# บทที่ 1
# บทนำ

เคลือบสีแดงของทองแดง (Copper red glaze) มีหลายสีหลายโทนแตกต่างกันไป และรู้จักกันในชื่อต่าง ๆ เช่นสีแดงเข้มเลือดวัว (Ox-blood) สีแดงสดใส สว่างสะดุดตา(Sang-de-boeuf)สีดอกท้อบานคล้ายดอกซากุระมีสีชมพู อมม่วง มีจุดสีแดงเรื่อ ๆ (Peach bloom) สีแดงเพลิง (Flambé) สีแดงอมม่วง (Aubergine) ผลิตภัณฑ์เซรามิกเคลือบสีแดงของทองแดง เป็นผลิตภัณฑ์เคลือบที่ให้ความสนใจประเภทหนึ่ง ราคาค่อนข้างแพง แต่ผลิตภัณฑ์ชนิดนี้เป็นที่ยอมรับกันว่าทำขึ้นได้ยาก โดยเฉพาะการเกิดสีแดงอย่างเด่นชัด อันเนื่องมาจากการใช้ทองแดงเป็นหลักในการให้สีแดงที่ปรากฏขึ้น แต่การทดลองในโรงงานหลาย ๆ แห่ง ยังไม่ประสบผลสำเร็จที่ดี ซึ่งเป็นปัญหาในวงการอุตสาหกรรมเซรามิกของไทย ถึงแม้จะมีผู้ทำการทดลอง ค้นคว้าอย่างต่อเนื่องก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจากทองแดงในเคลือบสามารถเปลี่ยนแปลงได้หลายรูปแบบ ซึ่งเกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาเคมีเมื่อให้ความร้อนและมีบรรยากาศแตกต่างในการเผา รูปแบบเหล่านั้นยังสงสัยกันว่าจะเป็นทองแดงชนิดใด ได้แก่ $CuO$ , $Cu_2O$ และ $Cu$ ซึ่งการเกิดสีแดงที่ดีนั้นยังขึ้นอยู่กับหลายปัจจัยเช่น อุณหภูมิการเผา บรรยากาศการเผา อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิในรอบการเผาและชนิดของเคลือบ เป็นต้น

## 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการทำผลิตภัณฑ์เคลือบสีแดงของทองแดง จะขอนำมากล่าวเพื่อให้เกิดที่มาและความสำคัญของปัญหาเกี่ยวข้อง ด้วยเห็นว่าปัญหาของเคลือบสีแดงของทองแดงจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ ต่อไปนี้

### 1.1.1 องค์ประกอบหรือส่วนผสมของเคลือบทองแดง (Glaze composition)

การพิจารณาเริ่มต้นถึงองค์ประกอบหรือส่วนผสมของเคลือบชนิดนี้ ต้องยอมรับว่าการศึกษาสูตรเคลือบจากเซเกอร์ [1] ผู้ที่ให้ความสำคัญขององค์ประกอบเคลือบ ด้วยการพิจารณาเริ่มต้นจากสูตรเคลือบที่เป็นพื้นฐาน (Basic glaze) จากนั้นได้เพิ่มเติมให้มีการใช้สารให้สีเข้าไปร่วมในเคลือบกลายเป็นเคลือบสี (Colored glaze) จนในที่สุดให้มีการเติมสารตัวเติม (Additives) อื่น ๆ จนได้เคลือบมีลักษณะพิเศษ (Special glaze) เกิดขึ้นมากมายหลายประเภทของเคลือบ ดังนั้นเคลือบสีแดงของทองแดงจึงมีองค์ประกอบหรือส่วนผสมของเคลือบที่เป็นพื้นฐานและสาร

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ให้สีใช้เป็นทองแดงออกไซด์ (CuO) หรือทองแดงคาร์บอเนต ($CuCO_3$) นอกจากนี้ยังให้มีดีบุกออกไซด์ ($SnO_2$) เป็นตัวเติม และได้มีผู้นำเอา $Ca_3(PO_4)_2$ , $Fe_2O_3$ ธาตุ Si ฯลฯ [2]เป็นตัวเติมอีกด้วย

ส่วนผสมสูตรเคลือบพื้นฐานนั้น ได้เห็นว่าเคลือบพื้นฐานที่มีอยู่ในสูตรเซเกอร์ สามารถนำมาใช้เป็นเคลือบทองแดงได้เกือบทั้งหมด แต่จะให้ผลดีขึ้นตามที่มีการทดลอง จะนิยมใช้เคลือบพื้นฐานที่เป็น Lime barium glazes และ Lime barium - magnesium glazes ดังตัวอย่างองค์ประกอบเคลือบสีแดงของทองแดง ตั้งต้นจากเคลือบเซเกอร์ ดังตารางที่ 1.1

**ตารางที่ 1.1 องค์ประกอบเคลือบสีแดงของทองแดง**

(1) **Seger (1883) Copper Red Composition**

75% Porcelain Glaze

- 0.3 moles Potash
- 0.7 moles Lime
- 0.5 moles Alumina
- 0.7 moles Silica

0.5% Copper Oxide

0.5% Ferric Oxide

0.5% Tin Oxide

(2) **Lauth & Dutailly (1888) Copper Red Composition**

| | I | II |
|---|---|---|
| Pegmatite | 40 | 31.2 |
| Sand | 40 | 36.4 |
| Limestone | 18 | 0.0 |
| Fused Borax | 12 | 12.9 |
| Soda Ash | 0 | 4.8 |
| Baryta | 0 | 10.4 |
| Zinc Oxide | 0 | 4.3 |
| Copper Oxide | 6 | 5.0 |
| Tin Oxide | 6 | 2.5 |

