

Gold Alloys

Part 3 : Special Colors of Gold

Ref C. W. Corti, Blue, Black and Purple! the Special Colours of Gold, *the International Jewellery Symposium, St Petersburg, 2006*

ดร. สายสมร นิยมสรวญ

23 สิงหาคม 2555

คณะอัญมณี มหาวิทยาลัยบูรพา วิทยาเขตจันทบุรี

Gold Alloys

Part 3 : Special Colors of Gold

ด้วยเทคโนโลยีในปัจจุบันทำให้สามารถผลิตทองมีสีต่างๆ ได้อย่างหลากหลาย เช่น การเกิดสารประกอบเชิงโลหะผสม (Intermetallic gold compound) และ กระบวนการปรับปรุงทางพื้นผิว (Surface oxide layers และ Surface treatment) เป็นต้น ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

Intermetallic gold compounds

โลหะผสมทองที่มีสีอื่นๆ เช่น ม่วง น้ำตาล ดำและฟ้า กำลังได้รับความนิยมเพิ่มขึ้น โลหะผสมทองสีต่างๆ เหล่านี้เกิดจากการผสมของโลหะบางชนิดกับทองทำให้ได้สารประกอบเชิงโลหะผสมที่เรียกว่า intermetallic compound ซึ่งจะมีสมบัติที่แตกต่างจากสมบัติของโลหะตั้งต้นอย่างมาก โดยจะมีลักษณะเฉพาะของสารประกอบเคมี คือ มีส่วนผสมระหว่างโลหะผสมที่เป็นค่าคงที่ เช่น intermetallic compounds ของทองและทองแดง คือ AuCu และ AuCu₃ (สัดส่วนโดยจำนวนอะตอมของทองต่อทองแดง คือ 1:1 และ 1:3 ตามลำดับ) เป็นต้น โดยทั่วไป intermetallic compounds จะมีลักษณะแข็งและเปราะ ไม่สามารถตีขึ้นรูปได้ จึงทำให้ไม่สามารถนำมาขึ้นรูปเป็นเครื่องประดับได้เช่นโลหะผสมทอง โดยทั่วไป แต่เหมาะกับการขึ้นรูปด้วยการเจียระไน และฝังลงในเครื่องประดับ สารประกอบเชิงโลหะผสมของทองที่สามารถมีสีต่างๆ หลากหลาย เกิดได้จากการผสมโลหะทองกับโลหะต่างๆ จนเกิดเป็น intermetallic compounds ที่มีสีต่างๆ ดังแสดงเป็นตัวอย่างในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 โลหะผสมทองสีต่างๆ ประเภท intermetallic compounds¹

Alloy	Au	Ag	Cu	Al	Fe	In	Co
Red gold	50.0	-	50.0	-	-	-	-
Blue gold	75.0	-	-	-	25.0	-	-
Blue gold	46.0	-	-	-	-	54.0	-
Purple gold	80.0	0	-	20.0	-	-	-
Black gold	75.0	-	-	-	-	-	25.0

Purple Gold

¹ C. Cretu, E. van der Lingen, Coloured Gold Alloys, Gold Bulletin 32 (4),1999 , p 115-126

โลหะผสมของทองที่มีสีม่วง(purple หรือ violet) เป็นที่รู้จักในชื่อ “purple gold” หรือ “amethyst gold หรือ violet gold” ได้แก่ Intermetallic compound ของ AuAl_2 (หรือ $\text{Au}_6\text{Al}_{11}$) โดยประกอบด้วยทอง 79% และ อะลูมิเนียม 21% โดยน้ำหนัก สามารถทำเครื่องประดับที่มีทอง 18 กระรัต (K) มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าทองและอะลูมิเนียม สารประกอบเชิงโลหะผสมนี้พบในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์เมื่อมีการเชื่อมเส้นลวดทองเข้ากับแผ่นอะลูมิเนียมที่อุณหภูมิสูงกว่า 250°C ในกระบวนการดังกล่าวสามารถเกิด intermetallic compound ได้หลายชนิด โดยสีม่วงจะปรากฏถ้ามีอะลูมิเนียมอย่างน้อย 15% โดยน้ำหนัก เมื่อปริมาณของอะลูมิเนียมมากขึ้นสีของโลหะผสมเปลี่ยนแปลงสู่สีของอะลูมิเนียม เนื่องจากโลหะทั้งสองชนิดมีความสามารถในการแพร่ที่แตกต่างกันทำให้ออยเชื่อมเกิดรูพรุน และเปราะเสียหายได้ง่ายเรียกว่า “purple plaque”

