตกต่างของส่วนผสมทองแดงระหว่างยูเทคติกและเดนไดรต์อย่างมาก ถึงกระนั้นภายในโครงสร้างแบบเดนไดรต์เองก็พบว่าการกระจายของทองแดงในเดนไดรต์จะไม่สม่ำเสมอ ด้านในสุดจะมีทองแดงน้อยที่สุด 2.35 wt % และด้านนอกสุดจะมีทองแดงมากที่สุด ซึ่งติดกับยูเทคติกที่มีทองแดง 28.1 wt %



(๑)

รูปที่ 2.20 ก) แผนภูมิสมมูลเฟสของโลหะผสมเงิน-ทองแดง

๑) โครงสร้างของโลหะเงินผสมทองแดงที่สภาวะสมดุลส่วนผสม 10 %Cu และ 28 %Cu

นอกจากโครงสร้างพื้นฐานดังกล่าวมาแล้ว ยังอาจมีสารเจือปนที่ไม่เป็นที่ต้องการในเงินผสมด้วย เช่น เหล็ก นิกเกิล ซึ่งละลายได้น้อยมากในเงิน ดังนั้นจะมีสภาพเป็นรูปของของเม็ดโลหะนั้นแทรกอยู่ในเนื้อโลหะผสม ทำให้เกิดความเครียดบริเวณรอบ ๆ เม็ดโลหะที่ปลอมปนนั้น ความแข็งแรงในบริเวณนั้นจะมากกว่าเนื้อโลหะพื้น สารมลทินอีกชนิดหนึ่งคือ ออกไซด์ อันเกิดขึ้นภายในระหว่างการแข็งตัว เนื่องจากการเคลื่อนที่ของทองแดงออกไซด์จะช้ามากในโลหะเงินผสมจึงสามารถพบออกไซด์ได้เสมอ ซึ่งออกไซด์ของทองแดงนี้จะมีวามเปราะ และ ไม่สามารถกำจัดด้วยการขัดละเอียดออกได้ โดยปกติจะพบว่าผิวด้านนอกเป็นชั้นของทองแดงออกไซด์แบบ Coase Layer of CuO และ ใต้ผิวชั้นนอกเข้าไปจะเป็น Fine Layer ของ Cu₂O โดยออกซิเจนจะถูก Remove จาก CuO ให้กับทองแดงที่อยู่ด้านในเกิดออกไซด์ชั้นเป็น Cu₂O ซึ่งจะพบว่ามีปริมาณน้อยลงเมื่อระยะห่างจากผิวนอกเพิ่มขึ้น และผลจากการแพร่ของทองแดงมารับออกซิเจนจากด้านในทำให้ตรงกลางชิ้นงานจะมีทองแดงน้อยกว่าด้านนอก

2.6 ความต้านทานต่อการหมองของโลหะเงินผสม

ในบรรดาโลหะมีค่าทั้งหมด โลหะเงินสามารถทำปฏิกิริยาซัลเฟอร์ในบรรยากาศได้ดีที่สุด สารประกอบซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นจะมีสีค่าที่ผิวนอก สภาวะที่เกิดซัลไฟด์ได้ง่ายคือ บรรยากาศที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง ในห้องครัว หรือบรรยากาศที่มีซัลเฟอร์ปริมาณมากพอที่จะเกิดการหมองได้ ลักษณะทางกายภาพของเงินซัลไฟด์จะทำให้ผิวเงินมีลักษณะด้าน (Dulling) นอกจากเงินซัลไฟด์ที่เกิดจากการมี H₂S หรือ SO₂ ในบรรยากาศแล้วยังมีสารประกอบอย่างอื่นเกิดขึ้นได้ด้วยความชื้นในบรรยากาศนับว่าเป็นตัวแปรที่ช่วยให้เกิดการหมองขึ้นได้