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

(3) **Vogt (1899) Copper Red Composition**

| | |
|---|---|
| Lead Frit | 20 |
| Copper-Lead-Iron | 20 |
| Pegmatite | 30 |
| Silica | 20 |
| Limestone | 13 |
| Kaolin | 4 |
| Magnesite | 3 |

(4) **Tichane (1983) Copper Red Composition**

| | |
|---|---|
| Custer Feldspar | 39 |
| Pulverized Flint | 23 |
| Limestone | 15 |
| #25 Frit | 21 |
| Copper Carbonate | 1 |
| Tin Oxide | 2 |

(5) **Currie (1985) Copper Red Composition**

| | |
|---|---|
| Ferro Flint 3191 | 13 |
| Whiting | 14 |
| Soda Feldspar | 44 |
| Silica | 25 |
| Kaolin | 3.0 |
| Tin Oxide | 1 |
| Cupric Oxide | 0.2 |

(6) **Wakamtsu (1986) Copper Red Composition**

| | |
|---|---|
| $SiO_2$ | 58.44 |
| $Al_2O_3$ | 4.10 |
| $Na_2O$ | 18.19 |
| $K_2O$ | 0.75 |
| CaO | 0.45 |
| PbO | 11.53 |
| $SnO_2$ | 2.60 |
| $CuCO_3$ | 3.54 |

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

จะเห็นได้ว่าเคลือบทองแดงที่ใช้ในอดีต จะใช้ส่วนผสมของฟริตเข้ามาเกี่ยวข้อง ทั้งนี้เนื่องจากความต้องการลดอุณหภูมิเผา เพื่อทำให้เคลือบหลอมตัวได้ต่ำลง ยังพบอีกว่าสูตรเคลือบทองแดงมีตัวช่วยหลอมที่เป็นตะกั่วร่วมในสูตรเคลือบอีกด้วย [6] แต่อย่างไรก็ตามส่วนผสมของเคลือบที่เหมาะสม ย่อมต้องขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเผาตามแต่ละผู้ผลิตจะใช้ ซึ่งผลิตภัณฑ์สโตนแวร์ในอุตสาหกรรมเซรามิกของไทยนิยมการเผาอุณหภูมิ 1250°C จึงทำให้ส่วนผสมของเคลือบหลอมตัวได้ดีที่อุณหภูมินี้

เมื่อส่วนผสมของเคลือบมีความเหมาะสม ปัจจัยที่ตามมาได้แก่ความละเอียดที่มีขนาดอนุภาคเหมาะสม (Particle size) ผ่านการบดส่วนผสมเคลือบ เพื่อต้องการให้การหลอมส่วนผสมเคลือบทั้งหมดเกิดขึ้นพร้อมกันทุกอนุภาค และตรงตามอุณหภูมิที่กำหนด จึงจำเป็นต้องมีการบดเคลือบ (Grinding) เพื่อให้ได้การกระจายตัวขนาดอนุภาค (Particle distribution)อย่างเหมาะสม และขั้นตอนเตรียมน้ำเคลือบ (Glaze solution) ให้มีความเข้มข้นของน้ำเคลือบ โดยเป็นส่วนผสมระหว่างตัวเคลือบดิบกับน้ำ วัดค่าความเข้มข้นได้เหมาะสม ทั้งนี้เพื่อประโยชน์ต่อการนำไปใช้ชุบผลิตภัณฑ์ (Glaze Application) ค่าความเหมาะสมวัดค่าความถ่วงจำเพาะอยู่ในระหว่าง 1.50 - 1.80 เป็นต้น

ได้ทำการทดลองถึงความเหมาะสมระหว่างเคลือบกับดินปั้น (Body) การทดลองครั้งนี้ใช้เนื้อดินคอมพาวด์ผลิตในประเทศไทย เนื่องจากเป็นดินปั้นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกของประเทศ มีความเหมาะสมต่อการมีค่าขยายตัวเนื่องด้วยความร้อน (Thermal expansion) ทั้งนี้เพื่อไม่ทำให้เคลือบเกิดการแตก (Crack) หรือราน (Crazing) ได้ลักษณะของผิวเคลือบไม่สวยงาม

### 1.1.2 อุณหภูมิเผา (Firing temperature)

กำหนดใช้อุณหภูมิเผาเป็นปัจจัยสำคัญอีกอย่างหนึ่ง เช่นอุณหภูมิเผาที่เหมาะสมจะทำให้เคลือบหลอมตัวได้พอดี ซึ่งเรียกว่าถึงจุดสุกตัวของเคลือบ และเป็นอุณหภูมิที่ทำให้ดินปั้น (Body) เข้าสู่จุดสุกตัวอีกด้วย ความหมายของดินปั้นสุกตัวคือการปรากฏรูพรุนหลังเผา (Porosity) จะมีค่าน้อยที่สุด 1-2 % ของรูพรุน ด้วยเหตุนี้สูตรเคลือบที่นำมาใช้จะสุกตัวได้ที่อุณหภูมิใดย่อมต้องมีการทดสอบ และอาจนำไปสู่การพิจารณาปรับสูตรเคลือบให้สุกตัวตามอุณหภูมิต้องการ หากอุณหภูมิเผาผลิตภัณฑ์เคลือบสูงเกินไป (Over firing) จะพบว่าเคลือบสีแดงของทองแดงไหลตัวมาก เป็นเหตุให้ความปรากฏของสีแดงจางลงไป และไหลตัวติดพื้นบนแผ่นรอง (Plate) ผลิตภัณฑ์เกาะติดแน่นยากต่อการดึงออก แต่ถ้าอุณหภูมิเผาเคลือบต่ำกว่าปกติ (Under firing) หมายถึงเคลือบหลอมตัวได้ไม่ดี ทำให้ผิวเคลือบขุ่นไม่สามารถให้สีแดงเป็นไปตามกลไกเกิดสีในเนื้อแก้ว ด้วยเหตุนี้การเลือกใช้อุณหภูมิที่เหมาะสมต้องทำการทดลองให้สอดคล้องกับส่วนผสมเคลือบ ด้วยเหตุนี้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

