



รายงานการวิจัย เรื่อง

การสร้างสรรค์เคลือบผลึกสำหรับเครื่องปั้นดินเผาเพื่อการประหยัดพลังงาน

Creative Crystalline Glazes for Pottery for Energy Saving

ชื่อผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิตติ ยงวนิชย์
Assistant Professor Dr. Niti Yongvanich

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

ปีที่ดำเนินการเสร็จ พ.ศ. 2558



รายงานการวิจัย เรื่อง

การสร้างสรรค์เคลือบผลึกสำหรับเครื่องปั้นดินเผาเพื่อการประหยัดพลังงาน

Creative Crystalline Glazes for Pottery for Energy Saving

ชื่อผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิตติ ยงวนิชย์
Assistant Professor Dr. Niti Yongvanich

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

ปีที่ดำเนินการเสร็จ พ.ศ. 2558

กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร ประจำปี
งบประมาณ พ.ศ. 2557

บทคัดย่อ (Abstract)

ชื่อโครงการ การสร้างสรรค์เคลือบผลึกสำหรับเครื่องปั้นดินเผาเพื่อการประหยัดพลังงาน
ชื่อผู้วิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิติ ยงวนิชย์
คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม
มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์
แหล่งทุนอุดหนุนการวิจัย งบประมาณแผ่นดินประจำปี 2557
สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีที่เสร็จ 2558
ประเภทการวิจัย การวิจัยประยุกต์
สาขาวิชา สาขาวิชาศิลปะและศิลปะประยุกต์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ตรวจสอบผลของการเติมฟritต่อการลดจุดสุกตัวของเคลือบผลึกในระบบ $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ เคลือบสามารถหลอมตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำลงเมื่อเพิ่มปริมาณฟrit อย่างไรก็ตามการตกผลึกดูเหมือนจะถูกรบกวนจากการที่มีฟritในเคลือบซึ่งถูกพบโดยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ปริมาณการเติมฟritที่เหมาะสมที่ยังสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกและการโตของผลึกได้ด้วยการเผาแช่ที่ 1100°C คือ ปริมาณ 20% โดยน้ำหนัก พฤติกรรมการหลอมถูกตรวจสอบจากการสังเกตการเปลี่ยนแปลงเชิงกายภาพ รูปร่างของชิ้นงานในระหว่างการเผาเคลือบ โดยความหนืดได้ถูกวิเคราะห์โดยสมการของ Vogel-Fulcher-Tamman การเติมฟritช่วยลดจุดที่เคลือบยวบตัว (Softening point) ซึ่งสอดคล้องกับจุดที่เคลือบสุกตัว เมื่อตรวจสอบพื้นผิวเคลือบปรากฏลักษณะด้านในช่วงอุณหภูมิก่อนการสุกตัวซึ่งสามารถถูกอธิบายได้จากการเกิดผลึกวิลเลมไมต์ขนาดเล็กกระจายทั่วพื้นผิว อย่างไรก็ตาม ที่จุดสุกตัว ความมันวาวของเคลือบได้กลับมาอีกครั้ง ลักษณะเฉพาะของพันธะ Non-bridging oxygen ยังได้ถูกศึกษาเชิงลึกโดยเทคนิค Infrared spectroscopy ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงของเครือข่าย Si-O-Si จากการเติมฟrit

คำสำคัญ

เคลือบผลึก การตกผลึก ฟrit การหลอม

Research title	Creative Crystalline Glazes for Pottery for Energy Saving
Researcher	Assistant Professor Dr. Niti Yongvanich
Faculty	Faculty of Engineering and Industrial Technology Silpakorn University
Research Grants	Fiscal Year 2014 Research and Development Institute, Silpakorn University
Year of completion	2015
Type of research	Applied research
Subjects	Arts and applied arts

Abstract

This study investigated the influence of frit addition on the reduction of maturation point in crystalline glaze ($\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ system). Complete melting of the glaze occurred at lower temperatures as the amount of frit was increased. However, crystallization seemed to be retarded by the presence of frit as probed by X-ray diffraction (XRD). The optimal amount of frit was found to be 20 wt% at which crystal growth could be induced by long soaking firing at 1100°C. The melting behavior was also examined by physical changes in shape during real-time firing. The viscosity of glaze was also analyzed by the Vogel–Fulcher–Tamman equation. A decrease in softening point, directly related to maturation, was found to be lowered with higher amounts of frit. Upon inspection of the surface, the glaze became matt in the temperature range prior to the maturation point. This alteration in glossiness could be explained by emergence of microcrystalline willemite particles decorated all over the surface. At the maturation point, however, the glossiness of the glaze was restored. Utilization of infrared spectroscopy techniques revealed that frit addition resulted in modification on the Si-O-Si network in term of non-bridging oxygen characteristics.

Keywords

Crystalline glaze, crystallization, frit, melting

สารบัญ (Table of contents)

	หน้า
1. บทนำ (Introduction)	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	1
1.3 คำสำคัญ	1
2. ทฤษฎีและบทความที่เกี่ยวข้อง	2
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	2
2.2 บทความที่เกี่ยวข้อง	5
3. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	11
4. ผลการวิจัยและวิจารณ์	13
4.1 วิวัฒนาการการเกิดเฟส (Phase evolution)	13
4.2 พฤติกรรมการหลอม (Melting behavior)	16
4.3 ค่าความมันวาว (Gloss measurement)	23
4.4 ลักษณะพื้นผิวจาก Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	25
4.5 ลักษณะพื้นผิวจาก Raman spectroscopy	26
4.6 สมบัติเชิงความร้อนจากเทคนิค Differential Thermal Analysis (DTA)	33
4.7 สันฐานวิทยาของชิ้นงานเคลือบ	34
5. สรุปผลการวิจัย/ข้อเสนอแนะ (Conclusions/Suggestion)	41
6. บรรณานุกรม (Bibliography)	42

สารบัญตาราง (List of tables)

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สูตรเซเกอร์และองค์ประกอบทางเคมีของฟรिट	2
ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของผลึก Willemite	6
ตารางที่ 4.1 ลักษณะของชิ้นงานเคลือบแสดงพฤติกรรมการหลอม (สูตร F0 – F100) ที่อุณหภูมิการเผา 700°C, 900°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C และ 1250°C ณ เวลาใดๆในระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิการเผา	17
ตารางที่ 4.2 จุดเผาผนึก (Sintering), จุดอ่อนตัว (Softening) และจุดครึ่งทรงกลม (Half-sphere) ของชิ้นงานเคลือบ (สูตร F0 – F100) ที่บันทึก ณ เวลาใดๆในระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิการเผา	18
ตารางที่ 4.3 มุมสัมผัส (Contact angle, θ) ของชิ้นงานเคลือบ (สูตร F0 – F100) ที่บันทึก ณ เวลาใดๆในระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิการเผา	19
ตารางที่ 4.4 อุณหภูมิจุดอ้างอิงสำหรับการคำนวณค่าความหนืด (Viscosity) และค่าคงที่ VTF (VTF Constants) ของชิ้นงานเคลือบ (สูตร F0 – F100) ที่บันทึก ณ เวลาใดๆในระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิการเผา	22
ตารางที่ 4.5 ความถี่ (V), FWHM, พื้นที่ (A) และเปอร์เซ็นต์พื้นที่ (A%) ของแถบรามาน (Raman bands) ที่ได้จาก Deconvolution ของ spectrum เคลือบที่อุณหภูมิ 1125°C	31
ตารางที่ 4.6 ความถี่ (V), FWHM, พื้นที่ (A) และเปอร์เซ็นต์พื้นที่ (A%) ของแถบรามาน (Raman bands) ที่ได้จาก Deconvolution ของ spectrum เคลือบที่อุณหภูมิ 1200°C	32

สารบัญภาพ (List of illustrations)

	หน้า
รูปที่ 2.1 ทรงสี่หน้าของ SiO_4^- (ซ้าย) และภาพถ่ายแสดงแกนหมุนสามแกน (ขวา)	3
รูปที่ 2.2 ภาพถ่ายของหน่วยเซลล์ของผลึก willemite ตามแนวแกน c ในระบบผลึก Hexagonal ($Z = 18$)	3
รูปที่ 2.3 พลังงานอิสระของการเกิดนิวเคลียส (ΔG_c) เมื่อรัศมีของนิวเคลียสเปลี่ยนแปลงเปลี่ยนแปลง	4
รูปที่ 2.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก willemite	6
รูปที่ 2.5 ผลวิเคราะห์จากเทคนิค EDS	6
รูปที่ 2.6 ลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกวิลเลมไมต์	6
รูปที่ 2.7 การโตของผลึกวิลเลมไมต์	6
รูปที่ 2.8 X-ray spectrum การปลูกผลึก Zn_2SiO_4 บนแผ่น ZnO ด้วยความร้อนเวลา 2 ชั่วโมง	7
รูปที่ 2.9 รูป SEM ของ Zn_2SiO_4 ที่เจือด้วย Mn (ถูกตรึงแสดงการโตแบบปิดเกลียวบนเกรน (0001))	7
รูปที่ 2.10 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเคลือบที่มีอุณหภูมิเผาเคลือบ (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C, (e) 1200°C, (f) 1225°C และ (g) 1250°C	8
รูปที่ 2.11 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก willemite ที่อุณหภูมิการเผา 1000°C, 1100°C และ 1200°C	8
รูปที่ 2.12 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก willemite ที่อุณหภูมิการเผา 1230°C, 1250°C, 1270°C และ 1300°C	8
รูปที่ 2.13 ตัวอย่างชิ้นงานที่เกิดผลึกภายใต้อุณหภูมิการเผา (a) 1300°C (b) 1270°C (c) 1250°C และ (d) 1230°C	9
รูปที่ 2.14 กราฟ DTA ของการเติมฟริตบอแรกซ์ 50 wt% (A_2) และ 0 wt% (A_3)	9
รูปที่ 2.15 โครงสร้างจุลภาคของเคลือบผลึกที่เติม TiO_2 3% ให้ความร้อนโดยเลี้ยงผลึกที่ (a) 1180°C (b) 1080°C	10
รูปที่ 2.16 (a) เคลือบผลึก และ (b) เคลือบผลึกที่เติม TiO_2	10
รูปที่ 2.17 ชิ้นงานตัวอย่างที่เติม Zn_2TiO_4 (a) 0 wt% (b) 5 wt%	10
รูปที่ 4.1. XRD patterns ของเคลือบสูตร (a) F0 และ (b) F100 ที่ถูกเผาที่ 975°C, 1050°C, 1125°C และ 1200°C	13
รูปที่ 4.2 XRD patterns ของเคลือบสูตร F0, F20, F40, F60, F80 และ F100 ที่ถูกเผาที่ (a) 975°C และ (b) 1200°C	14
รูปที่ 4.3 XRD patterns ของเคลือบสูตร (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100 ที่ถูกเผาที่ 975°C, 1050°C, 1125°C และ 1200°C	15
รูปที่ 4.4 การเปลี่ยนแปลงความสูงของชิ้นงานโดยเปรียบเทียบกับความสูงเริ่มต้นเคลือบสูตร F0 - F100 ที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 700°C และ 1250°C	18
รูปที่ 4.5 วิธีการวัดมุมสัมผัส (Contact angle) ของสูตรเคลือบ F100 ที่ถูกเผาที่ 1100°C	19
รูปที่ 4.6 การเปลี่ยนแปลงค่ามุมสัมผัส (Contact angle) ของเคลือบที่มีการเติมฟริตในปริมาณต่างๆ (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100 ที่ถูกเผาที่ 1250°C	20
รูปที่ 4.7 ลักษณะการเปียกผิว (Wettability) ของเคลือบที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 1175 °C สูตร (a) F0 และ (b) F100	21
รูปที่ 4.8 การเปลี่ยนแปลงความหนืด (Viscosity) ของเคลือบสูตร F0 - F100 ในช่วงอุณหภูมิ 700°C และ 1250°C	22
รูปที่ 4.9 การเปลี่ยนแปลงค่าความมันวาว (Glossiness) ของชิ้นงานเคลือบสูตร F0 - F100 ที่ช่วงอุณหภูมิ	24

1050°C และ 1250°C (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100 โดย (g) และ (h) เป็นกราฟเปรียบเทียบแนวโน้ม	
รูปที่ 4.10 รูป SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของเคลือบสูตร F0 ที่ถูกเผาที่ 1225°C ประกอบด้วยผลึกรูปแท่งขนาดเล็กจำนวนมาก	25
รูปที่ 4.11 FTIR spectra ของเคลือบที่ถูกเผาที่ 1125°C โดยมีการเติมฟrit ในปริมาณต่างๆ (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100	26
รูปที่ 4.12 FTIR spectra ของเคลือบที่ถูกเผาที่ 1200°C โดยมีการเติมฟrit ในปริมาณต่างๆ (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100	26
รูปที่ 4.13 Raman spectra ของเคลือบที่เติมฟrit ผ่านการเผาที่ 1225°C (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100	27
รูปที่ 4.14 Raman spectra ของเคลือบที่เติมฟrit ผ่านการเผาที่ 1200°C (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100	28
รูปที่ 4.15 Deconvolution ของ Raman spectrum ในช่วง 750-1250 cm^{-1} ของเคลือบที่มีการเติมฟrit ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1125°C โดย (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100	29
รูปที่ 4.16 Deconvolution ของ Raman spectrum ในช่วง 750-1250 cm^{-1} ของเคลือบที่มีการเติมฟrit ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1200°C โดย (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100	30
รูปที่ 4.17 กราฟ DTA ของเคลือบในช่วงอุณหภูมิ 25°C - 1300°C สำหรับสูตรเคลือบที่มีการเติมฟrit ปริมาณต่างกันโดย (a) F0, (b) F20, (c) F60 และ (d) F100	33
รูปที่ 4.18 สันฐานวิทยาของส่วนตัดขวางในบริเวณรอยต่อระหว่างเคลือบกับเนื้อดินพอสเซเลน สำหรับเคลือบสูตร (a) F0 เผาที่ 1200°C, (b) F100 เผาที่ 1200°C, (c) F0 เผาที่ 1125°C และ (d) F100 เผาที่ 1125°C โดยบริเวณระหว่างเส้นทึบแสดงความหนาของบริเวณอันตรากิริยา	34
รูปที่ 4.19 EDS mapping ของเคลือบ (a) BSE, (b) Aluminium, (c) Silicon และ (d) Calcium	35
รูปที่ 4.20 เคลือบที่ถูกเผาสุกตัวที่ 1250°C และเผาเย็นไฟที่ 1100°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีปริมาณฟrit แตกต่างกัน (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100	36
รูปที่ 4.21 เคลือบที่ถูกเผาสุกตัวที่ 1250°C และเผาเย็นไฟที่ 1000°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีปริมาณฟrit แตกต่างกัน (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100	37
รูปที่ 4.22 โครงสร้างจุลภาคของบริเวณผลึก Willemite ในเคลือบที่ถูกเผาสุกตัวที่ 1250°C และเผาเย็นไฟที่ 1100°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีปริมาณฟrit แตกต่างกัน (a) F0, (b) F20 และ (c) F40	38
รูปที่ 4.23 โครงสร้างจุลภาคของบริเวณผลึก Willemite ในเคลือบที่ถูกเผาสุกตัวที่ 1250°C และเผาเย็นไฟที่ 1000°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีปริมาณฟrit แตกต่างกัน (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60 และ (e) F80	39
รูปที่ 4.24 EDS mapping ของผลึก Willemite ในเคลือบสูตร F20 (a) BSE, (b) Zinc และ (c) Silicon	40

บทที่ 1

บทนำ (Introduction)

1.1. ที่มาและความสำคัญของปัญหา

เคลือบผลึก เป็นเคลือบที่ เกิดจากการตกผลึกของ เฟสบางชนิดใน เนื้อเคลือบ โดยผลึกที่เกิดขึ้นมีความหลากหลาย ทั้งขนาดและรูปร่าง ก่อให้เกิดลวดลายที่มีความโดดเด่นและ มีเอกลักษณ์เฉพาะตัวซึ่ง ในแต่ละชิ้นงานจะมีตำแหน่งการเกิดผลึก (Nucleation site) ที่ไม่แน่นอน ทำให้ชิ้นงานเคลือบผลึก แต่ละชิ้นจึงมีเพียงชิ้นเดียวในโลก ความมีเสน่ห์ของเคลือบผลึกต้องการกระบวนการเผาที่แตกต่างจากเคลือบทั่วไปเป็นอย่างมาก ด้วยเคลือบผลึกเป็นเคลือบที่มีจุดสุกตัวสูง อีกทั้งต้องคำนึงถึงความสามารถในการคงรูปของชิ้นงานที่อุณหภูมิสูง กอปรกับ ต้องใช้เวลาในการเผาเย็นไฟ นานเพื่อให้ผลึกเกิดการโตขึ้น (Growth) จากข้อจำกัดด้านอุณหพลศาสตร์และจลนศาสตร์ดังกล่าว การผลิตเคลือบผลึกจึงจำเป็นต้องใช้พลังงานสูง ส่งผลโดยตรงต่อต้นทุนที่เป็นปัจจัยสำคัญในเชิงพาณิชย์ ดังนั้น การลดอุณหภูมิในการเผาเคลือบผลึกจึงเป็นแนวทางหนึ่งสำหรับการลดการใช้พลังงานในขั้นตอนการผลิตผลิตภัณฑ์ รวมถึงอาจช่วยลดโอกาสการเกิดความเสียหายต่อชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงอีกด้วย

การเติมฟริตเป็นหนึ่งในวิธี ทัวไปที่ใช้ในการลดจุดสุกตัวของเคลือบ หลายชนิด นอกจากนี้ยังช่วยลดปัญหาการละลายของของสาร อัลคาไลน์กับน้ำในกรณีที่ ใช้สารตั้งต้น ในรูปของแร่ที่มาจากธรรมชาติโดยตรงจึง เกิดแนวคิดที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ฟริตมา ลดจุดสุกตัวของเคลือบผลึก นอกจากนี้เวลาในการเผาเย็นไฟ ที่นานนับเป็นอีกปัญหาที่ส่งผลต่อความเป็นไปได้เชิงพาณิชย์ของผลิตภัณฑ์เคลือบผลึก เนื่องจากการตกผลึกเริ่มจากขั้นตอนการสร้างนิวเคลียสของผลึกซึ่งเป็นกระบวนการที่ ขึ้นกับอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) และนิวเคลียสมีโอกาสในการเกิดขึ้น ดังนั้น จึงเกิดแนวคิด การเติมสารช่วยเกิดนิวเคลียส (Nucleating agent) ซึ่งเป็นเป็นแนวทางหนึ่งที่ใช้โดยทั่วไปกับวัสดุประเภทแก้วเซรามิก (Glass ceramic) ในการเพิ่มความสามารถในการตกผลึกในเคลือบแก้วเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดนิวเคลียสแบบ วัวิรพันธ์ (Heterogeneous Nucleation) ซึ่งน่าจะช่วยลดเวลาการเผาเย็นไฟลงได้

1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการลดจุดสุกตัวของเคลือบผลึกโดยการเติมฟริต
- 1.2.2. เพื่อตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดผลึกวิเลมไมต์ในเคลือบผลึกที่มีการเติมฟริต

1.3 คำสำคัญ

เคลือบผลึก การตกผลึก ฟริต การหลอม

Crystalline glaze, crystallization, frit, melting

บทที่ 2

ทฤษฎีและบทความที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง [1-4]

2.1.1. เคลือบเซรามิก

เคลือบเซรามิก คือ แก้วชนิดหนึ่งที่ถูกฉาบบนเนื้อดินเซรามิก โดยอาศัยการหลอมละลายของสารอนินทรีย์หลายชนิดขึ้นกับสูตรเคลือบ เมื่อทำให้เย็นตัวลงจะเกิดเป็นชั้นของแก้วที่ทนต่อสารเคมีและมีความแข็งแรงสูง กลุ่มของวัตถุดิบที่ใช้ทำเคลือบแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลัก ตามคุณสมบัติทางเคมี คือ กลุ่มที่เป็นตัวช่วยให้เกิดแก้ว (Glass former) จัดอยู่ในกลุ่มที่มีคุณสมบัติเป็นกรด (Acids group) ใช้สัญลักษณ์ RO_2 เช่น SiO_2 , SnO_2 และ TiO_2 เป็นต้น กลุ่มที่เป็นตัวช่วยลดอุณหภูมิหลอมละลาย (Flux) จัดอยู่ในกลุ่มที่มีคุณสมบัติเป็นเบส (Bases group) ใช้สัญลักษณ์ RO หรือ R_2O เช่น PbO , Na_2O และ ZnO เป็นต้น และกลุ่มที่ทำให้เกิดความหนืด (Viscosity) ขึ้นในเคลือบ จัดอยู่ในกลุ่มที่มีคุณสมบัติเป็นกลาง (Intermediate group) ใช้สัญลักษณ์ R_2O_3 เช่น Al_2O_3 , Fe_2O_3 และ B_2O_3 เป็นต้น

2.1.2. ฟริต (Frits)

ฟริต คือ ผงของแก้วที่เกิดจากการหลอมวัตถุดิบต่างๆ และทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว เพื่อจะช่วยลดอุณหภูมิการหลอมของเคลือบรวมถึงลดปัญหาการเกิดตำหนิที่พื้นผิว เช่น รูพรุน (Pin hole) และเคลือบพอง (Blister) โดยฟริตสามารถจำแนกเป็น 2 ชนิดตามองค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบ ได้แก่ ฟริตตะกั่ว (Lead frits) โดย PbO จะถูกลดความเป็นพิษลง เนื่องจากเกิดเป็นสารประกอบ Lead silicate และฟริตไร้ตะกั่ว (Leadless frits) เช่น ฟริตบอแรกซ์ (Borax frits) จะช่วยให้ B_2O_3 ไม่เกิดการละลายในน้ำและฟริตแอลคาไลน์ (Alkaline frits) มีสมบัติการขยายตัวที่สูงซึ่งมีความเหมาะสมในการใช้กับเคลือบราน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ตัวอย่างของฟริตแต่ละชนิดและองค์ประกอบทางเคมี

ตารางที่ 2.1 สูตรเซเกอร์และองค์ประกอบทางเคมีของฟริต [5]

ชื่อทางการค้า	สูตรเซเกอร์			องค์ประกอบทางเคมี (%wt)
Ferro 3304	Na_2O 0.07	Al_2O_3 0.15	SiO_2 2.58	40.5% SiO_2 , 1.1% Na_2O , 54.4% PbO
	PbO 0.93			และ 4% Al_2O_3
Ferro 3224	Na_2O 0.879	Al_2O_3 0.913	SiO_2 10.000	58.81% SiO_2 , 9.11% Al_2O_3 , 5.34% Na_2O ,
	CaO 0.051	B_2O_3 3.850		0.28% MgO , 0.28% CaO
	MgO 0.070			และ 26.18% B_2O_3
Ferro 3293	Na_2O 0.920	Al_2O_3 0.198	SiO_2 4.342	76.4% SiO_2 , 5.9% Al_2O_3 , 16.7% Na_2O ,
	CaO 0.012			0.2% CaO และ 0.8% MgO
	MgO 0.068			

2.1.3. เคลือบผลึก (Crystalline glaze) [5,6]

เคลือบผลึก คือ เคลือบที่เกิดการตกผลึกในเฟสแก้ว เนื่องจากการควบคุมกระบวนการเผาเคลือบที่เฉพาะเจาะจง รวมถึงการใส่สารเติมแต่งบางชนิด เช่น ZnO , TiO_2 และ Fe_2O_3 เป็นแนวทางหนึ่งที่จะเพิ่มความสามารถในการเกิดผลึก โดยทั่วไปเคลือบผลึกสามารถจำแนกได้ 2 ชนิดตามขนาดของผลึก คือ เคลือบผลึกขนาดเล็ก (Microcrystalline glaze) เกิดจากผลึกขนาดเล็ก หากเกิดขึ้นอย่างหนาแน่นอาจส่งผลให้

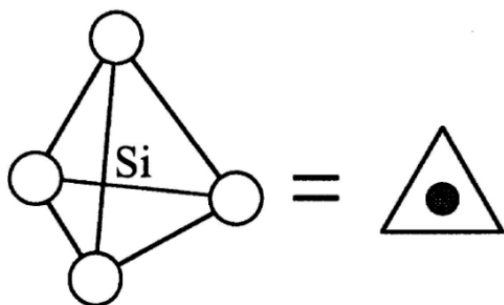
เคลือบมีลักษณะด้าน และเคลือบผลึกขนาดใหญ่ (Macrocrystalline glaze) เกิดจากการเกาะกลุ่มรวมตัวกันของผลึกขนาดเล็ก ปรากฏเป็นโครงสร้างผลึกขนาดใหญ่ในเฟสแก้ว ตัวอย่างสูตรเซเกอร์ของเคลือบผลึกในระบบซิงค์ เช่น