จากการค้นพบ purple plaque นำมาสู่การพัฒนาของ purple gold มาเป็นเครื่องประดับ ดังรูปที่ 1 ภาพแสดงเครื่องประดับทองสีม่วงที่ผ่านกระบวนการหล่อ เนื่องจากความแข็งแรงแต่เปราะของทองสีม่วง จึงนำมาเจียรไนแล้วจึงฝังลงบนตัวเรือนทอง



รูป 1 Purple gold

กระบวนการทำ purple gold สามารถทำได้ด้วยเทคนิค powder metallurgy โดยมีสิทธิบัตรของญี่ปุ่นอ้างว่าเมื่อเติม 7-30% โคบอลต์ นิกเกิล หรือ แพลเลเดียมลงในผงของทองและอะลูมิเนียม สามารถทำการขึ้นรูปโลหะผสมดังกล่าวด้วยวิธีการอัดแบบและเผาผนึก (sintering) ทำให้ได้ทองสีม่วงที่สามารถนำมาใช้งานเครื่องประดับได้ โดยปริมาณทองที่ใช้ประมาณ 70-85% โดยน้ำหนัก

วิธีการเตรียมทองสีม่วงอีกวิธีทำโดยการดึงเส้นลวดอะลูมิเนียมที่เคลือบผิวด้วยทองและเส้นลวดทองเคลือบผิวด้วยอะลูมิเนียมเข้าด้วยกันโดยผ่านกระบวนการทางความร้อนเพื่อให้เกิดการแพร่ (thermal diffusion treatment) ภายใต้บรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจน(reducing atmosphere) ที่อุณหภูมิ $450-700^\circ\text{C}$ ทำให้ได้เส้นลวดของทองสีม่วงที่แข็งแรงและดัดงอได้ อย่างไรก็ตาม ความเปราะของ AuAl_2 สามารถแก้ไขได้ด้วยการทำให้ขนาดของเกรนของโลหะผสมมีขนาดเล็กกว่า $50\ \mu\text{m}$ ซึ่งทำได้โดยการทำ hot working หรือ quenching

Blue : Intermetallic compounds สองชนิดที่ทำให้ทองมีสีฟ้า ได้แก่ AuIn_2 มีส่วนผสมของทอง 46% และ อินเดียม 54% โดยน้ำหนัก มีสีฟ้าสว่าง (มีจุดหลอมเหลวที่ 544°C) และ AuGa_2 ซึ่งมีทอง 58.5% และ แกลเลียม 41.5% โดยน้ำหนัก ซึ่งมีสีทึบฟ้า ทองสีฟ้าในท้องตลาดไม่ค่อยเป็นที่แพร่หลายเนื่องจากเป็นสีฟ้าอ่อน และโลหะผสมค่อนข้างอ่อนทำให้เกิดรอยขีดข่วนได้ง่าย มีค่าความแข็งที่วัดได้ประมาณ 140 HV

Green : Intermetallic compounds สองชนิดที่ทำให้ทองมีสีเขียว ได้แก่ Au_4K มีส่วนผสมของทอง และโพแทสเซียม (K) ซึ่งให้สีเขียวมะกอก และ Au_2Rb มีส่วนผสมของทองและรูบิเดียม ซึ่งมีสีเขียวเข้ม นอกจากนี้ Au_2K ยังให้สีม่วงออกแดง อย่างไรก็ตามโลหะผสมเหล่านี้ยังไม่สามารถนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องประดับได้ในเชิงปฏิบัติ

Gold intermetallic compounds ต่างๆ เหล่านี้ สามารถทำการขึ้นรูปด้วยการหล่อแบบได้ในเตาหลอมสุญญากาศ วิธีการพ่นด้วยความร้อน (thermal spray) และสามารถผ่านวิธีการเคลือบผิวแบบ physical vapour deposition

Surface oxide layers และ Surface treatment

สีของโลหะสามารถทำให้มีหลากหลายได้โดยกระบวนการทางเคมีบนพื้นผิว เช่น การเกิดสี turquoise blue บนผิวของโลหะทองแดงรู้จักกันในนามของ patination การเกิดสีน้ำตาลดำบนผิวทองสำริด หรือเกิดการหมองของเงิน ซึ่งผิวเกิดมีสีดำเนื่องจากการเกิดสารประกอบซัลเฟตของเงินและทองแดง ทั้งหมดนี้คือการเกิดฟิล์มสีบนผิวโลหะเนื่องด้วยปฏิกิริยาเคมีกับสิ่งแวดล้อม สำหรับทองแดงหรือทองสำริดนิยมการสร้างผิวฟิล์ม oxide ทำให้เกิดสีต่างๆ นอกจากนี้การเกิดฟิล์มออกไซด์บนผิวโลหะอลูมิเนียม ไทเทเนียม และไนโอเบียมเรียกว่า anodize ทำให้เกิดผิวสีบนโลหะเนื่องจากการเกิดการแทรกสอดของสีบนชั้นฟิล์มดังกล่าว หรือการใส่สารให้สี (dyes) ในฟิล์มออกไซด์ ซึ่งวิธีการต่างๆ เหล่านี้ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้กับทองเพื่อให้เกิดทองสีต่างๆ

Black gold :

ทองสีดำโดยปกติ ประกอบด้วยโคบอลต์ซึ่งทำให้เกิดฟิล์มออกไซด์ของโคบอลต์ที่ผิวหลังให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $700 - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ โลหะผสมอื่นๆ ที่สามารถทำให้เกิดผิวสีดำ ได้แก่ ทองแดง เหล็ก และไทเทเนียม ทองสีดำอาจผสมโลหะในกลุ่มแพลทินัม เงิน หรือ นิกเกิล

การชุบเคลือบ black rhodium หรือ black ruthenium บนผิวของเครื่องประดับที่ทำจากทอง ด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี โดยผิวเคลือบที่ได้มีความหนาประมาณ $0.5\text{ }\mu\text{m}$ หลังจากนั้นมีการทำการชุบเคลือบอีกครั้งเพื่อให้สีติดทนทานและป้องกันการขูดขีด สีที่ได้ตั้งแต่สีเทาจนถึง anthracite black ความแข็งของผิวเคลือบมีค่าประมาณ 230-310 HV โดยความแข็งขึ้นอยู่กับปริมาณของสีดำในผิวเคลือบ การชุบเคลือบ

โลหะผสมทองให้มีสีดำด้วยวิธีนี้มีแพร่หลายในท้องตลาด อย่างไรก็ตามผิวเคลือบทองสีดำจะไม่คงทนเมื่อเวลาผ่านไป

ในกระบวนการอบอ่อนโลหะผสมทองโดยทั่วไป สามารถเกิดคราบดำบนผิวได้เนื่องจากการเกิดออกซิเดชันของทองแดงที่ผสมอยู่ แต่คราบสีดำนี้จะไม่อยู่คงทน จึงได้มีการพัฒนาโลหะผสมทองที่เหมาะสมที่จะเกิดคราบสีดำบนผิวได้อย่างสวยงามและคงทน โดยการผสมโคบอลต์ ซึ่งสามารถเกิดออกไซด์สีดำเมื่อโลหะผสมทองดังกล่าวอยู่ภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจน ที่อุณหภูมิประมาณ 700-950 °C ประมาณ 20-60 นาที โดยมีความหนาประมาณ 0.1-10 μm ซึ่งกระบวนการนี้จะทำในขั้นตอนตกแต่งผิวของเครื่องประดับ ด้วยวิธีการเดียวกันนี้โลหะทองที่มีการผสมกับนิกเกิล เหล็ก ไทเทเนียม เงินหรือโลหะในกลุ่มของแพลทินัม สามารถเกิดออกไซด์สีเทาได้ด้วย



Black gold jewelry

การเคลือบผิวโดยกระบวนการทางเคมี (Chemical vapour deposition) สำหรับเคลือบผิวของนาฬิกาด้วยผิวเคลือบของ amorphous carbon ทำให้ได้ผิวเคลือบสีดำที่มีความหนาประมาณ 1.0-1.5 μm ที่ทนการขีดข่วนและการกระแทกได้เป็นอย่างดีและมีความเงางาม ความแข็งของผิวเคลือบมีค่าประมาณ 1800-2000 HV จะเห็นว่าผิวเคลือบสีดำด้วยวิธีการนี้มีความแข็งแรงมากกว่าผิวเคลือบของ black ruthenium ที่เคลือบด้วยวิธีไฟฟ้าเคมี

Patination เป็นกระบวนการทางเคมีโดยการใช้สารประกอบออกซิเจนและซัลเฟอร์ทำให้เกิดผิวสีดำหรือสีอื่นๆ บนโลหะผสมทอง ซึ่งโดยทั่วไปสีดำที่ปรากฏเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยากับทองแดงที่อยู่ในโลหะผสมนั่นเอง โดยใช้สารละลายซึ่งรู้จักในนามของ 'Liver of Sulphur' หรือ 'aqua ammonia' สามารถทำให้เกิดสีบนโลหะผสมทองที่มีปริมาณทองแดงอยู่มากเพียงพอ เช่น ทอง 18 กะรัต หรือ น้อยกว่า

Brown Gold

ทองสีช็อกโกแลตเริ่มเป็นแนวโน้มใหม่ของตลาดเครื่องประดับ โดยวิธีการผลิตคล้ายกับทองสีดำคือการเคลือบผิว เช่นการเกิดออกซิเดชัน การเคลือบด้วยวิธี PVD ของ brown zirconium nitride หรือการทำ patina ด้วย liver of sulphur ผิวออกไซด์สีน้ำตาลสามารถพบได้ในเหล็ก แมงกานีส

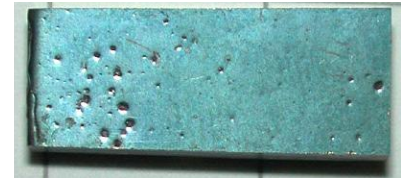


Brown gold jewellery

นิกเกิล และ ทองแดง โดยสิทธิบัตรของประเทศญี่ปุ่นอ้างว่าสามารถผลิตทองสีน้ำตาลด้วยปริมาณส่วนผสมของโลหะผสมทอง 60-95% ที่ประกอบด้วยเงินน้อยกว่า 30% หรือ นิกเกิลน้อยกว่า 30% และแมงกานีส 5-40% ความเข้มของสีน้ำตาลเพิ่มขึ้นตามเวลาที่เกิดออกซิเดชัน

Blue gold

ทองสีฟ้าเกิดได้จากการเกิดออกซิเดชันของโลหะผสมทองซึ่งได้รับการจดสิทธิบัตรในประเทศสวีตซ์ ได้แก่ ทอง 20 กระรัต เมื่อผสมกับ เหล็ก 14.4 wt% และ นิกเกิล 0.6 wt% จะให้ออกไซด์ฟิล์มสีฟ้าสวยงาม โลหะผสมทองที่มี อะเซนิก (As) หรือ เหล็ก 25 wt% จะให้สีฟ้าที่เกิดจากการแทรกสอดของแสง โลหะผสมทอง 75 wt% ที่ประกอบด้วยเหล็ก 23 wt% และทองแดง 2 wt% (ดังแสดงในรูป) จะเกิดฟิล์มสีฟ้าเมื่อทำให้เกิด oxidation ที่อุณหภูมิ 400-500 °C บนฟิล์มออกไซด์ และเมื่อผสมโครเมียม 2 wt% จะมีสีม่วงแดงเกิดขึ้นพร้อมกับสีฟ้า เมื่อทำให้เกิด oxidation ที่อุณหภูมิต่ำ ทั้งทองสีฟ้า ทองสีดำ ออกฟ้า หรือ ทองสีดำ เกิดจากการเกิด oxidation ของโลหะผสมทอง



Blue gold จากการเกิดฟิล์มออกไซด์ที่ผิว

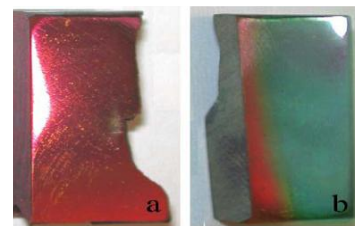
ทอง 20 – 23 กระรัต ผสมกับ ruthenium , rhodium และ โลหะผสมอื่นๆ เมื่อนำไปทำการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อน (heat treatment) ที่ 1800 °C จะให้สีฟ้าเข้มของไพลิน ผิวสีฟ้าที่เกิดขึ้นมีความหนาถึง 3 – 6 ไมครอน

ทอง 18 กระรัต ประกอบด้วยเหล็ก 24.4 wt% และนิกเกิลอยู่ไม่เกิน 0.6 wt% จะเกิดผิวฟิล์มของออกไซด์สีฟ้า เมื่อผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อน (heat treatment) ในบรรยากาศที่อุณหภูมิ 450 – 600 °C เป็นเวลา 10 – 12 นาที โดยฟิล์มสีฟ้าจะมีสีฟ้าออกเขียวเมื่อปริมาณทองมีมากขึ้นถึง 85 wt%

Future Gold color

Green gold : สิทธิบัตรจากประเทศญี่ปุ่นอ้างการผลิตทองสีเขียวโดยวิธี patination ของทองแดงที่มีในโลหะผสมทองที่มีปริมาณทองแดงอยู่ 15-67.5%

Red gold : จากกระบวนการผลิต blue gold จะสามารถได้สีม่วงแดงได้จากการทำ oxidation ของทอง 18 กระรัต ที่อุณหภูมิต่ำ โดยโลหะผสมทองประกอบด้วย เหล็กและทองแดง และมีโครเมียม 2% จากวิธีการของ black rhodium ได้มีการพัฒนาให้ได้สี



Red gold 18 K ของ Au-Fe-Cu และ 2% Cr เมื่อ oxidation ที่ (a) อุณหภูมิต่ำ (b) อุณหภูมิสูง

ฟ้าและสีแดงด้วย โดยยังไม่นำมาใช้กับเครื่องประดับ โดยผิวเคลือบที่ได้ความสามารถในการทนการขีดขีดได้เป็นอย่างดี และมีความหนาประมาณ 0.3 μm ซึ่งอ้างว่าสามารถใช้ในการเคลือบผิวของทอง เงินและนิกเกิลได้

การเกิดสีของทองสามารถทำได้ด้วยสารประกอบ boron (boronising treatment) โลหะผสมทองถูกนำเข้าสู่กระบวนการ boronising treatment ด้วยความร้อน พบว่าสามารถเกิดชั้นสีบางๆ ที่ผิว โดยสีต่างๆ เกิดจากการผสมทองด้วยโลหะต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงสีของทองจากกระบวนการ boronising

Alloy	Colour
Gold – lanthanum Gold – cerium Gold – neodymium	Purple blue or blue
Gold – holmium	Deep grey
Gold – beryllium	Red – purple
Gold – manganese	Yellowish – brown
Gold – yttrium	No change

การพัฒนาสีต่างๆ ของโลหะผสมทองยังมีวิธีต่างๆ อีกมากมายที่ยังไม่ได้รับการเปิดเผย ความสำเร็จของการเกิดสีด้วยสารประกอบ sulphides และ borides ทำให้มีความเป็นไปได้สำหรับสารประกอบอื่นๆ เช่น nitrides, selenides และ silicides ซึ่งจะเห็นได้ว่า สารประกอบ titanium nitride มีสีทอง

ด้วยเทคโนโลยีระดับนาโน มีการใช้ผงทองขนาดนาโนมาเป็นสารให้สีในแก้วซึ่งได้สีแดงทับทิม ซึ่งเป็นเทคนิคเดียวกันกับการทำสีม่วงอมแดงในภาชนะแก้วต่างๆ ผงทองที่ให้สีในแก้วนี้ได้รับฉายาว่า ‘Purple of Cassius’ ในทำนองเดียวกันผงเงินระดับนาโนจะให้สีเหลือง และถ้านำผงเงินและผงทองมาใช้ร่วมกันจะทำให้สีเปลี่ยนจากม่วงไปเป็นชมพู

ทองสามารถมีสีต่างๆ ได้มากมาย ด้วยกระบวนการที่หลากหลาย ทั้งที่เกิดจากการผสมกับโลหะชนิดอื่นๆ เกิดจากปฏิกิริยาที่ผิวโลหะผสม หรือจากกระบวนการเคลือบผิวต่างๆ อย่างไรก็ตามวิธีการต่างๆ เหล่านี้ยังมีข้อเสีย เช่น โลหะผสมทองมีข้อเสียคือมีความเปราะ และผิวเคลือบไม่คงทนถาวรสามารถหลุดลอกหรือถูกขีดข่วนได้