การศึกษาทดลองเคลือบสีแดงของทองแดงจึงได้กำหนดแผนการทดลอง ทั้งในกรณีปรับสูตรเคลือบ และอุณหภูมิเผาในช่วงของอุณหภูมิระหว่าง 1230˚- 1250˚C

**1.1.3 บรรยากาศการเผา (Firing atmosphere)**

พบว่าการเผาผลิตภัณฑ์เคลือบสีแดงของทองแดง มีปัจจัยเกี่ยวกับบรรยากาศ (Atmosphere) เป็นเรื่องสำคัญ เนื่องจากบรรยากาศจะช่วยทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาเคมี ทำให้สถานะของธาตุถูกเปลี่ยนไปด้วยบรรยากาศ นั้นคือบรรยากาศออกซิเดชัน (Oxidation atmosphere) ซึ่งเป็นบรรยากาศมีการเติมออกซิเจนเข้าไปในปฏิกิริยา ทำให้เกิดสารประกอบออกไซด์ของธาตุที่มีเลขออกซิเดชันสูงขึ้น และในทางกลับกันด้วยการเผาเป็นบรรยากาศรีดักชัน (Reduction) จะทำให้เกิดออกไซด์ของธาตุที่มีเลขออกซิเดชันลดลง หรือปริมาณออกซิเจนถูกลดลงโดยมีสารช่วยลด (Reducing agent) ซึ่งเป็นก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ในบรรยากาศ ได้แสดงบทบาทของการเกิดปฏิกิริยาเคมี และหากเคลือบอยู่ในสภาพหลอมละลายการปรากฏของธาตุจะอยู่ในสภาพเป็นไอออน ด้วยบรรยากาศทั้งออกซิเดชันและรีดักชันแตกต่างกัน ดังแสดงปฏิกิริยาเคมี

$$CuO \overset{\text{Reduction}}{\rightleftharpoons} Cu_2O \overset{\text{Reduction}}{\rightleftharpoons} Cu\text{= metal}$$

การเผาผลิตภัณฑ์เคลือบสีแดงของทองแดง พบว่าจำเป็นต้องใช้ทั้ง 2 บรรยากาศมาร่วมกัน โดยแยกบรรยากาศการเผาในช่วงแรกของการขึ้นอุณหภูมิ (Heating up period) และช่วงลดอุณหภูมิลง (Cooling down period) มาประกอบกันเป็น 2 บรรยากาศคู่ (Coupled atmosphere) ได้มีการทดลองบรรยากาศคู่ประกอบด้วยบรรยากาศรีดักชัน และบรรยากาศออกซิเดชัน เรียกเป็นสัญญลักษณ์ย่อว่า R-O Atmosphere นอกจากนี้ยังมีบรรยากาศ O-R, O-O, R-R นอกจากนี้ยังมีผู้นำเอาบรรยากาศที่เป็นกลาง (Neutral atmosphere) ซึ่งหมายถึงบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจน (Oxidizing agent) และปราศจากแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ (Reducing agent) บรรยากาศชนิดนี้จะช่วยรักษาสถานะของธาตุให้อยู่คงที่ไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นการทดลองโดยใช้บรรยากาศเป็นกลาง ยังมีผู้สนใจนำมาปฏิบัติบรรยากาศคู่ที่เป็น N-R, R-N, N-O และ O-N เป็นต้น การเลือกใช้บรรยากาศต่าง ๆ ที่กล่าวมาจะสามารถพบได้ถึงบรรยากาศคู่ที่เหมาะสมของการเกิดสีแดง ด้วยเหตุผลว่าธาตุทองแดงเป็นสารประกอบออกไซด์ หรือละลายอยู่ในเนื้อเคลือบหลอม จะให้สีแตกต่างกันเป็นไปตามสถานะเลขออกซิเดชันของทองแดง โดยมีการเชื่อว่า $Cu_2O$ หรือ $Cu^{+}$ เป็นสารให้สีแดงและ CuO หรือ $Cu^{2+}$ จะให้สีเขียวเป็นต้น บทบาทของบรรยากาศยังต้องคำนึงถึงความอ่อน-แก่ของบรรยากาศที่นำมาใช้ในการเผา กรณีเมื่อบรรยากาศอย่างอ่อนของออกซิเดชัน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

(Weakly oxidation atmosphere) หรือบรรยากาศอย่างแก่ของ Oxidation จะมีผลในปฏิกิริยาเคมีของการเปลี่ยนแปลงสารทองแดงได้อีกด้วย โดยเฉพาะเมื่อเผาเป็นบรรยากาศรีดักชันอย่างแก่จะพบว่าบรรยากาศในเตาเกิดควันดำเนื่องด้วยมีธาตุคาร์บอนเกิดขึ้น มีผลทำให้ธาตุคาร์บอน (Carbon) ไปจับผลิตภัณฑ์จนเกิดผิวสีดำ (Black texture) ไม่เป็นผลดีต่อผลิตภัณฑ์สีแดงของเคลือบทองแดง