ZnO	0.65	Al ₂ O ₃	0.05	SiO ₂	1.8
Na ₂ O	0.30	B ₂ O ₃	0.30		
CaO	0.05				

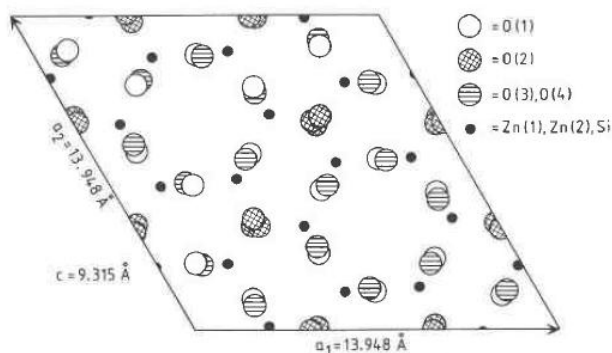
2.1.4. โครงสร้างของผลึกวิลเลมไมต์ (willemite) [7-8]

ผลึก willemite หรือ zinc silicate มีสูตรเคมีคือ Zn_2SiO_4 เกิดจากไอออนของจาก Zn^{2+} , Si^{4+} และ O^{2-} ที่มีรัศมีไอออนเท่ากับ 0.74 , 0.41 และ 1.40 Å ตามลำดับ โดยผลึกประกอบไปด้วยโครงสร้าง orthosilicate ของ SiO_4^{4-} มีรูปร่างเป็นทรงสี่หน้า (tetrahedral) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 และ cations ของซิงค์ที่มีความเป็นโคเวเลนต์สูงกว่าความเป็นไอออนิกเมื่อสร้างพันธะกับออกซิเจน ดังนั้นจึงเหมาะกับการมี 4 co-ordination ทำให้การถูกห้อมล้อมด้วยออกซิเจนของ silicate anions เป็นแบบ tetrahedral

โครงสร้างผลึกของ willemite เป็นแบบ hexagonal (space group $R\bar{3}$) โดยมีความยาวตามแนวแกน $a = 13.948 \text{ Å}$ และ $c = 9.315 \text{ Å}$ รวมถึงมี 18 หน่วยสูตรต่อ 1 หน่วยเซลล์ ($Z = 18$) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยสมบัติทางกายภาพของ willemite ถูกกำหนดโดยโครงสร้างซิลิเกตเป็นหลัก เนื่องจากมีพันธะโคเวเลนต์ที่แข็งแรง ดังนั้นจึงมีความแข็ง 5.5 Mohs scale รวมถึงจุดหลอมเหลวสูงประมาณ 1509 °C



รูปที่ 2.1 ทรงสี่หน้าของ SiO_4^{4-} (ซ้าย) และภาพฉายแสดงแกนหมุนสามแกน (ขวา) [7]



รูปที่ 2.2 ภาพฉายของหน่วยเซลล์ของผลึก willemite ตามแนวแกน c ในระบบผลึก Hexagonal ($Z = 18$) [8]

2.1.5. การตกผลึกในแก้ว (Crystallization in Glasses) [9-11]

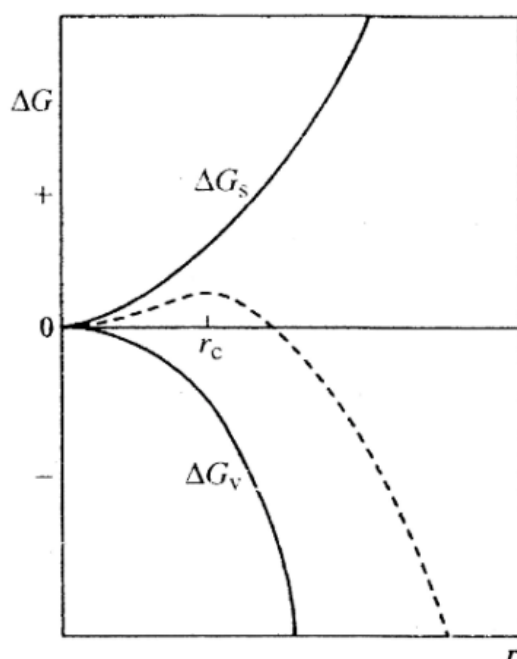
2.1.5.1. การเกิดนิวเคลียสแบบ Homogeneous

การเกิดนิวเคลียสแบบ homogeneous เป็นการเกิดนิวเคลียสด้วยตัวเองในระบบที่เย็นตัวยิ่งยวด (Supercooled systems) หรือ ระบบที่อิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated systems) โดยพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลงของการเกิดนิวเคลียส คือ ผลรวมระหว่างพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลงต่อหน่วยปริมาตรสำหรับการเปลี่ยนแปลงเฟส (ΔG_v) ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่ารัศมียกกำลัง 3 และพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลงสำหรับการเกิดพื้นผิวใหม่ (ΔG_s) ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่ารัศมียกกำลัง 2 ดังแสดงในสมการที่ 2.1

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (2.1)$$

เมื่อ r คือ รัศมีของนิวเคลียส , γ คือ พลังงานที่พื้นผิวและ ΔG_v คือ พลังงานอิสระที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยปริมาตร จากสมการแสดงให้เห็นว่า เมื่อขนาดของนิวเคลียสเพิ่มขึ้น ส่งผลให้พลังงานอิสระมีค่าเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.3 เมื่อนิวเคลียสโตขึ้นจนมีขนาดวิกฤต (r_c) สามารถหาความเข้มข้นของนิวเคลียสที่มีขนาดวิกฤตได้ ดังแสดงในสมการที่ 2.2

$$\frac{n^*}{n_0} = \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2.2)$$



รูปที่ 2.3 พลังงานอิสระของการเกิดนิวเคลียส (ΔG_r) เมื่อรัศมีของนิวเคลียสเปลี่ยนแปลงเปลี่ยนแปลง [9]

เมื่อ n^* คือ จำนวนของนิวเคลียสที่มีขนาดวิกฤต, n_0 คือ จำนวนของนิวเคลียสที่มีขนาดเท่ากับโมเลกุลเดี่ยวต่อหน่วยปริมาตร และ ΔG^* คือ พลังงานอิสระของการเกิดนิวเคลียสที่มีขนาดวิกฤต การหา

อนุพันธ์ของสมการที่ 2.1 โดยเทียบกับรัศมีของนิวเคลียส บ่งบอกขนาดวิกฤตของนิวเคลียสและพลังงานอิสระที่เปลี่ยนแปลงสูงสุด ดังแสดงในสมการที่ 2.3 และ 2.4

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.3)$$

$$\Delta G^* = \frac{4}{3}\pi r^{*2}\gamma = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2.4)$$

2.1.5.2. การเกิดนิวเคลียสแบบ Heterogeneous

การเกิดนิวเคลียสแบบ heterogeneous เป็นการเกิดนิวเคลียสบนพื้นผิวอื่น เช่น บนแผ่นรองรับที่เป็นของแข็ง, อนุภาคสิ่งเจือปนและความไม่สมบูรณ์ของโครงสร้างเป็นพื้นผิวอิสระที่เหมาะสมกับการเกิดนิวเคลียส โดยพลังงานอิสระสำหรับการเกิดนิวเคลียสที่มีขนาดวิกฤตจะขึ้นกับมุมสัมผัสระหว่างนิวเคลียสกับพื้นผิวรองรับ ดังแสดงในสมการที่ 2.5 โดยสมมติให้การเกิดนิวเคลียสมีรูปร่างเป็นครึ่งทรงกลม

$$\Delta G_s^* = \Delta G^* f(\theta) \quad (2.5)$$

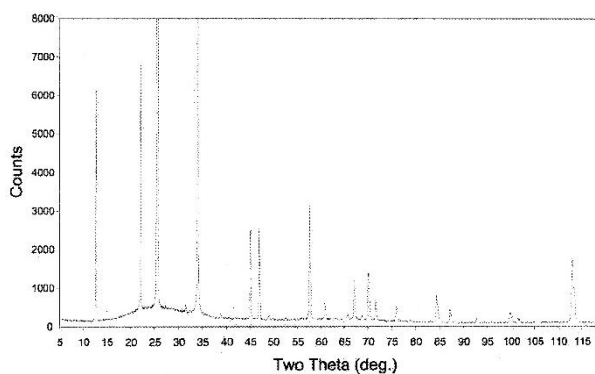
โดยที่

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

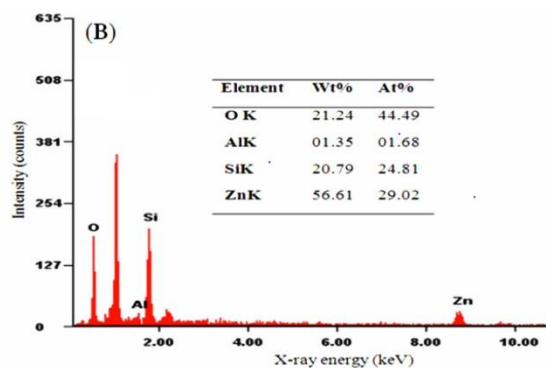
จากสมการหาก $\theta = 0$ แสดงว่าเกิดการเปียกผิวอย่างสมบูรณ์ (Complete wetting) และ $\theta = 180^\circ$ ไม่เกิดการเปียกผิว (Complete non-wetting) ซึ่งไม่มีผลต่อการสนับสนุนการเกิดนิวเคลียส ดังนั้นมุมระหว่างพื้นผิวและนิวเคลียสที่เหมาะสมต่อการสนับสนุนให้เกิดนิวเคลียสคือ $0^\circ < \theta < 180^\circ$ โดยจะส่งผลให้ ΔG_s^* ของระบบลดลง

2.2. บทความที่เกี่ยวข้อง

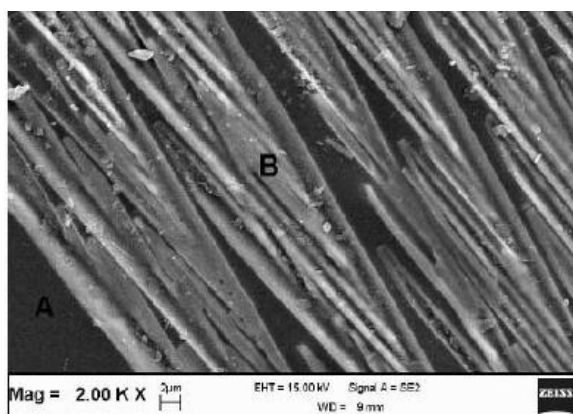
เคลือบผลึกระบบซิงค์ (Zinc base crystalline glaze) ถูกศึกษาเชิงวัสดุศาสตร์ในหลายประเด็น สำหรับโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) และ Energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) ในส่วนของฐานวิทยายจะใช้เทคนิค Secondary electron microscope (SEM) โดย Knowles *et al.* [12] ศึกษาโครงสร้างของเคลือบผลึกระบบซิงค์แสดงให้เห็นว่า โครงสร้างของผลึกวิลเลมไมต์ (Willemite) ปรากฏพิคในช่วง 2θ ที่ $20-30^\circ$ จากตำแหน่งของมุมที่เกิดขึ้น ทำให้ทราบว่าผลึกวิลเลมไมต์มีทิศทาง [001] ดังแสดงในรูปที่ 2.4 เมื่อพิสูจน์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค EDX ซึ่งถูกแสดงในตารางที่ 2.2 พบว่าองค์ประกอบหลักของผลึกวิลเลมไมต์จะประกอบไปด้วย Zn 28.6 at% Si 14.3 at% และ O 57.1 at% ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาร่องรอยองค์ประกอบทางเคมีงานวิจัยของ Jamaludin *et al.* [13] ดังแสดงในรูปที่ 2.5



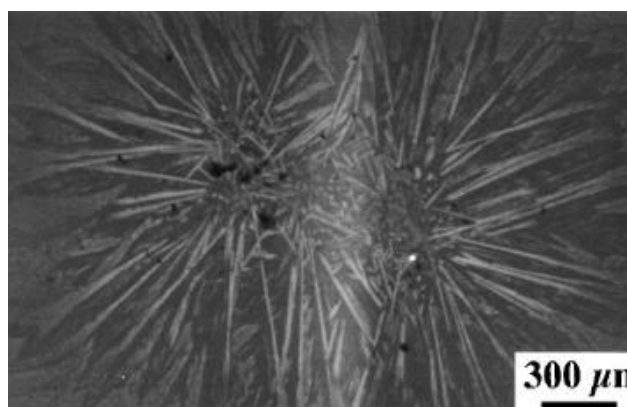
รูปที่ 2.4 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก willemite [12]



รูปที่ 2.5 ผลวิเคราะห์จากเทคนิค EDS [13]



รูปที่ 2.6 ลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกวิลเลมไมต์ [13]



รูปที่ 2.7 การโตของผลึกวิลเลมไมต์ [13]

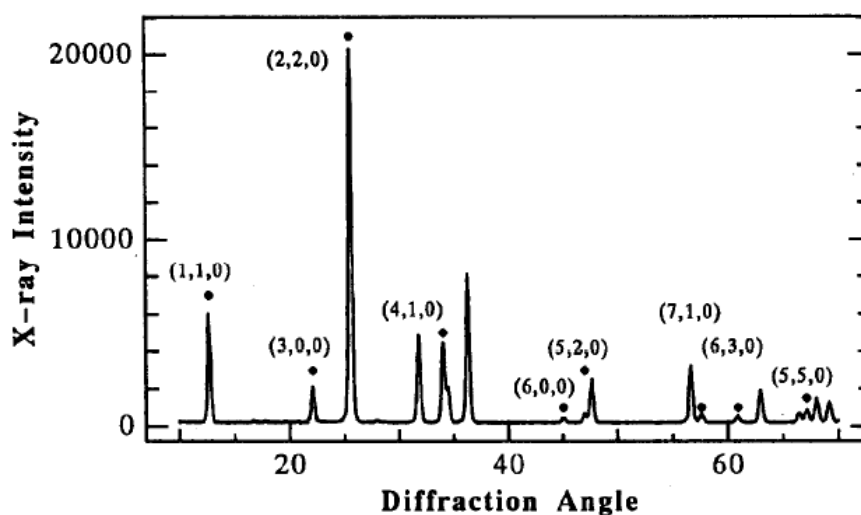
ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของผลึก Willemite [12]

Element	Willemite crystals		Glaze	
	Mean composition (at%)	Standard deviation (at%)	Mean composition (at%)	Standard deviation (at%)
O	60.44	4.58	68.17	0.97
Al	0.30	0.11	4.48	0.19
Si	12.99	0.74	19.33	0.71
S	0.03	0.02	0.04	0.02
K	0.1	0.05	1.58	0.21
Ca	0.04	0.06	1.81	0.31
Ti	0.13	0.07	1.03	0.09
Zn	25.59	4.06	3.48	0.65
Co	0.38	0.06	0.09	0.02

สัณฐานวิทยาของโครงสร้างผลึกวิลเลมไมต์ถูกศึกษาด้วยเทคนิค SEM โดย Jamaludin *et al.* [13] แสดงให้เห็นถึงรูปร่างของผลึกมีลักษณะเป็นแท่งเรียงตัวคล้ายเข็ม เมื่อแท่งผลึกรวมตัวกันและเรียงตัวในทิศทางเดียวจะส่งผลให้เห็นรูปร่างผลึกที่ชัดเจน เรียกว่า spherulite ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ซึ่งสอดคล้องกับผล

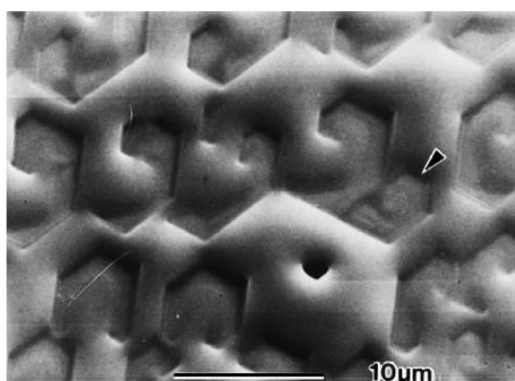
การทดลองของ Bekir Karasu *et al.* [14] ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งพบว่าผลึกเกิดการรวมตัวโดยมีลักษณะคล้ายเข็มและผลึกมีรูปแบบการโตแบบเริ่มจากจุดศูนย์กลาง

สอดคล้องกับงานวิจัยของ Onodera *et al.* [15] ทำการปลูกผลึก Zn_2SiO_4 บนแผ่น ZnO และแผ่น SiO_2 โดยผง Bi_2O_3 เป็นสารช่วยในการเกิดปฏิกิริยา สังเคราะห์ที่ 1200°C เวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 2.8 พบว่ามีเพียงพีค (h,k,0) และพีคของ ZnO บ่งบอกการโตของผลึกซึ่งขนานกับแผ่น ZnO โดยโตในทิศทางตามแนวแกน c



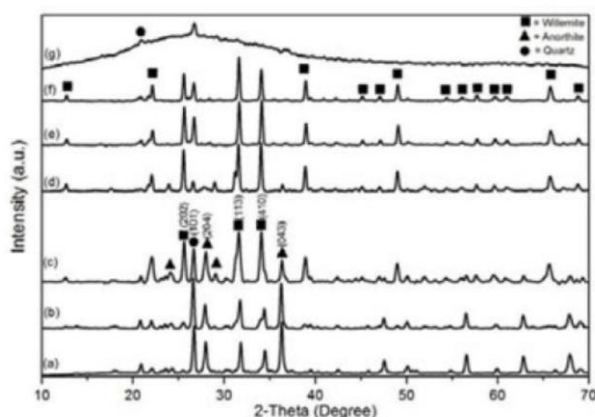
รูปที่ 2.8 X-ray spectrum การปลูกผลึก Zn_2SiO_4 บนแผ่น ZnO ด้วยความร้อนเวลา 2 ชั่วโมง [15]

งานวิจัยของ Sun *et al.* [16] ศึกษาพฤติกรรมของการโตของผลึกแบบกึ่งก้านของผลึก willemite ที่เจือด้วย Mn แสดงดังรูปที่ 2.9 พบว่ามีทิศทางของแกน $\text{ZnO}_4/\text{SiO}_4$ tetrahedra ขนานกับแกน c มีลักษณะเป็นท่อกลวง การโตในทิศทาง [0001] มีอัตราเร็วที่สุด เนื่องจากระนาบ (0001) มีจำนวนของ polyhedra SiO_4 and ZnO_4 น้อยจึงมีความไม่เสถียร ทำให้ Zn^{2+} ที่มีขนาดน้อยกว่าขนาดของท่อมากเกิดการแพร่ เข้าหา active lattice site ซึ่งคือ ตำแหน่งของ Zinc และโตแบบบิดเกลียวอย่างรวดเร็วตามแนวแกน c

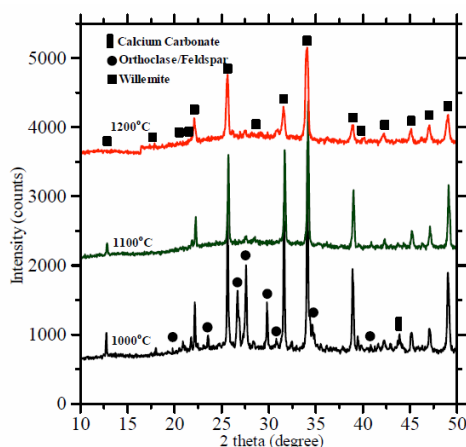


รูปที่ 2.9 รูป SEM ของ Zn_2SiO_4 ที่เจือด้วย Mn (ลูกศรแสดงการโตแบบบิดเกลียวบนเกรน (0001)) [16]

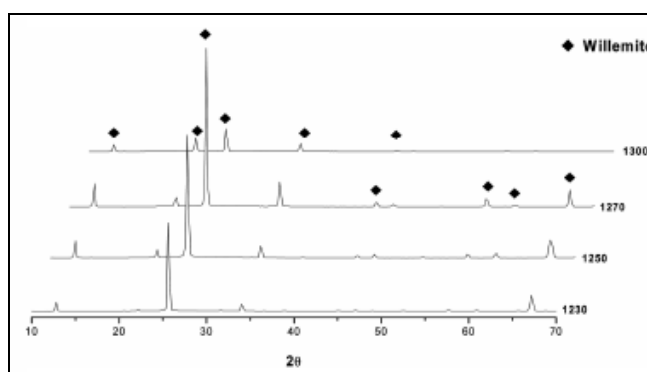
อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อการเกิดผลึกในเคลือบ เนื่องจากระบวนการเกิดผลึกประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ กระบวนการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการโตของผลึก (Growth) โดย Yongvanich *et al.* [17] ศึกษาการเกิดผลึกภายใต้อุณหภูมิเผาเคลือบที่ต่างกันพบว่าการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1250°C เคลือบจะมีความเป็นอสัณฐานและไม่ปรากฏพีคของเฟสวิลเลมไมต์ แต่ที่อุณหภูมิ 1225°C ยังคงมีเฟสวิลเลมไมต์ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Jamaludin *et al.* [13] ซึ่งเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1000°C ปรากฏพีคของเฟสวิลเลมไมต์ แต่ยังคงพบเฟสของ Feldspar และ CaCO_3 เหลืออยู่ เฟสทั้งสองจะหายไปเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 1100°C และเมื่อเพิ่มเป็นอุณหภูมิเผาเคลือบ 1200°C ปริมาณของผลึกวิลเลมไมต์จะลดลง โดยพิจารณาจากความเข้มของพีค ดังแสดงในรูปที่ 2.11 รวมถึงสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lee *et al.* [18] ดังแสดงรูปที่ 2.8 และภาพถ่ายของชิ้นงานดังแสดงในรูปที่ 2.12



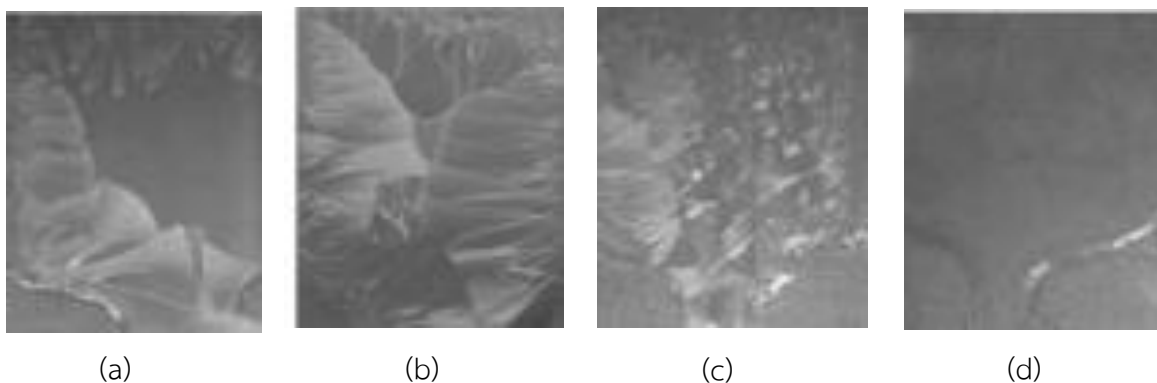
รูปที่ 2.10 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเคลือบที่มีอุณหภูมิเผาเคลือบ (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, (d) 1100°C, (e) 1200°C, (f) 1225°C และ (g) 1250°C [17]



รูปที่ 2.11 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก willemite ที่อุณหภูมิการเผา 1000°C, 1100°C และ 1200°C [18]

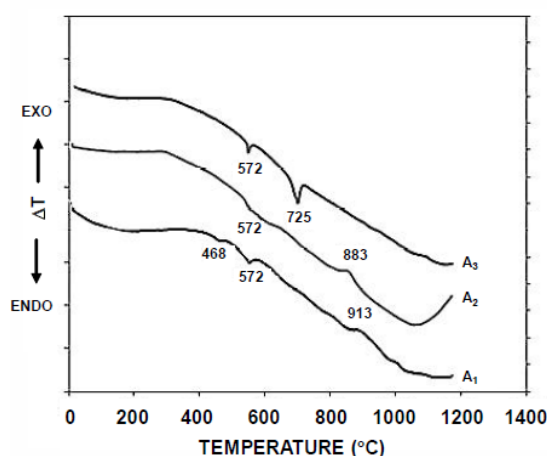


รูปที่ 2.12 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก willemite ที่อุณหภูมิการเผา 1230°C, 1250°C, 1270°C และ 1300°C [18]