ในรายงานของ Raub⁽²³⁾ เสนอว่า ความหนาของชั้นฟิล์มเป็นผลจาก เปอร์เซ็นต์ของธาตุผสม โดยเฉพาะการมีปริมาณทองแดงในเงินมากกว่า 80 % จะเกิดแต่ฟิล์มของ Cu₂S และ Cu₂O เท่านั้น ไม่สามารถเกิดฟิล์มของ Ag₂S ได้ แต่จะเกิดได้เมื่อมีเงินมากกว่า 83 % และยังได้สรุปว่าการเกิดออกไซด์ฟิล์มขึ้นก่อนที่จะทำการทดสอบการหมอง จะให้โลหะผสมเกิดการหมองได้น้อยลง ข้อสรุปนี้ตรงกันกับผลการทดลองของ H. Royal⁽²¹⁾ โดยการศึกษาการเกาะตัวของออกไซด์ฟิล์มบนฐานที่เป็นเงิน หรือเงินสเตอร์ลิง จากนั้นทดสอบการหมอง และตรวจฟิล์มซัลไฟด์ที่เกิดขึ้นด้วยการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDX) และยังพบว่า คุณสมบัติของออกไซด์ที่ทนต่อการหมองได้ดีคือ ต้องมีความหนามาก และมีความแข็งแรงดีด้วย สภาพความแตกต่างของผิวนอกของ

ชิ้นงานจากการเตรียมผิวก่อนการทดสอบ (มาโคร) จะมีผลต่อการหมองมากกว่าลักษณะความแตกต่างภายในของผลึก (โครงสร้างจุลภาค)

เทคนิคที่ช่วยการต้านทานการหมองของเงินสเตอร์ลิง เช่น การเคลือบผิวจะไม่ได้ผลดีนัก แต่การทำ Electrolysis Coating จะได้ฟิล์มใสที่ทนทานได้ดี จึงทำการพัฒนาทางอุตสาหกรรมได้ดีจริง เมื่ออาศัยหลักการเกิดออกไซด์ หรือ ฟิล์มใสช่วยด้านการหมอง ซึ่งพบว่า ผลการเติมธาตุผสมต่าง ๆ ในเงิน หรือเงินสเตอร์ลิง เช่น ซิลิคอน อลูมิเนียม เบริลเลียม เยอรมาเนียม พัลลาเดียม อินเดียม สังกะสี แคลเมียม พบว่าการเติมซิลิคอนหรือ เติม Cu-Si เพียงเล็กน้อยในเงินจะทำให้คุณสมบัติต้านทานการหมองลดลงแต่ไม่ได้อธิบายเหตุผลไว้⁽²⁵⁾ แต่จากตารางในเอกสารเล่มเดียวกันนี้แสดงผลของการทดลองผสมซิลิคอนในเงินที่เปอร์เซ็นต์สูงถึง 1.47 % จะสามารถทนการหมองได้ดี ในขณะที่อลูมิเนียม เบริลเลียม จะไม่สามารถเกิดฟิล์มขึ้นได้เองจึงไม่เหมาะสมในการเติม

นอกจากนี้มีการค้นพบว่าสังกะสี และแคลเมียมจะสามารถช่วยด้านการหมองได้ดี โดยในระบบโลหะผสมสองธาตุนั้นพบว่าโลหะผสมระหว่าง Ag-Zn และ Ag-Cd เป็นโลหะผสมที่ทนการหมองได้ดีที่สุด ส่วนโลหะพัลลาเดียมและอินเดียมจากการทดลองของ Vidhayanathan และ Prasad⁽²⁶⁾ นั้น พบว่า อินเดียมจะทนต่อการหมองได้ดีขึ้นเมื่อมีปริมาณมากขึ้น แต่พัลลาเดียมสามารถทนทานได้ดีที่ส่วนผสมต่าง ๆ

ผลการเปรียบเทียบเงินสเตอร์ลิงกับการเติมเยอรมาเนียมของ Metal Europ⁽²⁷⁾ พบการเกิดโครงสร้างทั้งแบบ Ag-rich Solid Solution, Cu-rich Solid Solution และ Metallic Compound ของ Cu_5Ge โดยผลการเปรียบเทียบเงินสเตอร์ลิงจะเกิด Cu_2S ก่อน Ag_2S ทำให้กลายเป็นสีดำซ้ำในขณะที่ GeO_x จะสามารถช่วยไม่ให้เกิดการหมองขึ้น จนมีการนำจัดทำเป็นมาตรฐานไว้ใน STD ISO 4538 และ STD UTC20-471

