บทที่ 2
ทฤษฎีและทบทวนเอกสารวิชาการ

2.1 การเกิดสีแดงในเคลือบทองแดงโดยมีดีบุกออกไซด์เป็นสารเติมแต่ง

เซเกอร์ [1] เป็นผู้บุกเบิกการทำสูตรเคลือบ กล่าวถึงการเผาเคลือบต้องใช้บรรยากาศที่เป็นออกซิเดชันหรือรีดักชัน เพราะบรรยากาศทั้งสองจะเปลี่ยนแปลงสภาพทางเคมีของสาร เมื่อทำให้เกิดการปรากฏของสีเมื่อสถานะของสารได้เปลี่ยนแปลงไป เช่นสารทองแดงออกไซด์ที่ถูกเผาด้วยบรรยากาศออกซิเดชันจะให้สีเขียวในรูปของคิวปริกออกไซด์ (CuO) และให้สีแดงเมื่อเผาด้วยบรรยากาศรีดักชันเกิดเป็นคิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) ด้วยเหตุนี้การเผาผลิตภัณฑ์เคลือบต้องใช้บรรยากาศที่จะต้องนำมาพิจารณา และทำการศึกษาเป็นปัจจัยหนึ่งถึงกรรมวิธีที่ทำให้เกิดสีแดงได้มากที่สุดของเคลือบทองแดง ในเรื่องนี้ได้มีผู้ทดลอง [4,6,7] โดยการนำเอาบรรยากาศทั้งสองมาศึกษาทดลองในสองช่วงของการเผาผลิตภัณฑ์ ประกอบด้วยช่วงการเพิ่มอุณหภูมิ (Heating up) และช่วงการลดอุณหภูมิลง (Cooling down) ทั้งสองระยะจะเผาผลิตภัณฑ์ด้วยบรรยากาศอย่างใดอย่างหนึ่งในลักษณะสลับกัน เช่นการขึ้นไฟด้วยออกซิเดชัน เย็นตัวลงด้วยรีดักชัน(Oxidation-Reduction) เรียกว่าการเผาระบบ O-R และระบบอื่น ๆ อีก ประกอบด้วย R-O, R-R, O-O และมีผู้นำเอาบรรยากาศที่เป็นกลาง (Neutral หรือ N) มาใช้งานทำให้มีระบบ N-O , N-R , R-N, O-N เป็นต้น ทั้งนี้ก็เพื่อติดตามสถานะทางเคมีของทองแดงรวมทั้งตัวเติมดีบุก (SnO_2) ที่จะนำไปสู่การเกิดสีแดงด้วยบรรยากาศต่าง ๆ อธิบายเป็นกลไก (Mechanism) ของการเกิดสีแดงที่ปรากฏด้วยเหตุผลทางวิทยาศาสตร์ ดังเป็นความต้องการของผู้ศึกษาในเรื่องนี้อีกเช่นกัน

ก่อนอื่นการเผาผลิตภัณฑ์ในเตาเพื่อให้ได้บรรยากาศเป็นออกซิเดชันหรือรีดักชันนั้น ตัวที่ช่วยในการให้ออกซิเดชัน (Oxidizing agent) และรีดักชัน (Reducing agent) เกิดจากการเผาเชื้อเพลิงซึ่งในทางปฏิบัติใช้แก๊สหุงต้มหรือ LPG (Liquid fired petroleum gas) อาจรวมไปถึงการใช้แก๊สธรรมชาติ (Natural gas) การใช้เชื้อเพลิงที่เป็นแก๊สเกิดการเผาไหม้ เช่นกรณียกตัวอย่างแก๊สมีเทน (CH_4) เมื่อรวมตัวกับอากาศ (อากาศมีออกซิเจน 21% ไนโตรเจน 79 % โดยหลัก) การเผาไหม้เชื้อเพลิงเขียนเป็นปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้ดังนี้

(1) $CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{\text{Excess air}} CO_2 + 2H_2O + O_2$ ------ Oxidation atmosphere

(2) $CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{\text{Less air}} 2CO + 4H_2O$ ---------- Reduction atmosphere

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

(3) $CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{\text{Complete air}} CO_2 + 2H_2O$ ---------- Neutral atmosphere

(4) $H_2O + CO \longrightarrow CO_2 + H_2$ ---------- Atmospheric kiln

(5) $xsCH_4 + O_2 \xrightarrow{\text{Excess Fuel}} xsC + xsH_2 + 2CO$ ------ Strongly reduction

(xs = Strongly number of mole.)

การเผาเคลือบให้ได้บรรยากาศออกซิเดชัน รีดักชัน หรือนิวเทริล อย่างใดอย่างหนึ่งนั้น ต้องทราบถึงปฏิกิริยาเกิดจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงกับออกซิเจนที่มาจากอากาศ เมื่อปฏิกิริยาการเผาไหม้เกิดจากปฏิกิริยา 4. และ 5. คือการมีแก๊สไฮโดรเจน (H_2) และธาตุคาร์บอน (C) ในบรรยากาศการเผาทำให้มีผลกับการเผา ในเรื่องนี้ผู้ปฏิบัติจะต้องติดตามการเกิดบรรยากาศดังกล่าว โดยเฉพาะไฮโดรเจนและธาตุคาร์บอนภายในเตา ซึ่งทำการศึกษาบรรยากาศโดยใช้เชื้อเพลิงมากกว่าปกติจะทำให้เห็นควันดำภายในเตา นำไปสู่การเกิดจุดสีดำ (Black speck) และทำให้เกิดควันดำที่ผิว (Smoky surface) ของเคลือบ ส่วนกรณีแก๊สไฮโดรเจนนั้นไม่มีผลกระทบเพียงแต่สามารถรวมตัวกับแก๊สออกซิเจนทำให้เกิดน้ำ (H_2O) ซึ่งไม่มีผลกับบรรยากาศภายในเตา

Robert Tichane [3] ได้ให้คำอธิบายเกี่ยวกับกลไกของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี เมื่อเผาผลิตภัณฑ์เคลือบทองแดงด้วยบรรยากาศที่ให้เกิดสีแดงของทองแดง ขอนำมากล่าวไว้เพื่อให้เป็นแนวตัวอย่างของความคิด ที่จะพิจารณาให้เป็นแนวทางหนึ่งของการเกิดสีแดงจากเคลือบทองแดง โดยกล่าวถึงขั้นตอนต่าง ๆ เป็นกลไกการเกิดสีแดงดังต่อไปนี้

(1) ส่วนผสมของเคลือบมีสารให้สีที่เป็นคอปเปอร์ออกไซด์และทินออกไซด์ เมื่อนำไปเผาด้วยบรรยากาศรีดักชัน ภายในเตาจะมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไฮโดรเจน (H_2) และน้ำ (H_2O) คอปเปอร์ออกไซด์จะถูกรีดิวส์อย่างสมบูรณ์ให้เกิดโลหะทองแดง (Copper metal) ในช่วงอุณหภูมิไม่สูง อุณหภูมิที่เริ่มต้นเผาด้วยบรรยากาศรีดักชันประมาณ 900-1000 °C จะทำให้โลหะทองแดงเกิดขึ้น ส่วนดีบุกออกไซด์ (SnO_2) เมื่อถูกเผาด้วยบรรยากาศรีดักชันในช่วงอุณหภูมิต่ำ จะไม่เกิดโลหะดีบุกแต่จะเกิดได้เพียงการเป็นสแตนนัสออกไซด์ (SnO) เท่านั้น

(2) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งคาดว่าก่อนจะเข้าถึงการหลอมตัวของเคลือบนั้น คือที่ 1200 °C หรือมากกว่าจะทำให้เคลือบเริ่มเกาะติดกัน (Seal over) ซึ่งเคลือบในขณะนี้จะมี SnO ละลายอยู่ในเคลือบ กับการไม่ละลายของโลหะทองแดง (Cu) ผสมปะปนกัน

(3) เมื่ออุณหภูมิสุดท้ายซึ่งเป็นอุณหภูมิสูงสุดของการเกิดเคลือบหลอมตัวเป็นแก้ว ก็ยังเป็นส่วนผสมที่มี SnO ละลายในเคลือบร่วมกับสารไม่ละลายของโลหะทองแดง หลังจากการหลอมตัว จึงจะเริ่มปล่อยให้อุณหภูมิลดลงพร้อมการปรับบรรยากาศเป็นออกซิเดชันอย่างช้า ๆ ขณะนั้นปริมาณไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นบรรยากาศภายในเตาไม่น่าจะมีบทบาทกับผิวเคลือบ เนื่องจาก

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

อุณหภูมิขณะนั้นยังสูงมาก แต่อาจมีบทบาทเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนเป็นไอน้ำ ทำให้เคลือบซึ่งถูกรีดิวส์มาก่อนเข้าสู่สถานะที่เป็นออกซิเดชัน (Oxidation stage) ได้อย่างดี

(4) ในที่สุดเมื่อแก๊สไฮโดรเจนทั้งหมดได้หลุดออกจากเตาไปแล้ว จะทำให้เคลือบมีบทบาทเป็นตัวให้ออกซิเจน (Oxidizing agent) เข้าใจว่าท่ามกลางออกไซด์ระหว่างทองแดงและดีบุก ตัวใดตัวหนึ่งจะทำหน้าที่เป็นออกซิไดเซอร์ (Oxidizer) ส่วนอีกตัวหนึ่งจะทำหน้าที่เป็นรีดิวส์เซอร์ (Reducer) ซึ่งการมีส่วนผสมของเคลือบจะทำหน้าที่เป็นออกซิไดเซอร์หรือรีดิวส์เซอร์ได้มากน้อย ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของเคลือบ (Glaze composition) รวมถึงสภาพความเป็นด่างของเคลือบ (Alkalinity) ที่นำไปสู่การเกิดสีแดงของเคลือบทองแดง ความเป็นด่างของเคลือบมีมากจะทำให้เกิดสีแดงได้ดี

(5) ความมีสภาพการเป็นด่างของเคลือบจะช่วยให้โลหะทองแดงซึ่งไม่ละลายในเคลือบเกิดออกซิเดชันได้ง่าย เป็นการเกิดอย่างช้า ๆ เข้าสู่ขั้นตอนการเกิดคิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) ซึ่งสามารถละลายในเคลือบที่ให้ความเหมาะสมของการเกิดสีแดง