รูปที่ 2.13 ตัวอย่างชิ้นงานที่เกิดผลึกภายใต้อุณหภูมิการเผา (a) 1300°C (b) 1270°C (c) 1250°C และ (d) 1230°C [18]

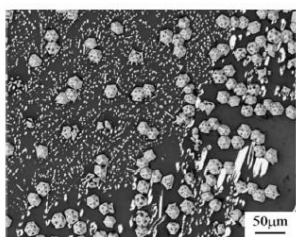
การเติมฟritเป็นหนึ่งในวิธีทั่วไปที่ใช้ลดจุดสุกตัวของเคลือบ โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Tabrizian *et al.* [19] ศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของเคลือบผลึกวิลเลมไมต์ โดยการนำเคลือบที่มีการเติมฟritบอแรกซ์ 50 wt% (A_2) และ 0 wt% (A_3) ทดสอบด้วยเทคนิค Differential thermal analysis (DTA) เพื่อวิเคราะห์อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา พบว่า A_2 เกิดปฏิกิริยาคายพลังงานเนื่องจากการเกิดผลึกขึ้นในเคลือบ ส่วน A_3 ไม่เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนทำให้บ่งบอกได้ว่า A_3 ไม่เกิดผลึกขึ้นในเคลือบ ดังแสดงในรูปที่ 2.14



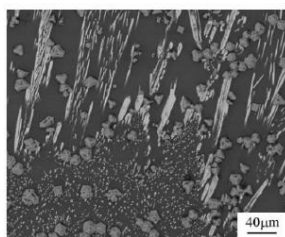
รูปที่ 2.14 กราฟ DTA ของการเติมฟritบอแรกซ์ 50 wt% (A_2) และ 0 wt% (A_3) [19]

เช่นเดียวกับการเติมฟrit การใส่ albite wastes ที่มีปริมาณโซเดียมเฟลสปาร์ (Sodium Feldspar) สูง ถูกศึกษาโดย Bekir Karasu *et al.* [20] โดยการนำ albite wastes แทนที่โซเดียมเฟลสปาร์ ในสูตรเคลือบ พบว่าสามารถลดอุณหภูมิในการเผาเคลือบจาก 1280 ไปเป็น 1250°C ซึ่งยังคงมีผลึกของวิลเลมไมต์โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการเผาเย็นไฟ

การศึกษาผลกระทบของการเติมสารเติมแต่งบางชนิดเช่น TiO_2 ถูกศึกษาโดย Bekir Karasu *et al.* [21] พบว่า TiO_2 ช่วยให้เกิดผลึก willemite ขึ้นในปริมาณมาก เนื่องจากการเกิดนิวเคลียสแบบ heterogeneous โดยโครงสร้างจุลภาคของเคลือบผลึก willemite เมื่อเติม TiO_2 ปริมาณ 3% แต่มีกระบวนการให้ความร้อนต่างกัน พบว่าเคลือบมีความหนาแน่นของผลึกใกล้เคียงกัน โดยที่อุณหภูมิการเลี้ยงผลึกไม่มีผลมากนัก แต่ยังคงส่งผลต่อรูปร่างผลึกดังแสดงในรูปที่ 2.15 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chi-Youn Lee *et al.* [22] พบว่าหากเติม TiO_2 จะช่วยให้ความหนาแน่นของผลึกเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.16 และมีความเข้มของกราฟ XRD ที่ได้จากผลึก willemite เพิ่มขึ้น

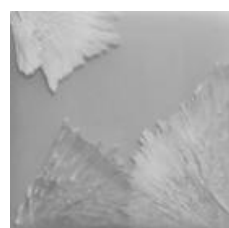


(a)



(b)

รูปที่ 2.15 โครงสร้างจุลภาคของเคลือบผลึกที่เติม TiO_2 3% ให้ความร้อนโดยเลี้ยงผลึกที่ (a) 1180°C (b) 1080°C [21]



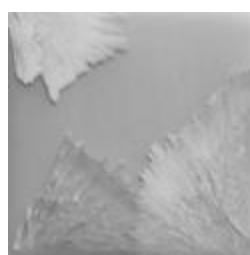
(a)



(b)

รูปที่ 2.16 (a) เคลือบผลึก และ (b) เคลือบผลึกที่เติม TiO_2 [22]

Zn_2SiO_4 และ Zn_2TiO_4 จัดเป็นสารช่วยเกิดนิวเคลียส (Nucleating agent) ที่น่าสนใจในการพัฒนาเคลือบผลึกในระบบซิงค์ โดย Chi-Youn Lee *et al.* [18] ศึกษาการเติม Zn_2TiO_4 ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิต่ำ พบว่าการเติม 5 wt% Zn_2TiO_4 ช่วยส่งเสริมให้เกิดนิวเคลียสที่เสถียรในเคลือบเพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.17



(a)



(b)

รูปที่ 2.17 ชิ้นงานตัวอย่างที่เติม Zn_2TiO_4 (a) 0 wt% (b) 5 wt% [18]

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบแนวทางการลดจุดสุกตัวของเคลือบผลึก สามารถทำได้โดยการเติมฟrit ที่มีองค์ประกอบของสารในกลุ่มที่เป็นตัวช่วยลดอุณหภูมิหลอมละลายของเคลือบ โดยมีงานวิจัยของ Tabrizian *et al.* [19] นำเคลือบผลึกที่มีการเติมฟrit บอแรกซ์ 50 wt% พบว่าสามารถสนับสนุนให้เกิดผลึก รวมถึงช่วยลดอุณหภูมิการเผาเคลือบลงได้ แต่การลดลงของอุณหภูมิการหลอมจากปริมาณฟrit ที่มากเกินไป อาจส่งผลเสียต่อการเกิดผลึกในเคลือบ เนื่องจากองค์ประกอบทางเคมีที่สำคัญต่อการเกิดผลึกอาจเกิดการเคลื่อนที่ตลอดเวลาทำให้ไม่สามารถเกิดเป็นนิวเคลียสที่เสถียรได้ นอกจากนี้การสนับสนุนให้เกิดผลึกขึ้นในเคลือบสามารถทำได้โดยการเติมสารช่วยเกิดนิวเคลียส ดังงานวิจัยของ Bekir Karasu *et al.* [21] พบว่าการเติม TiO_2 ส่งเสริมให้มีการเกิดนิวเคลียสแบบ heterogeneous ให้ความหนาแน่นของผลึกที่เกิดขึ้นในเคลือบเพิ่มขึ้น และ Chi-Youn Lee *et al.* [18] ศึกษาการเติม Zn_2TiO_4 ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิต่ำ พบว่าการเติม 5 wt% Zn_2TiO_4 ช่วยส่งเสริมให้ปริมาณผลึกในเคลือบเพิ่มมากขึ้นด้วย

บทที่ 3

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.1. สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1. สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1. หินฟันม้า (Feldspar, sodium) | 5. ฟริต (Frit) |
| 2. หินปูน (Calcium carbonate) | 6. ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide) |
| 3. ดินขาว (Kaolin) | 7. ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) |
| 4. ควอตซ์ (Quartz) | 8. ดินสุตรพอสเซเลน (Common Porcelain Body) |

3.1.2. อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

- | | |
|---|--|
| 1. เครื่องชั่งสาร 4 ตำแหน่ง (Microbalance) | 11. โกร่งบดสาร (Agate mortar) |
| 2. เครื่องชั่งสาร 2 ตำแหน่ง (Microbalance) | 12. เ้าหลอมอะลูมินา (Alumina Crucible) |
| 3. กระบอกตวง 10 ml (Graduated Cylinder) | 12. เตาเผาไฟฟ้า (Furnace) |
| 4. ปีกเกอร์ขนาด 50, 100, 250 ml (Beakers) | 13. อะลูมิเนียมฟอล์ย |
| 5. ช้อนตักสาร (Spatula) | 14. เครื่องบอลมิล |
| 6. ที่คีบสาร (Forceps) | 15. ขวดบอลมิล |
| 7. อุปกรณ์ชุดกดอัดเม็ด | 16. ลูกบิด |
| 8. เครื่องอัดไฮดรอลิคแบบทิศทางเดียว (Uniaxial Pressing) | 17. แม่พิมพ์ปูนปลาสเตอร์ (Mold) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 ซม. และหนา 1.5 ซม. |
| 9. ไมโครมิเตอร์ (Micrometer) | |
| 10. โกร่งบดสาร (Mortar) | |

3.2. วิธีการทดลอง

3.2.1. การเตรียมผงเคลือบพื้น

ชั่งสารตามสัดส่วน $53.30\% \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, $27.5\% \text{ZnO}$, $12.82\% \text{SiO}_2$, $11.3\% \text{CaCO}_3$, $0.83\% \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ โดยน้ำหนัก (สูตรเซเกอร์ระบุอยู่ในส่วนขอบเขตงานวิจัย) และบดย่อย (Ball-mill) ด้วยลูกบิดในเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นอบแห้งที่ 120°C เวลา 24 ชั่วโมงโดยกำหนดความถ่วงจำเพาะของน้ำเคลือบช่วง 1.6 - 1.8

3.2.2. การเตรียมผงเคลือบที่เติมฟริต

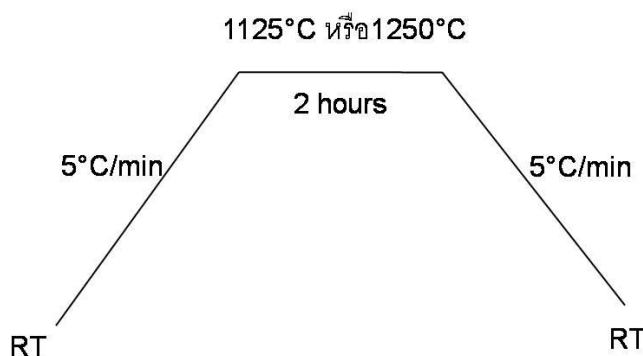
ชั่งอัตราส่วนโดยมวลของเคลือบพื้นและฟริต (Frit) ที่ 100:0(F0), 100:20(F20), 100:40(F40), 100:60(F60), 100:80(F80) และ 100:100(F100) จากนั้นนำแต่ละสูตรไปบดย่อย (Ball-mill) ด้วยลูกบิดในเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และอบแห้งที่ 120°C เวลา 24 ชั่วโมงโดยกำหนดความถ่วงจำเพาะของน้ำเคลือบช่วง 1.6 - 1.8

3.2.3. เตรียมบิสกิตสำหรับทดสอบเคลือบ

เตรียมน้ำดินสูตรพอร์สเซเลน (บริษัท คอมพาวด์เคลย์ จำกัด, พอสเซเลนทั่วไปสำหรับงานหล่อ) โดยปรับความถ่วงจำเพาะในช่วง 1.70 - 1.80 จากนั้นขึ้นรูปบิสกิตด้วยวิธีหล่อสลีป (Slip casting) ในแม่พิมพ์ปูนพลาสติก โดยกำหนดขนาดบิสกิตให้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 6 ซม. และมีความหนาประมาณ 1.5 ซม. และเผาบิสกิตในเตาไฟฟ้าด้วยบรรยากาศปกติ (Oxidation) โดยใช้อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 2°C/min (25°C - 500°C) และ 5°C/min (500°C - 700°C) และเผาเย็นไฟ 2 ชั่วโมง

3.2.4. จุ่มเคลือบและเผาเคลือบ

ผสมผงเคลือบที่เติมฟritกับน้ำปรับความถ่วงจำเพาะในช่วง 1.4 - 1.6 จากนั้นทำการจุ่มเคลือบบนบิสกิตให้มีความหนาประมาณ 1 - 2 มิลลิเมตรและปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมงและเผาด้วยเตาไฟฟ้าภายใต้บรรยากาศปกติ (Oxidation) ที่อุณหภูมิ 1125°C และ 1250°C โดยมีอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ 5°C/min



3.3. การพิสูจน์เอกลักษณ์

พิสูจน์เอกลักษณ์ผงเคลือบที่เติมฟrit

ศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectroscope (FTIR) รุ่น Bruker Optics Vertex 70 ในช่วง 4000-400 cm^{-1} โดยบดสารตัวอย่างผสมกับ KBr อัตราส่วนเชิงมวล 1:9 (ผงสาร : KBr) วิเคราะห์หาชนิด (Qualitative analysis) หมู่ฟังก์ชัน และปริมาณ non-bridging oxygen ของชิ้นงานตัวอย่าง ด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy โดยใช้ Raman Spectrometer รุ่น T64000 Jobin yvon horiba วิเคราะห์การเกิดเฟสและโครงสร้างผลึกต่างๆ ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) รุ่น XRD-6100 บริษัท Shimadzu 2 θ ระหว่าง 10 - 70° (5°C/min, 40kV, 30A) และศึกษาสัญญาณวิทยาของเคลือบที่เติมฟrit และองค์ประกอบของธาตุในเคลือบ ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) Hitashi รุ่น TM 3030 (EDS mode) โดยใช้ความต่างศักย์ 15 kV และศึกษาความมันวาวของชิ้นงานด้วยเครื่อง Gloss meter ทั้งนี้ศึกษาพฤติกรรมของเคลือบเมื่อได้รับความร้อนด้วยกล้องดิจิตอลและเทคนิค Differential thermal analysis (DTA)

3.4. จัดทำรายงานและเสนองานวิจัย

3.5. เสนอผลงานวิจัย

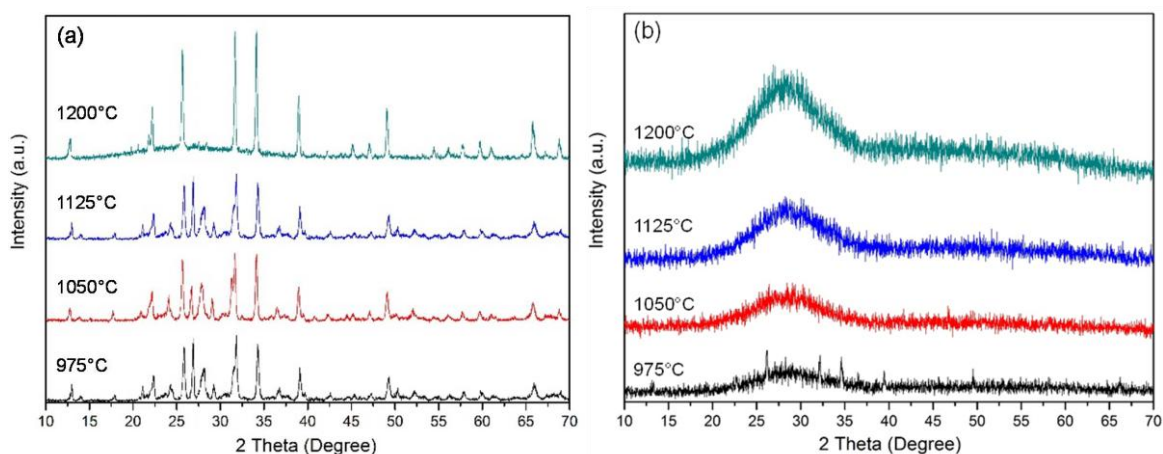
บทที่ 4

ผลการวิจัยและวิจารณ์ (Result and Comment)

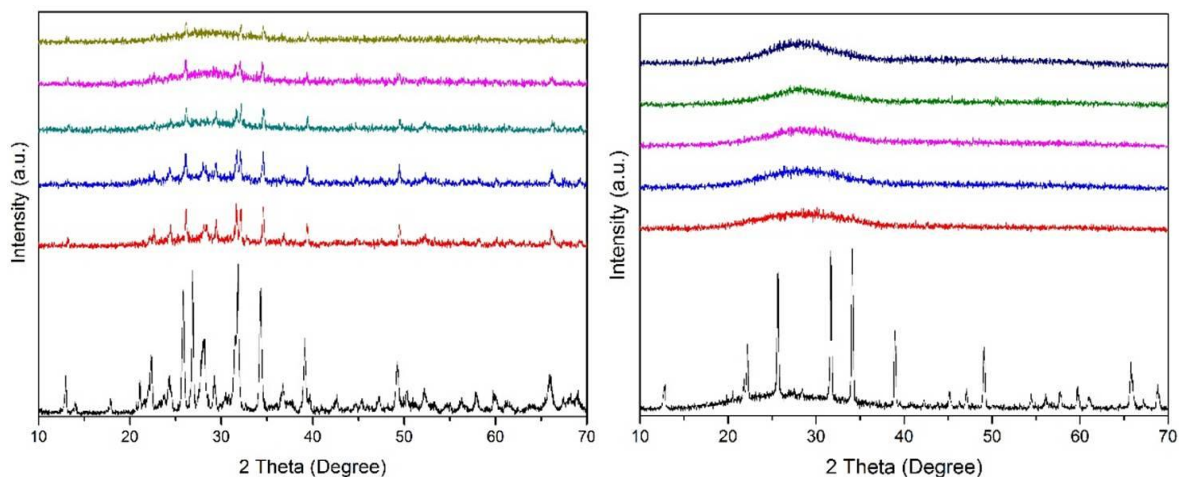
ผลของฟริต (Frit) ต่อความสามารถในการลดจุดสุกตัว

4.1 วิวัฒนาการการเกิดเฟส (Phase evolution)

ผลของอุณหภูมิการเผาต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของเคลือบพื้น (F0) และเคลือบที่เติมฟริต (F100) ได้ถูกวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD และถูกแสดงในรูปที่ 4.1 ที่ช่วงอุณหภูมิการเผา 975 °C ถึง 1200 °C สำหรับสูตร F0 ที่อุณหภูมิ 975 °C, 1050 °C และ 1150 °C เกิดฟลักของเฟสวิลเลมไมต์ (Willemite, Zn_2SiO_4), เฟสเมลลิไลต์ (Melilite, $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$) ที่เกิดจากปฏิกิริยาของวิลเลมไมต์และอะนอร์ไทต์ ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + 4\text{CaSiO}_3 \rightarrow 2\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2$), เฟสอะนอร์ไทต์ (Anorthite, $\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$) และเฟสโวลาสโทไนส์ (Wollastonite, CaSiO_3) [15] เคลือบยังไม่เกิดการเปลี่ยนจากโครงสร้างผลึกเป็นโครงสร้างอสัณฐาน (amorphous) อย่างชัดเจน เนื่องจากไม่ปรากฏ Amorphous halo ในกราฟที่ช่วงอุณหภูมิดังกล่าว (975 °C - 1150 °C) แต่สำหรับการเผาที่อุณหภูมิ 1200 °C (รูปที่ 4.1(a)) จะพบฟลักของผลึกวิลเลมไมต์ (Willemite) เกิดร่วมกับ Amorphous halo ขนาดเล็กที่ช่วง 20 - 40 องศา แสดงถึงโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ (Disorder structure) ของเฟสอสัณฐานที่อยู่ในเคลือบ สอดคล้องกับรายงานของ Nicolas *et al.* [23] ที่พบการเกิดร่วมกันของเฟสอสัณฐานและเฟสผลึกในเคลือบ และเมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ของการเกิด Amorphous halo และอุณหภูมิ พบว่าระดับการเกิดช่วงโค้งนูน (Halo) แปรผันตรงกัน คือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาลักษณะของกราฟ XRD ที่ได้จะมีแนวโน้มของการเกิด Amorphous halo เพิ่มขึ้นสำหรับเคลือบสูตร F100 (รูปที่ 4.1(b))

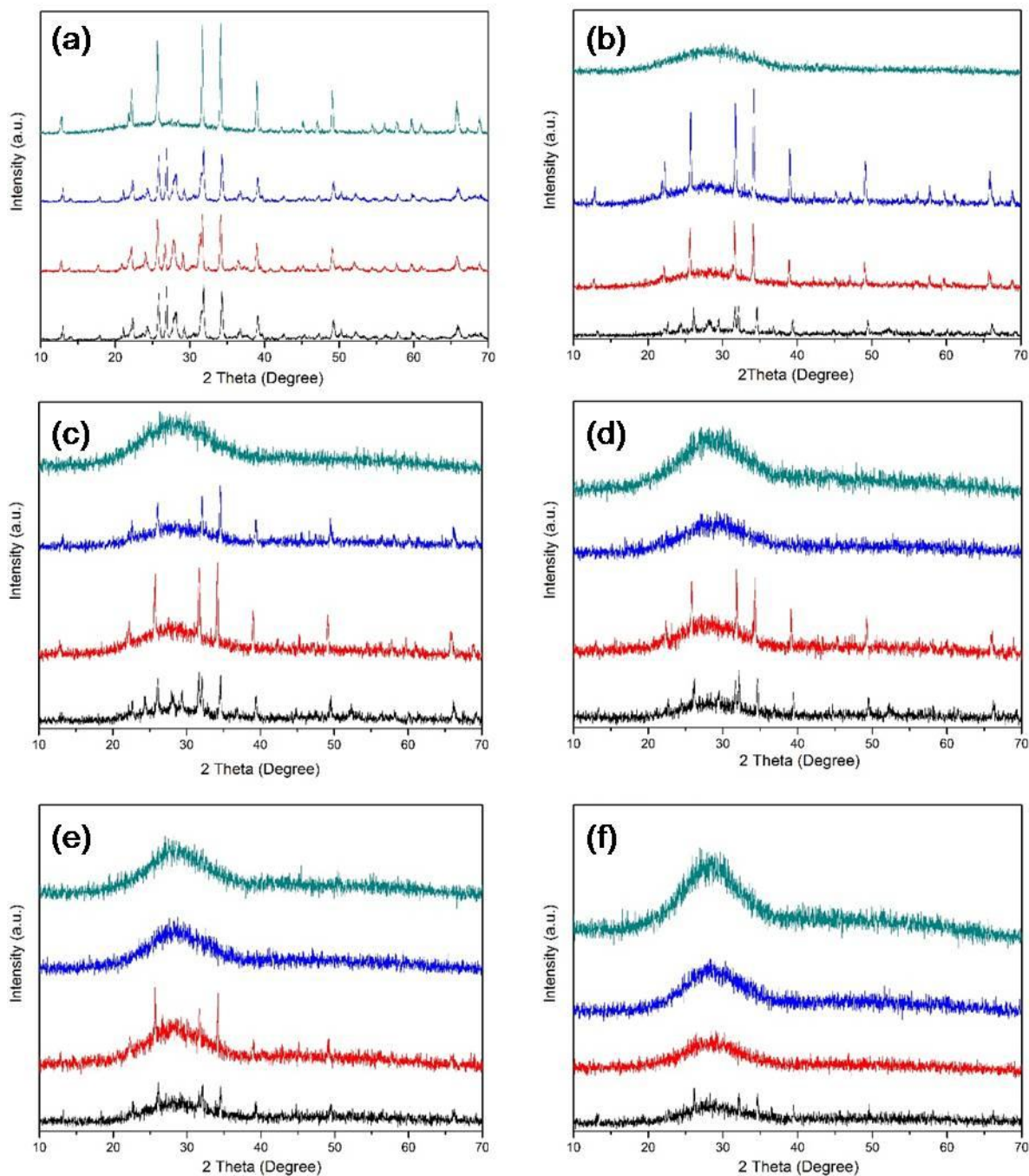


รูปที่ 4.1. XRD patterns ของเคลือบสูตร (a) F0 และ (b) F100 ที่ถูกเผาที่ 975°C, 1050°C, 1125°C และ 1200°C



รูปที่ 4.2 XRD patterns ของเคลือบสูตร F0, F20, F40, F60, F80 และ F100 ที่ถูกเผาที่ (a) 975°C และ (b) 1200°C

ผลของปริมาณฟริต (Frit) ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก สำหรับสูตร F0, F20, F40, F60, F80 และ F100 ที่อุณหภูมิการเผา 975°C และ 1200°C ได้ถูกเปรียบเทียบในรูปที่ 4.2 พบว่าเคลือบที่เติมฟริต (เริ่มที่ F40) ปรากฏช่วงกราฟคล้าย Amorphous halo ที่ 975°C (รูปที่ 4.2(a)) และความโค้งนูน (Halo) จะชัดเจนขึ้นเมื่อสัดส่วนโดยมวลของฟริตเพิ่ม ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับเคลือบพื้นที่ไม่เติมฟริต (F0) พบว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวไม่พบช่วง Amorphous halo เกิดขึ้น (เนื่องจากสูตรเคลือบพื้น F0 สุกตัวที่ 1250°C) และที่ 1200°C (รูปที่ 4.2(b)) พบว่าทุกสูตรเคลือบเกิด Amorphous halo และเป็นที่น่าสนใจว่าการเติมฟริตในปริมาณเพียง 20 wt% สามารถทำให้ไม่เกิดเฟสวิลเลมไมต์ได้อย่างสิ้นเชิง จากผลการทดลองนี้สามารถสรุปได้ในระดับหนึ่งว่าฟริตส่งผลต่อความสามารถในการเกิดผลึกวิลเลมไมต์ในเคลือบโดยทำหน้าที่เป็น crystal growth inhibitor