### 1.1.4 อัตราการเผาของการขึ้นอุณหภูมิและการลดอุณหภูมิลง (Rate of heating up and cooling down)

ปัจจัยในเรื่องนี้ได้เห็นว่าบทบาทที่เกี่ยวข้องกับเทคนิคการเผาผลิตภัณฑ์เคลือบสีแดงของทองแดงเข้ามาเกี่ยวข้อง ทำให้ผู้ศึกษาเผาเคลือบชนิดนี้จำเป็นต้องใช้อัตราการเผาให้เกิดความเหมาะสมกับการเผาผลิตภัณฑ์ ซึ่งอัตราการเผาที่เหมาะสมนั้นคือการทำให้เกิดระยะปฏิกิริยาเคมีดำเนินไปได้ตามความต้องการ ทำให้การสิ้นสุดของปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ ยกตัวอย่างการเผาสารคอปเปอร์ออกไซด์ ที่เริ่มต้นด้วยบรรยากาศรีดักชัน จะต้องให้มีอัตราการเผาของการเปลี่ยนแปลงไปสู่ความสมบูรณ์ของการเกิดโลหะทองแดง และเมื่อเข้าสู่การเย็นตัวลงด้วยบรรยากาศออกซิเดชันให้มีอัตราเร็วระดับหนึ่ง

ด้วยเหตุนี้สิ่งที่ควรนำมาพิจาณา ทั้ง 2 ช่วงอุณหภูมิขึ้นและลง อัตราการเผาที่เหมาะสมควรเป็นสิ่งที่จะเลือกใช้ แต่ถ้าอัตราเร็วมากเกินไปอาจพบว่าในช่วงอุณหภูมิขึ้น เคลือบหลอมตัวไม่สมบูรณ์ และช่วงอุณหภูมิลดลงด้วยอัตราความเร็วสูงอาจทำให้ทองแดงถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบออกไซด์ (CuO) หรือไอออนในเนื้อแก้ว ($Cu^{2+}$) จะปรากฏสีเขียวที่พบจากการทดลอง ดังนั้นอัตราที่เหมาะสมอาจเป็นอัตราเร็วกลางๆ ด้วยแสดงค่าอยู่ในระหว่าง 4 - 5°C /นาที เป็นต้น ซึ่งถือว่าเป็นอัตราการเผาไม่ช้าหรือเร็วเกินไป การศึกษาทดลองในเรื่องนี้ทำให้ทราบผลของความแตกต่าง ๆ เกี่ยวกับสีแดงของทองแดง

### 1.1.5 การแช่ไฟหรือยืนไฟ (Soaking)

การยืนไฟรวมทั้งบรรยากาศให้คงที่เมื่ออุณหภูมิสูงสุดของการเผา ทั้งนี้มีเหตุผลต้องการให้เกิดความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาเคมีที่สมบูรณ์ (Complete chemical reaction) หรือทำให้เคลือบหลอมตัวอย่างสมบูรณ์ (Complete melt) ในทางปฏิบัติการยืนไฟอาจพิจารณาในระยะเวลา 5 - 20 นาที ตามแต่จะเห็นสมควรเนื่องมาจาก ณ ที่มีอุณหภูมิสูงสุดของการเผา อาจเกี่ยวข้องกับบรรยากาศที่เป็นเหตุทำให้เคลือบระเหย (Volatility) จนทำให้เคลือบมีสีจางลง ดังที่ปรากฏบนผิวเคลือบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนปลายบนรูปร่างผลิตภัณฑ์ (Tip)

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

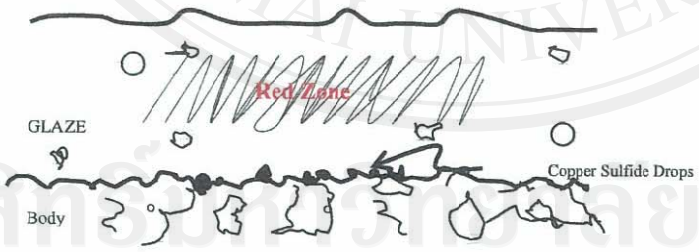
### 1.1.6 สารตัวเติม (Additives)

องค์ประกอบของเคลือบสีแดงของทองแดง ได้มีการศึกษาและทดลองมานานแล้ว และพบถึงความจำเป็นต้องมีสารตัวเติมเช่น $SnO_2$ , $Ca_3(PO_4)_2$ , $Fe_2O_3$ , Si ฯลฯ สารตัวเติมเหล่านี้นำมาใช้โดยมีบทบาทของการไปสนับสนุนหรือร่วมปฏิกิริยาทางเคมีกับทองแดงในลักษณะอย่างใดอย่างหนึ่ง จนทำให้การปรากฏของสีแดงในเคลือบทองแดง เสริมความชัดเจนของสีแดงได้ดีขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงเป็นจุดสนใจของผู้ศึกษาเคลือบสีแดงของทองแดงในเอกสารฉบับนี้ ต้องการทราบถึงบทบาทและหน้าที่ของสารตัวเติม การใช้ดีบุกออกไซด์ในสูตรเคลือบ เปรียบเทียบสูตรเคลือบทองแดงที่ปราศจาก $SnO_2$ เป็นตัวเติม ทำให้เห็นว่าการเกิดสีแดงของทองแดงนั้น สีเคลือบจะเปลี่ยนไปไม่น่าสนใจ เป็นต้น

## 1.2 การปรากฏสีแดงของเคลือบทองแดงในความคาดหมาย

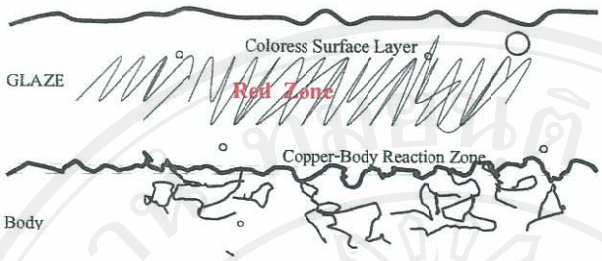
การเห็นสีแดงที่เกิดในเคลือบทองแดงมีชื่อเรียกตามโทนสีที่ปรากฏ เช่น สีแดงเข้มเลือดวัว (Ox-blood) สีดอกท้อบานสะพรั่งคล้ายดอกซากุระมีสีชมพู อมม่วง อมเทา มีจุดสีแดงเรื่อ ๆ (Peach bloom) สีแดงเพลิง (Flambé) ทำให้ดูด้วยตาเปล่าปรากฏสีแดงในเคลือบ จะเห็นการจัดวางหรือแสดงเป็นลักษณะภายในชั้นเคลือบเป็นสีแดง หรือกล้องไมโครสโคพ (Microscope) ตรงบริเวณผิวสัมผัสระหว่างผิวเคลือบและผิวดินปั้น จนในที่สุดการมองผิวเคลือบหรือการมองผลิตภัณฑ์โดยรวม จนได้เห็นสีแดงเป็นที่พอใจ และได้แสดงการร่างแบบมาเพื่อพิจารณาถึงการเกิดสีแดงของเคลือบทองแดง เป็นแบบร่างอย่างใดอย่างหนึ่ง ดังรูป 1.1