(6) ขณะเมื่อการเย็นตัวกำลังดำเนินไปด้วยบรรยากาศออกซิเดชัน ถึง ณ จุด ๆ หนึ่งที่เข้าสู่ความสมดุล (Equilibrium stage) ของปฏิกิริยาไปกลับทั้ง Redox reaction ซึ่ง ณ จุดนี้จะมีปฏิกิริยาร่วมระหว่างคิวปรัสออกไซด์กับสแตนนัสออกไซด์ที่ทำให้เกิด Copper metal และสแตนนิกออกไซด์ ดังปฏิกิริยา

$$Cu_2O + SnO \rightleftharpoons 2Cu + SnO_2$$

ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ ถ้าเป็นอุณหภูมิสูงกว่าย่อมไม่สามารถทำให้เกิดนิวเคลียส (Nucleation) ตั้งต้นขึ้นได้ อาจเกิดเป็นสารประกอบคิวปรัสซิลิเกต (Cuprous silicate) ในกรณีบรรยากาศเป็นออกซิเดชันอย่างแก่ (Strongly oxidation) นำพาให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของคิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) ให้เป็นคิวปริกออกไซด์ (CuO) นอกจากนี้จะนำพาให้ออกซิเจนอย่างแก่ไปออกซิไดซ์สารสแตนนัสออกไซด์ให้เปลี่ยนเป็นสแตนนิกออกไซด์ในเคลือบ ดังนั้นทางปฏิบัติจึงต้องใช้บรรยากาศที่เป็นออกซิเดชันอย่างอ่อน (Weakly Oxidation) หรืออาจเรียกว่า Gentle oxidation และอุณหภูมิที่ลดลงขณะนั้นจะเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) เรียกอุณหภูมินี้ว่า Striking temperature โดยเชื่อว่าปฏิกิริยาที่เกิดนี้จะให้สีแดงของเคลือบทองแดงตามต้องการ

สีที่เกิดขึ้นเป็นไปตามกลไกของรีดอกซ์ (Redox mechanism) และรวมถึงกลไกทางกายภาพ (Physical mechanism) ที่โลหะทองแดงจะเกิดการตกตะกอน (Precipitation)ในเนื้อแก้ว ทำให้เกิดนิวเคลียสรวมตัวกัน (Nuclei formation) จนทำให้เกิดเป็นผลึกเติบโตขึ้น (Crystal growth) การเกิดสีแดงจะมีผลที่ดีขึ้น พร้อมกันนี้ได้มีข้อมูลจากการทดลอง เมื่อใช้ปริมาณทองแดง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ก่อนข้างมากในส่วนผสมเคลือบ แต่ถ้าลดอุณหภูมิอย่างช้ามาก หรือจากเหตุผลทั้งสองประการรวมกันจะไม่เกิดสีแดงตามต้องการ

2.1.1 บทบาทของดีบุกออกไซด์ สารเติมแต่งในเคลือบสีแดงของทองแดง

ได้มีผู้ศึกษาพร้อมทำการทดลองถึงการใช้ดีบุกออกไซด์เป็นตัวเติมลงในเคลือบทองแดง[6] ที่ต้องการจะเห็นผลของการทำเคลือบทองแดงให้ได้ประสบผลสำเร็จ อะไรคือสาเหตุที่ทำให้ดีบุกออกไซด์ไปช่วยเสริมเสริมสร้างการเกิดสีแดงของเคลือบทองแดง

มีคำตอบหลายแนวทางที่เป็นไปได้จากแนวความคิดต่าง ๆ[9] แนวทางที่หนึ่งกล่าวถึงดีบุกออกไซด์ อาจตกตะกอนในปฏิกิริยาระหว่างออกซิเดชันกับรีดักชันร่วมกับทองแดง ซึ่งขณะนั้นดีบุกออกไซด์ จะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวส์ให้กับคอปเปอร์ไอออนในเนื้อเคลือบหลอม ทำให้เปลี่ยนเป็นโลหะทองแดง คาดว่าสีแดงอาจเกิดขึ้นท่ามกลางออกไซด์ของดีบุกและโลหะทองแดง แนวทางที่สองการเกิดโครงสร้างในเนื้อแก้วที่มีดีบุกออกไซด์ เมื่อดีบุกออกไซด์เข้าไปอยู่ในโครงสร้างร่วมกับซิลิก้าในรูปแบบของซิลิเกต (Silicates) จากนั้นจะมีผลกับทองแดงจนทำให้เกิดมีสีแดงเกิดขึ้น แนวทางอื่น ๆ อีกที่มีคำอธิบายถึงการเกิดโลหะผสมดีบุก-ทองแดง (Tin-copper alloy) และรวมถึงแนวความคิดที่เกิดจากการเกาะกันในทางเคมีของดีบุกและทองแดงในแก้ว หรืออาจมาจากการผสมผสานของกลไกการเกิดแก้วทั้งหมด อาจเป็นเหตุผลของการเกิดสีแดงในเคลือบทองแดง แต่อย่างไรก็ตามอีกแนวคิดหนึ่ง เห็นว่ากลไกและปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างดีบุกออกไซด์กับทองแดง อาจจะมีเหตุผลด้วยบทบาทของปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) ติดตามได้จากเอกสาร[10] ให้ทราบถึงเหตุผลและกลไกปฏิกิริยาทางเคมีเมื่อเคลือบหรือสภาพความเป็นแก้วของเคลือบหลอมตัว พร้อมการติดตามผลเมื่อเคลือบหรือแก้วหลอม เมื่ออยู่ในสภาพที่กำลังเย็นตัวลง

การทดลองหนึ่งที่จะนำมากล่าวเป็นตัวอย่างด้วยการหลอมส่วนผสมของเนื้อแก้วชนิดเป็นด่าง (Basic glass) นำส่วนผสมมาหลอมทำการเทลงในน้ำเย็น (Quenching) ให้ได้วัตถุที่มีสภาพเป็นฟริต นำฟริตที่ได้เติมด้วยคิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) 1% และสแตนนัสออกไซด์ (SnO) 2% ทำการหลอมอีกครั้งหนึ่งแล้วเทลงบนแผ่นโลหะสแตนเลส เมื่อเนื้อแก้วเย็นตัวลงพบการปรากฏสีแดงเล็กน้อยประมาณเพียง 25% ของความเข้มสีแดงในแก้วทั้งหมด จากนั้นได้นำแก้วชนิดนี้ให้ความร้อนสูงขึ้นที่ 700°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สีแดงจะยิ่งปรากฏชัดเจนขึ้นมีความสวยคล้ายสีแดงทับทิม ทำให้มีความคิดเห็นจากการทดลองในเรื่องนี้ว่า บทบาทของสแตนนัสออกไซด์ (SnO) จะทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวส์ (Reducing agent) ซึ่งตราบใดที่มีสารตัวรีดิวซ์อาจไม่จำเป็นที่จะต้องถูกเผาด้วยบรรยากาศรีดักชัน ทำให้คิดว่าปฏิกิริยาระหว่างคิวปรัสออกไซด์และสแตนนัสออกไซด์ จะเกิดขึ้นในช่วงของการลดอุณหภูมิลงที่ถือว่าดีบุกออกไซด์จะมีบทบาททำให้เกิดสีแดงของเคลือบทองแดง ดังปฏิกิริยารีดอกซ์ดังนี้ $Cu_2O + SnO \rightleftharpoons 2Cu + SnO_2$

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved

2.1.2 การเกิดรีดักชันของดีบุกออกไซด์

ถ้าจะทำการรีดิวซ์สารสแตนนิกออกไซด์เพื่อให้เป็นโลหะดีบุก (Tin metal) [18] นั้น สามารถกระทำได้ด้วยตัวรีดิวส์ที่อาจเป็นแก๊สไฮโดรเจน (H_2) หรือคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยานี้ยังมีข้อจำกัดว่า อาจจะไม่เกิดขึ้นในการเผาเคลือบ ด้วยเหตุว่าดีบุกออกไซด์จะถูกรีดิวส์เป็นโลหะดีบุกด้วยไฮโดรเจนนั้น จะเกิดขึ้นเพียงบรรยากาศการเผาต้องมีปริมาณน้ำอยู่น้อยมากแต่การเผาไหม้ในเตาเซรามิกโดยทั่วไปจะพบปริมาณไอน้ำ (Water vapour) อยู่ในปริมาณสูง จึงไม่สามารถทำให้เกิดการรีดิวส์ดีบุกออกไซด์ให้เป็นโลหะได้

นอกจากนี้ยังได้มีผู้กล่าวอีกว่า [3] การรีดิวส์ดีบุกออกไซด์ด้วยแก๊สนั้น จะต้องมีบรรยากาศภายในเตาที่ปราศจากการเกิดไอของสิ่งเจือปนที่นำไปสู่การหลอมละลาย (Slagging phenomena) ซึ่งในเรื่องนี้การเผาและการหลอมแก้วจะพบการปรากฏของไอ Slag (Slagged atmosphere) ดังนั้นจึงเป็นเหตุผลที่แก๊สเป็นตัวรีดิวส์ ไม่สามารถเปลี่ยนสแตนนิกออกไซด์ไปเป็นโลหะดีบุก ซึ่งได้มีการทดลองใช้ปริมาณดีบุกออกไซด์จำนวนมากผสมในเคลือบและการทำแก้ว ก็ไม่ปรากฏปริมาณโลหะดีบุกเกิดขึ้นให้เห็นชัด แต่อาจเกิดขึ้นบ้างเล็กน้อยเท่านั้นที่อาจเป็นไปได้

$$SnO_2 \rightleftharpoons SnO \rightleftharpoons Sn$$

2.1.3 โลหะผสมทองแดง-ดีบุก (Copper-tin alloy)

อาจมีความเป็นไปได้ที่เกิดการปรากฏของโลหะผสมระหว่างทองแดงและดีบุก จะสามารถทำให้เกิดสีแดงของเคลือบเมื่อใช้ดีบุกออกไซด์ผสมในเคลือบทองแดง แต่ขณะเดียวกันได้มีการขัดแย้งด้วยความคิดเห็นของผู้ศึกษาวิจัยที่ผ่านการทดลองแล้ว [3] ให้การปฏิเสธถึงความไม่สามารถที่ทำให้เกิดโลหะผสมดีบุก-ทองแดงได้ แต่อย่างไรก็ตามหากมีความเป็นไปได้ของการเกิดโลหะผสมทองแดง-ดีบุกในเนื้อแก้ว ก็น่าจะเป็นตัวให้สีแดงของเคลือบทองแดง ดังกรณีเช่นการทดลองของ Rawsum [12] เมื่อใช้ส่วนผสมของทองแดง (Copper) และเงิน (Silver) เพื่อทำให้เกิดการเกาะกันของทองแดงและเงินเป็นสารให้สี โดยนำส่วนผสมเผาในบรรยากาศรีดักชัน ทำให้ได้แก้วมีสีน้ำตาล เนื่องจากการเกิดโลหะผสมตกตะกอนในแก้ว ด้วยเหตุผลนี้ทำให้เห็นว่าจะเป็นไปได้ของการเกิดโลหะผสมในเนื้อแก้วขึ้น ดังนั้นถ้าเปรียบเทียบกับเคลือบที่มีทองแดงและดีบุกก็อาจเป็นไปได้อีกเช่นกัน เมื่อการเกิดโลหะผสมทองแดง-ดีบุกเป็นสารให้สีในเนื้อเคลือบ แต่ก็ยังไม่ยอมรับถึงการเกิดสีแดงอย่างเด่นชัด หากจะเป็นไปได้โลหะผสมระหว่างทองแดงกับดีบุกจะทำให้สีแดงของทองแดงเปลี่ยนโทนสีไป ไม่ใช่สีแดงเข้มดังที่ต้องการ

ผู้ศึกษา Tichane [3] ให้ความเห็นว่าสมควรที่จะต้องทำการทดลองหาข้อมูลทางวิชาการในด้านวิทยาศาสตร์ให้มากขึ้น เพียงแต่ความคิดส่วนตัวได้ลงความเห็นว่าการเกิดสีแดงของเคลือบ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ทองแดงมาจากกลไกรีดอกซ์ (Redox mechanism) เป็นปฏิกิริยาระหว่างสแตนนัสออกไซด์ (SnO) และคิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) ทำให้เกิดโลหะทองแดง (Copper metal) และสแตนนิกออกไซด์ (SnO_2) การสรุปครั้งนี้เป็นการยึดเอาบทบาทของการลดอุณหภูมิลงด้วยบรรยากาศออกซิเดชัน จะเป็นเหตุผลทำให้เกิดเคลือบสีแดงของทองแดงนั้น คือความเข้าใจถึงบรรยากาศออกซิเดชันที่กำลังอยู่ในกระบวนการปฏิกิริยาเคมี Redox ทำให้โลหะทองแดงเปลี่ยนไปเป็นคิวปรัสออกไซด์ (Cu_2O) ซึ่งขณะนั้นก็มีปริมาณของสแตนนัสออกไซด์ (SnO) รวมอยู่ด้วย พาให้เกิดเป็นอนุภาคขนาดเล็ก (Fine particle) ของโลหะทองแดงตกตะกอนในเคลือบ ทำให้เกิดเป็นส่วนผสมของเนื้อแก้วและโลหะทองแดงตกตะกอนร่วมให้สีแดงของเคลือบตามความคาดหมาย

2.1.4 กลไกการเกิดสีแดงในเคลือบทองแดง

ในหัวข้อนี้ได้พยายามรวบรวมข้อมูลจากบทที่ 1 และ 2 ให้เกิดความเข้าใจถึงปัจจัยต่าง ๆ เป็นคำอธิบายเกี่ยวกับ อุณหภูมิเผา บรรยากาศการเผา สูตรเคลือบ การบดเคลือบ อนุภาคของเคลือบ ปริมาณสารตัวเติมดีบุกออกไซด์ เป็นต้น การเกิดสีแดงของทองแดงได้อย่างไร

เมื่อส่วนผสมของเคลือบถูกเผาย่อมทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของวัตถุดิบ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 900-1000 °C ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นท่ามกลางการเปลี่ยนแปลงของวัตถุดิบแต่ละชนิด นำไปสู่การหลอมตัวเมื่อถึงอุณหภูมิสูงสุดจากอุณหภูมิ 800-900 °C จะถูกปรับบรรยากาศเข้าไปร่วมในปฏิกิริยาเคมี ช่วงเพิ่มอุณหภูมิจะปรับบรรยากาศเป็นรีดักชันโดยต้องการให้เกิดการเปลี่ยนคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และโลหะทองแดง (Cu-metal) ต้องการให้ออกไซด์ทองแดงถูกรีดิวส์อย่างสมบูรณ์ เพียงแต่อัตราของการเปลี่ยนแปลงควรเป็นไปอย่างช้า ๆ และควรใช้ด้วยบรรยากาศรีดักชันอย่างอ่อน (Weakly reduction) และค่อย ๆ เพิ่มความแก่ของบรรยากาศไปตามลำดับ แต่ไม่ควรใช้บรรยากาศที่แก่เกินไป ไม่ควรให้มีเขม่าถ่านเกิดขึ้นภายในเตา เมื่อเคลือบหลอมตัวในสภาพเป็นของเหลวย่อมมีแก๊สเกิดขึ้นเป็นฟองอากาศที่มาจากชั้นผิวดินปั้น (Body) หรือจากตัวเคลือบ ด้วยเหตุนี้จำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิสูงสุดของการเผาที่เหมาะสม เพื่อทำให้การหลอมของเคลือบอยู่ในสภาพเป็นของเหลวสมบูรณ์ โดยให้มีการยืนอุณหภูมิ (Soaking) ด้วยระยะเวลาที่เหมาะสมและไม่เกิดการเดือด การมีปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ของวัตถุดิบในเคลือบ จนเกิดเป็นสารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน และจะมีเหตุผลทำให้เกิดการเกาะติดกับผิวดินที่เป็นผิวสัมผัสระหว่างเคลือบกับเนื้อดินปั้นเกาะติดกันได้อย่างดี ไม่ว่าจะเป็นชั้นผิวในแนวตั้งหรือแนวนอนของผลิตภัณฑ์ ซึ่งอาจมีผลเกี่ยวกับการไหลตัวของเคลือบ ที่กล่าวมาเป็นส่วนสำคัญอย่างหนึ่งของการตั้งต้นที่จะให้มีกลไกการเกิดเคลือบสีแดงของทองแดง

การเกิดสีแดงในเคลือบทองแดงจะเป็นการเกิดในช่วงเมื่ออุณหภูมิลดลง พร้อมด้วยการปรับบรรยากาศให้เป็นออกซิเดชัน ซึ่งจะเริ่มต้นตั้งแต่ออกซิเดชันอย่างอ่อนเป็นต้นมา เคลือบ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

หลอมเหลวในสภาพเป็นน้ำแก้วจะกล่าวถึงอะตอมของธาตุทุกชนิดที่มีอยู่ในวัตถุดิบ จะเกิดการกระจายตัว โดยทั่วไปจะอยู่ในสภาพเป็นไอออนเกือบทั้งหมด ยกเว้นการปรากฏของโลหะทองแดงจะสามารถแขวนลอยในน้ำแก้วได้ ดังนั้นจึงทำให้เข้าใจว่าที่อุณหภูมิสูงและมีบรรยากาศรุนแรงอาจจะเป็นเหตุทำให้โลหะทองแดงซึ่งมีจุดหลอมตัว 1083°C เกิดการระเหยออกไปได้ เป็นการเผาที่อุณหภูมิสูงเกินไป (Over firing) หรือยืนไฟด้วยอุณหภูมิสูงสุดนานเกินควร มีผลให้สีแดงในเคลือบทองแดงจางลง ขณะเดียวกันนั้นสารตัวเติมดีบุกออกไซด์ สแตนนิคออกไซด์ (SnO_2) เป็นสารตัวทำให้เคลือบทึบเนื่องจากสารนี้เป็นวัตถุทนไฟ (Refectory material) เมื่อบรรยากาศการเผาเป็นรีดักชันถึงอุณหภูมิสูง ก็จะถูกรีดิวส์เป็นสแตนนัสออกไซด์ (SnO) เพียงแต่จะไม่พบการถูกรีดิวส์เป็นโลหะดีบุก สภาพการเป็นวัตถุทนไฟของดีบุกออกไซด์จะมีโครงสร้างที่เป็นการยึดเกาะระหว่างดีบุกและออกซิเจนได้มั่นคง (Stable) จนกว่าจะใช้อุณหภูมิสูงมากกว่า 1500°C ถึงจะเป็นไปได้ที่ออกซิเจนจะหลุดออกจากสแตนนัสออกไซด์ เหตุนี้ความคงทนและคงที่ของสแตนนัสออกไซด์ (SnO) จึงยังคงอยู่ในน้ำเคลือบหลอม เพียงแต่จะแสดงเป็นไอออนของ Sn^{2+} เมื่อเคลือบหลอมตัวสมบูรณ์ย่อมจะปรากฏส่วนผสมในเคลือบหลอมที่มีโลหะทองแดง (Cu) และสแตนนัสไอออน (Sn^{2+}) ซึ่งจะเป็นตัวสร้างปฏิกิริยาทางเคมีให้เกิดสีแดงของทองแดงตามความคาดหมายปรากฏเป็นฟอร์มไอออนในเนื้อแก้วคือ

$$2Cu^{0} + Sn^{4+} \rightleftharpoons 2Cu^{+} + Sn^{2+}$$

การปรากฏของคิวปรัสไอออน (Cu^{+}) และสแตนนัสไอออน (Sn^{2+}) โดยปฏิกิริยาจะมีทิศทางเดินจากซ้ายไปขวาภายใต้บรรยากาศที่เป็นออกซิเดชัน กระทำในช่วงลดอุณหภูมิลง โดยคาดว่าการปรากฏของคิวปรัสไอออนและสแตนนัสไอออนในเนื้อแก้วจะเป็นตัวทำให้เกิดสีแดง ปฏิกิริยาเคมีอาจไม่เกิดสมบูรณ์เดินเพียงทางเดียวจากซ้ายไปขวา แต่ย่อมเกิดปฏิกิริยาไปกลับซึ่งจะมีผลอาจมีปริมาณโลหะทองแดง (Cu^{0}) คงค้างอยู่ในเนื้อแก้วเมื่อเย็นตัวลงและอาจมีสแตนนิกออกไซด์ (SnO_2) ปะปนอยู่กับโลหะทองแดง ทั้งนี้ได้พบการตกตะกอนของเกล็ดสีแดง-ดำ ตรงบริเวณผิวสัมผัสของเคลือบและเนื้อดินอีกด้วย