รูปที่ 4.3 XRD patterns ของเคลือบสูตร (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100 ที่ถูกเผาที่ 975°C, 1050°C, 1125°C และ 1200°C

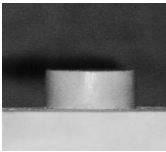
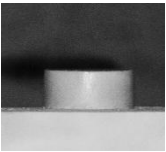
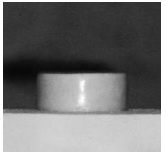
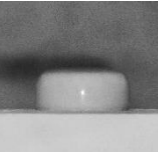
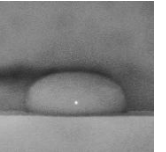
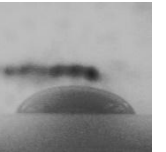
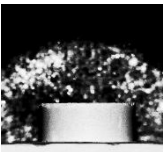
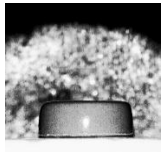
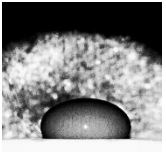
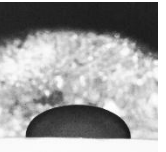
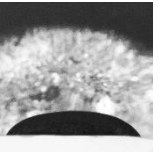
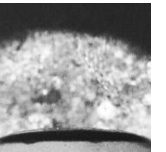
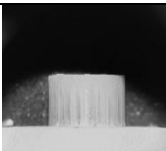
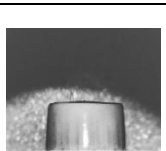
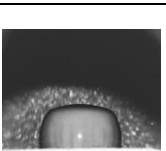
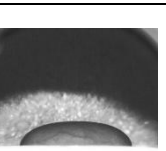
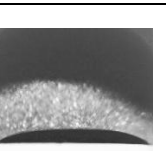
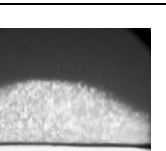
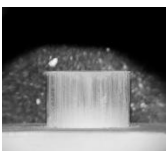
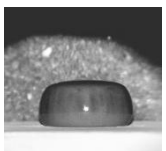
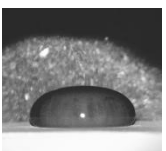
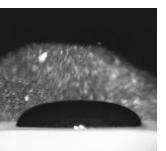
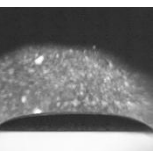
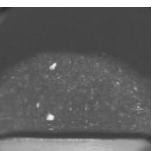
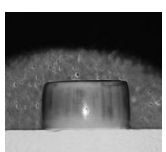
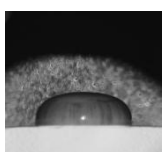
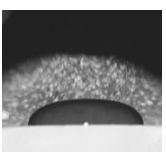
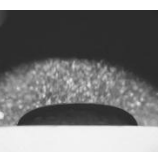
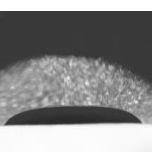
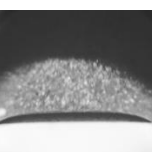
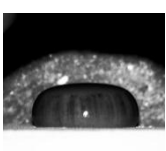
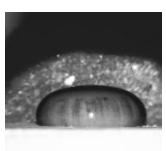
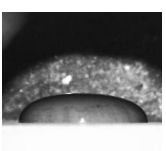
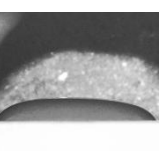
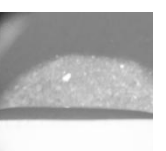
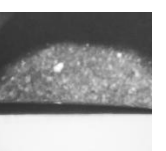
เมื่อพิจารณาผลของปริมาณฟritต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกในช่วงอุณหภูมิการเผา 975 °C ถึง 1200°C (รูปที่ 4.3) พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณฟritความสูงของส่วนโค้งฐาน (Halo) เพิ่มขึ้นโดยเมื่อเปรียบเทียบกับสูตรเดียวกันความสูงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผา โดยที่สูตร F100 จะมีแนวโน้มระดับการเกิด Amorphous halo ที่สูงสุด (เพิกเฉยปัจจัยของปริมาณสารที่ทำ XRD) และพบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณฟrit ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเฟสออสฐานที่อุณหภูมิต่ำลง และส่งผลต่อการลดลงของเฟสเมลิลไทท์ (Melilite), เฟสอะนอร์ไทต์ (Anorthite) และเฟสโวลาสโทไนส์ (Wollastonite) ที่อุณหภูมิ 975°C [20] และเมื่อพิจารณาพีคที่คงเหลือที่มุม 2 Theta พบว่าสอดคล้องกับพีคของ F0 ในรูปที่ 4.3(a) และยังพบว่าปริมาณ

ของฟริต (Frit) ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการลดลงของ Intensity ของผลึกวิลเลมไมต์ (Willemite) ที่อุณหภูมิการเผาสูงขึ้น ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการลดลงของสัดส่วนซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เมื่อเทียบกับมวลของเคลือบทั้งหมด และความเป็นไปได้ที่พันธะของซิลิกอน-ออกซิเจน (Si-O) ในผลึกวิลเลมไมต์ถูกทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างจากสัดส่วนฟริตที่เพิ่มขึ้น โดยฟริตที่เติมลงไป อาจทำหน้าที่เป็น Network modifier ที่แรง ทำให้ขัดขวางการเริ่มเกิดนิวเคลียสของ Zn-O-Si ที่จำเป็นในการเกิดเฟสวิลเลมไมต์ [24]

4.2 พฤติกรรมการหลอม (Melting behavior)

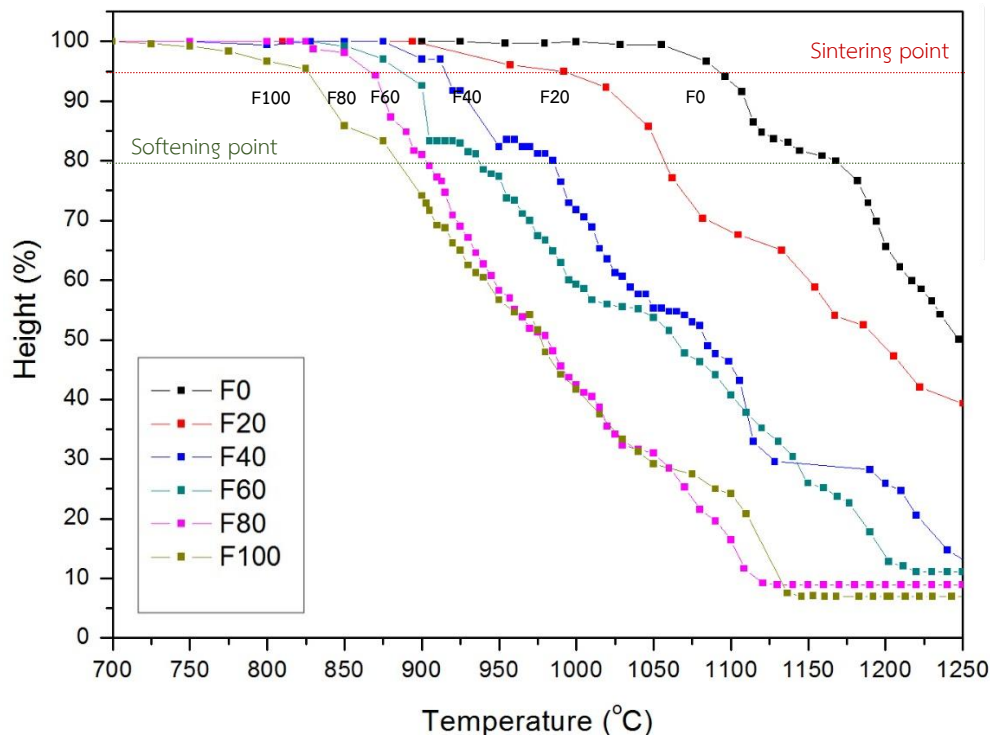
ผลของปริมาณฟริต (Frit) ต่อพฤติกรรมการหลอมของเคลือบ ถูกศึกษาจากการถ่ายภาพในระหว่างการเผาแบบ Real-time คล้ายกับวิธี Hot-stage microscopy [25] โดยตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงความสูงสัมพัทธ์ของชิ้นงานเพื่อใช้ในการพิจารณาแรงตึงผิว (surface tension forces) ในระหว่างการเผาจากการเปลี่ยนแปลงขนาดและมุมสัมผัส (Contact angle) ในการเปลี่ยนรูปร่างตัวเป็นทรงกลม (Spherical shape) หรือกึ่งทรงกลม (Semi-spherical shape) ของชิ้นงาน ซึ่งเกี่ยวข้องโดยตรงกับจุดเผาผนึก (Sintering, ชิ้นงานมีความสูง ลดลง 5 เปอร์เซ็นต์), จุดอ่อนตัว (Softening, ชิ้นงานมีความสูงลดลง 20 เปอร์เซ็นต์), จุดครึ่งทรงกลม (Half-sphere, ชิ้นงานมีความสูงลดลงประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์และทำมุม 90 องศากับพื้นผิวรองรับ), การไหลหรือความหนืด (Viscosity or Flow) ที่ส่งผลโดยตรงต่อการเปียกผิว (Wetting surface) ของเคลือบบนชิ้นงานรองรับ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าการเติมฟริตส่งผลให้จุด Sintering, จุด Softening และจุด Half-sphere เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลงดังสรุปในตารางที่ 4.1 และแนวโน้มของพฤติกรรมได้ถูกแสดงในรูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.1 ลักษณะของชิ้นงานเคลือบแสดงพฤติกรรมการหลอม (สูตร F0 – F100) ที่อุณหภูมิการเผา 700°C, 900°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C และ 1250°C ณ เวลาใดๆในระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิการเผา

Glaze	Temperature (°C)					
	700°C	900°C	1100°C	1150°C	1200°C	1250°C
F0						
F20						
F40						
F60						
F80						
F100						

เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงค่าความสูงของเคลือบทั้ง 6 สูตร พบว่า ปริมาณฟrit ที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลต่อการลดอุณหภูมิจุดเผาผนึก (Sintering), จุดอ่อนตัว (Softening) และจุดครึ่งทรงกลม (Half-sphere) อย่างชัดเจนที่สูตร F20 และ F40 แต่สำหรับสูตร F60, F80 และ F100 ปริมาณของฟritส่งผลต่อจุด

ทั้งสามใกล้เคียงกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.2 โดยผลของพฤติกรรมการหลอมดังกล่าวสอดคล้องกับผลของ XRD ที่ปรากฏ Amorphous halo ที่แสดงผลไว้ก่อนหน้านี้ (รูปที่ 4.3) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกเป็นพื้นฐานในระหว่างการหลอมของเคลือบ



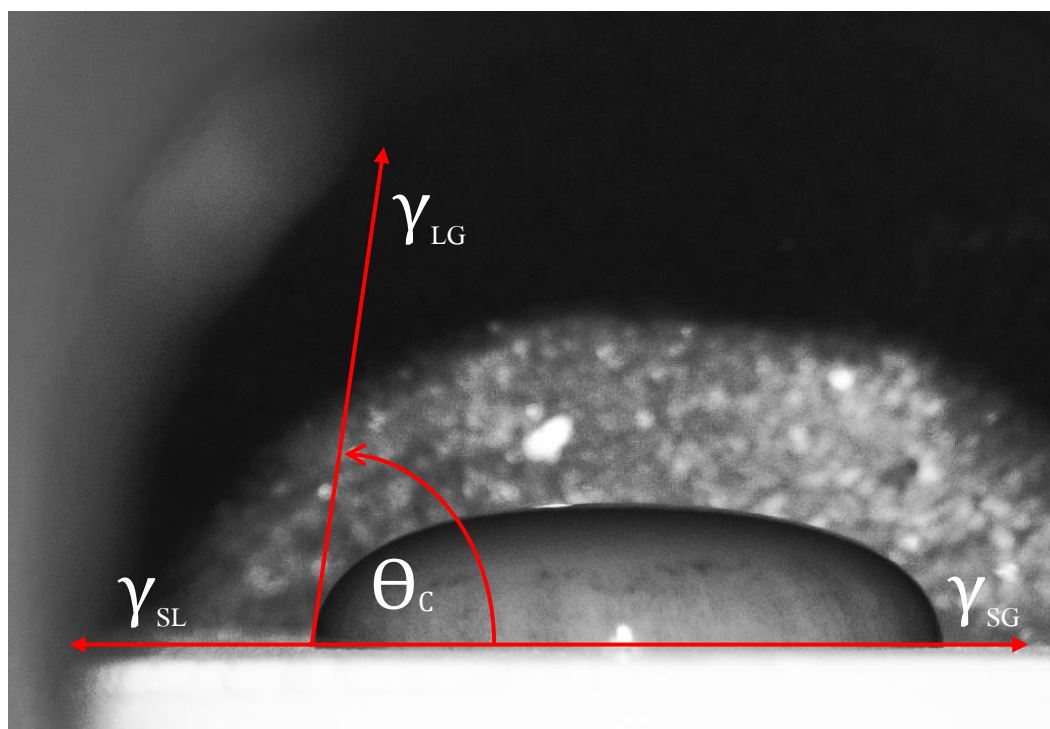
รูปที่ 4.4 การเปลี่ยนแปลงความสูงของชิ้นงานโดยเปรียบเทียบกับความสูงเริ่มต้นเคลือบสูตร F0 - F100 ที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 700°C และ 1250°C

ตารางที่ 4.2 จุดเผาผนึก (Sintering), จุดอ่อนตัว (Softening) และจุดครึ่งทรงกลม (Half-sphere) ของชิ้นงานเคลือบ (สูตร F0 – F100) ที่บันทึก ณ เวลาใดๆในระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิการเผา

Glaze	Reference temperature (°C)		
	Sintering point (°C)	Softening point (°C)	Half-sphere point (°C)
F0	1091	1170	1200
F20	994	1056	1175
F40	915	984	1005
F60	885	939	970
F80	866	903	935
F100	827	883	900

โดยปริมาณฟrit ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้สัดส่วนของ Network modifier ต่อองค์ประกอบอื่นๆของ เคลือบ พื้นสูงขึ้น จึงทำให้จุดเผาผนึก (Sintering), จุดอ่อนตัว (Softening) และจุดครึ่งทรงกลม (Half-sphere) เกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำลง บ่งบอกถึงการไหลตัวได้ดีกว่า หรือความหนืดที่ต่ำกว่าใน เคลือบที่ไม่เติมฟrit ซึ่งสอดคล้องกับผลของการเปลี่ยนแปลงค่ามุมสัมผัส (Contact angle) ของเคลือบทั้ง 6 สูตร (รูปที่ 4.6) ที่พบว่า ค่ามุม

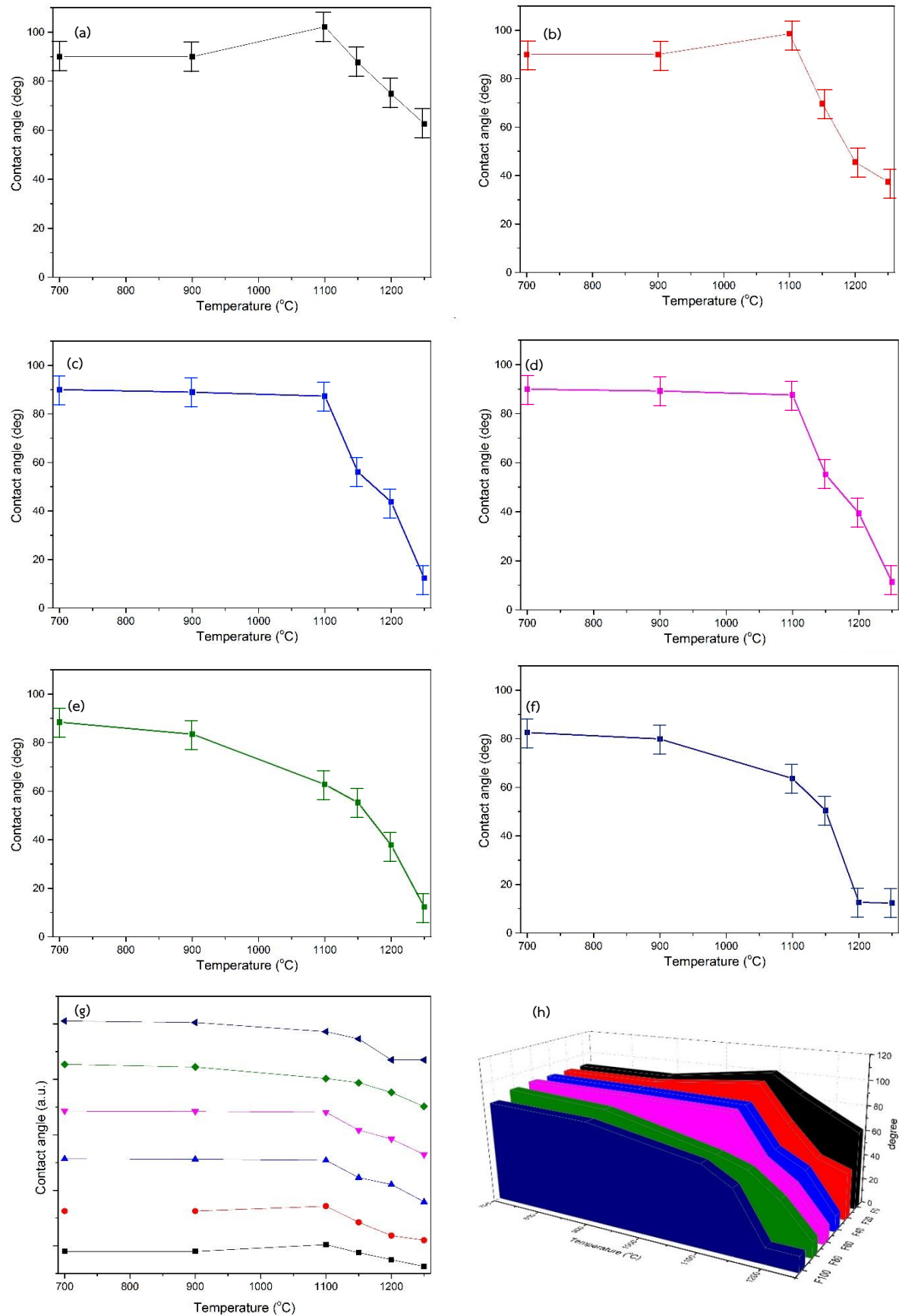
สัมผัสของสูตร F100 จะเริ่มเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิ 700 °C แต่สำหรับสูตร F0 จะเริ่มพบการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวที่อุณหภูมิ 900°C



รูปที่ 4.5 วิธีการวัดมุมสัมผัส (Contact angle) ของสูตรเคลือบ F100 ที่ถูกเผาที่ 1100°C

ตารางที่ 4.3 มุมสัมผัส (Contact angle, θ) ของชิ้นงานเคลือบ (สูตร F0 – F100) ที่บันทึก ณ เวลาใดๆ ในระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิการเผา

Glaze	Contact angle (θ)					
	700 (°C)	900 (°C)	1100 (°C)	1150 (°C)	1200 (°C)	1250 (°C)
F0	90	90	102.2	87.6	74.9	62.6
F20	90	90	98.6	69.7	45.6	37.4
F40	90	89	87.3	56.1	43.7	12.3
F60	90	89.2	87.6	55.1	39.3	11.4
F80	88.4	83.5	62.8	55.3	37.8	12.3
F100	82.6	79.9	63.6	50.4	12.6	12.4



รูปที่ 4.6 การเปลี่ยนแปลงค่ามุมสัมผัส (Contact angle) ของเคลือบที่มีการเติมพรีดในปริมาณต่างๆ (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100 ที่ถูกเผาที่ 1250°C

ผลของปริมาณฟริต (Frit) ต่อค่ามุมสัมผัส (Contact angle) ของเคลือบโดยการวัดมุมกระทำระหว่างพื้นผิวเคลือบขณะหลอมและพื้นผิวของแผ่นรองรับ (รูปที่ 4.5) [26] พบว่าค่ามุมสัมผัสของเคลือบ F0 จะคงที่ที่มุม 90 องศาในช่วงอุณหภูมิ 700 °C ถึง 900°C จากนั้นค่ามุมสัมผัสเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 1100 °C (ขึ้นงานขยายตัว) และมุมสัมผัสจะลดลงอีกครั้งและมีค่าต่ำสุดที่ 1250 °C ซึ่งจะเห็นว่าการเติมฟริตในสูตร F20 มีรูปแบบการเปลี่ยนแปลงค่ามุมสัมผัสสอดคล้องกับ F0 (มีการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่ 1100 °C) แต่สำหรับสูตร F40, F60, F80 และ F100 มุมสัมผัสจะลดลงอย่างต่อเนื่องตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (ตารางที่ 4.3)

จากการศึกษาพบว่า การเติมฟริต น่าจะส่งผลให้แรงยึดเหนี่ยว (Cohesive force) ซึ่งเป็นแรงระหว่างโมเลกุลภายในของเหลวที่ทำให้ของเหลวยึดกันเป็นทรงกลมและไม่สัมผัสกับพื้นผิวของของแข็งลดลง โดยการทำให้โครงสร้างเคลือบเกิดความไม่เป็นระเบียบจาก Network modifier ส่งผลต่อสมดุลระหว่างแรงยึดเหนี่ยวและแรงยึดติด (Adhesive force) ซึ่งเป็นแรงระหว่างของเหลวและของแข็งที่ทำให้ของเหลวกระจายตัวไปทั่วพื้นผิวเกิดการเปลี่ยนแปลง และมุมสัมผัสลดลงซึ่งบ่งบอกถึงระดับของแรงตึงผิว (Surface tension) ที่ลดลง [27] จึงทำให้เคลือบที่เติมฟริตเกิดการลดลงของอุณหภูมิจุดเผาผนึก (Sintering), จุดอ่อนตัว (Softening) และจุดครึ่งทรงกลม (Half-sphere) เมื่อเปรียบเทียบกับสูตรที่ไม่เติมฟริต สอดคล้องกับผลการเปียกผิว (Wettability) ที่จะเกิดได้ดีในของเหลวที่ทำมุมน้อยกว่า 90 องศา [28] โดยพบว่าจากผลดังกล่าวส่งผลให้เกิดข้อบกพร่องแบบหอดตัว (Crawling defect) ในชิ้นงานเคลือบที่ไม่เติมฟริต แต่ไม่พบข้อบกพร่องดังกล่าวในชิ้นงานที่เติมฟริต ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิเดียวกัน (รูปที่ 4.7)



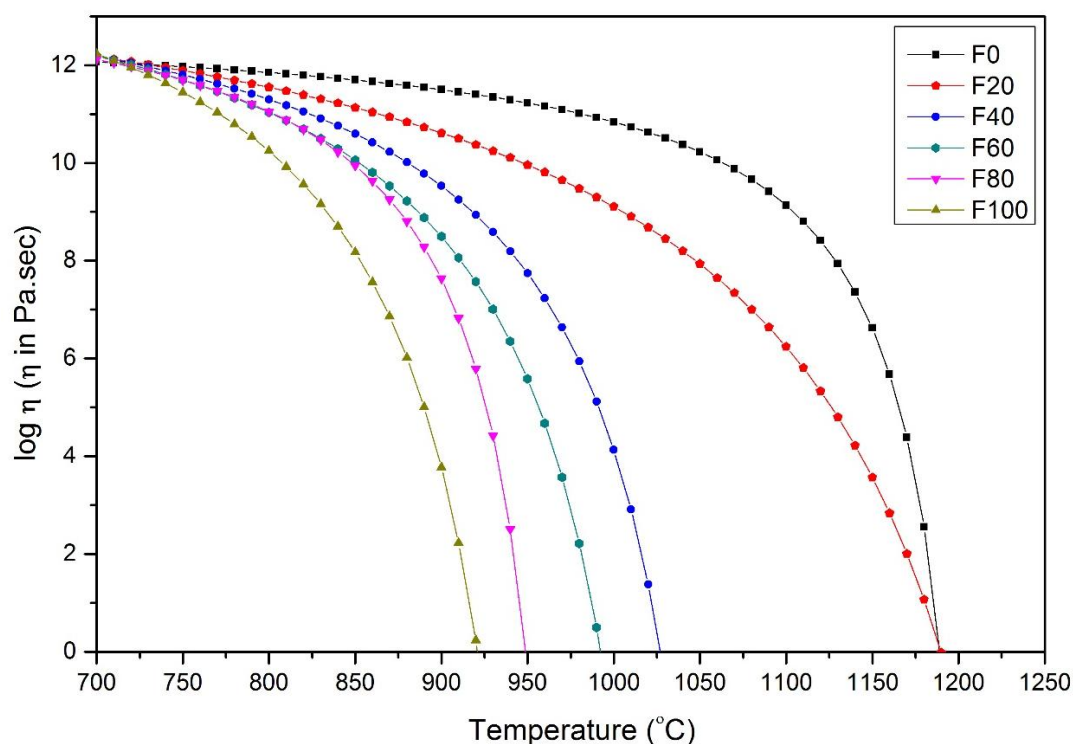
รูปที่ 4.7 ลักษณะการเปียกผิว (Wettability) ของเคลือบที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 1175 °C สูตร (a) F0 และ (b) F100