กลไกการเกิดออกไซด์บนผิวโลหะ โดยอาศัยความสามารถในการเกิดออกไซด์ของธาตุผสมที่ดีกว่าโลหะธาตุหลักนี้เรียกว่า Selective Oxidation ปรากฏการณ์นี้ถูกเรียกเป็นครั้งแรกโดย Price และ Thomus ถ้าออกไซด์ที่เกิดขึ้นบนผิวนั้นมีความหนาแน่นพอ และไม่มีช่องว่างพอที่จะเกิดออกไซด์ของธาตุหลัก (Main Oxidation) ภายหลังได้ เรียกว่า ออกไซด์สามารถคลุมผิวได้ทั้งหมด สามารถเรียกออกไซด์ฟิล์มที่เกิดขึ้นนั้นว่า ชั้นฟิล์มป้องกันผิว (Protective Layer) สำหรับในกรณีของโลหะทองแดงที่มีธาตุผสมอื่นเพียงเล็กน้อย เมื่อเกิดอนุภาคออกไซด์ของธาตุผสมขึ้นก่อนแล้วจะสามารถป้องกันการเกิดออกไซด์ของทองแดงทั้งสองแบบได้ ส่วนคุณสมบัติที่สำคัญของ

การเกิดชั้นของออกไซด์ (Oxide Layer) หรือ Subscale คือ มีแรงดึงผิวมาก แข็งแรง มีเสถียรภาพสูง ทนทานต่อการแพร่ผ่านของออกซิเจน หรือซัลเฟอร์ได้ดี ความสามารถในการแพร่ผ่านของไอออนบวกและ ไอออนลบ ต่ำ โดยเฉพาะกรณีของโลหะเงินผสมที่มีซัลไฟคอน และอลูมิเนียมจะสามารถช่วยป้องกันอากาศ และซัลเฟอร์ได้ แต่ไม่ควรมีปริมาณสูงมากนัก

ผลจากความพยายามในการค้นหาโลหะเงินสเตอร์ลิงที่สามารถทนทานต่อการหมอง หรือ ไม่เกิดการหมองขึ้นเลยนั้น ตั้งแต่ปี 1912 เป็นต้นมาทำให้เกิดการค้นพบโลหะผสมหลายตัวที่สำคัญ คือ Silanca ในปี 1922 แต่ไม่ได้มีการนำไปผลิต เพียงแต่มีการพัฒนากลายเป็นโลหะผสมที่ทนต่อการหมองได้อย่างสมบูรณ์ แต่พบว่าส่วนผสมยังไม่ถูกต้องตามมาตรฐานการผลิตเงินสเตอร์ลิง ซึ่งเป็นข้อจำกัดด้านการผลิต จึงไม่เป็นที่ยอมรับกันมากนัก ซึ่งเป็นตัวอย่างหนึ่งที่ทำให้การพัฒนาด้านนี้หยุดลงไป โดยสรุปแล้วการป้องกันไม่ให้โลหะสัมผัสกับอากาศสามารถทำได้หลายวิธีดังนี้ 1) โดยการเคลือบผิวโลหะผสมด้วยโลหะที่ทนการหมองได้ดี 2) การหุ้มห่อโลหะหรือควบคุมบรรยากาศมิให้มีซัลเฟอร์ และ 3) การผสมด้วยธาตุผสมที่ช่วยให้ทนต่อการหมองได้ดี แต่วิธีการกำจัดฟิล์มของการหมองสามารถกระทำได้โดย การเผาที่อุณหภูมิ 350-600 °C หรือ การจุ่มในสารละลายอื่น 0.1N ของ NaCl, Na₂CO₃, NaHCO₃ หรือ การทำ Electrolysis กรณีที่เห็นฟิล์มบาง ถ้าเป็นฟิล์มหนาถึง 30-70 ไมครอน ต้องทำการขัดละเอียด จึงสามารถกำจัดออกได้