จากปฏิกิริยาทางเคมีที่กล่าวมา พยายามที่จะให้คำอธิบายโดยลงความเห็นว่าสีแดงของเคลือบทองแดงเกิดมาจากส่วนผสมของคิวปรัสและสแตนนัสไอออนเป็นหลักสำคัญ โดยอาจมีโลหะทองแดงและสแตนนิกออกไซด์คงค้างตามเหตุผลปฏิกิริยาเคมี อย่างไรก็ตามอาจมีคำตอบถึงเหตุผลที่คิวปรัสไอออนภายใต้บรรยากาศออกซิเดชัน ไม่ทำให้เกิดคิวปริกไอออน (Cu^{2+}) รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงของสแตนนัส (Sn^{2+}) ให้เป็นสแตนนิก (Sn^{4+}) เมื่อกล่าวถึงกรณีทองแดงไม่เปลี่ยน

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

คิวปรัสเป็นคิวปริกนั้น เป็นเพราะด้วยอิทธิพลของสแตนนัสที่จะแสดงอิทธิพลความสามารถรับออกซิเจนได้ดี เพื่อทำให้สแตนนัสเกิดสแตนนิกเข้าสู่ Form ที่มั่นคง (Stable) ได้ดีกว่า จึงอาจเป็นคำอธิบายถึงการปกป้องทองแดง (Cu^{+}) โดยมีสแตนนัส (Sn^{2+}) เป็นผู้รับหรือเก็บออกซิเจนที่เข้ามาใกล้ จึงทำให้คิวปรัส (Cu^{+}) ยังคงยืนอยู่ในสภาพเดิมไว้ได้ ส่วนกรณีการเปลี่ยนแปลงของสแตนนัสเป็นสแตนนิกนั้น เกิดขึ้นในปฏิกิริยาดังแสดงในลักษณะออกไซด์ได้ดังนี้

$$2Cu + SnO_2 \rightleftharpoons Cu_2O + SnO$$

คาดว่าเป็นสารทำให้เกิดสีแดง

2.2 ทบทวนเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับการเกิดสีแดงในเคลือบทองแดง

จากการศึกษาเกี่ยวกับเคลือบสีแดงของทองแดง Mitsuru Wakamatsu [4] ได้ให้ความสนใจเกี่ยวกับการเผาเคลือบทองแดง ทั้งนี้ได้ติดตามบรรยากาศภายในเตาที่จะเป็นเหตุผลทำให้เกิดสีแดงของเคลือบทองแดง โดยให้ความสำคัญความเข้มของสีแดงในเคลือบ และอาจรวมถึงการเปลี่ยนแปลงของสีเคลือบทองแดง เนื่องจากบรรยากาศภายในเตาที่แตกต่างกัน จากการศึกษาเมื่อใช้เนื้อพอร์สเลนชุบเคลือบทองแดงโดยนำไปเผาที่ 1300°C .ให้มีบรรยากาศการเผาต่าง ๆ ควบคุมความคงที่ของเคลือบและอุณหภูมิการเผา ทำการติดตามสีเคลือบจากบรรยากาศต่าง ๆ โดยมีการประเมินผลด้วยการสะท้อนแสง (Reflectance) จากเครื่องวัดและดูการเปลี่ยนแปลงของตัวทองแดงที่อาจจะอยู่สถานะเป็นออกซิเดชัน รีดักชัน หรือนิวเทริล โดยใช้เครื่องมือการตรวจสอบ Electron spectroscopy for chemical analysis : ESCA , Electron spin resonance : ESR และ X - Ray diffractometer : XRD ผู้วิจัยระบุว่าเคลือบทองแดงจะให้สีเทาเมื่อเผาด้วยบรรยากาศรีดักชัน และจะได้สีเขียวเมื่อเผาด้วยบรรยากาศออกซิเดชัน แต่ครั้นเมื่อการเผามีการผสมผสานระหว่างบรรยากาศทั้งสอง คือในระยะขึ้นไฟจนถึงเคลือบสุกตัวจะเผาด้วยบรรยากาศรีดักชัน และเมื่อเคลือบหลอมตัวแล้วทำการปล่อยให้เคลือบเย็นตัวลง ด้วยบรรยากาศออกซิเดชัน ระบบการเผานี้มีผลทำให้เคลือบทองแดงมีสีแดงน่าสนใจ

จากการวิเคราะห์ด้วย ESR พบว่าเคลือบสีแดงจะประกอบด้วย Cu^{2+}ion และ Cu^{+}ion เกิดขึ้น ทำให้เข้าใจว่าการเกิดคอปเปอร์ไอออนทั้งสองนี้ก็ด้วยเหตุผลของปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) $Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^{+}$ ปฏิกิริยานี้จะอยู่ในเคลือบที่เป็นความสมดุล (Equilibrium) ทำให้การวินิจฉัยของผู้ศึกษาอาจปฏิเสธที่จะบอกว่า การปรากฏสีแดงเกิดขึ้นนั้นไม่น่าจะมาจากการมีโลหะทองแดงแขวนลอยในเคลือบ (Metallic copper colloid) ทำให้มีความเชื่อว่าการเกิดสีแดงในเคลือบทองแดงมีสมมติฐานว่าน่าจะเป็น Cu_2O หรือเป็นเหตุผลของ Cu^{+}ion จากนั้นได้ให้ข้อสังเกตจากการทดลองที่พบว่าทองแดงในเคลือบจะระเหย (Volatilized) ได้อย่างมากเมื่อการเผาด้วยบรรยากาศรีดักชันอาจเกิดโลหะทองแดง (Cu-metal) มีจุดหลอมตัวที่ 1083 °C โดยได้มุ่งความสำคัญเกี่ยวกับ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

บรรยากาศภายในเตา ว่าจะเป็นเหตุผลที่เด่นชัดทางหนึ่งเพื่อจะเป็นปัจจัยในการบอกให้ทราบถึงการเกิดสีแดงของเคลือบทองแดง โดยเฉพาะความเห็นที่ว่า ยิ่งการเผาด้วยอุณหภูมิสูงย่อมมีผลเกี่ยวกับบรรยากาศภายในเตาทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ง่าย ถ้าบรรยากาศมีความเข้มข้นหรือแรงก็จะทำให้การเกิดปฏิกิริยาภายในเคลือบ และระหว่างเคลือบกับเนื้อดินมีการเปลี่ยนแปลงได้มากขึ้นอีกด้วย จากบรรยากาศต่าง ๆ ของการทดลองที่อุณหภูมิสูงซึ่งได้ตั้งเอาไว้ที่ 1300 °C ผู้ศึกษายังได้ติดตามการเกิดสีแดงในเคลือบทองแดงร่วมไปกับการศึกษาสถานะทางเคมีของทองแดง (Cu^{2+} / Cu^{+}) ในเคลือบ ซึ่งได้ให้มีการทดลองใช้เคลือบสูตรเซเกอร์ดังนี้

$$\left.\begin{matrix}0.25\ KNaO\\0.20\ BaO\\0.55\ CaO\end{matrix}\right\}\ 0.35\ Al_2O_3 \qquad 3.0\ SiO_2 \qquad +\ 1.5\%\ CuCO_2 \qquad 3.0\ \%\ SnO_2$$

ชุบชิ้นทดสอบเป็นถ้วยรูปทรงกระบอกปากกว้าง 3 เซนติเมตร ชุบเคลือบทุกชิ้นให้มีน้ำหนักของเคลือบประมาณ 1 กรัม นำชิ้นทดสอบเหล่านั้นไปเผาภายในเตาที่มีห้องเผาเป็นท่อ (Tube furnace) ด้วยอัตราขึ้นอุณหภูมิ 4 °C / นาที จนถึง 1300 °C หลังจากนั้นทำการให้อุณหภูมิ (Soaking) ที่1300°C เป็นเวลา 20 นาที แล้วจึงลดอุณหภูมิลงด้วยอัตรา 5°C / นาที ทำการวัดบรรยากาศภายในเตาขณะเมื่อลดอุณหภูมิลง จากการวัดบรรยากาศทำให้ทราบถึงบรรยากาศในตอนต้นเมื่ออุณหภูมิเริ่มลดลง โดยยังเป็นบรรยากาศรีดักชันค่อยอ่อนลง และจะเริ่มเกิดบรรยากาศเป็นออกซิเดชันเกิดขึ้นตามมา

ผลการทดลองพร้อมด้วยการวิจารณ์ ทำให้ผู้ศึกษาเรื่องนี้ได้จำแนกกลุ่มของชิ้นทดสอบแบ่งเป็น 3 กลุ่ม ประกอบด้วยกลุ่มแรกให้ผลการปรากฏเป็นสีแดง (Red) ซึ่งขั้นตอนการเผาของชิ้นทดสอบกลุ่มนี้เกิดจากการเผารีดักชันหลังจาก 1000°C ไปจนถึง 1300°C และปล่อยให้เย็นตัวลงควบคุมบรรยากาศเป็นออกซิเดชัน กลุ่มที่ 2 จะให้สีเทาน้ำเงิน (Gray blue) เมื่อการเผาทั้งช่วงระยะขึ้นไฟและเย็นตัวลงด้วยบรรยากาศรีดักชัน และกลุ่มที่ 3 ให้สีเขียว (Green) ซึ่งเป็นการเผาด้วยบรรยากาศขึ้นไฟเป็นกลาง (Neutral firing) แล้วตามด้วยการเย็นตัวลงเป็นบรรยากาศออกซิเดชัน