เมื่อพิจารณาผลของปริมาณฟริต (Frit) ต่อค่าความหนืด (Viscosity) ของเคลือบในช่วงเวลาการเผาใด ๆ ที่ส่งผลต่อการไหล (Flow) ของเคลือบขณะหลอม ซึ่งเคลือบในอุดมคติจะมีความหนืดในช่วง 10^3 – 10^4 Pa·s (พื้นผิวเรียบ) [29] โดยที่อุณหภูมิสูงเคลือบจะมีพฤติกรรมการไหลแบบ Arrhenian behavior และที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนเป็นแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ค่าความหนืดจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถคำนวณจากสมการของ Vogel–Fulcher–Tamman (VFT, สมการที่ 4.1) [30] ที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรมเคลือบ ซึ่งแสดงในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \eta$ และ $1/(T - T_g)$ โดยค่า A คือ จุดตัดแกน Y (Y-intercept), B คือ ความชัน (Slope) และ T_g คือ อุณหภูมิค่าคงที่ขึ้นอยู่กับชนิดของแก้ว

ในหน่วยองศาเซลเซียส (Degrees celsius) ซึ่งทั้ง 3 ค่าหาได้จากสมการที่ 4.2 ถึง 4.4 ตามลำดับ ซึ่งสามารถคำนวณค่า T_0 , A และ B จากจุดอ้างอิง 2 จุด (ตารางที่ 4.2) คือ, จุดอ่อนตัว (Softening, T_s) และจุดครึ่งทรงกลม (Half-sphere, $T_{1/2}$) โดยใช้ค่า T_g จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค (Differential Thermal Analysis, DTA) ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 อุณหภูมิจุดอ้างอิงสำหรับการคำนวณค่าความหนืด (Viscosity) และค่าคงที่ VTF (VTF Constants) ของชิ้นงานเคลือบ (สูตร F0 – F100) ที่บันทึก ณ เวลาใดๆ ในระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิการเผา

Glaze	Reference temperature (°C)				VTF constant	
	T_s	$T_{1/2}$	T_g	T_0	A	B
F0	1170	1200	736	1275.14	13.36	737.79
F20	1056	1175	731	1401.97	16.31	2898.35
F40	984	1005	726	1097.55	14.80	1041.48
F60	939	970	721	1065.81	15.25	1121.16
F80	903	935	716	990.99	14.16	594.19
F100	883	900	711	987.88	15.92	1087.94



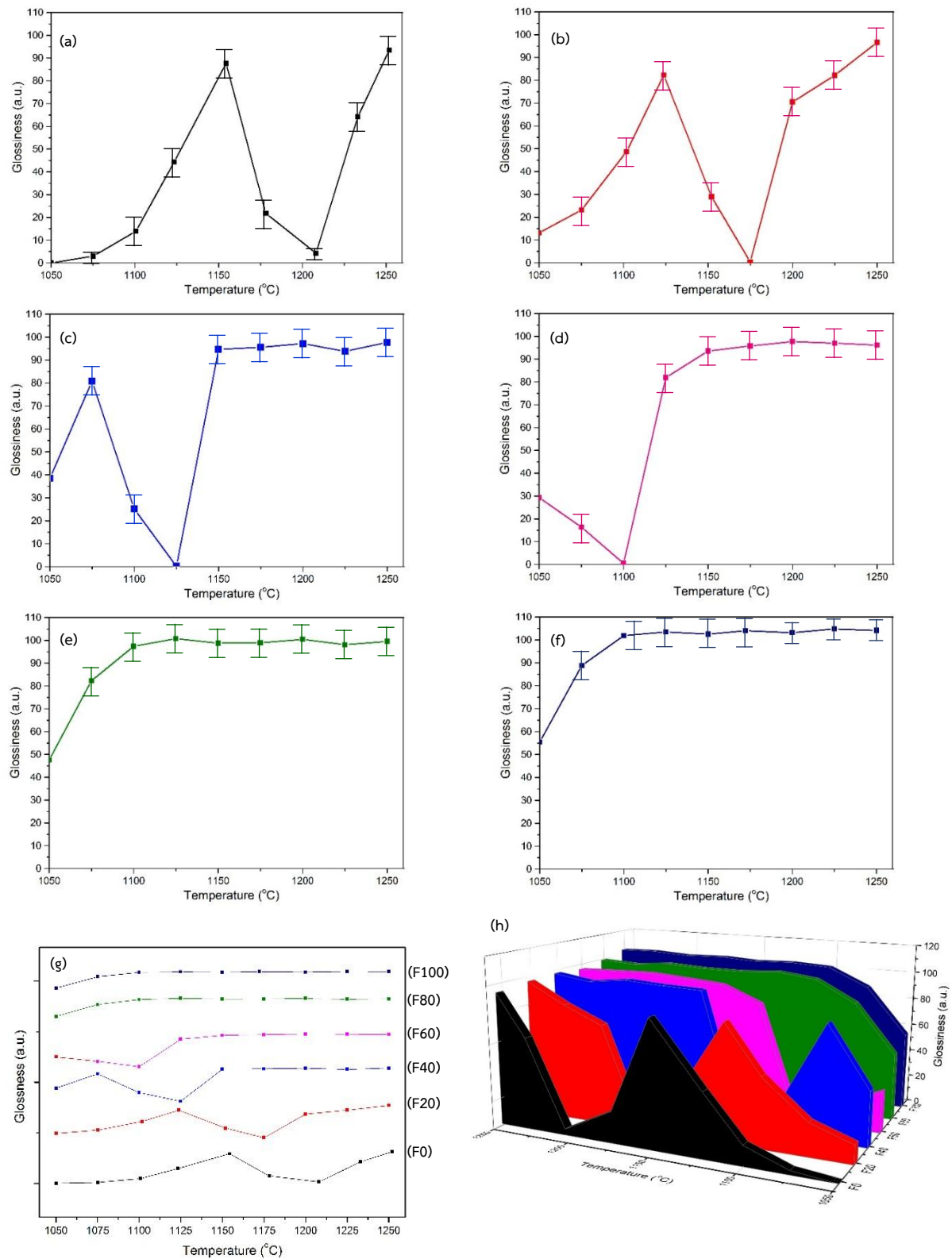
รูปที่ 4.8 การเปลี่ยนแปลงความหนืด (Viscosity) ของเคลือบสูตร F0 - F100 ในช่วงอุณหภูมิ 700°C และ 1250°C

โดยผลการคำนวณค่าความหนืด (Viscosity) พบว่า เมื่อเทียบกับสูตร F0 ค่าความหนืดจะลดลงอย่างชัดเจนที่สูตร F20 และ F40 แต่สำหรับสูตร F60 ถึง F100 ปริมาณของฟrit ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความหนืดใกล้เคียงกัน สอดคล้องกับผลการลดลงของความสูงและค่ามุมสัมผัส (Contact angle) ในรูปที่ 4.4 และ

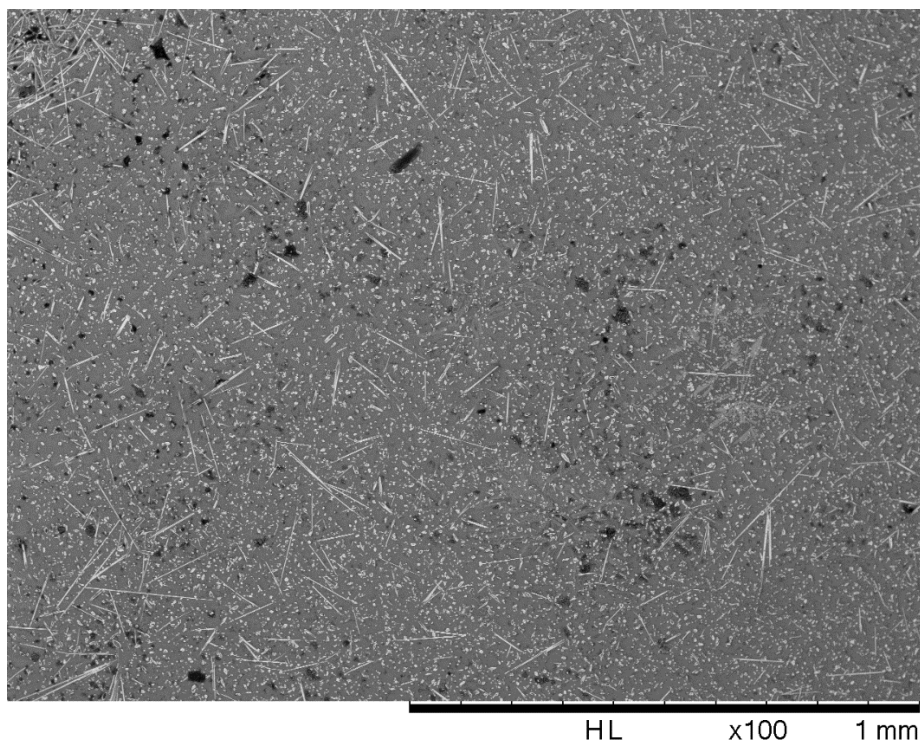
4.6 ซึ่งเกิดจาก Network modifier ในพริตเข้าไปทำลายโครงสร้างผลึกในเคลือบ ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้าง ระดับความเป็นอสัณฐานเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับผล XRD ในรูปที่ 4.3

4.3 ค่าความมันวาว (Gloss measurement)

ผลของปริมาณพริตต่อค่าความมันวาว (Glossiness) ของเคลือบด้วยการวัดค่าความเข้มแสงตกกระทบชิ้นงานและสะท้อนเข้าสู่ตัวรับค่าที่มุม 20° , 60° และ 85° ตามลำดับ [31] พบว่าค่าความมันวาว ของเคลือบพื้น (F0) จะเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 1000°C ถึง 1150°C จากนั้นค่าความมันวาว จะลดลงจนถึงศูนย์ (ชิ้นงานมีความด้าน) ที่ 1200°C จากนั้นค่าความมันวาวจะเพิ่มขึ้นอีกครั้งและมีค่าสูงสุดที่ 1250°C ซึ่งจะเห็นว่าการเติมพริตในสูตร F20, F40 และ F60 มีรูปแบบการเปลี่ยนแปลงค่าความมันวาว (Glossiness) สอดคล้องกับสูตรพื้น (F0) แต่แตกต่างกันที่จุดอุณหภูมิที่มีค่าความมันวาวต่ำที่สุด คือ 1175°C , 1125°C และ 1100°C สำหรับสูตร F20, F40 และ F60 ตามลำดับ แต่สำหรับสูตร F80 และ F100 ค่าความมันวาวจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง (รูปที่ 4.9) ซึ่งจากการศึกษาพบว่าความด้านของชิ้นงานที่เกิดขึ้นในเคลือบผลึกเกิดจากผลึกขนาดเล็ก (Micro-crystalline) จำนวนมากที่เกิดขึ้นที่ผิวเคลือบ ก่อให้เกิดพื้นผิวที่ขรุขระ แสงที่ตกกระทบเกิดการกระเจิง (Scattered) โดยลักษณะที่ผิวได้ถูกตรวจสอบโดยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) พบผลึกขนาดเล็กในระดับไมโครเมตร (รูปที่ 4.10) ซึ่งสอดคล้องกันในทุกสูตรเคลือบที่มีการลดลงของค่าความมันวาวจนถึงศูนย์ในช่วงอุณหภูมิก่อนการสุกตัว



รูปที่ 4.9 การเปลี่ยนแปลงค่าความมันวาว (Glossiness) ของชิ้นงานเคลือบสูตร F0 - F100 ที่ช่วงอุณหภูมิ 1050 $^{\circ}\text{C}$ และ 1250 $^{\circ}\text{C}$ (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100 โดย (g) และ (h) เป็นกราฟเปรียบเทียบแนวโน้ม

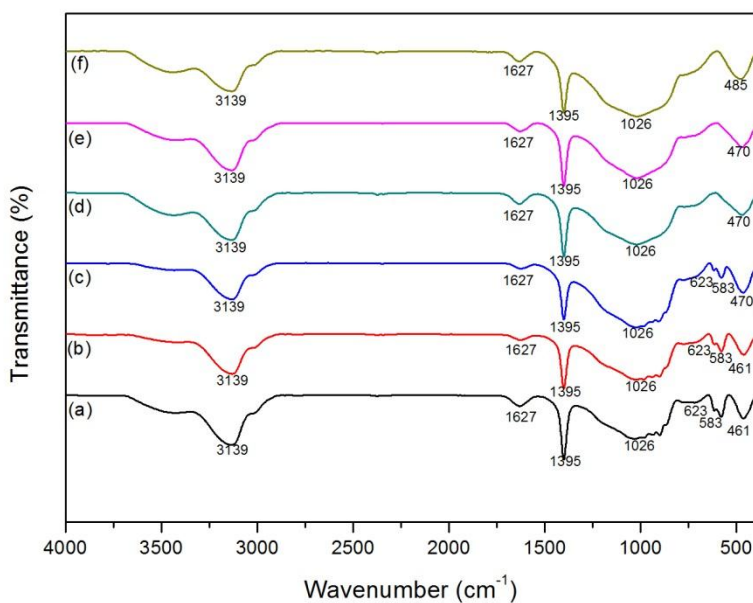


รูปที่ 4.10 รูป SEM แสดงลักษณะพื้นผิวของเคลือบสูตร F0 ที่ถูกเผาที่ 1225°C ประกอบด้วยผลึกขนาดเล็กจำนวนมาก

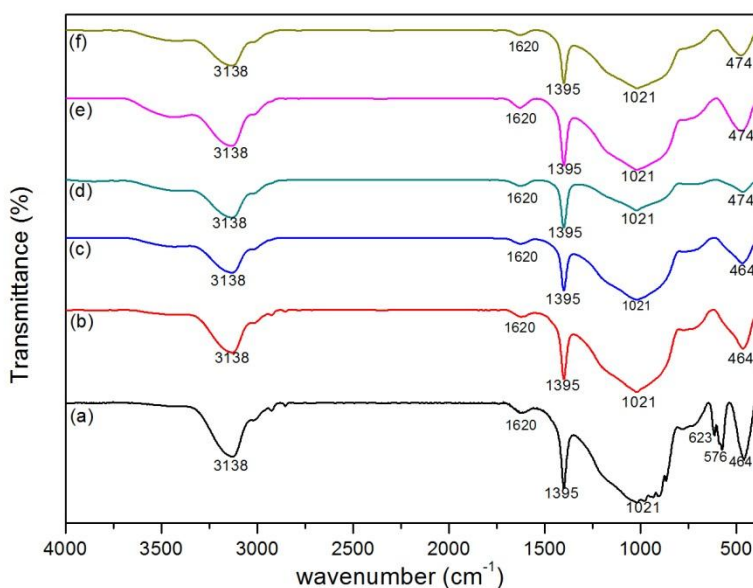
4.4 ลักษณะพันธะจาก Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

ลักษณะพีกหมู่ฟังก์ชันที่ปรากฏได้ถูกแสดงดังในรูปที่ 4.11 และรูปที่ 4.12 เกิดการสั่นที่สำคัญต่อโครงสร้างผลึกของแก้วอยู่ 3 ช่วงหลัก ได้แก่ $800 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, $650 - 800 \text{ cm}^{-1}$ และ $400 - 650 \text{ cm}^{-1}$ มีลักษณะคล้ายคลึงกันของทุกสูตรของเคลือบที่อุณหภูมิการเผา (1125°C และ 1200°C) โดยพีกช่วง $800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการสั่น stretching ของ SiO_4 ที่มีการจัดเรียงตัวเป็น tetrahedron กับอะตอมออกซิเจนที่มีการสร้างพันธะที่แตกต่างกัน [32] พีกประมาณ $1014, 938, 902 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการสั่น stretching ของโครงข่ายแก้วเนื่องจาก Zn_2SiO_4 ที่มีการเปลี่ยนแปลงมุมของ SiO_4^{4-} [33] ช่วงพีก $650 - 800 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการ stretching ของ Si-O-Si ช่วง $400 - 650 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการสั่น bending แบบ rocking ของ Si-O-Si [34] ตำแหน่งพีกประมาณ $623, 583 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการสั่นแบบ asymmetric ของ ZnO [33,35] พีกประมาณ 1620 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของ H-bond ของโมเลกุลของน้ำ และพีกประมาณ 3138 cm^{-1} เกิดจากการสั่น stretching ของ O-H ซึ่งอาจเกิดจากการดูดซับความชื้นของชิ้นงานก่อนทดสอบ

เมื่อพิจารณา FTIR spectra ของเคลือบที่มีการเติมฟritที่ผ่านการเผา 1125°C ดังแสดงในรูปที่ 4.11 จะพบว่าพีก $623, 583 \text{ cm}^{-1}$ และพีกประมาณ $1014, 938, 902 \text{ cm}^{-1}$ หายไปเมื่อมีปริมาณฟritเพิ่มขึ้นเป็น F60 ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกันกับเคลือบที่เติมฟritที่ผ่านการเผา 1200°C (รูปที่ 4.12) พีกเหล่านั้นหายไปเมื่อปริมาณฟritเพิ่มขึ้นเป็น F20 ซึ่งสอดคล้องกับผลของ XRD ข้างต้น พบว่าเนื่องจากปริมาณฟritที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเป็นไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างของผลึก Willemite มากขึ้นเนื่องจากฟritอาจทำหน้าที่เป็น Network modifier ในการขัดขวางการเกิดพันธะของผลึก Willemite



รูปที่ 4.11 FTIR spectra ของเคลือบที่อุณหภูมิ 1125°C โดยมีการเติมฟลูออรีนในปริมาณต่างๆ (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100



รูปที่ 4.12 FTIR spectra ของเคลือบที่อุณหภูมิ 1200°C โดยมีการเติมฟลูออรีนในปริมาณต่างๆ (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100

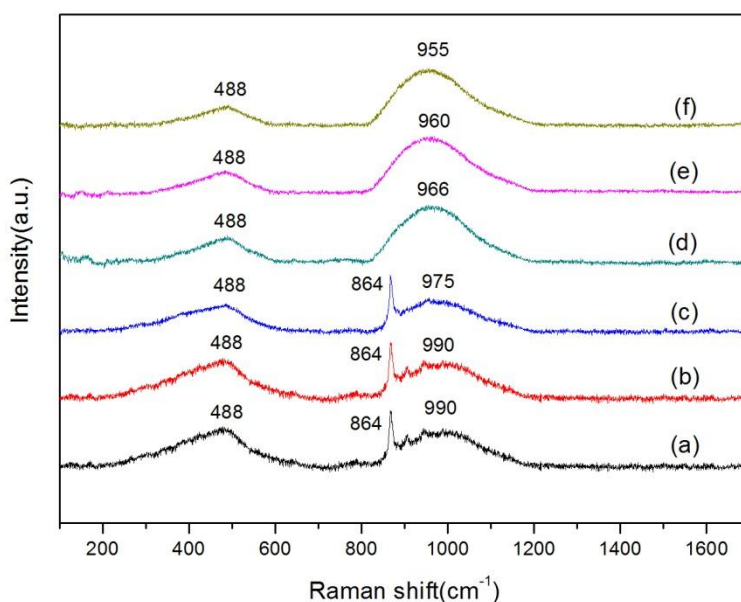
4.5 ลักษณะพันธะจาก Raman spectroscopy

Raman spectra ของเคลือบแก้วชนิด SiO_2 โดยทั่วไปจะพิจารณา 3 ช่วง คือ high wavenumber ($800\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$), medium wavenumber ($400\text{--}650\text{ cm}^{-1}$) และ low wavenumber (ต่ำกว่า 300 cm^{-1}) พีกช่วง high wavenumber เกิดจากสั่นแบบ symmetric stretching ของ silica tetrahedral ที่มีค่า Q (ปริมาณ non-bridging) ในช่วง 1-4 พีกช่วงกลางเกิดจากสั่น 2 แบบ stretching และ bending ของ Si-O-Si bridging oxygen และช่วงพีกช่วง โดยในงานวิจัยนี้จะพิจารณาเฉพาะ high wavenumber และ medium

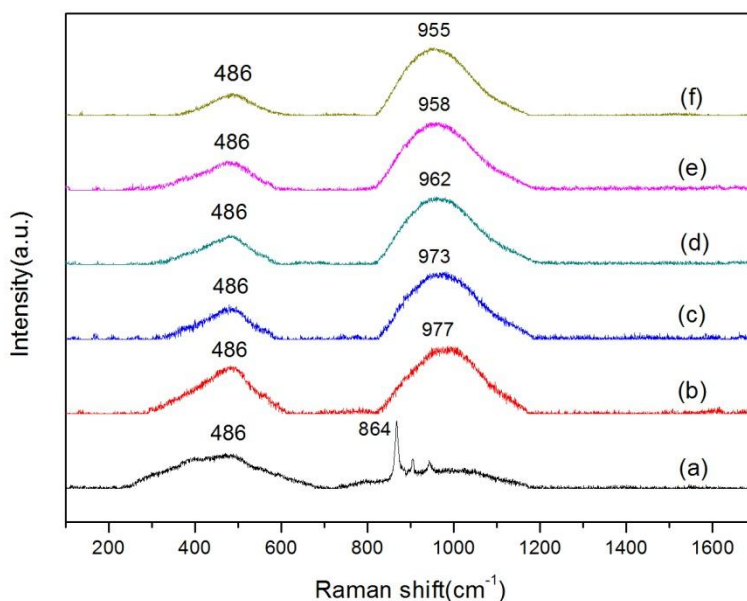
wavenumber [36] และพบพีคของผลึก Willemite ที่ประมาณ 864, 905, 946 cm^{-1} [37] ทั้งนี้ Raman spectra ในช่วง 800-1200 cm^{-1} จะถูก fitting แบบ Gaussian peak โดยเทคนิคจาก Mysen [38] ดังแสดงในรูปที่ 4.13 และ รูปที่ 4.14 เพื่อนำข้อมูลความถี่ (Frequencies), FWHM, พื้นที่ (areas) และเปอร์เซ็นต์พื้นที่ (area%) ของแถบรามาน ดังแสดงในตารางที่ 4.5 และ ตารางที่ 4.6 โดยนำพื้นที่ที่ได้กราฟมาทำการคำนวณปริมาณค่า Q โดยใช้พื้นฐานการคำนวณตามทฤษฎีของ Umesaki [39] ซึ่งนำพื้นที่ที่ได้กราฟ (areas) ที่ได้มาคำนวณให้เป็นเปอร์เซ็นต์พื้นที่ (area%) และคำนวณหา Fraction (X_i) โดย

$$X_i = \alpha_i A_i \quad (4.5)$$

เมื่อ A_i คือพื้นที่ที่ได้จากการ fitting ของ Raman spectra และ α_i คือ 1.04, 1.02, 1.15 และ 0.90 สำหรับ $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ sheet, SiO_3^{2-} chain, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ dimer and SiO_4^{4-} monomer ตามลำดับ (อ้างอิงจากระบบแก้วที่คล้ายกัน) [39] และนำ Fraction ที่ได้มาคำนวณหาค่า Q ดังในงานวิจัยของ Wang *et al.* [40]



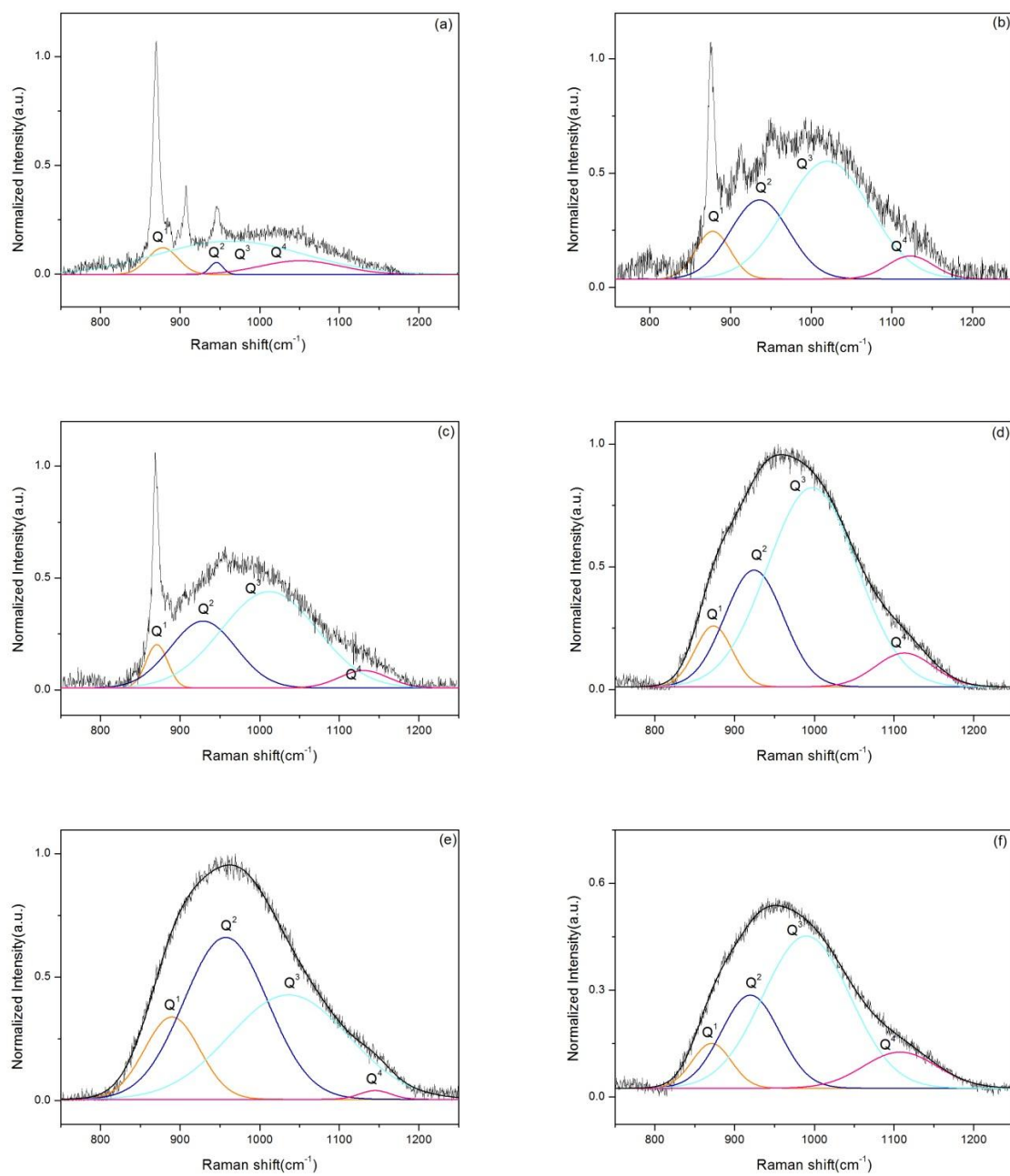
รูปที่ 4.13 Raman spectra ของเคลือบที่เติมฟritผ่านการเผาที่ 1225°C (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100



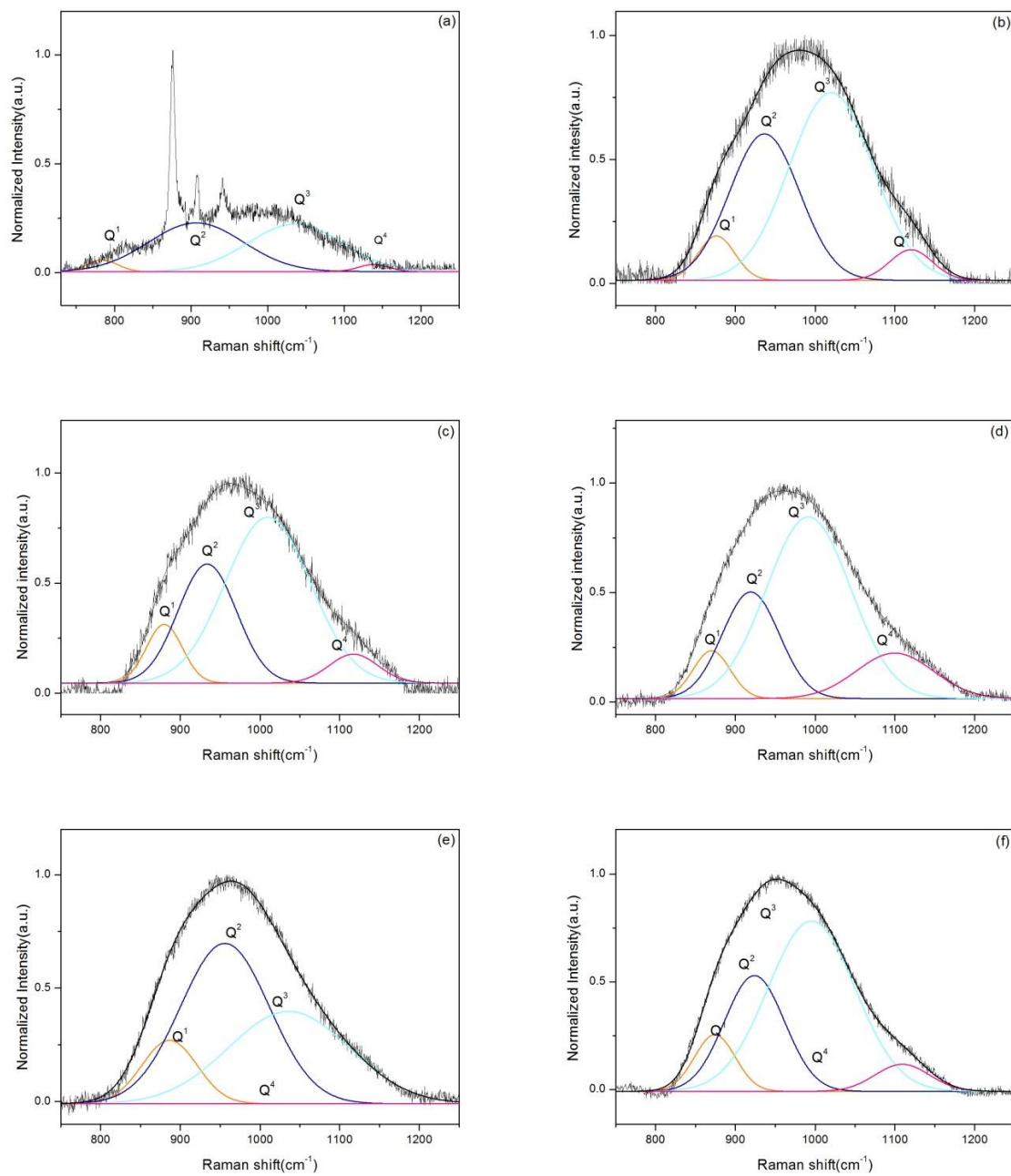
รูปที่ 4.14 Raman spectra ของเคลือบที่เติมฟริตผ่านการเผาที่ 1200°C (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100

การเปลี่ยนแปลง Raman spectra ของเคลือบที่เติมฟริตผ่านการเผาที่ 1225 และ 1200°C ดังแสดงในรูปที่ 4.13 และ 4.14 พบว่าพีคของผลึก Willemite ที่ประมาณ 864, 905, 946 cm^{-1} หายไปเมื่อปริมาณฟริตเพิ่มขึ้นเป็นสูตร F40 (1125 °C) ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับเคลือบที่ผ่านการเผา 1200°C พีคของผลึก Willemite จะหายไปเมื่อเติมฟริตเป็นสูตร F20 เนื่องจากปริมาณฟริตที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดความเป็นไม่เป็นระเบียบในโครงสร้างของผลึก Willemite โดยฟริตอาจทำหน้าที่เป็น Network modifier ในการขัดขวางการเกิดพันธะของผลึก Willemite ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง XRD และ FTIR

เมื่อพิจารณา Raman spectra ของเคลือบที่ผ่านการเผา 1125 และ 1200°C ช่วง 800 – 1200 cm^{-1} ที่ได้ทำการ deconvolution ดังแสดงในรูปที่ 4.15 พบว่ามี 4 ช่วงสามารถแยกเป็นช่วง 870 – 890, 920 – 960, 960 – 1075 และ 1050 – 1130 cm^{-1} (1125°C) และ 870 – 890, 900 – 960, 990 – 1040 และ 1100-1140 cm^{-1} (1200 °C ดังแสดงในรูป 4.16) เกิดจากการสั่นของโครงสร้างที่มีรูปแบบเฉพาะ โดยเกิดจากการสั่นแบบ stretching ของ Si-O^- ใน tetrahedra ที่มี 3 $\text{NBO}(\text{Q}^1)$, 2 $\text{NBO}(\text{Q}^2)$, 1 $\text{NBO}(\text{Q}^3)$ ต่อ tetrahedron และการสั่นแบบ stretching ของ Si-O^0 ใน polymerized unite (Q^4) ตามลำดับ ซึ่งปริมาณของ Q ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และ 4.4 โดยปริมาณฟริตที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณ Q^2 และ Q^3 มากขึ้นในโครงข่ายแก้ว แสดงว่าในเคลือบมีปริมาณ non - bridging oxygen เพิ่มขึ้น แต่ที่เคลือบสูตร F100 มีปริมาณ ลดลงเนื่องจากปริมาณฟริตที่มากเกินไปไม่ส่งผลต่อการเกิด non-bridging oxygen เนื่องจากสัดส่วนของฟริตต่อเคลือบมากเกินไปจนเกิดการทำลายพันธะ และเมื่อเปรียบเทียบเคลือบสูตรเดียวกันแต่อุณหภูมิการเผาต่างกันพบว่าที่อุณหภูมิ 1200°C มีปริมาณ non-bridging มากกว่าเคลือบที่ผ่านการเผา 1125°C เนื่องจากอุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้โครงข่ายของแก้วเกิดความไม่เป็นระเบียบมากขึ้นด้วย



รูปที่ 4.15 Deconvolution ของ Raman spectrum ในช่วง $750\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ ของเคลือบที่มีการเติมฟริตที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1125°C โดย (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100



รูปที่ 4.16 Deconvolution ของ Raman spectrum ในช่วง $750\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ ของเคลือบที่มีการเติมฟrit ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1200°C โดย (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100

ตารางที่ 4.5 ความถี่ (V), FWHM, พื้นที่ (A) และเปอร์เซ็นต์พื้นที่ (A%) ของแถบรามาน (Raman bands) ที่ได้จากการ Deconvolution ของ spectrum เคลือบที่อุณหภูมิ 1125°C

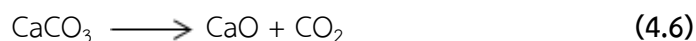
Temperatur e 1125°C	Glaze					
	F0	F20	F40	F60	F80	F100
V1	878.37 ± 0.56	878.10 ± 3.08	870.72 ± 0.41	873.48 ± 2.69	892.74 ± 2.80	871.26 ± 4.47
V2	945.68 ± 8.54	936.03 ± 8.97	928.92 ± 8.74	924.36 ± 3.61	967.82 ± 3.25	919.74 ± 5.28
V3	963.79 ± 8.40	1020.25 ± 36.75	1012.04 ± 23.26	997.43 ± 15.81	1075.61 ± 21.23	990.09 ± 18.48
V4	1051.42 ± 6.14	1123.05 ± 7.77	1130.73 ± 5.93	1113.10 ± 6.28	1245.72 ± 10.53	1107.84 ± 11.87
FWHM1	38.15 ± 1.45	42.96 ± 5.74	27.31 ± 1.48	46.66 ± 4.15	74.50 ± 5.50	49.07 ± 6.42
FWHM2	16.11 ± 1.33	72.93 ± 26.71	82.22 ± 14.56	73.36 ± 18.65	112.53 ± 14.02	73.05 ± 24.08
FWHM3	184.01 ± 8.40	104.73 ± 36.75	120.41 ± 36.55	112.16 ± 22.70	133.74 ± 14.39	109.50 ± 28.05
FWHM4	100.6 ± 6.33	56.78 ± 12.88	61.33 ± 11.54	72.63 ± 5.59	32.29 ± 18.09	92.44 ± 7.33
A1	5.86 ± 0.27	11.23 ± 5.76	6.62 ± 0.70	14.50 ± 6.69	35.51 ± 13.98	7.72 ± 6.07
A2	1.12 ± 0.56	31.59 ± 33.15	30.79 ± 27.08	43.70 ± 39.22	132.19 ± 31.23	23.88 ± 27.43
A3	35.30 ± 2.71	67.59 ± 33.49	64.99 ± 30.57	114.05 ± 38.73	55.75 ± 17.43	58.64 ± 26.58
A4	7.99 ± 2.78	7.16 ± 5.65	5.97 ± 3.81	12.49 ± 4.63	10.44 ± 0.65	11.71 ± 4.23
A1%	11.55	9.55	6.10	7.84	15.18	7.57
A2%	2.23	26.68	28.41	23.65	56.50	23.42
A3%	70.31	57.49	59.97	62.74	23.83	57.52
A4%	15.91	6.09	5.51	6.76	4.46	11.49
X¹%	13.28	10.98	7.02	9.02	17.45	8.70
X²%	2.27	27.21	28.98	24.12	57.63	23.88
X³%	73.11	59.79	62.36	65.25	24.78	59.82
X⁴%	11.34	2.02	1.64	1.61	0.43	7.58
Q¹	9.69	8.01	5.12	6.58	12.74	6.35
Q²	1.65	19.86	21.15	17.60	42.06	17.43
Q³	53.36	43.64	45.52	47.62	18.08	43.66
Q⁴	8.28	1.48	1.19	1.175	0.31	5.53

ตารางที่ 4.6 ความถี่ (V), FWHM, พื้นที่ (A) และเปอร์เซ็นต์พื้นที่ (A%) ของแถบรามาน (Raman bands) ที่ได้จากการ Deconvolution ของ spectrum เคลือบที่อุณหภูมิ 1200°C

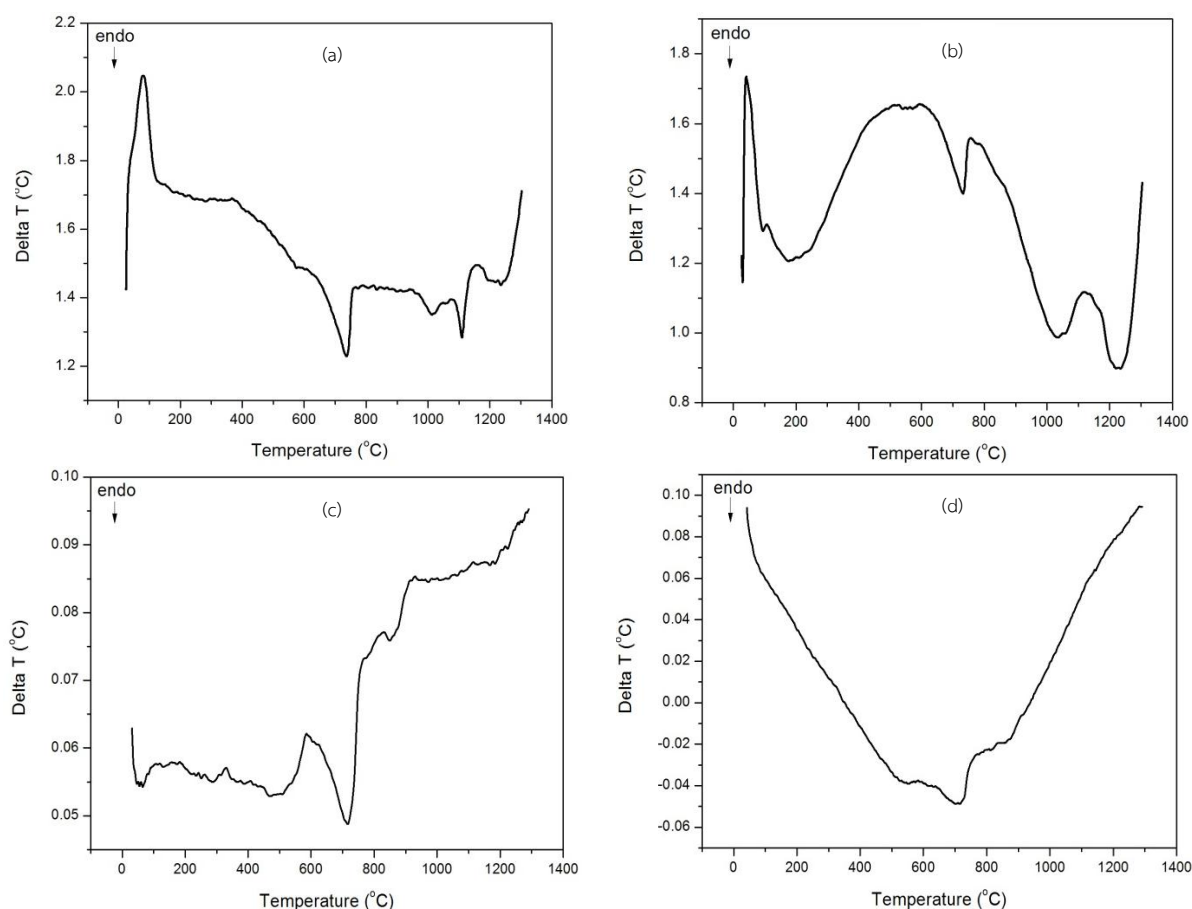
Temperature	Glaze						
	1200°C	F0	F20	F40	F60	F80	F100
V1	784.10	876.38	877.90	870.22	886.41	874.29	
	± 1.73	± 1.62	± 1.28	± 3.10	± 1.99	± 4.33	
V2	906.67	936.63	955.43	919.27	955.95	923.91	
	± 7.99	± 9.73	± 4.11	±3.36	± 4.21	± 4.35	
V3	1036.04	1020.09	1034.31	991.77	1036.17	995.43	
	± 7.56	± 12.08	± 22.18	± 11.12	± 29.15	± 27.65	
V4	1138.69	1120.09	1125.49	1099.96	1140.73	1109.40	
	± 2.7	± 3.25	± 7.90	± 16.23	± 7.63	± 7.42	
FWHM1	40.20	45.90	58.72	46.61	69.45	51.11	
	± 4.75	± 5.09	± 4.99	± 4.80	± 5.79	± 6.30	
FWHM2	123.56	87.59	105.83	71.38	111.47	75.11	
	± 9.72	± 9.41	± 10.54	±17.67	± 12.36	± 28.84	
FWHM3	122.67	105.11	144.07	105.75	151.706	119.21	
	± 11.69	± 17.15	± 15.02	±24.83	± 18.55	± 34.61	
FWHM4	40.27	53.46	4.70	96.58	0.14	68.30	
	± 8.67	± 7.10	± 9.15	± 9.49	± 0.08	± 7.18	
A1	2.66	10.28	18.22	12.73	19.97	16.87	
	± 0.48	± 3.62	± 5.59	± 7.25	± 9.51	± 13.86	
A2	33.13	64.81	83.48	43.51	96.72	50.66	
	± 5.18	± 27.16	± 34.07	± 37.80	± 40.29	± 35.43	
A3	33.56	99.74	89.03	109.90	74.53	108.36	
	± 5.72	± 29.22	± 31.64	± 42.79	± 34.48	± 63.92	
A4	3.08	8.23	10.18	25.11	9.89	10.78	
	± 1.34	± 3.44	± 7.47	± 11.62	± 4.82	± 5.74	
A1%	3.67	5.62	9.07	6.65	9.93	9.038	
A2%	47.74	35.40	41.55	22.75	48.08	27.14	
A3%	46.32	54.48	44.31	57.46	37.05	58.05	
A4%	4.26	4.50	5.07	13.13	4.92	5.77	
X ¹ %	4.22	6.46	10.43	7.64	11.41	10.39	
X ² %	46.65	36.11	42.38	23.20	50.00	27.68	
X ³ %	48.17	56.66	46.96	59.76	38.53	60.37	
X ⁴ %	0.69	0.77	0.23	9.39	0.06	1.55	
Q ¹	3.08	4.71	7.61	5.57	8.32	7.58	
Q ²	34.05	26.35	30.93	16.93	36.49	20.20	
Q ³	35.16	41.35	34.25	43.62	28.12	44.06	
Q ⁴	0.50	0.56	0.16	6.85	0.04	1.13	

4.6 สมบัติเชิงความร้อนจากเทคนิค Differential Thermal Analysis (DTA)

สมบัติเชิงความร้อนได้ถูกศึกษาโดยเทคนิค DTA โดยใช้สูตร F0, F20, F60 และ F100 เป็นตัวอย่าง (ช่วงอุณหภูมิ 25°C - 1300°C) พบว่าเคลือบสูตร F0 และ F20 แสดงดังรูปที่ 4.17(a) (b) ปรากฏตำแหน่งของพีคดูดความร้อน (endothermic peak) ที่อุณหภูมิ 733°C บ่งบอกถึงการสลายตัว (decomposition) ของ CaCO_3 เกิดเป็น CaO และสูญเสีย CO_2 [41-43] ดังแสดงในสมการที่ 4.6



เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 1000°C ขึ้นไปพบว่าเคลือบสูตร F0 ปรากฏพีคดูดความร้อนสามตำแหน่งที่ 1015°C, 1115°C และ 1240°C โดยที่อุณหภูมิ 1015°C แสดงการสลายตัวของเฟส Anorthite ($\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$) [17] ที่อุณหภูมิ 1115°C ที่ความเป็นไปได้สำหรับการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก β - Willemite เป็น α - Willemite [44] และที่อุณหภูมิ 1240°C บ่งบอกการละลายขององค์ประกอบภายในเคลือบ ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD สำหรับเคลือบสูตร F20 ปรากฏพีคดูดความร้อนสองตำแหน่งที่ 1038°C และ 1220°C บ่งบอกถึงการสลายตัวของเฟส Anorthite และการละลายขององค์ประกอบภายในเคลือบ สำหรับเคลือบสูตร F60 ปรากฏพีคดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 720°C บ่งบอกถึงการสลายตัวของ CaCO_3 และที่อุณหภูมิ 850°C มีความเป็นไปได้สำหรับการสลายตัวของเฟส Anorthite แสดงดังรูปที่ 4.17(c) สำหรับเคลือบสูตร F100 พบตำแหน่งพีคดูดความร้อนที่ 720°C เพียงตำแหน่งเดียว บ่งบอกถึงการสลายตัวของ CaCO_3 แสดงดังรูป 4.17(d)

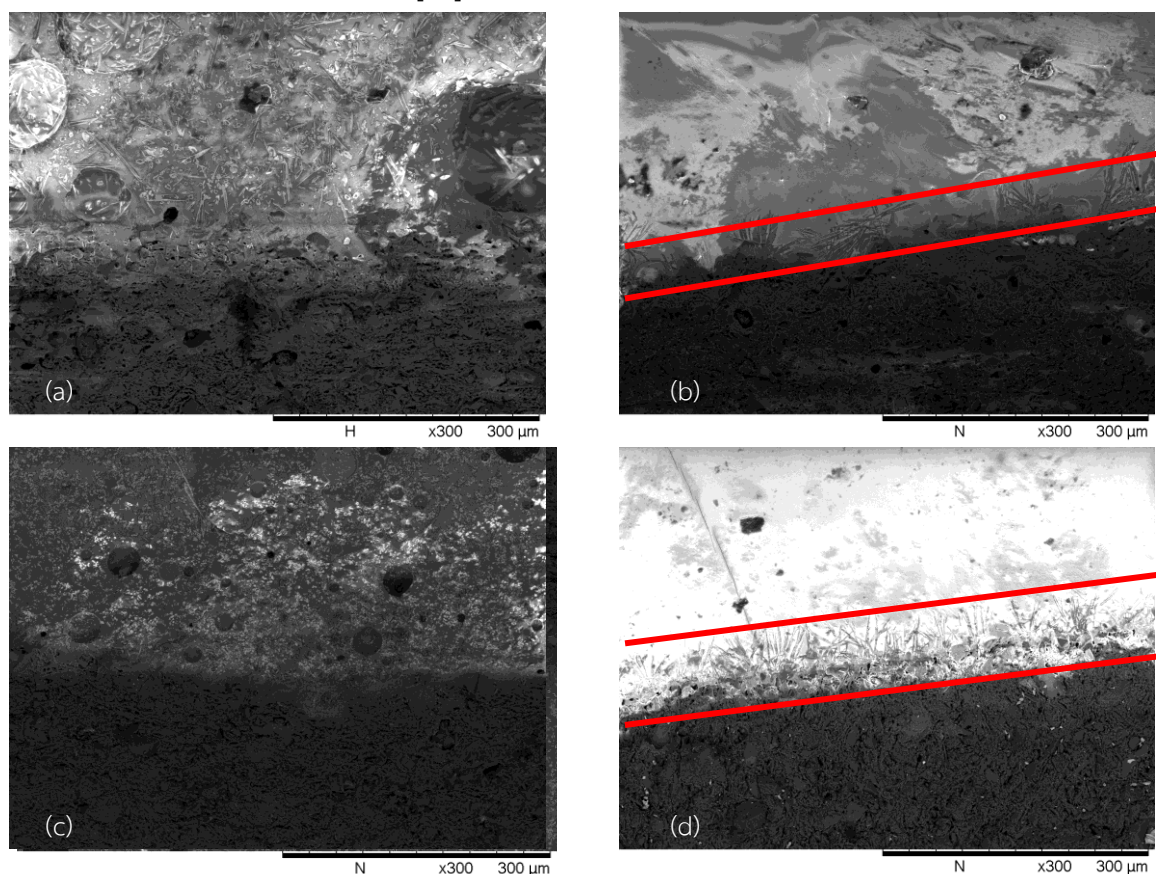


รูปที่ 4.17 กราฟ DTA ของเคลือบในช่วงอุณหภูมิ 25°C - 1300°C สำหรับสูตรเคลือบที่มีการเติมฟริตปริมาณต่างกันโดย (a) F0, (b) F20, (c) F60 และ (d) F100

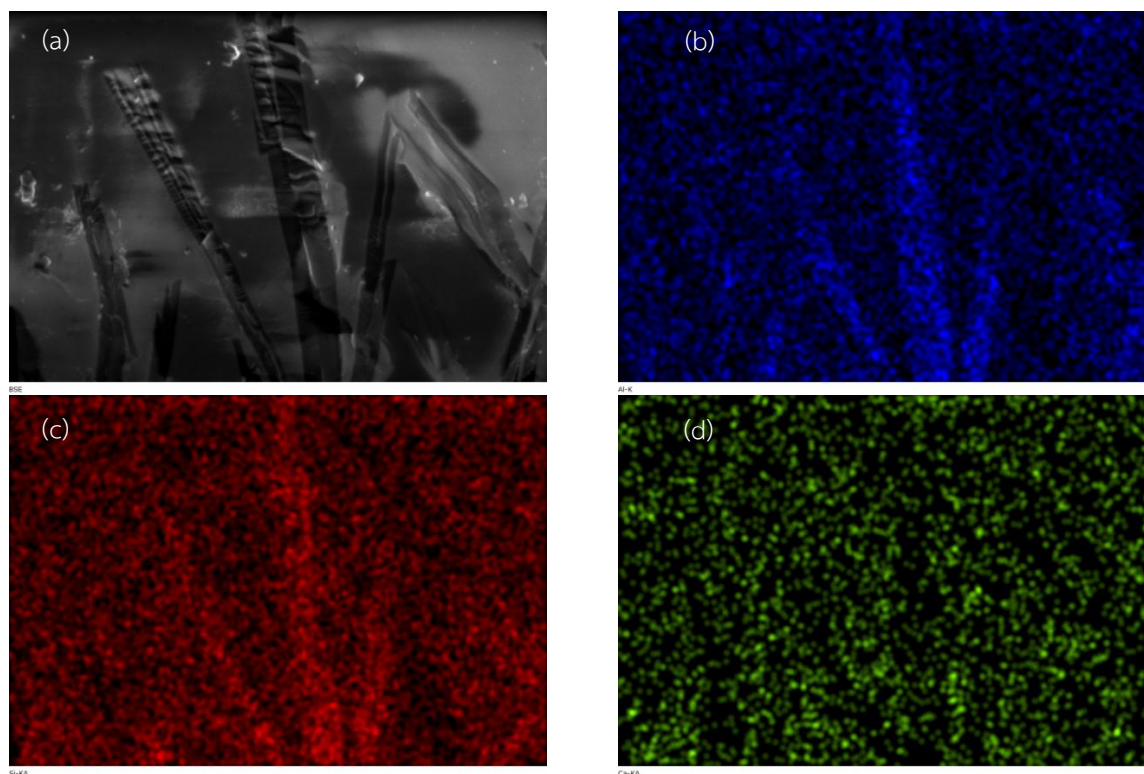
4.7 สันฐานวิทยาของชั้นงานเคลือบ

4.7.1. ผลของพริตต่อโครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางระหว่างเคลือบและเนื้อดินพอสเซเลน

การพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางระหว่างเคลือบและเนื้อดินพอสเซเลนด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) สำหรับเคลือบสูตร F0 และ F100 แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่าการเติมพริตช่วยส่งเสริมให้เนื้อเคลือบมีความสม่ำเสมอ ไม่มีตำหนิจำพวกฟองอากาศ รวมถึงบริเวณรอยต่อระหว่างเคลือบและเนื้อดินพอสเซเลน (บริเวณภายในเส้นที่รูปที่ 4.18(b) (d) เกิดเฟสผลึกรูปเข็ม โตในทิศทางเข้าหาเฟสฐาน ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าเป็นบริเวณอันตรกิริยาระหว่างเคลือบและดินพอสเซเลน (Interaction zone) [41] เมื่อตรวจสอบผลึกที่เกิดขึ้นที่บริเวณอันตรกิริยาดังกล่าวด้วยเทคนิค EDS (รูปที่ 4.19) พบว่าบริเวณผลึกมีธาตุ Al, Si และ Ca เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งน่าจะเป็นเฟส Anorthite ($\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$) โดยอาจเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างองค์ประกอบของเคลือบและของเนื้อดินพอสเซเลน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kara *et al.* [45]



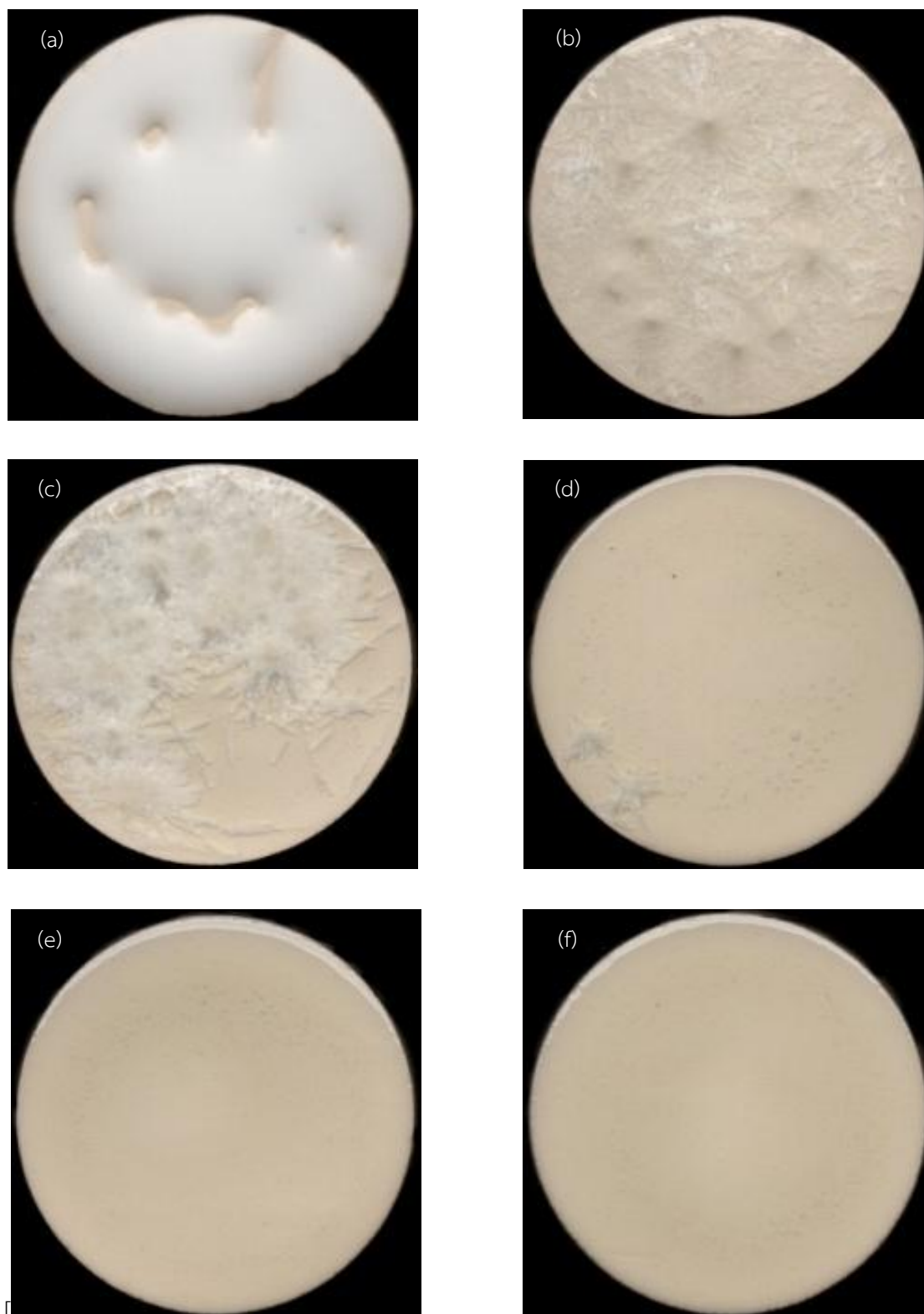
รูปที่ 4.18 สันฐานวิทยาของส่วนตัดขวางในบริเวณรอยต่อระหว่างเคลือบกับเนื้อดินพอสเซเลน สำหรับเคลือบสูตร (a) F0 เเผาที่ 1200°C, (b) F100 เเผาที่ 1200°C, (c) F0 เเผาที่ 1125°C และ (d) F100 เเผาที่ 1125°C โดยบริเวณระหว่างเส้นที่บแสดงความหนาของบริเวณอันตรกิริยา



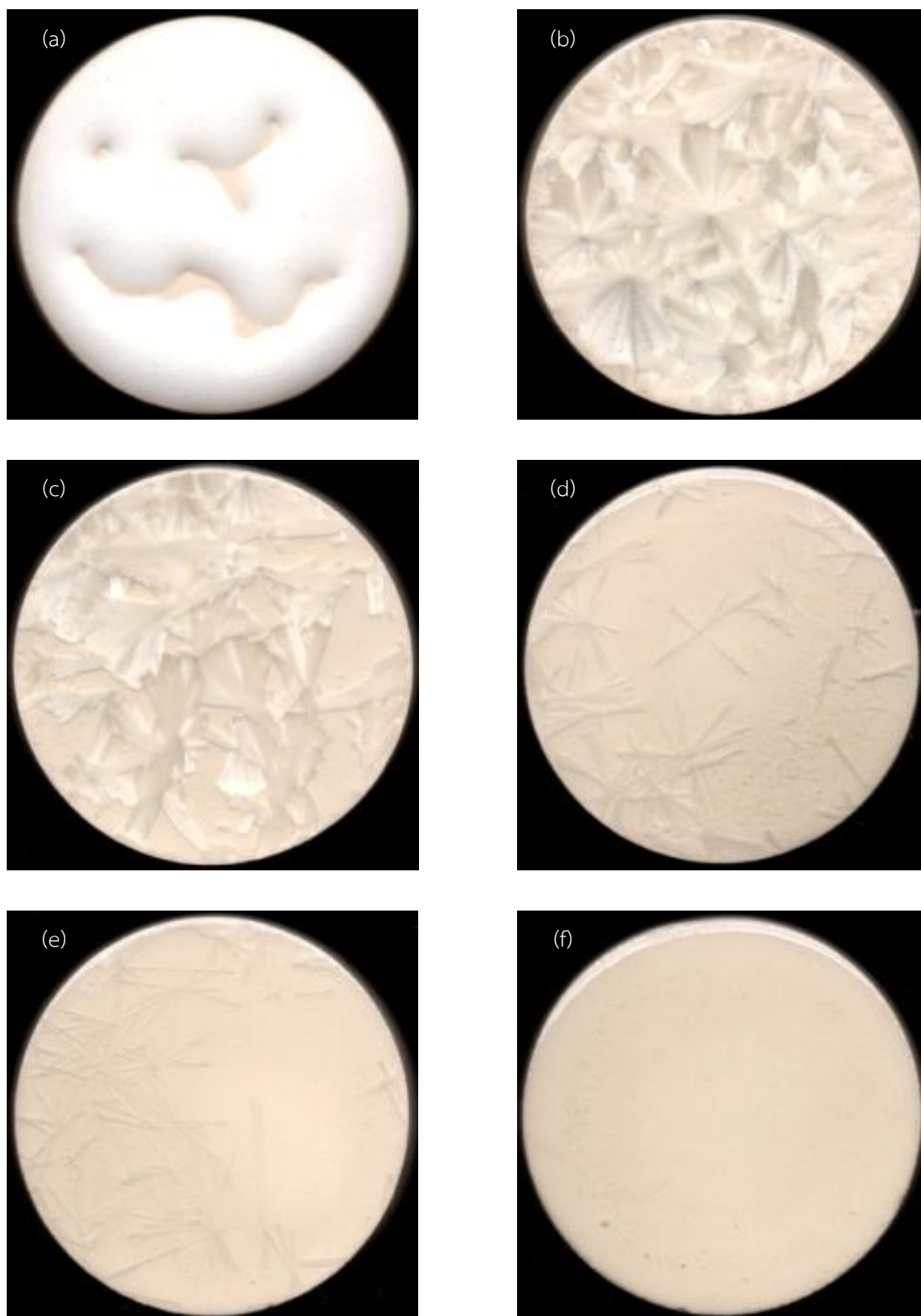
รูปที่ 4.19 EDS mapping ของเคลือบ (a) BSE, (b) Aluminium, (c) Silicon และ (d) Calcium

4.7.2. การศึกษาผลของปริมาณฟritต่อความสามารถในการเกิดผลึก

เคลือบที่มีการเติมฟritในปริมาณต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.20 และ 4.21 การเติมฟritส่งผลให้เคลือบสุกตัวมีความมันวาวและใสมากขึ้น (พิจารณาด้วยตาเปล่า) รวมถึงช่วย ลดแนวโน้มการเกิดตำหนิชนิด crawling เนื่องจากฟritช่วยลด surface tension ทำให้เคลือบปกคลุมเนื้อดินได้ดีกว่า [29, 46] นอกจากการช่วยลดจุดสุกตัวแล้ว การเติมฟritยังมีแนวโน้มช่วยลดอุณหภูมิการเผาไหม้ไฟที่ใช้ในการโตของผลึกอีกด้วย ผู้วิจัยพบว่าเคลือบที่เติมฟritจะมีแนวโน้มการเกิดผลึกที่มีขนาดใหญ่กว่า (เปรียบเทียบรูปที่ 4.20 และ 4.21) จากรูปจะเห็นว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับเผาไหม้ไฟของเคลือบที่ใส่ฟritปริมาณ 20 และ 40 wt% คือ 1000 °C แสดงดังรูปที่ 4.21(b) (d) โดยรูปร่างของผลึกที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายใบพัด ส่วนการเผาไหม้ไฟที่ 1100 °C รูปร่างของผลึกที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายเข็ม การเติมฟritในเคลือบที่สูงขึ้น (F80 และ F100) จะไม่สามารถสังเกตการเกิดผลึกได้



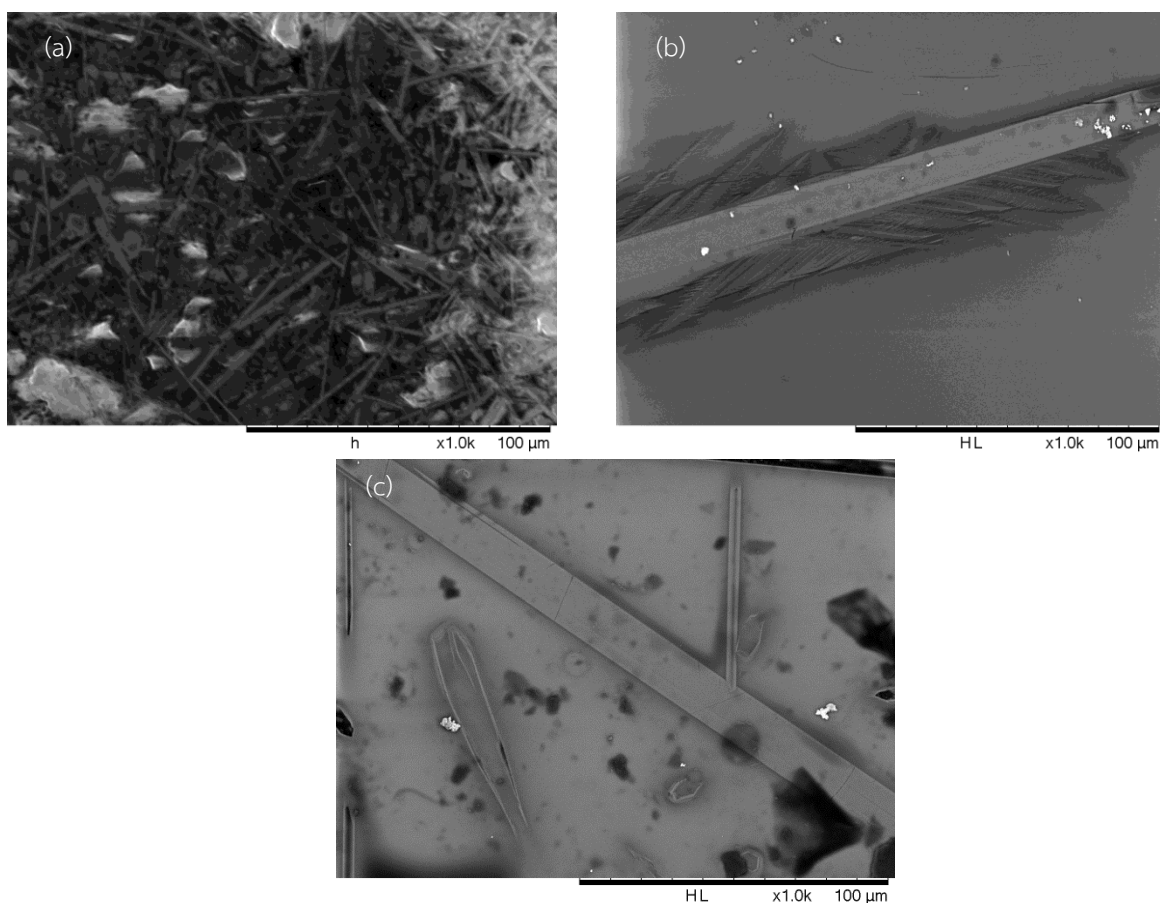
รูปที่ 4.20 เคลือบที่ถูกเผาสุกตัวที่ 1250°C และเผาชั้นไฟที่ 1100°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีปริมาณฟอสฟอรัสแตกต่างกัน (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100



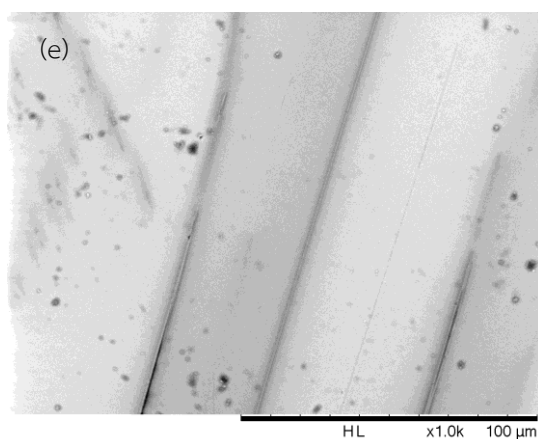
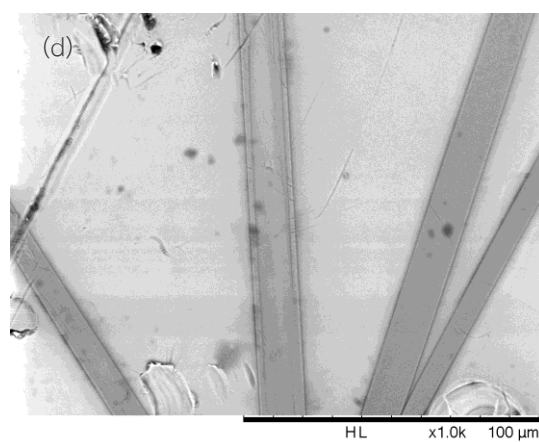
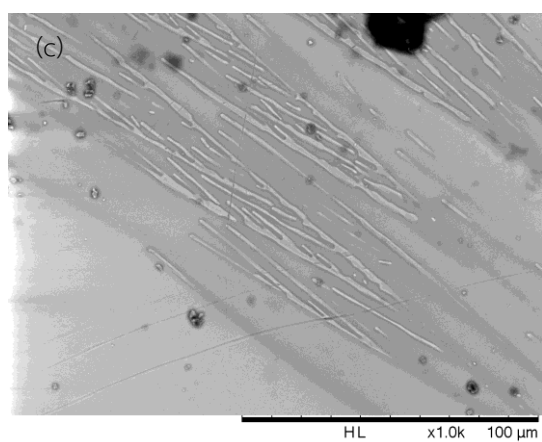
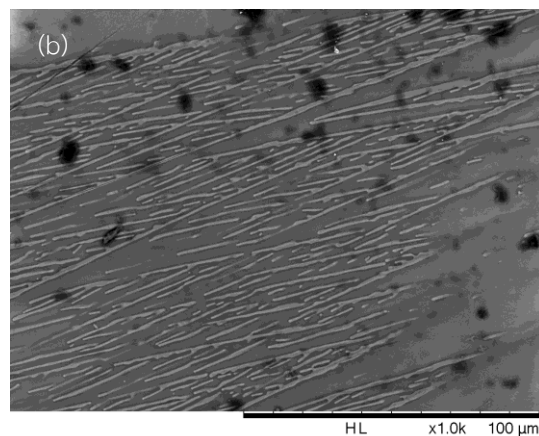
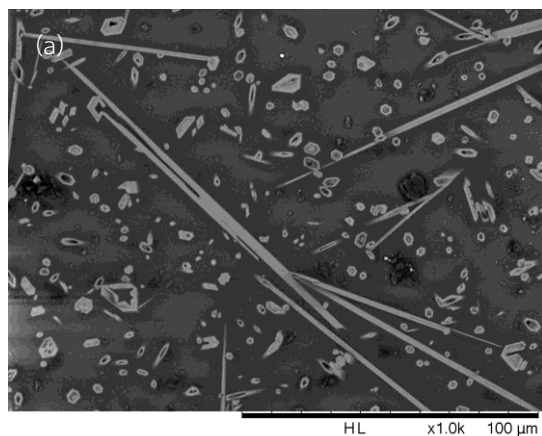
รูปที่ 4.21 เคลือบที่ถูกเผาสุกตัวที่ 1250°C และเผาเย็นไฟที่ 1000°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีปริมาณฟริตแตกต่างกัน (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60, (e) F80 และ (f) F100

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคของผลึกในเคลือบ โดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค SEM ดังรูปที่ 4.22 และ 4.23 พบว่าผลึกที่เกิดขึ้นสำหรับเคลือบสูตร F0 มีลักษณะคล้ายท่อกลวงหรือเข็มขนาดเล็กซ้อนทับกัน ดังรูปที่ 4.22(a) และ 4.23(a) สำหรับการเผาเย็นไฟที่ 1100 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เคลือบสูตร F20 และ

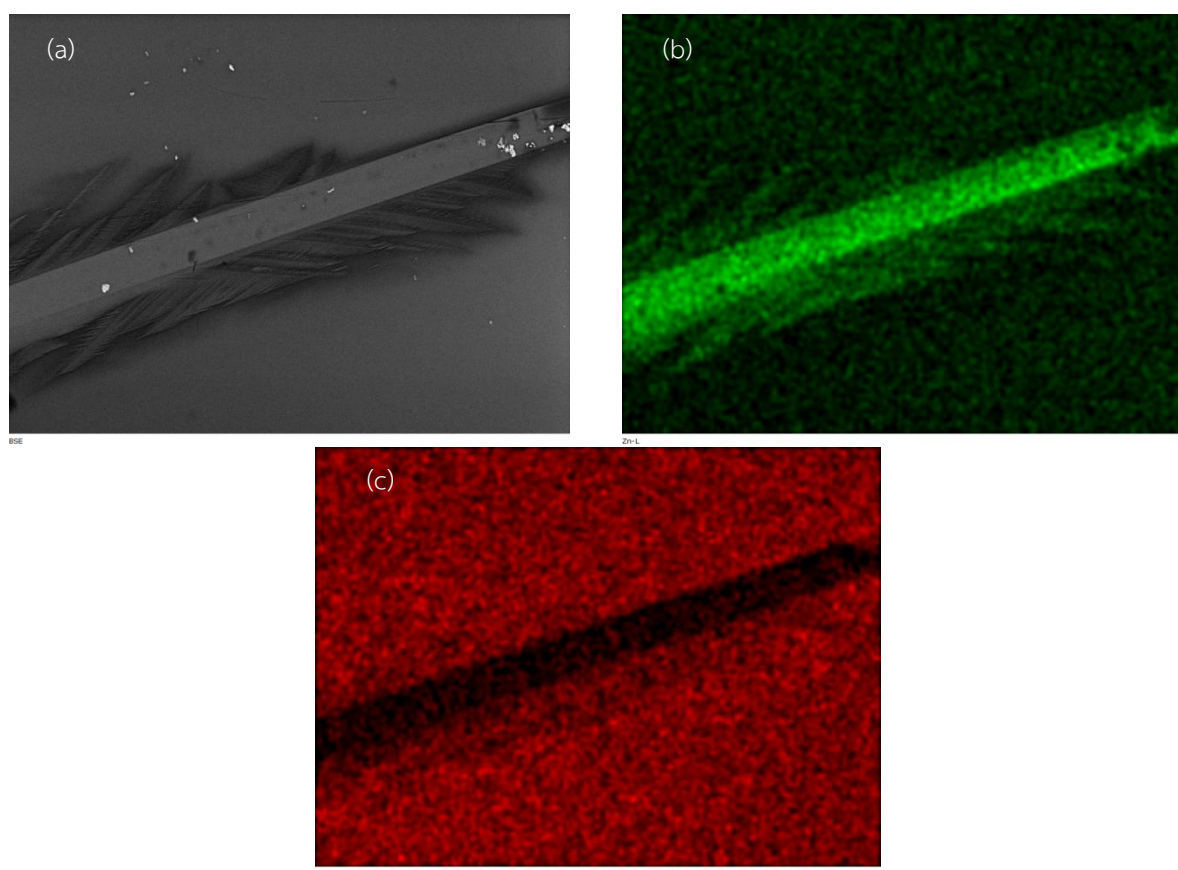
F40 ปรากฏผลึกที่สามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า ซึ่งมีโครงสร้างจุลภาคแสดงดังรูปที่ 4.22(b) (c) พบว่าผลึก Willemite ที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายท่อกลวงที่มีขนาดใหญ่กว่าผลึกในเคลือบสูตร F0 เมื่อพิจารณาการเผาไหม้ไฟที่ 1000°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง เคลือบสูตร F20 และ F40, F60 และ F80 ปรากฏผลึกที่สามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า ซึ่งมีโครงสร้างจุลภาคแสดงดังรูปที่ 4.23(b, c, d และ e) พบว่าผลึก Willemite ที่เกิดขึ้นมีลักษณะคล้ายเข็มสำหรับเคลือบสูตร F20 และ F40 แสดงดังรูปที่ 4.23(b) (c) โดยมีความแตกต่างกับเคลือบสูตร F0 คือ ผลึกลักษณะคล้ายเข็มจะเกาะกลุ่มกันทำมุมแหลมเกิดเป็นผลึกขนาดใหญ่ขึ้นเรียกว่า ผลึกรูปร่าง Spherulite [21,47] แต่สำหรับเคลือบสูตร F60 และ F80 จะเกิดผลึกที่มีลักษณะคล้ายท่อกลวงขนาดใหญ่และไม่เกาะกลุ่มกัน แสดงดังรูปที่ 4.23(d) (e) การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผลึกคล้ายท่อกลวงขนาดใหญ่ด้วย EDS แสดงในรูปที่ 4.24 พบว่าบริเวณผลึกมีธาตุ Zn และ Si เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งสามารถยืนยันทางอ้อมได้ว่าผลึกที่เกิดขึ้นเป็นเฟส Willemite (Zn_2SiO_4)



รูปที่ 4.22 โครงสร้างจุลภาคของบริเวณผลึก Willemite ในเคลือบที่ถูกเผาสุกตัวที่ 1250°C และเผาไหม้ไฟที่ 1100°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีปริมาณฟritแตกต่างกัน (a) F0, (b) F20 และ (c) F40



รูปที่ 4.23 โครงสร้างจุลภาคของบริเวณผลึก Willemite ในเคลือบที่ถูกเผาสุกตัวที่ 1250°C และเผาเย็นไฟที่ 1000°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยมีปริมาณฟritแตกต่างกัน (a) F0, (b) F20, (c) F40, (d) F60 และ (e) F80



รูปที่ 4.24 EDS mapping ของผลึก Willemite ในเคสึบสูตร F20 (a) BSE, (b) Zinc และ (c) Silicon

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

(Conclusion and Recommendation)

จุดสุกตัว (Maturation point) ของเคลือบผลึกในระบบ $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ สามารถถูกลดลงได้ด้วยการเติมฟริต (Frit) เพื่อช่วยเป็นสารช่วยหลอม จากการบูรณาการการศึกษาเชิงลึกทางด้านวัสดุศาสตร์ พบว่าการเติมฟริตส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของเคลือบเป็นอย่างมาก ความไม่เป็นผลึก (Amorphousness) ได้ถูกตรวจสอบโดยเทคนิค XRD จากการปรากฏ Halo จากความไม่เป็นระเบียบของเฟสของแก้ว (Si-O-Si) การเติมฟริตในปริมาณ 20 wt% สามารถลดอุณหภูมิการเผาเคลือบลงได้ถึง 50 °C (จาก 1250°C เป็น 1200°C) ซึ่งจะช่วยประหยัดพลังงานได้มาก อย่างไรก็ตาม ความสามารถในการเกิดผลึก (เฟสวิลเลมไมต์) ก็ลดลงตามไปด้วย ยกตัวอย่างเช่น ที่การเติมฟริตในสัดส่วน 1 :1 (F100) พีค XRD ของเฟสวิลเลมไมต์แทบจะไม่ปรากฏเลย แต่การเกิดผลึกนี้สามารถถูกเหนี่ยวนำให้เกิดได้มากขึ้นหากทำการเผาแช่ (Soaking firing) นอกจากเทคนิค XRD แล้ว ความสามารถในการลดจุดสุกตัวยังถูกตรวจสอบจากพฤติกรรมหลอมและการเปลี่ยนแปลงความหนืด (Viscosity) ผ่านสมการของ Vogel–Fulcher–Tammann ซึ่งจุด Softening ได้ลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มปริมาณฟริตที่เติมลงไป ค่าความมันวาว (Glossiness) มีการเปลี่ยนแปลงไม่เป็นแบบ Monotonic คือ มีการเพิ่มขึ้นในช่วงแรก และลดลงอย่างฉับพลันก่อนถึงจุดที่เคลือบสุกตัว การลดลงนี้สามารถถูกอธิบายได้จากการเกิดผลึกขนาดเล็กมาก (Microcrystalline) บนพื้นผิวเคลือบดังเช่นประจักษ์จากเทคนิค SEM งานวิจัยนี้ยังได้พยายามศึกษาเชิงลึกถึงการเปลี่ยนแปลงลักษณะพันธะในโครงสร้างแก้วโดยใช้เทคนิค Infrared Spectroscopy ซึ่งในเบื้องต้นได้ให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ในแง่ของการเกิด Non-bridging oxygen ในลักษณะต่างๆ โดยฟริตที่เติมลงไปนั้นคาดว่าจะทำหน้าที่เป็น Network modifier ในโครงสร้างเครือข่ายของแก้ว

บทที่ 6

บรรณานุกรม (blibiography)

- [1] ดร.ณิ วัฒนศิริเวช, “เซรามิกในอุตสาหกรรม”, เชียงใหม่: หจก. ภัทรพรไพโรส, (2554).
- [2] เอ็ดทลีโซะ คาโด, “หลักการทาเคลือบเซรามิก”, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, (2553).
- [3] David Green, “A handbook of pottery glazes”, Faber and Faber Limited, London, (1978).
- [4] Emmanuel Cooper, Derek Royle, “Glazes for the studio potter”, B T Batsford Ltd, London, (1992).
- [5] Frank Gaydos, Frits Substitution Chart (ออนไลน์). แหล่งที่มา : www.ceramicstoday.com/frits.html. วันที่สืบค้น 25 พฤศจิกายน 2557.
- [6] ศุภกา ปาลเปรม, “เคลือบดินเผา”, กรุงเทพฯ: บริษัท โอ เอส พรินต์ติ้งเฮาส์ จำกัด, (2552).
- [7] Harry Fraser, “Glazes for the craft potter”, The American Ceramic Society, Ohio, (1998).
- [8] L.G. Berry, Brian Mason, “Mineralogy”, Modren Asia Edition, Tokyo, (1966).
- [9] R.C Evans, “An introduction to Crystal Chemistry”, Cambridge University Press, London, (1964).
- [10] M. Vaida, “Crystal field parameters and low-lying energy levels for Mn^{2+} doped in Zn_2SiO_4 ”, Optoelectronics and advanced materials, 6 (2012) 713–716.
- [11] E. I. Givargizov, “Oriented crystallization on amorphous substrates”, Plenum Press, New York, (1991).
- [12] K. M. KNOWLES, F. S. H. B. FREEMAN, “Microscopy and microanalysis of crystalline glazes”, Journal of Microscopy, 215 (2004) 257-270.
- [13] A. R. Jamaludin, S. R. Kasim, Z. A. Ahmad, “The Effect Of $CaCO_3$ Addition on the Crystallization Behavior of ZnO Crystal Glaze Fired at Different Gloss Firing and Crystallization Temperatures”, Science of Sintering, 42 (2010) 345-355.
- [14] Bekir Karasu, Servet Turan, “The development and characterisation of zinc crystal glazes used for Amakusa-like soft porcelains”, Journal of the European Ceramic Society, 20 (2000) 2225-2231.
- [15] Shigefumi Onodera, “WHISKER CRYSTAL GROWTH OF ZINC-SILICATE”, Materials Research Bulletin, 31 (1996) 793-798.
- [16] C Sun, C Kuan, F.J Kao, Y.M Wang, J.C Chen, C.C Chang, P Shen, “On the nucleation, growth and impingement of plate-like α - Zn_2SiO_4 spherulites in glaze layer”, Materials Science and Engineering: A, 379 (2004) 327-333.
- [17] Niti Yongvanich, “Crystallization of Willemite Phase in Ceramic Glaze”, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, 156 (2014) 67-71.

- [18] Chi Youn Lee, Byung-Ha Lee, “A Study of Nucleation and Growth in Zinc Crystal Glaze by Firing Conditions”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 46(2009)253-262.
- [19] P. Tabrizian, B. Eftekhari Yektaa, M. Korda, “Crystallization Behaviour of Willemite Crystalline Glazes in Presence of NiO, TiO₂ and Fe₂O₃”, *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 73 (2014) 43-47.
- [20] Bekir Karasu, “The effect of albite wastes on glaze properties and microstructure of soft porcelain zinc crystal glazes”, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 1131-1138.
- [21] Bekir Karasu, Servet Turan, “Effects of cobalt, copper, manganese and titanium oxide additions on the microstructures of zinc containing soft porcelain glazes”, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 1447–1455.
- [22] Chi-Youn Lee, Hyun-Soo Lee, Kyung-Hyun Shin, “The effect of Zn₂TiO₄ on willemite crystalline glaze”, *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 24 (2014) 70-76.
- [23] Nicolas Coffey , “The Effects of Colorant Oxides and Firing Rate on the Nucleation and Growth of Zinc Silicate Crystals in Crystalline Glazes”, *Materials Engineering Department, San Luis Obispo*, (2011).
- [24] EVGUENI JAK, SERGEI DEGTEROV, PING WU, PETER C. HAYES, ARTHUR D. PELTON, “Thermodynamic Optimization of the Systems PbO - SiO₂, PbO ZnO, ZnO-SiO₂ and PbO-ZnO-SiO₂”, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B*, 28 (1997) 1011-1018.
- [25] Mushtaq Ahmed, David A. Earl, “Characterizing – glaze – melting - behavior”, *American Ceramic Society Bulletin*, 81 (2002).
- [26] Adriano Michael Bernardin, “The influence of particle size distribution on the surface appearance of glazed tiles”, *Dyes and Pigments*, 80 (2009) 121-124.
- [27] Sh. Salem, S.H. Jazayeri, F. Bondioli, A. Allahverdi, M. Shirvani, “Characterizing thermal behavior of ceramic glaze containing nano-sized cobalt-aluminate pigment by hot stage microscopy”, *Thermochimica Acta*, 521 (2011) 191-196.
- [28] D. Sighinolfi, “Misura-equipment-solving-ceramic-problems”, *Industrial Ceramics*, 30 (2010).
- [29] Roxana Lucia DUMITRACHE, I. Teoreanu, “MELTING BEHAVIOUR OF FELDSPAR PORCELAIN GLAZES”, *U.P.B. Sci. Bull.*, 68 (2006).
- [30] Irina ATKINSON, Ion TEOREANU, Maria ZAHARESCU, “CORRELATION AMONG COMPOSITION PROPERTIES OF SnO₂ OPACIFIED GLAZES”, *U.P.B. Sci. Bull.*, 70 (2008).
- [31] Chang-sheng Li, Bo Fu, Tao Zhu, You-yuan Li, “Roughness and Glossiness of SUS430 Stainless Steel in Cold Rolling”, *Procedia Engineering*, 81 (2014) 167-172.

- [32] Yongqi Sun, Zuotai Zhang, Lili Liu, Xidong Wang, “FTIR, Raman and NMR investigation of $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 420 (2015) 26-33.
- [33] Araceli E. Lavat, Claudia C. Wagner, Julia E. Tasca, “Interaction of Co-ZnO pigments with ceramic frits: A combined study by XRD, FTIR and UV-visible”, *Ceramics International*, Volume 34 (2008) 2147-2153.
- [34] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, “Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009) 475-480.
- [35] Araceli E. Lavat, Griselda X. Gayo, “In situ formation of coloured M(II)-doped Zn_2SiO_4 -willemite in ceramic glazes (M=Mn, Co, Ni, Cu), *Ceramics International*, 40 (2014) 11947-11955.
- [36] William B. White, David G. Minser, “Raman spectra and structure of natural glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 67 (1984) 45-59.
- [37] I. Atkinson, E.M. Anghel, C. Munteanu, M. Voicescu, M. Zaharescu, “ ZrO_2 influence on structure and properties of some alkali lime zinc aluminosilicate glass ceramics”, *Ceramics International*, 40 (2014) 7337-7344.
- [38] B.G. Parkinson, D. Holland, M.E. Smith, C. Larson, J. Doerr, M. Affatigato, S.A. Feller, A.P. Howes, C.R. Scales, “Quantitative measurement of Q^3 species in silicate and borosilicate glasses using Raman spectroscopy”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 1936-1942.
- [39] Norimasa Umesaki, Masanari Takahashi, Masahiro Tatsumisago, Tsutomu Minami, “Raman spectroscopic study of alkali silicate glasses and melts”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 205-207 (1996) 225-230.
- [40] Mitang Wang, Jinshu Cheng, Mei Li, Feng He, “Raman spectra of soda-lime-silicate glass doped with rare earth”, *Physica B: Condensed Matter*, 406 (2011) 3865-3869.
- [41] Xiaosu Cheng, Shanjun Ke, Qianghong Wang, Hui Wang, Anze Shui, Pingan Liu, “characterization of transparent glaze for single-crystalline anorthite porcelain”, *Ceramics International*, 38 (2012) 4901-4908.
- [42] Shanjun Ke, Xiaosu Cheng, Yanmin Wang, Qianghong Wang, Hui Wang, “Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain”, *Ceramics International*, 39 (2013) 4953-4960.
- [43] A. Escardino, J. García-Ten, A. Saburit, C. Feliu, M.P. Gómez-Tena, “Calcium carbonate decomposition in white-body tiles during firing in the presence of carbon dioxide”, *Ceramics International*, 39 (2013) 6379-6390.
- [44] Ali A.Omar, “CRYSTALLIZATION OF CALCIUM ZINC ALUMINOSILICATE GLASSES”, *Ceramics – Silikáty*, 53 (2009) 171-179.

- [45] Alpagut Kara, Ron Stevens, “Interactions between an ABS type leadless glaze and a biscuit fired bone china body during glost firing”, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002) 1103-1112. Crystallization
- [46] Darunee Wattanasiriwech, “Effects of Particle Size of Glaze Powder and Thickness of Glaze Layer on Glaze Crawling for Dolomite Wares”, *Chiang Mai J. Sci.*, 35 (2006) 35-44.
- [47] Keriman Pekkan, “The thermal and microstructural behavior of a $R_2O-RO-(ZnO)-Al_2O_3-(TiO_2)-SiO_2$ based macro-crystalline raw glaze system”, *Journal of Ceramics International*, 41 (2015) 7881–7889.
- [48] Luisa Barbieri, “Effect of TiO_2 addition on the properties of complex aluminosilicate glasses and glass-ceramics”, *Materials Research Bulletin*, 32 (1997) 637-648.
- [49] Sérgio Teixeira, Adriano Michael Bernardin, “Development of TiO_2 white glazes for ceramic tiles”, *Dyes and Pigments*, 80 (2009) 292-296.
- [50] Omar A. Al-Harbi, “Effect of different nucleation catalysts on the crystallization of $Li_2O-ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ glasses”, *Ceramics International*, 35 (2009) 1121-1128.

ประวัติหัวหน้าโครงการวิจัย

ตอนที่ 1 ประวัติทั่วไป

1. ชื่อ - สกุล (นาย,นาง,นางสาว) (ภาษาไทย) นิตี ยงวนิชย์
(ภาษาอังกฤษ) Niti Yongvanich
2. วัน เดือน ปีเกิด 15 มกราคม 2523
3. หมายเลขประจำตัวประชาชน 3130300532958
4. ตำแหน่งทางวิชาการปัจจุบัน ☐ ข้าราชการ ☒ พนักงาน
☒ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ เงินเดือน 40,860.00 บาท
เวลาที่ใช้ทำงานวิจัย 15 ชั่วโมง ต่อสัปดาห์
5. สถานที่ทำงาน
ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม
โทรศัพท์ 034-219-363 โทรสาร 034-219-363
E-mail address niti.yongvanich@gmail.com
ที่อยู่ปัจจุบัน
44 ซ.รามอินทรา 73/1 ถ.รามอินทรา แขวงคันนายาว เขตคันนายาว
จังหวัด กรุงเทพมหานคร รหัสไปรษณีย์ 10230
โทรศัพท์ 02-510-1152 โทรสาร 034-219-363
e-mail . niti.yongvanich@gmail.com
6. ประวัติการศึกษา
 - ปริญญาตรี สาขาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ (Materials Science and Engineering) และ
วิศวกรรมและรัฐนโยบาย (Engineering and Public Policy)
สถาบันมหาวิทยาลัยคาร์เนกีเมลลอน (Carnegie Mellon University), USA
ปีที่จบ 2544
 - ปริญญาโท สาขาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ (Materials Science and Engineering)
สถาบัน มหาวิทยาลัยเพนซิลวาเนีย (University of Pennsylvania), USA
ปีที่จบ 2546
 - ปริญญาเอกสาขา วิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ (Materials Science and Engineering)
สถาบัน มหาวิทยาลัยเพนซิลวาเนีย (University of Pennsylvania), USA
ปีที่จบ 2550
7. วิทยานิพนธ์ระดับบัณฑิตศึกษา
 - ระดับปริญญาเอก
ชื่อเรื่อง Optimization of Microwave Response in Barium Nickel and Zinc Tantalate
Perovskites ปีที่ดำเนินการ 2545-2550
8. สาขาวิชาที่มีความชำนาญพิเศษ

สาขาวิทยาศาสตร์เคมีและเภสัช กลุ่มวิชา Solid State chemistry

สาขาวิศวกรรมศาสตร์และอุตสาหกรรมวิจัย กลุ่มวิชา Ceramics Engineering

สาขาวิชาปรัชญา กลุ่มวิชา ศิลปกรรม

PUBLICATIONS (As corresponding author only)

- N. Yongvanich (2015) “Isolation of Nanocellulose from Pomelo Fruit Fibers by Chemical Treatments”, *Journal of Natural Fibers*. 12 (4), 323-331. (ISI)
- N. Yongvanich, C. Premanan, W. Khongkamchat, S. Noonoi (2014) “Value-Addition of ZnO used in glazing industry for varistor application”, *Materials Research Innovations*. 18 (S6), 169-173. (ISI)
- T. Sirijan, N. Yongvanich (2014) “Nanostructure of Cr-Doped ZnO Thin Films by Dip Coating”, *Materials Research Innovations*. 18 (S6), 174-178. (ISI)
- N. Yongvanich, T. Sirijan, K. Thummanukitcharoen, J. Kerdhiri, P. Gaeonaun (2014) “Crystallization of Willemite in Crystalline Glaze”, *Integrated Ferroelectrics*. 156 (1), 2014, 67-71. (ISI)
- N. Yongvanich, S. Maensiri (2014) “Synthesis of Cobalt-Doped SnO₂ Nanoparticles by Chemical Precipitation with Chelation”, *Integrated Ferroelectrics*. 156 (1), 2014, 53-57. (ISI)
- N. Yongvanich, P. Sooksaen, P. Visuttipitukul (2014) “Sol-Gel Synthesis of SrTiO₃ Nanoparticles Using Acetic Acid as a Chelating Agent”, *Ferroelectrics*, Vol. 457, p. 82-88. (ISI)
- N. Yongvanich (2013) “Synthesis of Strontium-Doped ZnO-Based Nanopowders by Chemical Co-precipitation”, *Chiang Mai Journal of Science*, Vol. 40(6), p. 1046-1054. (ISI)
- N. Yongvanich, P. Visuttipitukul, W. Assawasilpakul, W. Srichan, N. Sungsuwan (2012) “Fabrication of Sn-Doped ZnO Varistor by Solid State Processing”, *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 110-116, p. 1716-1720. (SCOPUS)
- N. Yongvanich, P. Visuttipitukul, R. Parnem, A. Sittikeadsakun, A. Wittayaprasopchai (2011) “Influence of Chromium on Microstructure and Electrical Properties of ZnO-Based Varistor Materials”, *Energy Procedia*, Vol. 9, p. 474-482. (SCOPUS)
- N. Yongvanich, P. Visuttipitukul, W. Assawasilpakul, W. Srichan, S. Onlamoon (2011) “Processing and Sintering of Zn_{0.92}Sn_{0.04}Bi_{0.02}Co_{0.02}O₃ Nanopowders”, *Energy Procedia*, Vol. 9, p. 498-508. (SCOPUS)
- N. Yongvanich, P. Visuttipitukul (2010) “Synthesis of SrTiO₃ Nanoparticles by a pH-varying Sol-gel Process”, *Advanced Materials Research*, Vol. 93-94, p. 471-474. (SCOPUS)
- N. Yongvanich, K. Noithai, K. Thummanukitcharoen, S. Ponyiam, W. Saengow (2012) “Electron Microscopic Study of Mg-Doped ZnO”, *Journal of the Microscopy Society of Thailand*, Vol. 5 (1-2), p. 75-78.
- N. Yongvanich, P. Jivaganont, F. Sakasuphalerk, P. Huayhongthong, W. Suwanteerangkul (2010) “Densification and Grain Growth in BaO.Bi₂O₃.ZnO Varistor Ceramics”, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, Vol. 20, No. 3, p. 127-131.
- N. Yongvanich, P. Visuttipitukul, P. Leksuma, V. Vutcharaammat, P. Sangwanpanit (2010) “Sinterability and Microstructure of Bi-Added SnO₂ Nanomaterials by Precipitation Method”, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, Vol. 20, No. 3, p. 67-72.
- นิติ ยงวนิชย์ “วัสดุเซรามิกส์วาริสเตอร์สำหรับกับดักฟ้าผ่าในระบบส่งจ่ายไฟฟ้า” วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ปีที่ 27 ฉบับที่ 1 มกราคม – มีนาคม 2555 หน้า 49 - 54