กระบวนการทดสอบการหมองของโลหะเงินหรือเงินสเตอร์ลิงตามระบบของ CIE Lab System นั้น เป็นการวัดค่าความสว่าง (Lightness) ค่าสีแดง - เขียว คือ a และค่าสีน้ำเงิน - เหลือง คือ b โดยอาศัยหลักการสะท้อนแสงจากผิวนอกของวัตถุ แล้ววัดด้วยเครื่องวัดระดับสีที่เรียกว่า Spectrophotometer การเปลี่ยนแปลงของค่าที่วัดได้จะเป็นดัชนีวัดการหมองที่เกิดขึ้นกับโลหะผสม ขึ้นอยู่กับตัวแปรต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องคือ สภาวะแวดล้อมบรรยากาศ อุณหภูมิ ความละเอียดของผิวโลหะ ความชื้นสัมพัทธ์ ส่วนผสม และ โครงสร้างของโลหะผสม เนื่องจากการเกิดการหมองเป็นกระบวนการที่ซับซ้อนและง่ายต่อการแปรตามส่วนผสมและตัวกลางที่เปลี่ยนไป)

การวิจัยเกี่ยวกับการทดสอบการหมองที่ผ่านมาพบข้อสรุปบางอย่างที่เกี่ยวกับการเลือกใช้ตัวแปรที่เหมาะสมกล่าวคือ ตัวกลางที่เลือกใช้โดยมากได้แก่ NH₄S₂, K₂S, Na₂S, H₂S, SO₂ ซึ่งสามารถเลือกใช้ได้ตามความเหมาะสมและความสะดวก ส่วนลักษณะของผิวตัวอย่างจากการทดลองของ Rykhitsaum และ Agarwal⁽²⁸⁾ พบว่า ผิวที่เหมาะสมต่อการทดสอบวัดค่าสี และการทดสอบด้วยสายนาคอปติไม่ควรเป็นผิวที่เรียบมากเพราะสายนาคอปติจะไม่เห็นสีที่แท้จริง และค่าสีที่

เปลี่ยนไปจะต้องใช้กระจกสะท้อนแสงช่วยในการวัดค่าสีจึงจะสามารถวัดค่าสีที่กระจายออกไปได้ทั้งหมด จึงจะเป็นค่าที่ถูกต้อง ในทางปฏิบัติควรเลือกใช้ความละเอียดที่ 600 Gnit จะเหมาะสมที่สุดยอมรับได้ทั้งการวัดด้วยสายตาและเครื่องวัดค่าสี โดยไม่ต้องใช้กระจกสะท้อนแสง (Specular Component) ช่วย เพราะจะมีผลต่อการวัดค่าสีน้อยมาก และสายตาสามารถสังเกตได้โดยตรงถึงการเปลี่ยนแปลงสีผิว และแนวการจัดผิวควรแบบ Random Patte

ค่าการเปลี่ยนแปลงของสีสามารถวิเคราะห์ด้วยสายตาได้โดยตรง แต่เมื่อต้องการทราบเชิงปริมาณ สามารถใช้เครื่องวัดค่าสีวัดได้ โดยที่ผ่านมาเครื่องที่ใช้กันจะใช้หลักการวัดค่า L, a, b จากนั้นคำนวณหาค่าความเปลี่ยนแปลงของสีเทียบกับมาตรฐานหรือค่าสีของชิ้นงานก่อนการทดสอบความสมการ

$$DE^2 = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)$$

เมื่อ $\Delta L = L_2 - L_1$, $\Delta a = a_2 - a_1$, $\Delta b = b_2 - b_1$

เมื่อค่า L_1, L_2 คือ ค่าความสว่างของชิ้นงานก่อนและหลังทดสอบ

a_1, a_2 คือ ค่าสีแดง - เขียวของชิ้นงานก่อนและหลังทดสอบ

b_1, b_2 คือ ค่าสีน้ำเงิน - เหลืองของชิ้นงานก่อนและหลังทดสอบ

ค่า DE ที่วัดได้นี้เป็นค่าทางเวกเตอร์ มีความหมายโดยรวมของค่าสีที่เปลี่ยนไป (ดูภาคผนวก)⁽²⁹⁾