ในการทดลองผู้ศึกษาได้ติดตามสถานะทางเคมีของทองแดงในเนื้อแก้วของเคลือบหลอม โดยอ้างถึงข้อมูลจากนักวิจัยหลายคน [13,14] ที่ลงความเห็นว่าปฏิกิริยาของสารประกอบทองแดงซึ่งอาจอยู่ในรูปของออกไซด์ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อเคลือบหลอมในการเผาด้วยบรรยากาศรีดักชัน ดังแสดงปฏิกิริยาสมดุลของไอออนดังต่อไปนี้

$$Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{0}$$

ตามความเป็นจริงในกระบวนการทำแก้วหรือการหลอมแก้ว ในเตาจะเกิดปฏิกิริยาสมดุลที่เป็นการปรากฏไอออนของธาตุต่าง ๆ ดังกรณีของทองแดง แต่การวิจัยของเอกสารฉบับนี้ยังไม่

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

สามารถยืนยันถึงการปรากฏเด่นชัดของคอปเปอร์ไอออนใด ที่เป็นคอปเปอร์ไอออนให้สีแดง และได้เขียนสรุปในเอกสารไว้ดังต่อไปนี้

(1) ผลกระทบที่เกี่ยวข้องกับการเกิดสีเคลือบที่ทำให้เกิดเป็นสีแดง เนื่องจากบรรยากาศในเตาของการเผาเคลือบทองแดง เมื่อได้กำหนดส่วนผสมเคลือบ อุณหภูมิเผา และขั้นตอนของการเพิ่มอุณหภูมิและการลดอุณหภูมิ ให้คงที่

(2) การเผาด้วยบรรยากาศรีดักชัน โดยเฉพาะในช่วงท้ายของการขึ้นอุณหภูมิ (Heating-up) มีผลทำให้เกิดการระเหยของทองแดง โดยอ้างเหตุผลพร้อมการตรวจสอบด้วย ESR และ ESCA ที่ว่าเมื่อการเผารีดักชันถึงจุดหลอมตัวของเคลือบอาจเกิดโลหะทองแดง (Cu) เป็นเหตุให้โลหะทองแดงซึ่งมีจุดหลอมตัวที่ 1083°C โลหะทองแดงบางส่วนระเหยไปได้

(3) ทฤษฎีของการเกิดสีแดงจากเคลือบทองแดง เกิดมาจาก โลหะทองแดงแขวนลอย (Metallic copper colloid) ยังสงสัยด้วยผลการวิเคราะห์จาก ESR ที่พบว่าเคลือบสีแดงยังมี Cu^{2+} ปะปนอยู่ใน Cu^{1+} แต่ในที่สุดมีความเห็นในประเด็นสุดท้ายจากผู้วิจัยที่ระบุว่า Cu_2O น่าจะเป็นตัวให้สีแดง

ในปีเดียวกันนั้นเองที่ Mitsuru Wakamatsu และคณะ [4] ได้ติดตามการวิเคราะห์ผลงานของเคลือบทองแดง เมื่อได้ผ่านการทดลองเผาชิ้นงานเคลือบทองแดง เริ่มต้นการขึ้นอุณหภูมิภายใต้บรรยากาศรีดักชันอย่างแท้ และการลดอุณหภูมิลงด้วยบรรยากาศออกซิเดชัน โดยสรุปว่าได้พบจากการวิเคราะห์ด้วย ESR และ ESCA ปรากฏของ Cu^{+} หรือ Cu_2O ที่เกิดขึ้นเป็นตัวหลักในเคลือบหลังเผา โดยมีความคิดเห็นเกี่ยวกับพฤติกรรมและสถานะทางเคมีของทองแดงและดีบุก ที่ปรากฏจากการทดลองหลายครั้ง นำมาอธิบายเป็นกลไกของการเกิด Cu_2O และการถูกปกป้องด้วยดีบุก จากปฏิกิริยาระหว่างไอออนของ Cu^{2+} และ Sn^{4+} จะถูกรีดิวส์เป็นโลหะของทองแดงและดีบุกท่ามกลางการเผาด้วยบรรยากาศรีดักชัน ยังผลให้โลหะทั้งสองเกิดรวมตัวกันในเคลือบที่บริเวณชั้นผิวเคลือบเกาะติดกันในสภาพเป็นโลหะผสม (Alloy) เมื่อขั้นตอนลดอุณหภูมิลงปรับเป็นบรรยากาศออกซิเดชันจะทำให้โลหะทองแดงและดีบุกถูกออกซิไดซ์เป็น Cu_2O หรือ Cu^{+} และดีบุกจะเป็น SnO หรือ Sn^{2+} ตามลำดับ เนื่องด้วยสถานภาพและบทบาทของ SnO ที่ครอบคลุม Cu_2O ในเนื้อแก้วอธิบายว่าแก้วจะประกอบไปด้วย Sn^{2+} วางตัวล้อมรอบ และทำหน้าที่เป็นตัวปกป้อง Cu_2O ขณะเมื่อเป็นบรรยากาศที่มีออกซิเดชันมากเกินไป และท้ายของบทคัดย่อได้ระบุว่า เนื้อแก้วที่มีปริมาณของทองแดงก่อนปฏิกิริยาจะไม่มีสี โดยปริมาณของทองแดงเหล่านั้นส่วนใหญ่เป็น Cu^{+} ซึ่งการวิเคราะห์ ESCA ได้แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาในแก้วมีปริมาณของ Cu_2O เลือกชอบเกาะกันได้ดีกว่า(Selective formation) กับ SnO

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ในการทดลอง การปรากฏสีแดงในเคลือบทองแดง โดยมีสมมติฐานจากการวินิจฉัยว่าสีแดงนั้น จะเกิดอยู่ในรูปแบบของ Cu_2O หรือโลหะทองแดง(Metallic copper) อย่างใดอย่างหนึ่งนั้น ได้มีผู้ศึกษา [2,3,4] ลงความเห็นถึงการปรากฏสีแดงน่าจะมาจากการเกิดโลหะทองแดง แต่ก็ยังมีผู้ขัดแย้งที่ได้กล่าวว่า Cu_2O เป็นตัวให้สีแดงในเคลือบหรือในแก้ว [4] เมื่อทำการติดตามการปรากฏของโลหะทองแดงด้วย XRD สามารถพบโลหะทองแดง แต่เมื่อพิจารณา Cu_2O อาจปรากฏอยู่ในเนื้อแก้วที่มีลักษณะเป็นอัญรูป (Amorphous form) ซึ่งไม่เป็นผลึกจึงไม่เป็นการสรุปสีแดงจากสารใด นอกเหนือจากนี้ได้มีการติดตามด้วยการวิเคราะห์ของ ESCA ว่าเป็นวิธีการวิเคราะห์ได้ดีเพื่อการศึกษาสถานทางเคมีของธาตุในชั้นผิวของเคลือบ สามารถจำแนกแยกการปรากฏของโลหะ Cu Cu_2O และ CuO ได้ [7] ซึ่งยังรวมถึงการตรวจสอบปริมาณของไอออน Cu^+และ Cu^{2+} ที่มีอยู่ในแก้ว ดังนั้นการศึกษาในเรื่องนี้ได้นำการวิเคราะห์ด้วย ESR และ ESCA มาประกอบกัน เพื่อที่จะสร้างความชัดเจนถึงกลไกการเกิดสีแดงในเคลือบทองแดงและแก้ว

ผู้วิจัยได้ใช้ส่วนผสมเคลือบ [4] นำมาทำการทดลองภายใต้การเผาถึงอุณหภูมิ 1300°C ด้วยบรรยากาศต่าง ๆ โดยมีผลการทดลองแสดงไว้ใน ตาราง 2.1

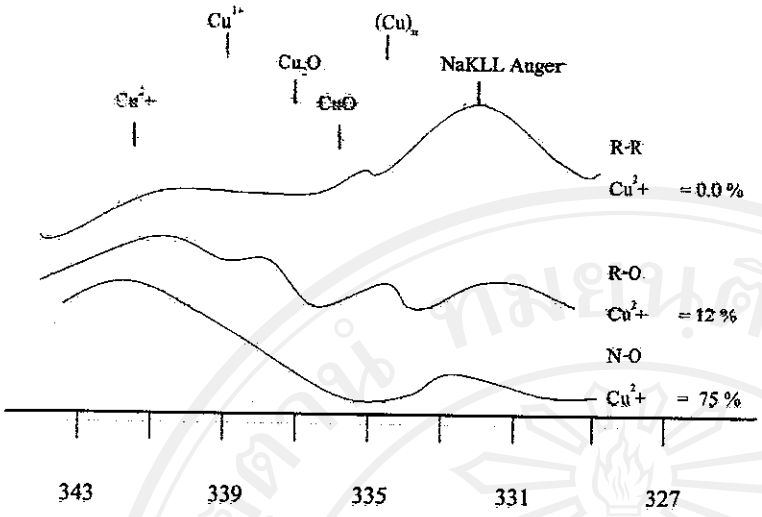
ตาราง 2.1 Firing conditions for copper – containing glazes

Sample	Heating condition	Cooling atmosphere	Color
R-R	m=0.9	m=0.9	grayish
	750-1300°C		blue
R-O	m=0.9	m=1.2	red
	1000-1300°C	(N_2, CO_2, O_2)	
N-O	m=1.0	m=1.2	green
	1000-1300°C	(N_2, CO_2, O_2)	

(m = air ratio; heating rate = 1° C / min; keeping time = 20 min; cooling rate = 5° C/ min)

ผลการทดลองในส่วนของการวินิจฉัยสถานะทางเคมีของทองแดงในเคลือบ และความมุ่งหมายเพื่อที่จะติดตามการเกิดของสีแดงในเคลือบทองแดงด้วย ESR, ESCA Spectra ของทองแดงบนผิวเคลือบดังแสดงในรูป 2.1