(1)

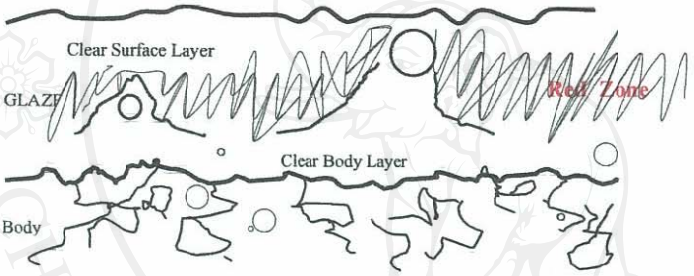



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

(2)




(3)



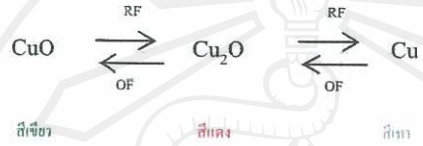

(4)

**รูป 1.1** แบบร่างการเกิดสีแดงมองด้วยตา เป็นการจัดวางลักษณะภายในชั้นเคลือบเป็นสีแดง[3]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

### 1.3 แนวคิดการเกิดสีแดงของเคลือบทองแดงในหลักการ

ผลิตภัณฑ์เซรามิกเคลือบสีแดงของทองแดง ผลิตภัณฑ์ชนิดนี้เป็นที่ยอมรับกันว่าทำขึ้นได้ยาก โดยเฉพาะการปรากฏของสีแดงอย่างเด่นชัดของทองแดง ทั้งนี้เนื่องจากทองแดงในเคลือบสามารถเปลี่ยนแปลงได้หลายรูปแบบ ซึ่งเกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีเมื่อให้ความร้อนและมีบรรยากาศแตกต่างในการเผา รูปแบบเหล่านั้นอาจมาจากการเปลี่ยนแปลงของสารประกอบทองแดงได้แก่ CuO , $Cu_2O$ และ Cu -โลหะ ดังการแสดงการเปลี่ยนแปลงไปกลับปฏิกิริยาเคมีของทองแดงออกไซด์และโลหะทองแดง ภายใต้การเผาด้วยบรรยากาศรีดักชันและออกซิเดชัน ทำให้ความคาดหมายของสีปรากฏดังต่อไปนี้



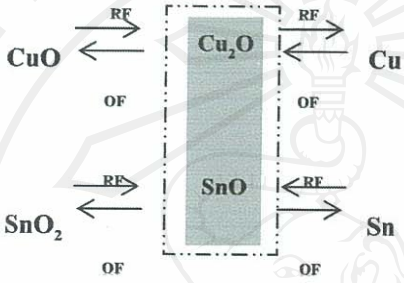

เมื่อสารตั้งต้นของออกไซด์ทองแดงในรูปแบบของคิวปริกออกไซด์ (CuO) ถูกเผาด้วยบรรยากาศรีดักชัน (RF) ได้รูปแบบคิวปรัสออกไซด์ ($Cu_2O$) เมื่อการเผาด้วยบรรยากาศรีดักชันอย่างต่อเนื่องจะได้โลหะทองแดง (Cu) ขั้นตอนนี้เป็นการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการเผาในเตา โดยมีอุณหภูมิสูง 1230 - 1300°C หรือมากกว่า ด้วยบรรยากาศรีดักชันตลอดกระบวนการเผา (Heating - up process) ครั้นเมื่อเสร็จสิ้นการเผาปล่อยอุณหภูมิให้เย็นตัวลง (Cooling-down process) โดยให้ในเตามีบรรยากาศเป็นออกซิเดชัน (OF) จึงทำให้มีความเป็นไปได้ในช่วงของขั้นตอนลดอุณหภูมิลงนี้กล่าวคือที่โลหะทองแดง (Cu) จะถูกเปลี่ยนเป็นรูปแบบของคิวปรัส ($Cu_2O$) และคิวปริก (CuO) ตามลำดับ การประเมินสีเคลือบหลังเผาว่าจะปรากฏเป็นสีใด ดังที่กล่าวไว้คือ CuO จะให้สีเขียว $Cu_2O$ ให้สีแดง และโลหะ Cu ให้สีเทา [4] เป็นประเด็นสำคัญในทางปฏิบัติ โดยเฉพาะการทำเคลือบสีแดงจากทองแดง เพื่อให้เกิดรูปแบบคิวปรัสของทองแดง ($Cu_2O$)ได้อย่างไร โดยเชื่อว่าหากปริมาณ $Cu_2O$ เกิดขึ้นในเคลือบหลังเผาได้มากเท่าใด นั้นคือการปรากฏเด่นชัดของสีแดงบนผลิตภัณฑ์เคลือบทองแดง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงความเป็นไปได้ที่รูปแบบของทองแดงปรากฏทุกรูปแบบภายในเคลือบหลังการเผาเมื่อเย็นตัวลง ซึ่งอาจเกิดสีผสมผสานระหว่างเขียว-แดง-เทา จนทำให้ได้สีเช่น เขียวอมแดงผสมม่วง จนอาจถึงสีม่วงดำ เมื่อเป็นเช่นนี้จะไม่ได้สีเคลือบทองแดงที่พึงปรารถนา ด้วยเหตุนี้ผู้ทำเคลือบสีแดงจากทองแดงจะพิจารณาหาสารเติมแต่ง (Additives) เข้ามาร่วมในส่วนผสมของเคลือบ สารเติมแต่งที่กล่าวนี้จึงต้องมีบทบาทช่วยทำให้ได้สีแดงของเคลือบ โดยมีกลไกร่วมในบรรยากาศทั้งรีดักชันและออกซิเดชัน สารเติมแต่งสำคัญคือดีบุกออกไซด์ ($SnO_2$) นอกจากนี้อาจพิจารณาให้มีสารเติมแต่งอื่นมาช่วย (Co-additives) เพื่อเสริม

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ความสามารถให้กับการเกิดสีแดงของทองแดงที่เด่นชัดขึ้น เช่น เติมธาตุซิลิคอน(Si) เป็นส่วนผสมอีกตัวหนึ่ง [10]

เมื่อพิจารณาถึงความเป็นไปได้ในการเปลี่ยนรูปแบบออกไซด์ของทองแดงจากคิวปริก (CuO) ให้เป็นคิวปรัส ($Cu_2O$) ด้วยบรรยากาศรีดักชัน โดยมีตัวเติมดีบุกออกไซด์เข้ามาเป็นส่วนผสมของการศึกษา การปรากฏของ $Cu_2O$ รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงของดีบุกออกไซด์ อาจเขียนได้ดังแสดงเป็นสมมติฐานดังสมมติฐานที่ 1

สมมติฐานที่ 1




ปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงเป็นสมมติฐานที่ 1 ขั้นตอนการขึ้นอุณหภูมิ (Heating-up process) มีความเห็นว่าการเกิด $Cu_2O$ อาจไม่สามารถควบคุมปริมาณ $Cu_2O$ ให้ได้มากที่สุด ทั้งนี้จะมีปฏิกิริยาต่อเนื่องให้เกิดโลหะทองแดง (Cu) ซึ่งเป็นผลให้ $Cu_2O$ หายไป เมื่อกล่าวถึงบทบาทของดีบุกออกไซด์ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงของ $SnO_2$ ดำเนินไปทำให้เกิด SnO และโลหะ Sn ด้วยบรรยากาศรีดักชันอีกเช่นกัน

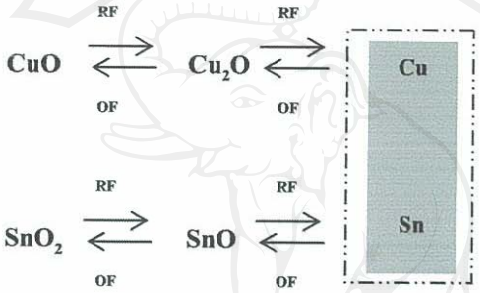
เมื่อปฏิกิริยาผันกลับอุณหภูมิลดลงภายใต้บรรยากาศออกซิเดชัน จึงเป็นเหตุผลที่เชื่อว่าสีแดงของเคลือบทองแดงเพราะ $Cu_2O$ นั้นเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิลดลง ทั้งนี้เกิดคำถามถึงความสามารถในการเกิดและการสะสมปริมาณ $Cu_2O$ ให้มีมากที่สุดโดยปราศจากการเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องของบรรยากาศออกซิเดชันเพื่อไม่ให้ $Cu_2O$ เปลี่ยนเป็น CuO จะกระทำได้อย่างไร เกี่ยวข้องกับบทบาทของตัวเติมดีบุกออกไซด์ซึ่งมีปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงสอดคล้องและเป็นไปตามปฏิกิริยาของการเผาด้วยบรรยากาศรีดักชันและออกซิเดชันตามลำดับ ทำให้เกิด SnO เมื่ออุณหภูมิลดลงมีบทบาทเกิดขึ้น ขณะเมื่อทองแดงอยู่ในรูปแบบของ $Cu_2O$ และดีบุกออกไซด์อยู่ในรูปแบบของ SnO ดังแสดงในกรอบเส้นประตามสมมติฐานที่ 1 SnO ซึ่งเป็นออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพในการรับออกซิเจน[4] หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่า SnO เป็นตัวรีดิวส์อย่างแก่ จึงสามารถรับออกซิเจนรอบบริเวณนั้น ทำให้ไม่มีออกซิเจนหลงเหลือไปสู่ $Cu_2O$ ไม่มีปฏิกิริยาเคมีของ $Cu_2O$ ถูกเปลี่ยนแปลงไป ด้วย SnO ทำหน้าที่ช่วยปกป้องและล้อมรอบ โดย SnO ร่วมกับปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็น $SnO_2$ แต่อย่างไรก็ตามอาจมีออกซิเจนอิสระจำนวนน้อยหลงเหลือ เข้า

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ร่วมกับ $Cu_2O$ จะทำให้เกิด CuO เป็นสีเขียวปะปนอยู่ในเคลือบบ้าง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเทคนิคในภาคปฏิบัติของการเผาเคลือบ

อีกแนวคิดหนึ่งการเกิดสีแดงของเคลือบทองแดง[5] อาจไม่เป็นไปตามคำอธิบายถึงการเกิดสีแดงตามเหตุผลของสมมติฐานที่ 1 นั่นคือสีแดงของเคลือบทองแดงอาจมาจากโลหะทองแดง (Cu) และอาจรวมมีโลหะผสม (Alloy) ของ Cu-Sn เป็นตัวทำให้เกิดสีแดงขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะได้สังเกตและดูพื้นผิวของผลิตภัณฑ์เคลือบเห็นว่ามีปรากฏจุดสีแดงเล็ก ๆ จำนวนมากมายลอยอยู่ในเนื้อแก้วของเคลือบดูคล้ายผลึก โลหะให้สีดังกล่าวนี้เรียกกันว่าสารคอลลอยด์ (Colloidal matter) ดังมีปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงทำนองเดียวกับสมมติฐานที่ 1 แต่มีจุดเน้นแสดงในกรอบเส้นประของของตำแหน่งที่เกิดสีแดงแตกต่างกัน ดังสมมติฐานที่ 2

สมมติฐานที่ 2

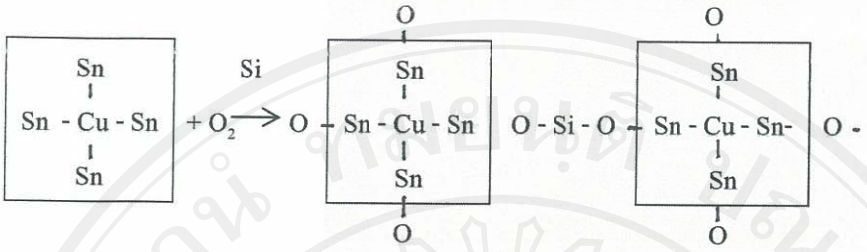



สีแดงในเคลือบเกิดจากรูปแบบของทองแดงในสภาพโลหะ (Cu) เพราะการเกิดโลหะหรือโลหะผสมของ Cu- Sn ย่อมเกิดขึ้นได้ เมื่อเคลือบถูกเผาด้วยบรรยากาศรีดักชันที่เปลี่ยน CuO เป็น $Cu_2O$ และเป็น Cu ในที่สุด รวมทั้งการเกิดโลหะ Sn ด้วยเช่นกัน ครั้นเมื่อเผาเคลือบสุกตัว ซึ่งหมายถึงขณะนั้นเคลือบหลอมตัวมีสภาพคล้ายแก้ว (Glassy material) จึงเป็นไปได้ที่โลหะทองแดงหรือโลหะผสมจะไม่ละลายในน้ำแก้วและสามารถลอยตัวอยู่ได้ในน้ำแก้วเหลว ครั้นเมื่อปิดเตาอุณหภูมิเย็นลง ภายในเตาจะมีบรรยากาศเป็นออกซิเดชันอย่างอ่อน (Slightly oxidation) ซึ่งหมายถึงการมีปริมาณออกซิเจนจำนวนน้อยเข้าไปร่วมในปฏิกิริยาของเคลือบ ตั้งแต่อุณหภูมิลดลงจากจุดหลอมตัวของแก้ว ขณะที่โลหะผสม (Cu-Sn) ลอยตัวในน้ำแก้ว Sn ซึ่งเป็นธาตุที่รับออกซิเจนได้อย่างมีประสิทธิภาพจะเป็นตัวรับออกซิเจนเข้ามาเชื่อมโยงกับตัวมันเองก่อน ซึ่งขณะนั้นโลหะผสมอาจมีโครงสร้าง (ดูการแสดงเป็นมโนภาพประกอบ) มีดีบุกเชื่อมโยงระหว่างโลหะ Cu และออกซิเจน ทำให้เห็นว่าดีบุกจะอยู่ล้อมรอบและปกป้อง Cu ไม่ให้สัมผัสกับออกซิเจนได้ง่าย จึงเป็นเหตุผลให้เข้าใจได้ว่ากลุ่มของโลหะผสมดังกล่าวนี้ คือจุดสีแดงที่ลอยตัวอยู่ในเคลือบ ซึ่งถ้ามีตัวเติมร่วมเช่นธาตุ Si มาช่วยรับออกซิเจนก็ยิ่งทำให้การปกป้องออกซิเจนมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น ดังเป็นสมมุติฐานที่ 3 [12]

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

สมมติฐานที่ 2

กลไกที่เป็นไปได้ของโลหะผสม (Alloy) ที่ทำให้เกิดสีแดงในเคลือบทองแดง




โลหะผสมในน้ำเคลือบขณะหลอม จุดสีแดงในเคลือบ

ตามเอกสารวิชาการ [4,6,7] เกี่ยวกับความเป็นไปได้ของสมมติฐานทั้งสองร่วมกัน ของการเกิดสีแดงในเคลือบทองแดง บางกลุ่ม [17,18] ลงความเห็นที่สอดคล้องตามสมมติฐานที่ 1 กล่าวคือ ทองแดงในเคลือบพร้อมการมีดีบุกออกไซด์เป็นสารตัวเติม จาก ESR ( Electron spin resonance) และ ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis) ได้พบปริมาณของ $Cu_2O$ ซึ่งอยู่ในสถานะคิวปรัส ($Cu^{1+}$) ในเคลือบหลอมเป็นจำนวนมากของเคลือบทองแดง พบปริมาณของ CuO ในรูปแบบของคิวปริกหรือ $Cu^{2+}$ จำนวนเล็กน้อย รวมทั้งพบโลหะทองแดง(Cu) จำนวนเล็กน้อยอีกด้วย ทำให้คณะผู้วิจัยมีความเห็นว่า การเกิดสีแดงของทองแดงน่าจะเป็นเหตุผลมาจากการเกิด $Cu_2O$ เป็นปริมาณมากในเคลือบ ส่วนดีบุกออกไซด์บทความนี้รายงาน ก็ยังได้กล่าวถึงการพบปริมาณของ $SnO_2$ เป็นส่วนใหญ่ พร้อมด้วยปริมาณของ SnO และ Sn รวมอยู่ด้วยแต่เพียงเล็กน้อย ผลการศึกษาและวิจัยสอดคล้องกับเอกสารวิชาการ [8] ที่รายงานเกี่ยวกับปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ในแก้วหลอมเหลวที่มีทองแดงและดีบุกอยู่ในเนื้อแก้ว เป็นปฏิกิริยาเคมีดังนี้

เขียนเป็นรูปแบบไอออนิค $2Cu^{2+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Cu^{1+} + Sn^{4+}$

หรือเขียนเป็นรูปแบบออกไซด์ $2CuO + SnO \rightleftharpoons Cu_2O + SnO_2$

สำหรับสมมติฐานที่ 3 มีรายงานว่าจุดสีแดงจำนวนมากลอยตัวอยู่ในเนื้อแก้วของเคลือบดูคล้ายเป็นผลึกสีแดง จุดสีแดงเหล่านั้นแสดงถึงการไม่ละลายในน้ำแก้ว เห็นได้ด้วยตาเปล่า [10] หากทองแดงละลายในน้ำแก้วขณะหลอมเหลวจนกระทั่งเย็นตัว การปรากฏของโลหะทองแดงและโลหะดีบุกรวมถึงโลหะผสมของ Cu-Sn จะสามารถตรวจสอบได้ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดีฟแฟรคชัน (XRD) สอดคล้องกับเอกสารวิชาการ [6] รายงานการตรวจพบโลหะทองแดงและดีบุกในเคลือบสีแดง เมื่อมีทองแดงและดีบุกเป็นส่วนผสมในเคลือบ แต่ไม่ได้ลงความเห็นแน่ชัดว่าเป็นตัวทำให้เกิดสีแดง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

## 1.4 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.4.1 หาปริมาณที่เหมาะสมของสารเติมแต่งดีบุกออกไซด์ในเคลือบทองแดง เพื่อให้เกิดสีแดงเด่นชัดของเคลือบทองแดงมากที่สุด

1.4.2 ทราบกลไกของดีบุกออกไซด์ ที่ทำให้เกิดสีแดงของเคลือบทองแดง

## 1.5 ขอบเขตของการวิจัย

1.5.1 ขอบเขต

1.5.1.1 ใช้สูตรเคลือบทองแดงที่มีการทดลองเบื้องต้นในห้องปฏิบัติการมาทำการปรับปรุง โดยมีดีบุกออกไซด์เป็นสารเติมแต่ง

1.5.1.2 ทดลองเคลือบที่อุณหภูมิเผา 1230° , 1250°, 1280° และ 1300°C และการปรับบรรยากาศในเตาเผาให้มีทั้ง OF, RF และ NF พร้อมด้วยความอ่อน – แก่ ของบรรยากาศ

1.5.1.3 เนื้อดินที่ใช้ทดลองและผลิตภัณฑ์ ใช้เนื้อดินสำเร็จคอมพาวด์เคลย์

1.5.2 แผนการดำเนินการและวิธีการวิจัย

1.5.2.1 รวบรวมวัตถุดิบและการทดสอบวัตถุดิบ

1.5.2.2 ทดลองสูตรเคลือบทองแดงเพื่อหาความเหมาะสมของปริมาณทองแดงออกไซด์ในเคลือบ

1.5.2.3 หาอัตราส่วนผสมของตัวเติมคือดีบุกออกไซด์ ทำให้เกิดสีแดงเด่นชัดของเคลือบทองแดง

1.5.2.4 ขึ้นรูปชิ้นงานทดลองด้วยเนื้อดินสำเร็จคอมพาวด์เคลย์ นำชิ้นงานทดสอบตากแห้งแล้วเผาบิสกิตเพื่อชุบเคลือบ

1.5.2.5 นำชิ้นงานทดสอบเผาในบรรยากาศต่าง ๆ OF, RF และ NF ในช่วงอุณหภูมิ 1230, 1250, 1280 และ 1300°C

1.5.2.6 นำชิ้นงานหลังเผามาวัดค่าความเข้มของสีด้วยเครื่องวัดสี

1.5.2.7 นำชิ้นงานหลังเผามาวิเคราะห์ปริมาณออกไซด์ของธาตุด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนท์, เอกซเรย์ดีฟแฟรคชัน เป็นต้น

1.5.2.8 ประเมินผลการทดลอง จากชิ้นทดสอบที่ให้สีแดงเด่นชัดของเคลือบทองแดงโดยมีดีบุกออกไซด์เป็นตัวเติม

1.5.2.9 หาคำอธิบายด้วยเหตุผลของดีบุกออกไซด์ ที่ทำให้เกิดการพัฒนาสีแดงของเคลือบทองแดง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

1.5.2.10 เตรียมเคลือบสีแดงของทองแดงจากสูตรเคลือบที่ดีที่สุดจำนวนปริมาณ 20 กิโลกรัม ชุบผลิตภัณฑ์เครื่องปั้นขนาดใหญ่ เช่น แจกัน แก้วน้ำ นำไปเผาที่อุณหภูมิและบรรยากาศซึ่งให้ผลดีกับเคลือบทองแดง พร้อมการประเมินผล

1.5.2.11 สรุปผลงานและเขียนรายงาน

## 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.6.1 ทางทฤษฎี เพื่อให้ทราบถึงกลไกในปฏิกิริยาเคมีของเคลือบทองแดงที่ทำให้สีแดงเกิดขึ้น โดยมีบทบาทดีบุกออกไซด์ร่วมกับทองแดง

1.6.2 เชิงประยุกต์ ได้ส่วนของดีบุกออกไซด์ ที่สามารถนำมาใช้ในเคลือบทองแดงที่มีสีแดงเด่นชัด เกิดประโยชน์ต่อผู้ประกอบการผลิตในอุตสาหกรรมเซรามิก

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์เคลือบสีแดงของทองแดงในระหว่างการทดลอง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved