

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของวิทยานิพนธ์ [1, 2]

แก้ว หมายถึง วัสดุแข็งที่มีรูปลักษณะอยู่ตัว และเป็นเนื้อเดียว โดยปกติแล้วเกิดจากการเย็นตัวลงอย่างฉับพลันของวัสดุหลอมหนืด ซึ่งทำให้การแข็งตัวนั้นไม่ก่อผลึก ตัวอย่างเช่น น้ำตาลซึ่งหลอมละลายและถูกทำให้แข็งตัวอย่างรวดเร็ว อาจด้วยการหยดลงบนผิวเย็น น้ำตาลที่แข็งตัวนี้จะมีลักษณะเป็นเนื้อเดียว ไม่แสดงให้เห็นถึงลักษณะที่เป็นผลึก ซึ่งสามารถสังเกตได้จากรอยแตกหักซึ่งมีลักษณะละเอียด (conchoidal fracture) แก้วสามารถที่จะเกิดได้หลากหลายวิธี โดยการที่จะเลือกวัตถุดิบ จะต้องมีการคำนวณเพื่อหาปริมาณสารที่ต้องการใช้ในสูตรการหลอมแก้ว เนื่องจากสารที่ต้องการใช้ในสูตรการหลอมแก้วได้มาจากปฏิกิริยาของวัตถุดิบ โดยในระหว่างการหลอมวัตถุดิบจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี และโครงสร้าง โดยจะทำให้เกิดฟองอากาศ ที่ต้องกำจัดออกไป โดยในผลิตภัณฑ์เชิงพาณิชย์ที่ต้องการการขึ้นรูปทรงที่เฉพาะ จะทำโดยมีการใช้กระบวนการทางความร้อนเข้าช่วย เพื่อกำจัดความเค้นที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว และการปรับปรุงให้แก้วมีความแข็งแรงขึ้นโดยการอบเทมเปอร์ (temper) แก้วโดยทั่วไปนั้นทำจาก ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ซึ่งอาจอยู่ในรูปของสารประกอบทางเคมีใน แร่ควอตซ์ (quartz) หรือในรูป polycrystalline ของทราย ซิลิกาบริสุทธิ์ มีจุดหลอมเหลวที่ประมาณ 2000°C เพื่อความสะดวกในกระบวนการผลิต จะมีการผสมสาร 2 ชนิดลงไป ด้วย ชนิดแรกคือ โซดาแอส (soda ash) ซึ่งมีองค์ประกอบหลักคือ โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) หรือสารประกอบโปแทสเซียม เช่น โปแทสเซียมคาร์บอเนต เพื่อช่วยให้อุณหภูมิในการหลอมเหลวนั้นต่ำลงอยู่ที่ประมาณ $1000 - 1500^\circ\text{C}$ แต่อย่างไรก็ตามสารนี้จะส่งผลข้างเคียงทำให้แก้วนั้นละลายน้ำได้ จึงต้องมีการเติมสารอีกชนิด คือ หินปูน ซึ่งมีองค์ประกอบหลักคือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) โดยเมื่ออยู่ในเนื้อแก้ว จะกลายเป็นแคลเซียมออกไซด์ เพื่อทำให้แก้วนั้นไม่ละลายน้ำ แก้วสามารถเกิดสีได้จากการเจือโลหะทรานซิชัน โดยสีของแก้วขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของการเจือโลหะทรานซิชัน ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของธาตุต่างๆ การเจือด้วยโลหะทรานซิชัน ส่งผลกระทบต่อสีของแก้ว และยังส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพของแก้ว เช่น ความหนาแน่น ปริมาตรเชิงโมล ค่าดัชนีหักเห เป็นต้น สำหรับโครเมียมจัดเป็นโลหะทรานซิชันในแถวที่ 1 เป็นธาตุตัวที่ 24 ในตารางธาตุ มีน้ำหนักอะตอมเท่ากับ 51.996 กรัม/โมล จัดเรียงอิเล็กตรอนได้เป็น $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ โดยโครเมียมจะมีเลขออกซิเดชันได้หลายค่า ตั้งแต่ +3 ถึง +6 แต่โดยทั่วไป จะมีเลขที่ออกซิเดชันเสถียร ได้แก่ +3 และ +6 ซึ่งสามารถตรวจสอบสีได้จากการดูดกลืนแสง สำหรับงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของโครเมียมในแก้วโซดาไลม์ซิลิเกต

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการเตรียมแก้วตัวอย่างโดยวิธีการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว
2. เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของการเจือโครเมียมในแก้วตัวอย่าง
3. เพื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหลอมเหลวของแก้วตัวอย่าง

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yong G.C. และคณะ [3] (2000) ได้ศึกษาแก้วโซดาไลม์ซิลิเกตสูตร $15\text{Na}_2\text{O} : 15\text{CaO} : 70\text{SiO}_2$ และแก้วแคลเซียมอลูมิเนตสูตร $10\text{MgO} : 55\text{CaO} : 35\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งเจือด้วยโครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) ความเข้มข้น $0.03 \text{ mol}\%$ และเตรียมด้วยวิธีหลอมแบบลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว พบว่าแก้วทั้งสองระบบจะดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 370 nm ซึ่งสัมพันธ์กับโครเมียมไอออน $6+$ แต่แก้วแคลเซียมอลูมิเนตมีค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงที่สูงกว่า นอกจากนั้นยังพบว่าแก้วโซดาไลม์ซิลิเกตดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 650 nm ซึ่งสัมพันธ์กับโครเมียมไอออน $3+$ และแก้วแคลเซียมอลูมิเนตดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 620 nm ซึ่งสัมพันธ์กับโครเมียมไอออน $4+$ แต่ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีค่าที่ต่ำกว่า เมื่อเทียบกับการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 370 nm ของแก้วทั้งสอง

Veeraiah N. และ Durga D.K. [4] (2002) ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของแก้วสูตร $40\text{ZnF}_2 : (10-x)\text{As}_2\text{O}_3 : 50\text{TeO}_2 : x\text{Cr}_2\text{O}_3$ เมื่อ x เท่ากับ $0-0.6 \text{ wt}\%$ ถูกเตรียมโดยการหลอมในเบ้าทองคำขาว (platinum crucible) ที่อุณหภูมิ 720°C และ 750°C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปอุ่นที่อุณหภูมิ 200°C เมื่อนำไปวัดความหนาแน่นพบว่า การเจือโครเมียมที่ความเข้มข้นสูงขึ้น ส่งผลให้ความหนาแน่นมีค่าเพิ่มมากขึ้น แต่มวลโมเลกุลของแก้วลดลงเนื่องจากโครเมียมที่เข้าไปแทนที่อะซิติกมีมวลโมเลกุลน้อยกว่า เมื่อนำแก้วไปวัดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น $350-800 \text{ nm}$ พบแถบการดูดกลืน 5 แถบ ได้แก่ $453, 367, 641, 671$ และ 710 nm การเพิ่มความเข้มข้นของโครเมียมไม่ส่งผลต่อตำแหน่งของแถบการดูดกลืน แต่ส่งผลต่อความเข้มของการดูดกลืน ซึ่งให้ค่าความเข้มแสงสูงสุดเมื่อเจือโครเมียมความเข้มข้น $0.3 \text{ wt}\%$ และความเข้มแสงจะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโครเมียมสูงขึ้น เมื่อสังเกตในช่วงความยาวคลื่น 367 nm พบว่าโครเมียมที่ความเข้มข้น $0.1-0.3 \text{ wt}\%$ แถบการดูดกลืนมีการเลื่อนไปทางความยาวคลื่นมาก ในขณะที่เดียวกัน โครเมียมที่ความเข้มข้น $0.4-0.6 \text{ wt}\%$ แถบการดูดกลืนจะเลื่อนไปทางความยาวคลื่นสั้น

Rami M.R. และคณะ [5] ได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของแก้วเลดอลูมิเนียมบอเรตสูตร $19\text{PbO} : 5\text{Al}_2\text{O}_3 : (76-x)\text{B}_2\text{O}_3 : x\text{Cr}_2\text{O}_3$ เมื่อ x เท่ากับ $0-0.4 \text{ mol}\%$ เมื่อนำไปทดสอบ พบว่าความหนาแน่นมีค่า

ลดลงเมื่อโครเมียมออกไซด์เพิ่มขึ้น เกิดจากการที่โครเมียมออกไซด์ประพฤติตัวเป็นตัวสร้างพันธะและโบรอนออกไซด์เปลี่ยนรูปทรงจากไตรโกนอนเป็นเตตระฮีดรอล ผลการวัดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 275-800 nm พบแถบการดูดกลืนแสงเด่นชัด 4 แถบ คือ 330 nm (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$), 440 nm (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$), 645 nm (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$) และ 710 nm (${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$) เมื่อนำไปวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่นตั้งแต่ 200-4000 cm^{-1} ณ อุณหภูมิห้อง พบแถบการดูดกลืน 3 กลุ่ม ได้แก่ ช่วงเลขคลื่น 1200-1600 cm^{-1} เป็นกลุ่มการสั่นแบบยืด-หดของพันธะโบรอนออกไซด์ในรูปทรงไตรโกนอน (BO_3 unit) ช่วงเลขคลื่น 800-1200 cm^{-1} เป็นกลุ่มการสั่นแบบยืด-หดของพันธะโบรอนออกไซด์ในรูปทรงเตตระฮีดรอล (BO_4 unit) และที่เลขคลื่น 710 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับกลุ่มการงอของพันธะโบรอนกับออกไซด์ (B-O-B)

Veeraiah N. และคณะ [6] ได้ศึกษาผลของโครเมียมไอออนในแก้วเคลดแกลเลียมฟอสเฟตสูตร $40\text{PbO} : (10-x)\text{Ga}_2\text{O}_3 : 50\text{P}_2\text{O}_5 : x\text{Cr}_2\text{O}_3$ เมื่อ x เท่ากับ 0-1.0 mol% เมื่อนำไปวัดความหนาแน่นพบว่าความหนาแน่นมีค่าลดลงเมื่อโครเมียมออกไซด์เพิ่มมากขึ้น นำไปวัดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 300-800 nm พบการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 453 nm (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$), 641 nm (${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$), 671 nm (${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$) และ 712 nm (${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$) ซึ่งสัมพันธ์กับโครเมียมไอออน 3+ โดยความเข้มข้นของโครเมียมส่งผลต่อความเข้มแสงของพีก กล่าวคือความเข้มแสงจะสูงสุดที่โครเมียมความเข้มข้น 0.4 mol% และลดลงมาเมื่อเพิ่มโครเมียมมากขึ้น แต่ต่อมาได้พบพีกที่ความยาวคลื่น 370 nm ซึ่งสัมพันธ์กับโครเมียมไอออน 6+ แสดงให้เห็นว่าโครเมียมมีการเปลี่ยนเลขออกซิเดชันจาก 3+ เป็น 6+ เมื่อเจือความเข้มข้นจนถึง 0.4 mol% สำหรับลักษณะการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในโหมดการส่งผ่าน พบกลุ่มการสั่นของโครเมียมออกไซด์ (CrO_4^{2-}) ที่เลขคลื่น 890 cm^{-1}

Fouas E.D. และ Fathy A.A. [7] ได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางแสงของแก้วลิเทียมลูมิเนตซิลิเกต สูตร $24.30\text{Li}_2\text{O} : 3.78\text{Al}_2\text{O}_3 : 71.90\text{SiO}_2$ เมื่อเจือโครเมียมออกไซด์ 0.2 0.4 และ 0.6 g โดยหลอมที่อุณหภูมิ 1400°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปอุ่นที่อุณหภูมิ 400-500°C เมื่อนำไปวัดความหนาแน่นพบว่าความหนาแน่นของแก้วตัวอย่างเพิ่มขึ้นเมื่อโครเมียมออกไซด์เพิ่มขึ้น แต่ปริมาตรเชิงโมลาร์มีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่าแก้วมีการอัดแน่นกันมากขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากพฤติกรรมหดตัวของโครเมียมไอออน 3+ ภายในโครงสร้าง ต่อมาวัดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น 200-1600 nm พบการดูดกลืนที่ประมาณ 430 nm (${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$) และ 640 nm (${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_2$) โดยพบว่า การเจือโครเมียมที่ 0.2 g ทำให้แถบการดูดกลืนเลื่อนจากความยาวคลื่น 430 nm ไปที่ 380 nm ซึ่งสัมพันธ์กับโครเมียมไอออน 6+ ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$) เนื่องจากการถ่ายเทประจุของโครเมียม จากไอออน 3+ เป็นไอออน 6+ แต่เมื่อพิจารณาที่โครเมียมออกไซด์ 0.4 และ 0.6 g พบว่าพีกการดูดกลืนมีการเลื่อนไปทางความยาวคลื่นมากขึ้น แสดงว่าโครเมียมได้เปลี่ยนจากไอออน 6+ เป็นไอออน 3+ และโครเมียมออกไซด์ประพฤติตัวเป็น

ตัวปรับสภาพแก้ว (modifier) ไปทำลายพันธะของออกซิเจน (NBO) โดยการเพิ่มขึ้นของโครเมียมออกไซด์ส่งผลให้การทำลายพันธะออกซิเจนเพิ่มมากขึ้นด้วย สำหรับการวัดการดูดกลืนแสงอินฟราเรดช่วงความยาวคลื่น $400-2000\text{ cm}^{-1}$ ณ อุณหภูมิห้อง พบกลุ่มการดูดกลืน ได้แก่ กลุ่มการสั่นพันธะยึด-หดแบบไม่สมมาตรของซิลิกอนกับออกซิเจน (Si-O-Si) ที่เลขคลื่น 1050 cm^{-1} แบบสมมาตร (Si-O-Si) ที่เลขคลื่น 728 และ 468 cm^{-1} โดยการเพิ่มโครเมียมออกไซด์ไม่ส่งผลกับตำแหน่งและความเข้มแสงของพีค แสดงว่าโครเมียมออกไซด์ประพฤติตัวเป็นตัวปรับสภาพแก้ว

Thiemsorn W. และคณะ [8] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันและสมบัติการดูดกลืนแสงของแก้วโซดาไลม์ซิลิเกตสูตร $66-74\text{SiO}_2 : 11-19\text{Na}_2\text{O} : 11\text{CaO} : 3\text{MgO} : 1\text{Al}_2\text{O}_3$ เมื่อเจือโครเมียมออกไซด์ $0.07\text{ mol}\%$ เตรียมโดยการหลอมที่อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นทำให้แก้วเย็นตัวลงด้วยน้ำ และนำไปอุ่นที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 15 นาที และลดอุณหภูมิลงที่อุณหภูมิห้อง เมื่อวัดความหนาแน่นและดัชนีหักเห พบว่าค่าความหนาแน่นและค่าดัชนีหักเหมีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณโซเดียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ต่อมาได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันในสมการรีดอกซ์ พบว่าโครเมียมมีการเปลี่ยนไอออนจาก $3+$ เป็น $6+$ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของ optical basicity การกระจายออกซิเจนในระหว่างการหลอม การเปลี่ยนแปลงของออกไซด์ไอออน (oxide ion activity, a_{O_2}) และการเพิ่มขึ้นของโซเดียมออกไซด์ เมื่อวัดค่าการดูดกลืนแสงพบว่าแก้วเจือโครเมียมมีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 640 655 และ 690 nm ซึ่งสัมพันธ์กับสีเขียวของโครเมียมประจุ $3+$ โดยที่ความยาวคลื่น 655 nm เป็นค่าที่มีสัมประสิทธิ์การดูดกลืนสูงที่สุด แต่มีค่าลดลงเมื่อ optical basicity เพิ่มขึ้น เนื่องจากโครเมียม $3+$ ถูกออกซิไดซ์เป็นโครเมียม $6+$

Abo-Naf S.M. และคณะ [9] ได้ศึกษาการดูดกลืนแสงก่อนและหลังฉายรังสีแกมมาของแก้วแคลเซียมฟอสเฟตสูตร $x\text{CaO} : (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ เมื่อ x คือ $45, 50, 52.5, 55\text{ mol}\%$ เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ $0.05\text{ mol}\%$ เมื่อวัดการดูดกลืนแสงอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ณ อุณหภูมิห้อง พบการสั่นของโมเลกุล ได้แก่ กลุ่มของพันธะน้ำ (H_2O) ที่เลขคลื่น 3433 และ 3169 cm^{-1} กลุ่มการสั่นแบบงอของพันธะไฮโดรเจนกับออกซิเจน (H-O) ที่เลขคลื่น 1601 cm^{-1} เมื่อวัดการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่น $200-1000\text{ nm}$ โดยก่อนฉายรังสีแกมมาก่อนเจือโครเมียมออกไซด์ พบการดูดกลืนที่ความยาวคลื่น 350 nm และเมื่อเจือโครเมียมออกไซด์พบการดูดกลืนเพิ่มขึ้น 2 แถบ คือ 450 และ 650 nm ซึ่งสัมพันธ์กับสีเขียวของโครเมียมไอออน $3+$ การเพิ่มขึ้นของโครเมียมออกไซด์ส่งผลให้พีคเกิดการเลื่อนไปทางความยาวคลื่นที่ต่ำลง หลังจากการฉายรังสีแกมมา $1, 3, 7$ และ 10 Mrad พบว่าเกิดแถบการดูดกลืนขึ้น 5 แถบ คือ $540, 414, 335, 303$ และ 218 nm ซึ่งแสดงให้เห็นว่าหลังการฉายรังสีแกมมาเลขออกซิเดชันของโครเมียมมีประจุที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับก่อนการฉายรังสีแกมมา และแก้วตัวอย่างเปลี่ยนเป็นสีเหลืองอำพัน

1.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาข้อมูลเกี่ยวกับการเตรียมแก้วตัวอย่าง สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสงของแก้ว การเกิดสี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาหลักการการทำงานของเครื่องมือและหลักการวิเคราะห์ผลการทดลอง
3. เตรียมแก้วตัวอย่างที่เจือโครเมียมออกไซด์ โดยมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความเข้มข้นต่างๆ
4. ถ่ายรูปแก้วตัวอย่าง และนำแก้วตัวอย่างมาวิเคราะห์ทางกายภาพและทางแสง
5. สรุปลงและวิเคราะห์ผลการวัดความหนาแน่น การหักเหแสง การดูดกลืนแสง และการเกิดสี

1.5 ขอบเขตการดำเนินงาน

1. ศึกษาการเตรียมแก้วตัวอย่างในระบบโซดาไลม์ซิลิเกต โดยวิธีการลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว
2. ศึกษาผลของการเจือโครเมียม ที่ความเข้มข้น เท่ากับ 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 และ 0.05 mol% ของแก้วตัวอย่าง
3. ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการหลอมแก้วตัวอย่างที่ 1200, 1300, 1400 และ 1500°C
4. ศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางแสงของแก้วตัวอย่าง

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถอธิบายการเตรียมแก้วตัวอย่างในระบบโซดาไลม์ซิลิเกตโดยวิธีการลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว
2. สามารถอธิบายคุณสมบัติทางกายภาพและทางแสงของแก้วตัวอย่าง
3. สามารถอธิบายผลของความเข้มข้นของธาตุโครเมียม ที่เจือด้วยความเข้มข้น เท่ากับ 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 และ 0.05 mol% ในแก้วตัวอย่าง
4. สามารถอธิบายผลของอุณหภูมิการหลอมแก้วตัวอย่างที่ 1200, 1300, 1400 และ 1500°C