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



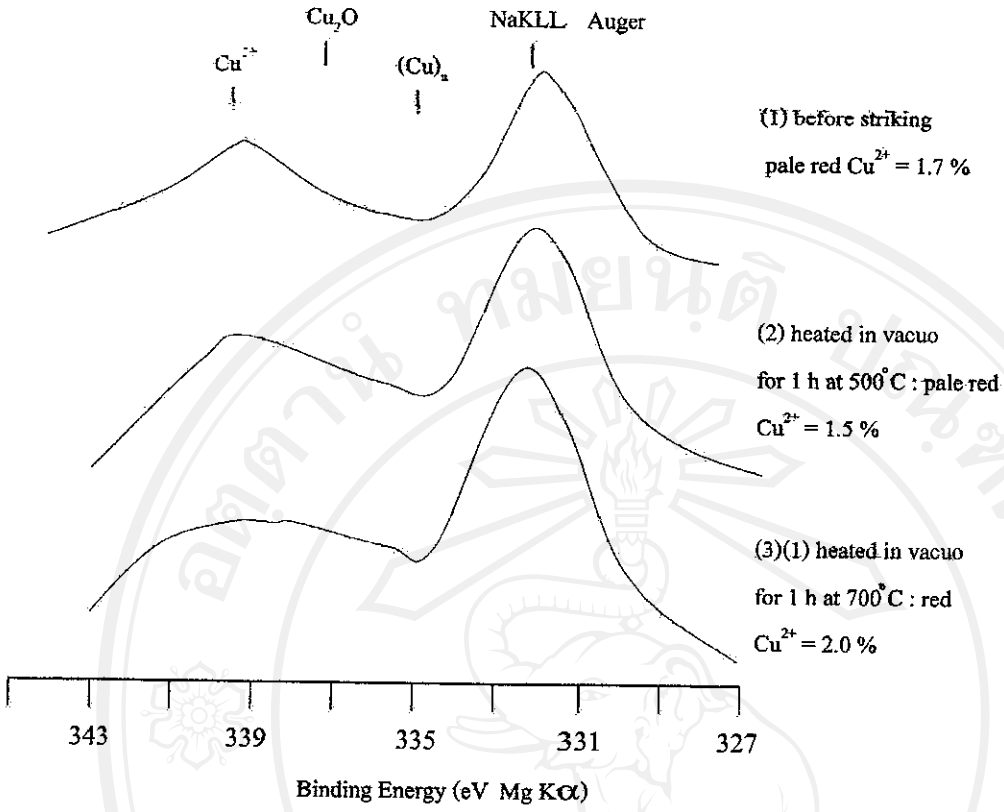
รูป 2.1 ESCA spectra of copper on the glaze surfaces.Ca2p1/2 and 2p3/2 satellite peaks (343-337 eV) are subtracted from the spectra.Cu^2+% = Cu^2+/total. Cu x 100(measured by ESR)and $(Cu)_n$ = metallic copper.

ในกรณีการเผาเป็นระบบ R-R จะให้สีเทาน้ำเงิน(Gray blue) ทั้งนี้ด้วยการปรากฏของโลหะทองแดงบนเส้น Spectra ของ ESCA ไม่ชัดนัก แต่ ESR ได้บอกการปรากฏของโลหะทองแดงในระบบ R-R [6] ทำให้เชื่อว่าการเผาด้วยระบบนี้จะทำให้ได้โลหะทองแดงอยู่ในเคลือบหรือแก้ว

ส่วนการเผาด้วยระบบ R-O ระบบนี้ในเคลือบเป็นสีแดงเมื่อดูจาก ESCA Spectra จะพบการปรากฏพีคของ Cu_2O และ Cu^+ ได้ชัดเจน ส่วนพีคของโลหะทองแดงค่อนข้างเลือนลางถือว่ามีปริมาณต่ำ ส่วนการติดตามไอออน Cu^{2+} คาดว่าจะมีปริมาณน้อย ซึ่งถูกประเมินว่ามี Cu^+ ประมาณ 12 %

ในกรณีการเผาด้วยระบบ N-O ระบบนี้พบปริมาณไอออนของ Cu^{2+} แสดงใน ESCA Spectra อย่างชัดเจน แต่การปรากฏของออกไซด์ทองแดงที่เป็น CuO ไม่แสดงความชัดเจนจาก ESCA Spectra และระบบนี้จะได้เคลือบสีเขียว ทำให้เข้าใจว่าสีเขียวของเคลือบเกิดจาก Cu^{2+} เพื่อเป็นการย้ำผลการทดลองการเกิดสีแดงของทองแดงในเคลือบและแก้วทำให้ Mitsuru Wakamatsu และคณะ [7] ได้เน้นและมุ่งหารายละเอียดเพิ่มเติมจากการติดตามด้วย ESCA Spectra ของทองแดงในเนื้อแก้วทำให้พบลักษณะของ ESCA Spectra ดังในรูป 2.2

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

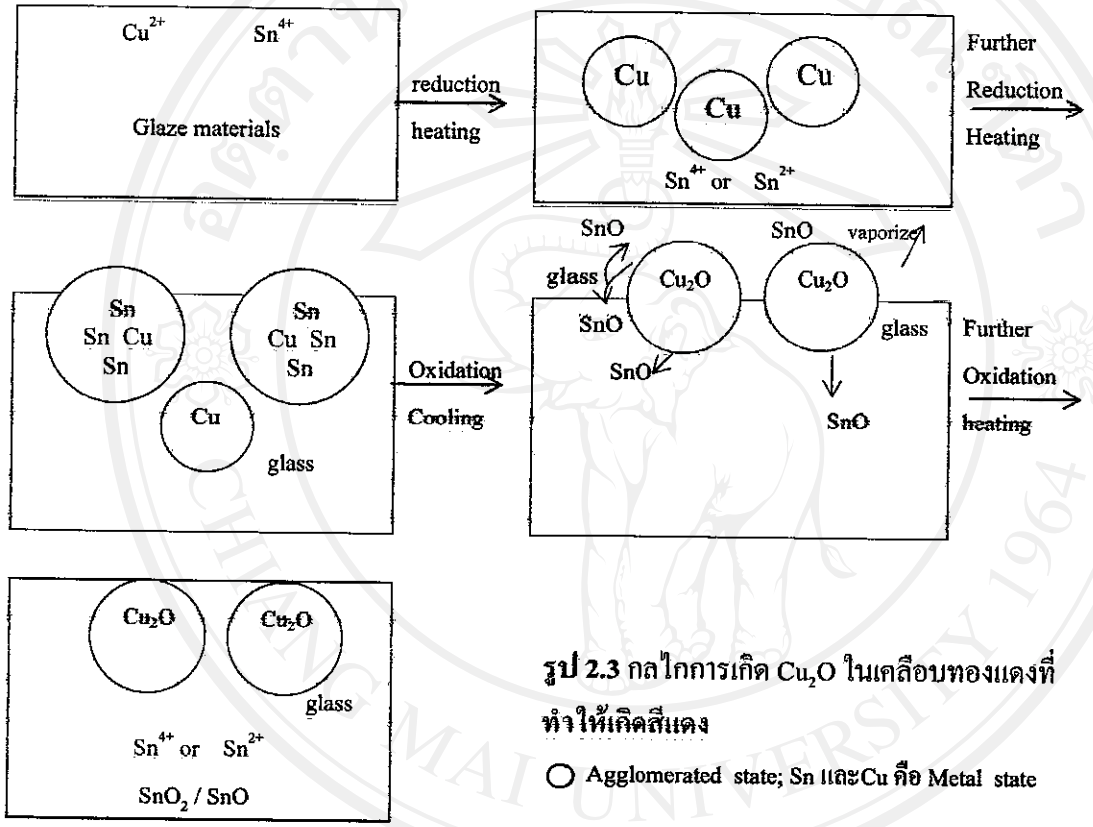


รูป 2.2 ESCA spectra ของทองแดงในเนื้อแก้ว

ในระบบการเผา R-O ที่พบปริมาณของพีค Cu^{2+} ได้ชัดเจน ของกรณีก่อนปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเนื้อแก้ว ด้วยเนื้อแก้วเป็นสีน้ำเงินจางด้วยการมี Cu^{2+} เท่ากับ 1.7 % กรณีเมื่อให้ความร้อนภายในสุญญากาศที่ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะให้สีแดงจาง (Pale red) โดยมีปริมาณ Cu^{2+} 1.5 % ในกรณีเมื่อให้ความร้อนในสุญญากาศที่ 700 °C ต่อ 1 ชั่วโมงจะให้สีแดงด้วยพบ Cu^{2+} เท่ากับ 2.0 % ผลการทดลองที่บอกให้ทราบว่าการเกิดสีแดงควรมาจาก Cu^{1+}

ผู้วิจัยได้เสนอความคิดเห็นถึงเหตุของกลไกการเกิดสีของเคลือบสีแดงของทองแดง โดยเขียนเป็นแสดงเป็นไดอาแกรมดังคำอธิบายเป็นเหตุผลต่อไป ผู้วิจัย [7] ได้ทดลองในสภาพเดิมของการเผาด้วยระบบ R-O แต่ส่วนผสมของเคลือบไม่มีดีบุกออกไซด์ เมื่อทำการเผา คือขึ้นอุณหภูมิด้วยบรรยากาศรีดักชัน แล้วตามด้วยการลดอุณหภูมิลงด้วยบรรยากาศออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 1100°C พร้อมกับการให้อุณหภูมิคงที่ ณ ตำแหน่งนี้เป็นเวลา 10 นาที ผลปรากฏว่าสีของเคลือบแสดงออกมาเป็นสีเทาน้ำเงิน (Gray-blue) ไม่ให้สีแดง แต่ได้ทำการทดลองในทำนองเดียวกันโดยยืดระยะเวลาเผาด้วยบรรยากาศออกซิเดชันในช่วงลดอุณหภูมิโดยคงที่อุณหภูมิ 1100 ° C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลปรากฏว่าได้เคลือบสีแดง ทำให้ผลการทดลองตามที่กล่าวมานี้มีความเข้าใจว่าเมื่อการปรากฏ Cu_2O

ในระบบการเผา R-O กรณีที่เคลือบมีดีบุกออกไซด์ ก็จะถูกรีดิวส์ให้เป็นSnO อยู่ในเคลือบหรือแก้ว ขณะนั้นและจะมีเหตุผลที่อาจอธิบายได้ว่า ดีบุกออกไซด์ ในสภาพถูกรีดิวส์ที่เป็น SnO จะหุ้มล้อมรอบ Cu_2O เนื่องจากสมรรถภาพและความสามารถ SnO ทำหน้าที่ช่วยในการปกป้องไม่ให้ออกซิเจนจากบรรยากาศออกซิเดชันเข้าไปช่วยการออกซิไดซ์ Cu_2O แต่เมื่อปริมาณออกซิเจนเหล่านั้นอาจทำให้ SnO ถูกออกซิไดซ์เป็น SnO_2 จึงเป็นการเข้าใจเกี่ยวกับเหตุผลของการปกป้อง Cu_2O ด้วย SnO แสดงขั้นตอนเป็นกลไกของการเกิดสีดังในรูปที่ 2.3

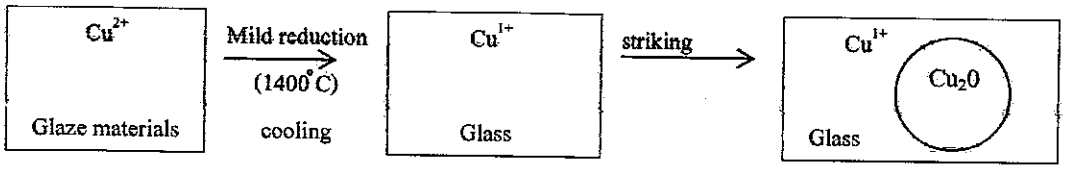


รูป 2.3 กลไกการเกิด Cu_2O ในเคลือบทองแดงที่ทำให้เกิดสีแดง

○ Agglomerated state; Sn และCu คือ Metal state

จากความคิดเห็นของผู้วิจัย สรุปถึงการเกิดสีในเคลือบของทองแดงสีแดงในเคลือบทองแดงเกิดมาจากไอออนของทองแดงที่เป็น Cu^{1+} โดยเกิดในรูปของออกไซด์ที่เป็น Cu_2O เขียนเป็นขั้นตอน (Schematic) ดัง รูป 2.4

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



รูป 2.4 แสดงกลไกการเกิดสีแดงในเคลือบทองแดง

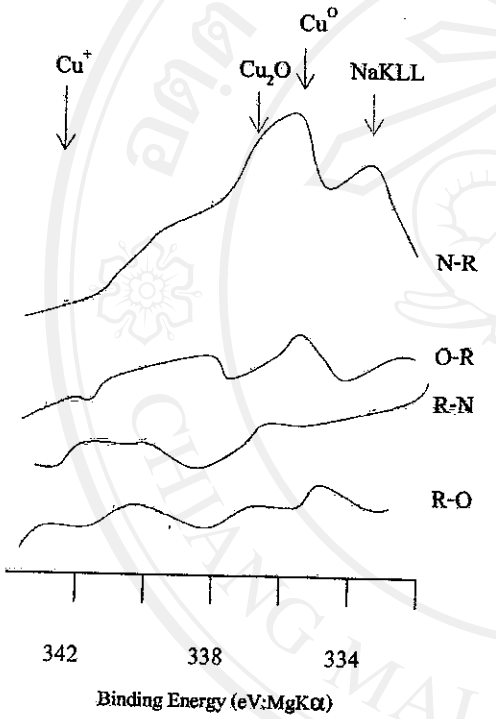
คณะวิจัยภายใต้การนำของ Mitsuru Wakamatsu [6] ได้มีการทดลองเคลือบสีแดงของทองแดงในปีต่อมา ศึกษาสถานะทางเคมีของทองแดงและดีบุกในเคลือบทองแดงเมื่อเผาภายใต้บรรยากาศต่าง ๆ ประกอบด้วยการเผาด้วยระบบ O-O, N-O, R-O, O-N, N-N, R-N, O-R, N-R, R-R และ O-R-O รวม 10 ระบบบรรยากาศของการทดลอง พร้อมการติดตามผลการทดลองวิธีการวิเคราะห์ด้วย ESR และ ESCA พบว่าระบบการเผาด้วย R-O จะทำให้เกิด Cu_2O ระบบ N-R ทำให้เกิดโลหะทองแดง และระบบ O-R จะทำให้เกิด Cu_2O และโลหะทองแดง ซึ่งทั้ง 3 ระบบการเผาสามารถให้เคลือบสีแดง แต่ระบบการเผาที่เป็น O-O, N-O, O-N, N-N, R-N, N-R, R-R และ O-R-O ไม่ปรากฏสีแดงในเคลือบ

กลไกการเกิดสีแดงของโลหะทองแดงและ Cu_2O นั้น จะถือเป็นหลักของการเกิดสีแดง ทั้งนี้โดยการติดตามจากภาพจุลทรรศน์ ผู้วิจัยยังได้อ้างถึงการศึกษาเคลือบในระยะต้น ๆ ของการทำเคลือบสีแดงของทองแดง เนื่องมาจากการใช้ทองแดงผสมในสูตรเคลือบต่าง ๆ [3]โดยการศึกษาตอนต้นกล่าวมาถึงการใช้ดีบุกออกไซด์เป็นตัวเติมนั้น มีความจำเป็นที่จะทำให้เกิดสีแดงของเคลือบทองแดงได้ดี และการเผาเคลือบด้วยบรรยากาศรีดักชันที่อุณหภูมิขึ้นและการลดอุณหภูมิลงด้วยบรรยากาศออกซิเดชัน เป็นผลงานของการวิจัยที่กล่าวมา King [15] ได้นำผลการทดลองมาเสนอไว้ถึงการปรากฏของสีแดงในเคลือบทองแดงให้เหตุผลว่าสีแดงมาจากทั้งโลหะทองแดงและ Cu_2O ที่มีอยู่ในเคลือบหลังเผา และผู้วิจัยได้แสดงผลการติดตามเป็นการวิเคราะห์โดย ESCA พบว่า

1. สารทองแดงที่เป็นตัวหลักในเคลือบสีแดงเกิดมาจากการเผา เพิ่มอุณหภูมิด้วยบรรยากาศรีดักชัน และตามด้วยการลดอุณหภูมิลงด้วยบรรยากาศออกซิเดชัน จะปรากฏ Cu_2O และไอออนของทองแดง (Cu^+ ไอออน) ที่อยู่ในเนื้อเคลือบหรือเนื้อแก้วของเคลือบ
2. โลหะทองแดงเกือบไม่สามารถตรวจสอบได้ในเคลือบ แต่จากความเห็นของ Tichane [3] มีความเห็นว่าการเกิดสีแดงของเคลือบทองแดงจะไม่ใช่ Cu_2O แต่จะเป็นโลหะทองแดง ซึ่งข้อขัดแย้งแตกต่างจากเหตุผลของการปรากฏโลหะทองแดง แสดงว่าบรรยากาศการเผาและระบบการเผามีความสำคัญอย่างยิ่ง ที่จะทำให้การเกิดและการปรากฏชนิดของทองแดง (โลหะทองแดงหรือ Cu_2O หรือทั้ง 2 กรณี) เกิดขึ้นได้อย่างแน่ชัด

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ด้วยเหตุนี้การวิจัยของ Mitsuru Wakamatsu ฉบับที่ 3 [6] จากผลการทดลองและการหาเหตุผลประกอบการทดลอง เมื่อได้นำชิ้นทดสอบเคลือบไปทำการวิเคราะห์ ด้วย ESCA Spectra จาก ระบบการเผา N-R และ O-R ได้แสดงให้เห็นถึงการปรากฏโลหะทองแดงอย่างเห็นได้ชัด และผลการเผาด้วยระบบนี้สามารถให้สีแดงจากการทดลอง ในกรณีระบบ O-R ไม่มีการปรากฏของพีคกว้างในช่วง 340 ถึง 338 eV ที่พิจารณาว่าเกิดทับซ้อนของ Cu_2O กับ Cu^+ มีความเชื่อว่าจะมีการปรากฏของ Cu_2O ในเคลือบที่ได้ติดตามผลจาก Reflectance spectra เมื่อติดตามระบบการเผา R-N และ R-O ทำให้ทราบว่าการปรากฏของโลหะทองแดง Cu_2O และ Cu^+ไอออน สามารถเกิดขึ้นได้ในการวิเคราะห์ด้วย ESCA Spectra ดังรูป 2.5



รูป 2.5 ESCA spectra ของการเกิดสีแดงที่ชั้นผิวของเคลือบหรือในเนื้อแก้ว

ในความเห็นที่สร้างความเข้าใจให้เกิดขึ้นถึงพฤติกรรมของโลหะทองแดงและโลหะดีบุกว่าจะเป็นสารให้เกิดสีแดงได้หรือไม่ ในเรื่องนี้ผู้วิจัย Mitsuru Wakamatsu และคณะ ได้เคยกล่าวมาแล้วว่าอาจปรากฏโลหะผสมของ Cu-Sn alloy เกิดขึ้นที่ผิวของแก้วหรือในเนื้อแก้ว และได้กล่าวไว้ในการวิเคราะห์ เผาด้วยระบบ R-R ซึ่งไม่สามารถให้สีแดง แต่กลับเป็นสีเทาน้ำเงิน (Gray-blue) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อการเผาด้วยระบบ N-R จะปรากฏโลหะทองแดงเห็นเด่นชัดในผิวเคลือบ และมีการปรากฏของ Cu^+ และ Cu_2O รวมถึงโลหะทองแดงที่ผิวของการเผาด้วยระบบ O-R แต่การปรากฏของสีแดงยังไม่เด่นชัด ระบบ O-R เมื่อติดตามการวิเคราะห์ได้ปรากฏปริมาณโลหะทองแดงมีมากขึ้นที่ผิวของเคลือบ แต่เมื่อพิจารณาการเกิดโลหะดีบุก ซึ่งอาจเริ่มตั้งต้นเมื่อเคลือบหลอมตัวด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ไอออนของ Sn^{2+} จนในที่สุดปริมาณ Sn^{2+} จะตกจมลงในเนื้อเคลือบเหลว และมีโอกาสทำให้หุ้มรอบโลหะทองแดง เขียนแสดงเป็นสมการดังต่อไปนี้

1. $Sn^{2+} + 2Cu^{+} \rightarrow 2Cu^{0} + Sn^{4+}$
2. $2nSn^{2+} \rightarrow (Sn^{0})_n + nSn^{4+}$ (on Cu^{0})
3. $2nCu^{+} + \frac{n}{2} O_2 \rightarrow (Cu_2O)_n$
4. $Sn^{2+} + Cu^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + Cu^{0}$

ด้วยเหตุนี้การเกาะกลุ่ม (Aggregation) ของโลหะดีบุกในเคลือบภายในเนื้อเคลือบหลอมอาจเกิดจากเหตุผลของการเผาด้วยระบบ R-R ให้สีแดงแต่คล้ำ เมื่อพิจารณาถึงการปรากฏ Cu_2O จากระบบการเผา R-O ทำให้มีความเห็นว่าออกซิเจนจากบรรยากาศออกซิเดชันจะเป็นตัวทำให้โลหะทองแดงเกิดเป็น Cu_2O ในเคลือบ อย่างไรก็ตามในการศึกษาเรื่องนี้ทองแดงที่มีอยู่ในเคลือบจะไม่วางตัวอยู่ในที่ใดที่หนึ่ง แต่ค่อนข้างกระจายตัวไปตลอดในเคลือบโดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ผิวของเคลือบ ทำให้มีการสรุปด้วยเหตุผลของคณะทำงานลงความเห็นว่าสีแดงจะมาจาก Cu_2O ในเคลือบ ทั้งนี้โดยมีการจับกลุ่มของ Cu^{+} และยังจะมีความเชื่อว่าสีแดงของเคลือบทองแดงเกิดจากการมี Cu_2O และหรือโลหะทองแดงรวมอยู่ด้วย

2.2.1 สรุปสีแดงของเคลือบทองแดงจากเอกสารวิชาการที่เกี่ยวข้อง

(1) ในหลักการเบื้องต้นจากความชัดเจนของ Robert Tichane ได้ลงความเห็นว่าเคลือบสีแดงของทองแดงมาจากเหตุผลใดเขาได้ลงความเห็นว่าเกิดจากปฏิกิริยา Redox reaction ระหว่าง $Cu_2O + SnO \rightleftharpoons$ Cu Metal + SnO_2 การยืนยันนี้เนื่องจากการเกิดสีแดงมาจากสแตนนัสออกไซด์ (SnO) ที่อยู่ในกลไกรีดอกซ์ (redox mechanisms) เป็นปฏิกิริยาระหว่าง SnO และ Cu_2O จะทำให้เกิดโลหะทองแดง Cu Metal และสแตนนิกออกไซด์ SnO_2 ช่วงที่เกิดนั้นอยู่ในช่วงการลดอุณหภูมิลงด้วยบรรยากาศออกซิเดชัน

(2) เมื่อติดตามผลการทดลอง Mitsuru Wakamatsu เรื่อง Effect of furnace atmosphere on color of copper glaze ฉบับที่ 1 ปี 1986 ได้กล่าวในเรื่องนี้ว่า

สภาพของบรรยากาศการเผาเมื่อขึ้นอุณหภูมิไฟด้วยบรรยากาศรีดักชัน ตามด้วยการเย็นตัวลงเป็นออกซิเดชัน จะเป็นเหตุผลทำให้เกิดเคลือบสีแดงของทองแดง ในการทดลองผู้ศึกษาได้ติดตามสถานะทางเคมีของทองแดง โดยอ้างถึงข้อมูลจากนักวิจัยหลายคนที่ลงความเห็นว่า ปฏิกิริยาของสารประกอบทองแดงซึ่งอาจอยู่ในรูปของออกไซด์ย่อมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในการเผาด้วยบรรยากาศรีดักชัน เป็นปฏิกิริยาสมดุลดังต่อไปนี้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

$$Cu^{2+} \underset{OF}{\overset{RF}{\rightleftharpoons}} Cu^{+} \underset{OF}{\overset{RF}{\rightleftharpoons}} Cu$$

และลงความเห็นถึงการเกิดสีแดงของเคลือบทองแดง ยังไม่สามารถยืนยันถึงการปรากฏเด่นชัดของ Copper ion ใด จะยืนยันว่าเป็นชนิด ionให้สีแดง และได้เขียนสรุปเอกสารไว้ดังต่อไปนี้

- ผลกระทบที่เกี่ยวข้องกับการเกิดสีเคลือบที่ทำให้เกิดเป็นสีแดงนั้น เพราะเนื่องจากบรรยากาศในเตาของการเผาเคลือบทองแดง เมื่อได้กำหนดในปัจจัยอื่น ๆ ให้คงที่ เช่น ส่วนผสมเคลือบ อุณหภูมิเผา และขั้นตอนของการขึ้นอุณหภูมิและลดอุณหภูมิ

- การเผาด้วยบรรยากาศรีดักชัน ในช่วงท้ายของการขึ้นอุณหภูมิ (Heating-up) มีผลทำให้เกิดการระเหยของทองแดง โดยอ้างเหตุผลพร้อมการตรวจสอบด้วย ESR เมื่อการเผารีดักชันถึงจุดหลอมตัวของเคลือบอาจเกิดโลหะทองแดง (Cu) เป็นเหตุให้โลหะทองแดง ซึ่งมีจุดหลอมตัว (Melting Point) ที่ 1083°C ทำให้เกิดความเป็นไปได้ของโลหะทองแดงบางส่วนระเหยไป

- ถึงแม้จะมีคำกล่าวเป็นทฤษฎีของการเกิดสีแดงจากเคลือบทองแดงเกิดมาจากโลหะทองแดงแขวนลอย (Metallic copper colloid) นั้นยังสงสัยด้วยผลการวิเคราะห์จาก ESR ที่พบว่าเคลือบสีแดงยังมี Cu^{2+} ปะปนอยู่ใน Cu^{1+} แต่ในที่สุดมีความเห็นในประเด็นสุดท้ายจากผู้วิจัยที่ระบุว่า Cu_2O น่าจะเป็นตัวที่ให้สีแดง

(3) ในฉบับต่อมา Mitsuru Wakamatsu เรื่อง Effect of heating and cooling atmosphere on color of glaze ได้ทำการทดลองด้วยบรรยากาศเพิ่มเติม ที่จะหาเหตุผลโดยลงความเห็นว่า การเผาด้วยบรรยากาศนั้นจะเป็นหนทางชี้จุดกลไกการเกิดปฏิกิริยา ให้ได้สีแดงโดยเฉพาะช่วงอุณหภูมิลง เมื่อเผาด้วยบรรยากาศออกซิเดชัน และสรุปว่า

สีแดงในเคลือบทองแดงเกิดมาจากไอออนของทองแดงที่เป็น Cu^{1+} โดยเกิดในรูปของออกไซด์ที่เป็น Cu_2O นั้นเอง โดยทดลองเผาเคลือบสีแดงของทองแดง ที่มีปริมาณทองแดงคาร์บอเนตพร้อมด้วยตัวเติมดีบุกออกไซด์ โดยการขึ้นอุณหภูมิของขั้นตอนการเผาใช้บรรยากาศรีดักชัน จากนั้นทำการปิดเตาลดอุณหภูมิลงทำให้บรรยากาศภายในเตาเป็นออกซิเดชันอย่างอ่อน ระหว่างการลดอุณหภูมิลงนี้ได้วิเคราะห์ด้วย ESR และ ESCA แสดงให้เห็นว่า Cu^{1+} หรือ Cu_2O เป็นตัวหลักมีอยู่ในเคลือบ ครั้นเมื่อติดตามพฤติกรรมสถานะทางเคมีของทองแดงและดีบุกในเคลือบ ภายใต้สภาพการเผาหลายบรรยากาศ ได้ให้ความสนใจถึงกลไกการเกิด Cu_2O และการถูกปกป้องด้วยดีบุกออกไซด์ เหตุผลคือจากสารตั้งต้นของทองแดงคาร์บอเนตและดีบุกออกไซด์ เขียนเป็นสถานะทางเคมีของไอออนคือ Cu^{2+} และ Sn^{4+} ตามลำดับ โดยไอออนเหล่านี้จะถูกรีดิวส์จากการเผารีดักชันให้ได้โลหะ Cu และ Sn ภายในน้ำแก้วหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูง โลหะทั้งสองจะ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

รวมตัวเกิดเป็นโลหะผสม จากนั้นเมื่ออุณหภูมิลดลงเข้าสู่กระบวนการออกซิเดชัน โลหะทั้งสองจะถูกออกซิไดซ์เป็น Cu_2O หรือ Cu^+ และ SnO หรือ Sn^{2+} ตามลำดับ เนื่องด้วยการเกิด SnO ใกล้เคียงหรือเกาะติดกับ Cu_2O ในเนื้อแก้วทำให้เข้าใจว่า Sn^{2+} หรือ SnO จะอยู่ล้อมรอบปกป้อง Cu_2O จากออกซิเจนที่มากเกินพอ ผู้ศึกษาได้กล่าวถึงแก้วทองแดงมีสี (Colors copper glass) แก้วชนิดนี้จะมีทองแดงอยู่ในรูปของ Cu^+ เมื่อมีอะตอมของออกซิเจนวิ่งเข้าชน (Striking) ภายในเนื้อแก้วจะก่อให้เกิดออกไซด์เป็น Cu_2O

(4) ติดตาม Chemical states of copper and tin in copper glaze fired under various atmosphere จากผลการทดลองเพื่อที่จะหาสภาพของไอออน ปรากฏใน Spectra ต่าง ๆ แล้วทำให้เกิดลงความเห็นของสีแดงจากเคลือบทองแดงว่า

การปรากฏของ Cu_2O ในเคลือบที่ได้ติดตามผลจาก Reflectance Spectra ด้วยระบบการเผาด้วย R-N และ R-O ทำให้ปรากฏโลหะทองแดง Cu_2O และ Cu^+ไอออน สามารถเกิดขึ้นได้ ในการวิเคราะห์ด้วย ESCA Spectra ทำให้มีการสรุปด้วยเหตุผลของคณะทำงานลงความเห็นว่าสีแดงจะมาจาก Cu_2O ในเคลือบ ทั้งนี้โดยมีการจับกลุ่มของ Cu^+ และยังจะมีความเชื่อว่าสีแดงของเคลือบทองแดงเกิดจากการมี Cu_2O และหรือ Cu Metal โลหะทองแดงรวมอยู่ด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved