



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์ เรื่อง

ผงสีเซรามิกส์ : การสังเคราะห์และความเสถียรในเคลือบชนิดต่างๆเพื่อเป็นแนวทางสำหรับศิลปิน
Ceramic Color Pigment: Synthesis and Stability in Various Glazes for Artist's guideline

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิตี ยงวนิชย์
Assistant Professor Dr.Niti Yongvanich

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร ประจำปีงบประมาณ พ.ศ.2558

ปีที่ดำเนินการเสร็จ พ.ศ.2559



Research Report

Ceramic Color Pigment: Synthesis and Stability in Various Glazes for Artist's guideline
ผงสีเซรามิกส์ : การสังเคราะห์และความเสถียรในเคลือบชนิดต่างๆเพื่อเป็นแนวทางสำหรับศิลปิน

Assistant Professor Dr.Niti Yongvanich
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิตี ยงวนิชย์

This research is financially supported by
Silpakorn University Research and Development Institute
(Fiscal Year 2558 (2015))

Year of completion : 2559 (2016)

กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสถาบันวิจัยและพัฒนามหาวิทยาลัยศิลปากร ประจำปี
งบประมาณ พ.ศ 2558

บทคัดย่อ (Abstract)

ชื่อโครงการ ผงสีเซรามิกส์ : การสังเคราะห์และความเสถียรในเคลือบชนิดต่างๆเพื่อเป็นแนวทางสำหรับศิลปิน

ชื่อผู้วิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิติ ยงวณิชย์

คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม

มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์

แหล่งทุนอุดหนุนการวิจัย งบประมาณแผ่นดินประจำปี 2558

สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีที่เสร็จ 2559

ประเภทการวิจัย การวิจัยประยุกต์

สาขาวิชา สาขาวิชาศิลปะและศิลปะประยุกต์

บทคัดย่อ

ผงสีอนินทรีย์ในระบบสปีเนล $Zn(Cr,Al)_2O_4$ เกิดจากการสังเคราะห์โดยกระบวนการสถานะของแข็ง การเกิดสารละลายของแข็งผ่านการตรวจสอบโดย X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR) และ Raman Spectroscopy สีของผงสีในระบบ CIELab ค่อยๆเปลี่ยนจากโทนชมพูเป็นโทนเขียวเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือโครเมียม การเลื่อนของพีค UV-vis แสดงแนวโน้มเดียวกัน อนุภาคผงสีแสดงลักษณะการเกิดผลึกที่ดีโดยมีรูปร่างเป็นทรง octahedral สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกของสปีเนลเอง มีการใช้เคลือบสองชนิด (เคลือบใสที่ใช้กับเคลือบสีลาดแต่ไม่มีการเติมไอออน Fe และเคลือบด้าน) เพื่อทดสอบความเสถียรของผงสี โดยเป็นเคลือบพื้นฐานที่ใช้กันในอุตสาหกรรมและหมู่ศิลปิน ทุกองค์ประกอบแสดงการเปลี่ยนแปลงโทนสีไปสู่ความเป็นสีเขียวเมื่อทดสอบในเคลือบจริง การเปลี่ยนแปลงนี้น่าจะเกิดจากอันตรกิริยาที่รุนแรงระหว่างอนุภาคผงสีและเคลือบหลอม ผลจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงชั้นอันตรกิริยาที่รอยต่ออย่างชัดเจน ธาตุโครเมียมเกิดการแพร่ออกจากส่วนของผงสีไปสู่ชั้นเคลือบแก้วซึ่งน่าจะเกิดจากธรรมชาติที่รุนแรงของแก้วในสถานะหลอม ธาตุบางตัวจากเคลือบยังปรากฏในชั้นของผงสีเช่นกัน ผลการวิจัยนี้อาจสามารถนำไปใช้สำหรับการออกแบบและปรับเปลี่ยนสูตรเคลือบเพื่อให้มีความเหมาะสมเชิงเคมีสำหรับผงสีสปีเนลในระบบดังกล่าว

คำสำคัญ

ผงสี, สปีเนล, ปฏิกริยาในสถานะของแข็ง, ความเสถียรเชิงสี

Research title Ceramic Color Pigment: Synthesis and Stability in Various Glazes for Artist's guideline

Researcher Assistant Professor Dr. Niti Yongvanich

Faculty Faculty of Engineering and Industrial Technology
Silpakorn University

Research Grants Fiscal Year 2015 Research and Development Institute, Silpakorn University

Year of completion 2016

Type of research Applied research

Subjects Arts and applied arts

Abstract

The inorganic color pigments based on the spinel system, $\text{Zn(Al,Cr)}_2\text{O}_4$, have been synthesized by solid-state processing. Solid solution formation was examined by X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR) and Raman Spectroscopy. The color of the pigments, characterized by CIELab system, gradually changed from the pink tone to the green tone with increasing amount of chromium. Shifting of the peak in UV-vis spectra was also observed to be in a similar trend. The pigment particles appeared to be well-crystallized with octahedral shape typical of a spinel structure. Different glazes used for color stability testing were of matt and celadon types, representatives commonly employed in the ceramic industry and artists. Slight color changes toward the greenish and grayish tones were observed for all compositions. These alterations could be associated with strong interaction between the pigments and the molten glazes. Electron Microscopy displayed visible interaction layer at the interface. Chromium was observed to diffuse out into the glaze possibly due to the aggressive nature of the glaze at the molten state. Some foreign species were also detected inside the pigment entity. The results from this study could prove useful for the design of unique glaze formula specially tailored and chemically suitable for these spinel pigments.

Keywords

Color pigment, Spinel, Solid-state reaction, Color Stability

สารบัญ (Table of contents)

	หน้า
1. บทนำ	1
2. วิธีดำเนินงานวิจัย	2
3. ผลการวิจัยและวิจารณ์	4
4. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	18
5. บรรณานุกรม (Bibliography)	19

สารบัญตาราง (List of tables)

	หน้า
ตารางที่ 1 เปอร์เซ็นต์ของเฟสที่เกิดขึ้นผสมกันในระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ โดยแยกเป็นสองแบบ คือ จากพีคที่ตำแหน่ง 31.19° และจากพีคที่ตำแหน่ง 31.38°	4
ตารางที่ 2 ค่า lattice parameter ของผงสัระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่มีการเจือ Cr ในสัดส่วนต่างๆ ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และที่การเจือ $x=0.4, 0.8, 1.2$ เกิดการแยกออกเป็นสามพีค (ในตำแหน่ง $31 - 32^\circ\text{C}$) จึงหาค่าออกมาสามค่าเรียงตามพีคในรูปที่ 1 จากซ้ายไปขวาตามลำดับ	5
ตารางที่ 3 ชนิดของพันธะ และ Wavenumber (cm^{-1}) ของผงสัในระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง	6
ตารางที่ 4 ลักษณะสีของผงสัระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และ สีของผงสั 10wt% ในเคลือบ Matt และ Celadon เผาเคลือบที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	16

สารบัญภาพ (List of illustrations)

รูปที่ 1	XRD patterns ของผงสีระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่มีการเจือ Cr ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง	4
รูปที่ 2	ค่า Lattice parameter ที่เปลี่ยนไปเมื่อเจือ Cr ในผงสีระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ และที่ composition $x=0.4, 0.8$ และ 1.2 เกิดการแยกเป็นสามฟีก ค่าในรูปจึงแบ่งออกเป็นสามค่า	5
รูปที่ 3	FTIR spectra ของผงสีในระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง	6
รูปที่ 4	ตำแหน่งฟีกที่เปลี่ยนแปลงในช่วง $630\text{ cm}^{-1} - 910\text{ cm}^{-1}$ เมื่อเจือ Cr ที่สัดส่วนโดยโมลเท่ากับ $0 - 2.0$ ของระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$	7
รูปที่ 5	XPS spectra ของผงสีระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ (a) survey, (b) Cr2p, (c) O1s, (d) Zn2p3/2 และ (e) Al2p	8
รูปที่ 6	XPS spectra ของผงสีระบบ ZnCr_2O_4 (a) survey, (b) Cr2p, (c) O1s และ (d) Al2p	9
รูปที่ 7	ภาพ SEM ของอนุภาคผงสีในระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง (a) $x = 0.4, 5,000\times$, (b) $x = 2.0, 5,000\times$, (c) $x = 0.4, 50,000\times$, (d) $x = 2.0, 50,000\times$ และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคจากการวัดด้วยมือ (วิธี characteristic length) สำหรับระบบ (e) $x = 0.4$ และ (f) $x = 2.0$	10
รูปที่ 8	การวิเคราะห์ธาตุของผงสีระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)	11
รูปที่ 8	XRD patterns ของเคลือบซิลิเกตที่ผสมผงสีในปริมาณสัดส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (ผงสี : เคลือบ) โดยแบ่งเป็นระบบ (a) $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ และ (b) ZnCr_2O_4 เฟสหลักที่เกิด คือ สปิเนล โดยมีเฟสทุติยภูมิ คือ Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ที่ถูกระบุโดยสัญลักษณ์ 	11
รูปที่ 9	EDS mapping ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของผงสีสูตร $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$ ในเคลือบ Matt	12
รูปที่ 10	EDS mapping ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของผงสีสูตร ZnCr_2O_4 ในเคลือบ Matt	12
รูปที่ 11	EDS mapping ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของผงสีสูตร $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ ในเคลือบ Celadon	13
รูปที่ 12	EDS mapping ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของผงสีสูตร ZnCr_2O_4 ในเคลือบ Celadon	13
รูปที่ 13	UV Vis spectra ของผงสีระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง	14
รูปที่ 14	UV-vis spectra ของผงสีและผงสี 10 Wt% ผสมเคลือบ Matt และ Celadon จาก ZnCr_2O_4	15
รูปที่ 15	ค่าพารามิเตอร์ L a^* b^* ของผงสีระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และผงสี 10wt% ในเคลือบ Celadon และ Matt เผาที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	16

บทนำ (Introduction)

การเคลือบเซรามิกส์เป็นขั้นตอนที่สำคัญในการผลิตผลิตภัณฑ์เครื่องปั้นดินเผาทั้งสำหรับการผลิตเชิงอุตสาหกรรมและการสร้างสรรค์ผลงานของศิลปิน ลักษณะที่โดดเด่นของเคลือบจะเป็นสิ่งที่เหนี่ยวนำให้เกิดสุนทรียภาพในการชมผลงานชิ้นนั้นๆ หนึ่งในองค์ประกอบที่สำคัญของเคลือบ คือ สีของเคลือบ ซึ่งในปัจจุบันมีความหลากหลายทั้งในด้านชนิดและโทนสี ผงสีสำเร็จรูป (Color pigment หรือ stain) โดยเฉพาะสารประกอบประเภทสปินเนล (Spinel) ได้รับความนิยมเนื่องจากมีความเสถียรเชิงความร้อนสูง และความสามารถในการปรับโทนสีจากการเจือธาตุสี (Chromophore ion) ที่หลากหลาย

อย่างไรก็ตาม ผงสีสำเร็จรูปที่ขายตามท้องตลาดนั้นมักมีราคาสูง กอปรกับยังมีความไม่แน่นอนของโทนสีที่จะปรากฏออกมาเมื่อถูกนำมาผสมกับเคลือบ เนื่องจากเคลือบมีหลายประเภท มีส่วนผสมที่หลากหลาย อันอาจเกิดปฏิกิริยาเชิงเคมีที่ไม่พึงประสงค์ในระหว่างกระบวนการหลอมเคลือบทำให้ลักษณะเชิงเคมีของสารประกอบผงสีเปลี่ยนไป อาจส่งผลให้สีของเคลือบมีความผิดเพี้ยน

ดังนั้น จึงเป็นที่มาของแรงบันดาลใจของโครงการวิจัยนี้ ที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์ผงสีประเภทสปินเนลเองภายในสตูดิโอของศิลปิน โดยใช้วัตถุดิบทั่วไปจากอุตสาหกรรมเคลือบและวิธีการผสมออกไซด์อย่างง่าย นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังมุ่งเน้นศึกษาความเสถียรเชิงเคมีของผงสีที่สังเคราะห์ได้โดยจะวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของโทนสี (CIElab) หลังจากนำมาผสมในเคลือบ โดยเลือกเคลือบสองระบบ คือ KNaO (ใช้สูตรของเคลือบสีลาดล) และ ZnO-CaO (ใช้สูตรของเคลือบด้าน ซึ่งเป็นสองระบบต่าง (base หรือ flux) ที่ใช้กันทั่วไปในงานเคลือบเซรามิกส์ ผ่านระบบ Zn-Al-Cr-O ในการศึกษา โดยผู้วิจัยหวังว่า โครงการวิจัยนี้จะเป็นตัวอย่างของการบูรณาการระหว่างศิลป์และศาสตร์ผ่านการศึกษาอย่างเป็นระบบ (Systematic study) สามารถประยุกต์ใช้ได้กับระบบผงสีอื่นๆ เพื่อเป็นแนวทางสำหรับศิลปินในการวางแผนสร้างสรรค์งาน รวมถึงอาจเป็นการลดต้นทุนในการนำเข้าผงสีสำเร็จรูปอีกด้วย

คำสำคัญ (Keyword)

ผงสี, สปินเนล, ปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง, ความเสถียรเชิงสี

Color pigment, Spinel, Solid-state reaction, Color Stability

วิธีดำเนินการวิจัย (Material & Method)

การเตรียมผงสี

สังเคราะห์ระบบ $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ โดยการผสมสารออกไซด์ (Oxide) คือ ZnO , Al_2O_3 และ Cr_2O_3 ที่ผ่านการเผาไล่น้ำที่ $300^\circ C$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่ $5^\circ C/min$ ตามสูตรเคมีในสัดส่วน $x = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$ mol และใส่ฟลักซ์ (Flux) คือ NaF ในสัดส่วน 5 wt% (เทียบกับปริมาณผงสี) หลังจากนั้นจึงทำการบดผสมสารกับอะซิโตน (Acetone) ด้วยโกร่งบดเป็นเวลา 15 นาที จนเกิดความเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเทใส่ถ้วยอลูมินาและเผาที่ $800^\circ C$, $1000^\circ C$ และ $1200^\circ C$ ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่ $5^\circ C/min$ เป็นเวลา 12, 24 และ 48 ชั่วโมง นำผงสารที่ผ่านการให้ความร้อนมาบดด้วยโกร่งบดสาร

การเตรียมผงเคลือบ

สำหรับเคลือบด้าน (Matt glaze) ทำการสังเคราะห์ Potassium feldspar, Lime, ZnO , Talc และ Bentonite สัดส่วนเชิงมวล 40 : 15 : 5 : 35 : 5 ตามลำดับ หลังจากนั้นผสมเคลือบด้วยวิธีการใช้ลูกบด (Ball mill) ด้วยน้ำเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำการอบแห้ง (Drying) ที่ $120^\circ C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และสำหรับเคลือบสีลาด (เคลือบสีที่ใช้กับเคลือบสีลาดแต่ไม่มีการเติมไอออน Fe) ทำการสังเคราะห์ Sodium feldspar, Lime, ZnO , Barium carbonate และ Silica สัดส่วนเชิงมวล 75 : 10 : 3 : 3 : 9 ตามลำดับ หลังจากนั้นผสมเคลือบด้วยวิธีการใช้ลูกบด (Ball mill) ด้วยน้ำเป็นเวลา 2 ชั่วโมง อบแห้งที่ $120^\circ C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

การเตรียมบิสกิตพอสเซเลน (Porcelain Biscuit)

เตรียมน้ำดินสำหรับการหล่อบิสกิตโดยใช้ดินพอสเซเลนสำเร็จรูปปั้นเป็นชิ้นเล็กๆ ผสมกับน้ำด้วยเครื่องปั่นน้ำดิน ให้มีความถ่วงจำเพาะ 1.75 หล่อลงโมลแม่พิมพ์ทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 cm ให้มีความสูง 1.5 cm ปล่อยบิสกิตพอสเซเลนทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงนำไปเผาที่ $700^\circ C$ ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่ $5^\circ C/min$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การเตรียมเคลือบ (Glazing)

นำผงสี 10 wt% (เทียบกับปริมาณผงเคลือบ) ผสมกับผงเคลือบในปริมาณ 10 g โดยใช้ปริมาณ 10 cm^3 เป็นสื่อกลาง หลังจากนั้นจึงทำการบดผสมให้เข้ากันจนกว่าผงสีจะเข้าเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำเคลือบให้มากที่สุด (เป็นเวลาประมาณ 15 นาที) นำบิสกิตพอสเซเลนที่ผ่านการเซ็ดทำความสะอาดด้วยฟองน้ำที่แห้งหมาดๆ มาทำการจุ่มเคลือบโดยนำบิสกิตพอสเซเลนจุ่มเอียง 45° กับน้ำเคลือบจุ่มทิ้งไว้เป็นเวลา 3 นาที แล้วค่อยๆ ดึงบิสกิตพอสเซเลนขึ้นจากน้ำเคลือบ รอจนกว่าเคลือบจะแห้ง จึงทำการชุบเคลือบบริเวณขอบข้างบิสกิตพอสเซเลนออกด้วยคัตเตอร์ หลังจากนั้นจึงนำบิสกิตที่ผ่านการเคลือบไปเผาที่ $1000^\circ C$, $1100^\circ C$, $1200^\circ C$ และ $1250^\circ C$ ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่ $5^\circ C/min$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD)

เพื่อศึกษาวิวัฒนาการของการเฟสของผงสีที่อุณหภูมิต่างๆ โดยทำการการศึกษาเฟสและข้อมูลโครงสร้างที่เกิดขึ้นในผงสีด้วยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น 6100 เตรียมชิ้นงานทดสอบโดยการบดผงสีให้ละเอียดและทำการปาดลงบนแผ่นกระจกด้านขรุขระ (frosted) ซึ่งใช้อะซิโตนเป็น

สื่อกลางและนำไปทดสอบในช่วง 2theta ระหว่าง 10-70° ความต่างศักย์ 30 kV กระแส 15 mA ด้วย อัตราเร็วการสแกน 5°C/min

การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องX-ray photoelectron Spectroscopy (XPS)

วิเคราะห์ชนิดจำนวนธาตุ องค์ประกอบโครงสร้างทางเคมีและสถานะออกซิเดชันของอะตอม โดยใช้ เครื่อง X-ray photoelectron Spectroscopy (XPS) รุ่น AXIS Ultra DLD บริษัท Shimadzu เตรียม ชิ้นงานทดสอบโดยการบดผงสีเป็นเวลา 15 นาที ทำการอัดเม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 mm สูง 2 mm ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก 1.5 ตัน เป็นเวลา 30 นาที ทำการเผาที่ 1200°C ด้วยอัตราเปลี่ยนแปลงความร้อนที่ 5°C/min เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นปรับพื้นผิวของเม็ดผงสี โดยการขัดด้วยกระดาษทราย 600 1000 2000 2500 และ 3000 ตามลำดับ หลังจากนั้นทำการห่อชิ้นงานด้วยกระดาษฟอยล์สำหรับการส่งทดสอบต่อไป

การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องFourier Transform Infrared Spectroscopy

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ของผงสี โดยใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) รุ่น Vertex 70 ของบริษัท Bruker ซึ่งอาศัยการสั่นของพันธะเมื่อถูกคลื่นคลื่น อินฟราเรด เตรียมชิ้นงานทดสอบโดยการนำสารตัวอย่างบดผสม KBr ที่ผ่านการอบที่ 100°C เป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัดความชื้นในอัตราส่วนเชิงมวล ผงสาร : KBr ที่ 1:9 อัดเป็นแผ่นบางโดยใช้ความดันประมาณ 10,000 psi เป็นเวลา 1 นาที และนำไปทดสอบที่ช่วงความยาวคลื่น 400– 4000 cm^{-1}

การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องRaman Spectroscopy

วิเคราะห์เพื่อศึกษาเชิงโมเลกุลและหมู่ฟังก์ชันเพื่อหาธาตุและสารประกอบโดยใช้เครื่อง Raman Spectroscopy รุ่น T64000 Jobinyvonhoriba ซึ่งอาศัยหลักการกระเจิงแสงของปรากฏการณ์รามานเตรียม ชิ้นงานทดสอบโดยการบดผงสีให้ละเอียด โดยใช้อะซิโตนเป็นสื่อกลาง เป็นเวลา 15 นาที และนำไปทดสอบ ในช่วง 100°- 2000° ความต่างศักย์ 30 kV กระแส 15 mA ด้วยอัตราเร็วการสแกน 5°C/min

การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องUV-vis spectrophotometer

วิเคราะห์องค์ประกอบของสารตัวอย่างเพื่อศึกษาการดูดกลืนรังสีของสารที่อยู่ในช่วง Ultra violet (UV) และ Visible (VIS) ของอนุภาคผงสีโดยสารแต่ละชนิดจะดูดกลืนรังสีในช่วงความยาวคลื่นที่แตกต่างกัน และปริมาณการดูดกลืนรังสีจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสาร ซึ่งสามารถวัดได้โดยผสมผงสีลงในน้ำกลั่น จากนั้น จึงนำไปทำให้กระจายตัวด้วยเครื่อง Ultrasonicator ยี่ห้อ ACE 300 W, 40 KHz เพื่อแยกเอาสารละลายใส่ Cuvette ทดสอบด้วยเครื่อง UV-VIS spectrophotometer Carry 5000 Agilent Technologies ในช่วง ความยาวคลื่น 200-800 nm

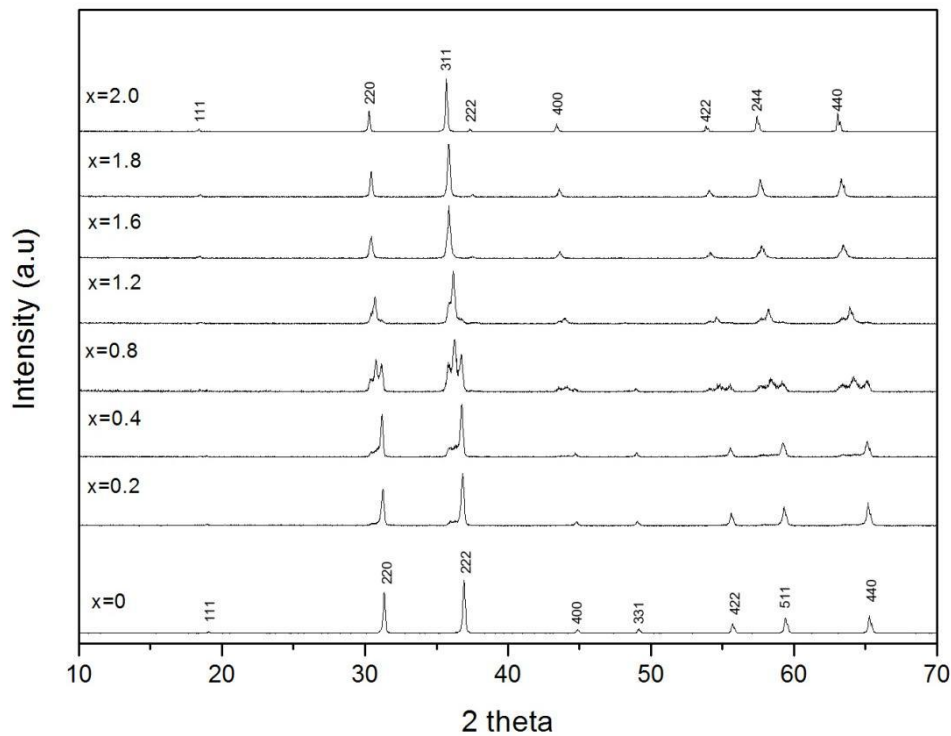
การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่องColor Reader

เพื่อศึกษาค่าสีของผงสีโดยใช้เครื่อง Color Reader รุ่น CR-10 ยี่ห้อ Minolta อ่านค่าได้ 3 ค่าดังนี้ L^* แสดงค่าความสว่าง (0 (ดำ) จนถึง 100 (ขาว)), a^* แสดงค่าความเป็นสีแดงและสีเขียว (ค่าบวกแสดงค่าสีแดง, ค่าลบแสดงค่าสีเขียว) และ b^* แสดงค่าความเป็นสีเหลืองและสีน้ำเงิน (ค่าบวกแสดงค่าสีเหลือง, ค่าลบแสดงค่าสีน้ำเงิน) เตรียมชิ้นงานทดสอบโดยการบดผงสีให้ละเอียด โดยใช้อะซิโตนเป็นสื่อกลาง เป็นเวลา 15 นาที และนำไปทดสอบด้วยเครื่อง Color Reader สองที่ผงสี

ผลการวิจัยและวิจารณ์ (Result and Comment)

การเกิดเฟสของผงสัรระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$

การเปลี่ยนแปลงเฟสของผงสัรระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ เมื่อทำการเจือ Cr_2O_3 ในปริมาณสัดส่วนต่างกัน ระบบที่ไม่เจือ Cr_2O_3 พบเฟสสปีเนล ZnAl_2O_4 (JCPDS 05-0669) ที่การเจือค่ามากที่สุดพบเฟส ZnCr_2O_4 (JCPDS 73-1962) โดยไม่มีเฟสทุติยภูมิเกิดขึ้น จึงสามารถบอกได้ว่า เฟส ZnAl_2O_4 และ ZnCr_2O_4 สามารถเกิดได้โดยการเผาสังเคราะห์ที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ซึ่งจากการทดลองเผาแบบครั้งละ 12 ชั่วโมง โดยมีการนำออกมาบดผสมในโถร่อนอะเกต เพื่อให้เกิดการกระจายตัว และการเผารั้งเดียวเป็นเวลา 48 ชั่วโมง เฟสที่เกิดขึ้นไม่แตกต่างกัน แต่ที่ระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ เมื่อทำการเจือ Cr_2O_3 ในค่า $x = 0.4 - 1.2$ พบว่าเกิดการแยกออกจากกัน (split) เป็นสามพิกัดแสดงในรูปที่ 1 คาดว่าเป็นพิกัดร่วมกันของสารประกอบที่เกิดจากการแทนที่ของ Cr_2O_3 ในโครงสร้างของ ZnAl_2O_4 ในอัตราส่วนที่ต่างกัน ร่วมกับเฟสเฟส ZnCr_2O_4 สำหรับเปอร์เซ็นต์ของสารประกอบที่เกิดขึ้นได้ถูกคำนวณจากสัดส่วนพื้นที่ใต้พิกัด (integrated intensity) ระบุหลักถูกแสดงในตารางที่ 1



รูปที่ 1 XRD patterns ของผงสัรระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่มีการเจือ Cr ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

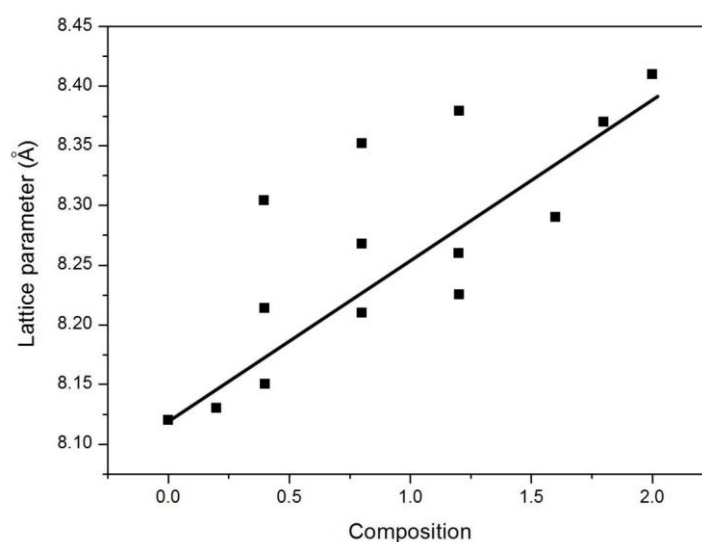
ตารางที่ 1 เปอร์เซนต์ของเฟสที่เกิดขึ้นผสมกันในระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ โดยแยกเป็นสองแบบ คือ จากพิกัดตำแหน่ง 31.19° และจากพิกัดตำแหน่ง 31.38°

องค์ประกอบ	เปอร์เซนต์ของเฟส		
	$\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ แบบที่ 1	$\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ แบบที่ 2	ZnCr_2O_4
$x = 0.4$	62.0	25.1	13.0
$x = 0.8$	33.2	43.5	23.3
$x = 1.2$	6.6	67.7	25.7

ความสามารถในการละลายของ Cr^{3+} ในโครงสร้างสปิเนลได้ถูกตรวจสอบโดยการทำ lattice refinement ใช้ tungsten (W) เป็นสารมาตรฐานเพื่อตรวจกับการเลื่อนของพีค XRD ที่เกิดจากการแทนที่ไอออนอย่างเดียวนำให้เกิดจากเครื่องมือหรือความหนาของผงตัวอย่างตอนวิเคราะห์ค่า Lattice parameter ของผงสัระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ได้ถูกสรุปในตารางที่ 2 และในรูปที่ 2 เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ Cr ค่า Lattice parameter เพิ่มขึ้น เนื่องจากขนาดของ Cr^{3+} มีขนาดใหญ่กว่า Al^{3+} แต่ไม่ต่างกันมากนัก จึงสามารถเข้าแทนที่ในช่องว่าง Octahedral ของ Cr^{3+} ในโครงสร้าง spinel ได้ จึงสามารถเกิดเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) ได้ตามกฎของ Vegard อีกทั้งค่า Lattice parameter ยังสอดคล้องกับการเลื่อนของพีคในองศาที่ต่ำลงเมื่อเจือ Cr มากขึ้น ซึ่งเกิดจากค่า d-spacing ที่เปลี่ยนแปลงไปจากการเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างของ Cr

ตารางที่ 2 ค่า lattice parameter ของผงสัระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่มีการเจือ Cr ในสัดส่วนต่างๆ ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และที่การเจือ $x=0.4, 0.8, 1.2$ เกิดการแยกออกเป็นสามพีค (ในตำแหน่ง $31 - 32^\circ\text{C}$) จึงหาค่าออกมาสามค่าเรียงตามพีคในรูปที่ 1 จากซ้ายไปขวาตามลำดับ

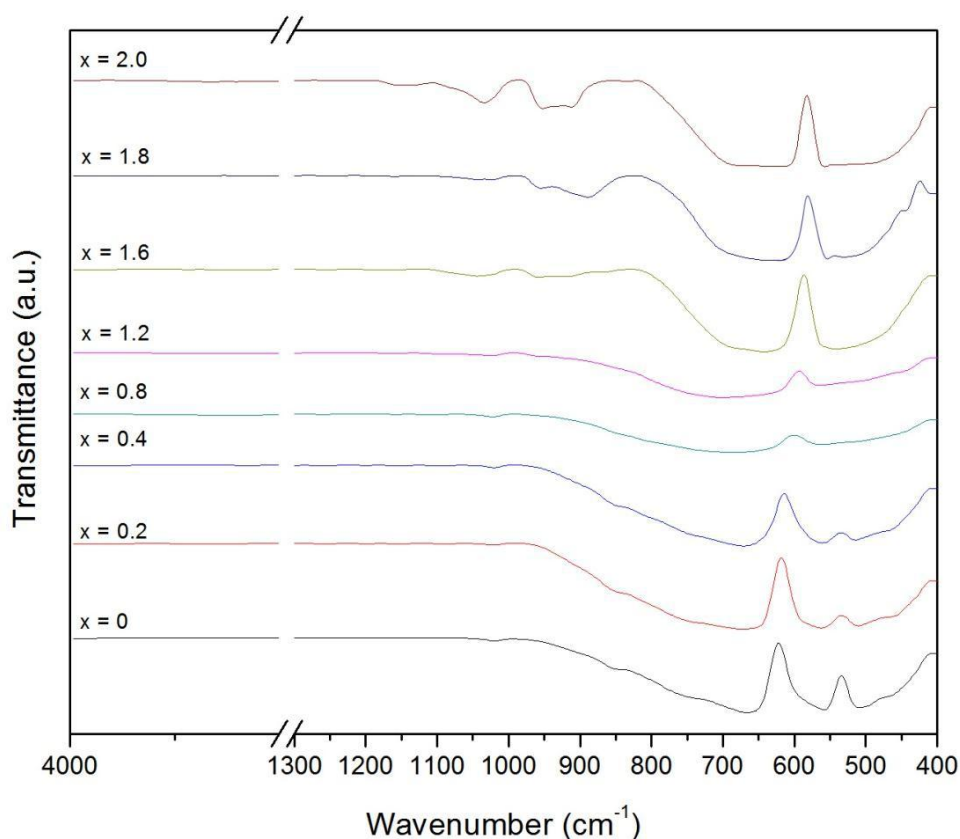
องค์ประกอบ	ค่าคงที่แลตติซ		
	พีคที่ 1	พีคที่ 2	พีคที่ 3
$x = 0$	8.1269 ± 0.0003		
$x = 0.2$	8.1360 ± 0.0002		
$x = 0.4$	8.1570 ± 0.0003	8.2140 ± 0.0002	8.3030 ± 0.0002
$x = 0.8$	8.1750 ± 0.0002	8.2690 ± 0.0002	8.3640 ± 0.0002
$x = 1.2$	8.2180 ± 0.0003	8.2980 ± 0.0002	8.3660 ± 0.0002
$x = 1.6$	8.3500 ± 0.0002		
$x = 1.8$	8.3700 ± 0.0003		
$x = 2.0$	8.4109 ± 0.0003		



รูปที่ 2 ค่า Lattice parameter ที่เปลี่ยนไปเมื่อเจือ Cr ในผงสัระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ และที่ composition $x=0.4, 0.8$ และ 1.2 เกิดการแยกเป็นสามพีค ค่าในรูปจึงแบ่งออกเป็นสามค่า

การศึกษาลักษณะพันธะด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ได้ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะของพันธะที่เกิดขึ้นในโครงสร้างของผงสีเพื่อประกอบการวิเคราะห์กับเทคนิค X-ray Diffactometer (XRD) ผลการศึกษาผงสีระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ถูกแสดงในรูปที่ 3 จาก spectrum ของตัวอย่าง $x = 0$ พบช่วงเลขคลื่นที่มีพีคหลัก 3 ช่วง คือ $410 - 535\text{ cm}^{-1}$ Octahedral (Al-O-Al Bending), $534 - 621\text{ cm}^{-1}$ Octahedral (Al-O Stretching) และ $621 - 982\text{ cm}^{-1}$ Tetrahedral (Zn-O Stretching) เมื่อเพิ่มปริมาณการเติม Cr พบว่าพีคยังคงเกิดในช่วงตำแหน่งเดิมหรือใกล้เคียงกันมาก จนกระทั่งเจือ Cr เท่ากับ 1.6 – 2.0 พบช่วงพีคที่เกิดขึ้นใหม่คือ $839 - 982\text{ cm}^{-1}$ และ $986 - 1174\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึงการสั่นของ Cr-O ใน CrO_3 และ Cr-O in CrO_2 ตามลำดับ คาดว่าพีคดังกล่าวเกิดจากการหลงเหลือของ Cr_2O_3 รายละเอียดของพันธะต่างๆได้ถูกสรุปในตารางที่ 3

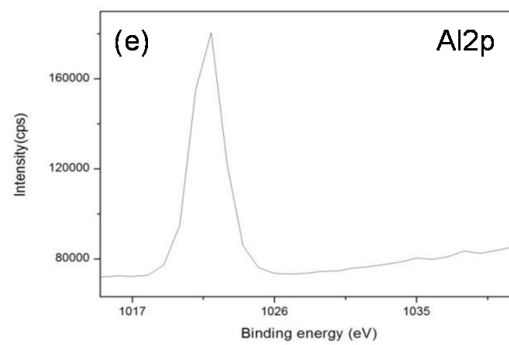
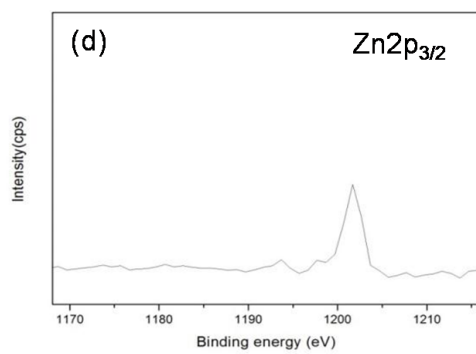
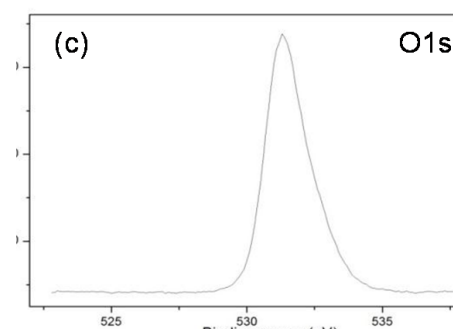
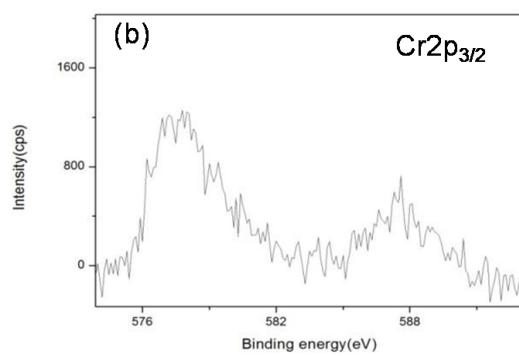
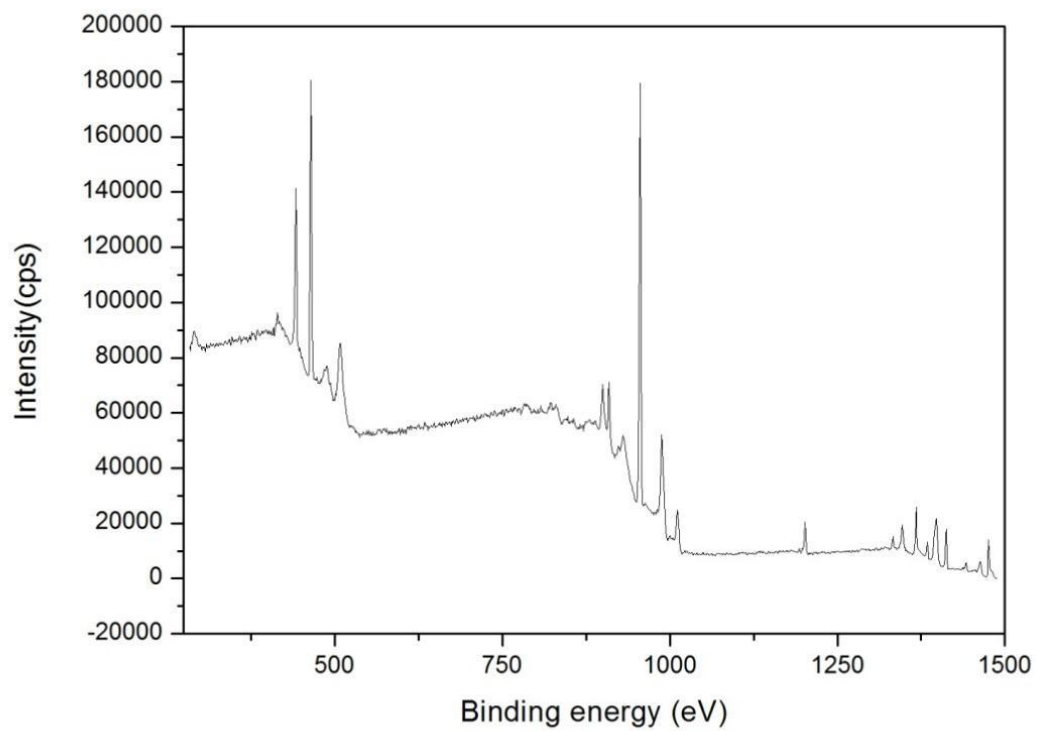


รูปที่ 3 FTIR spectra ของผงสีในระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

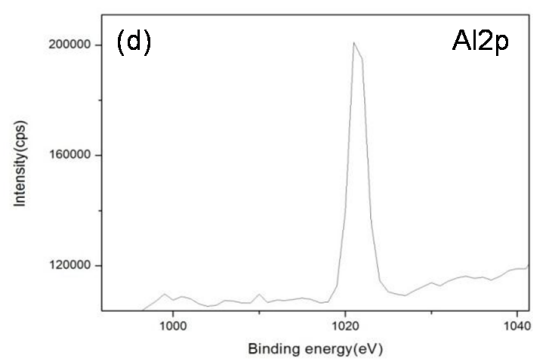
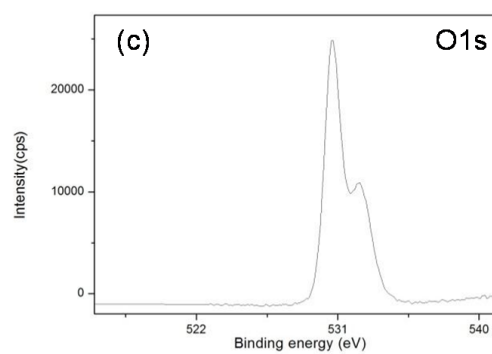
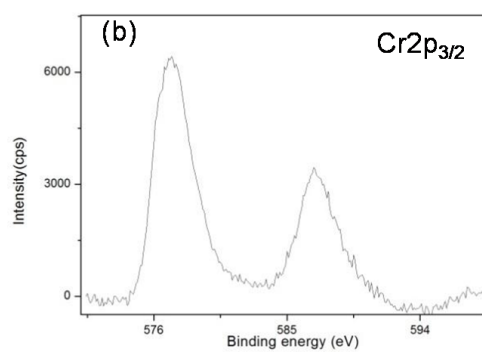
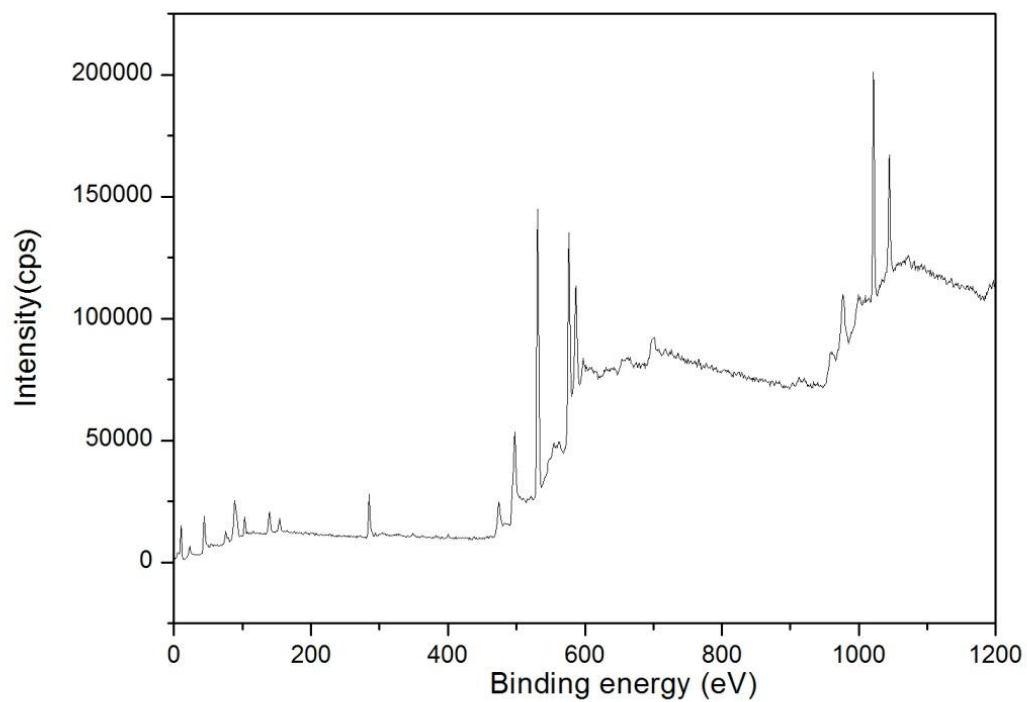
ตารางที่ 3 ชนิดของพันธะ และ Wavenumber (cm^{-1}) ของผงสีในระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

พันธะ	Wavenumber (cm^{-1})
Cr-O in CrO_2	986 – 1174
Cr-O in CrO_3	839 – 982
Tetrahedral Zn-O stretching	630 – 910
Octahedral Al-O or Cr-O stretching	500 – 615
Octahedral Al-O-Al bending	415 – 500
Cr-O in Cr_2O_3	410 – 456

เกิดการคงรูป ข้อมูลที่ได้จึงเป็นเพียงบริเวณผิวหน้าของชิ้นงาน ทั้งนี้อาจมีการเจือปนที่ผิวหน้า ซึ่งทำให้เกิดความคลาดเคลื่อน



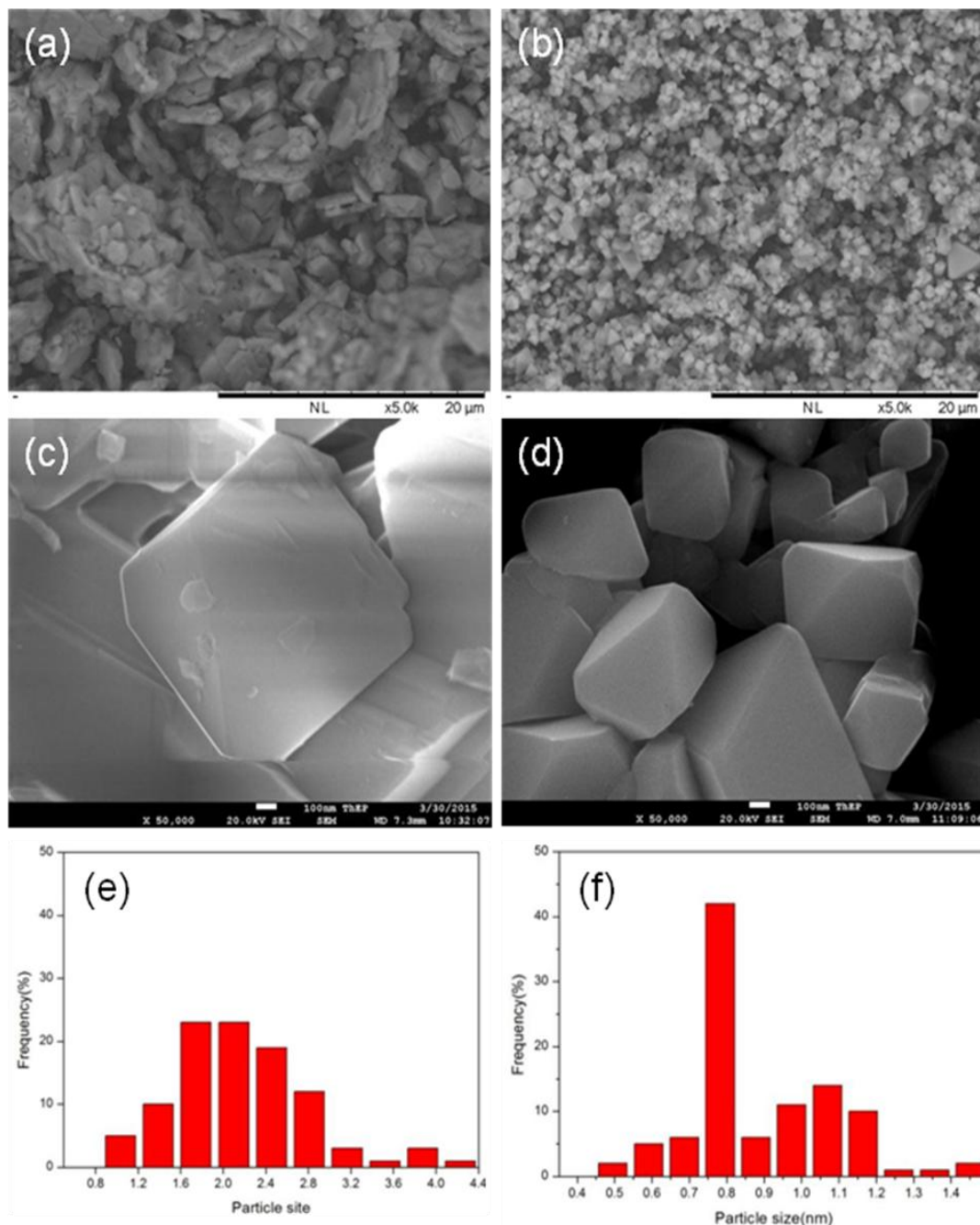
รูปที่ 5 XPS spectra ของผงสัรบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ (a) survey, (b) Cr2p, (c) O1s, (d) Zn2p_{3/2} และ (e) Al2p



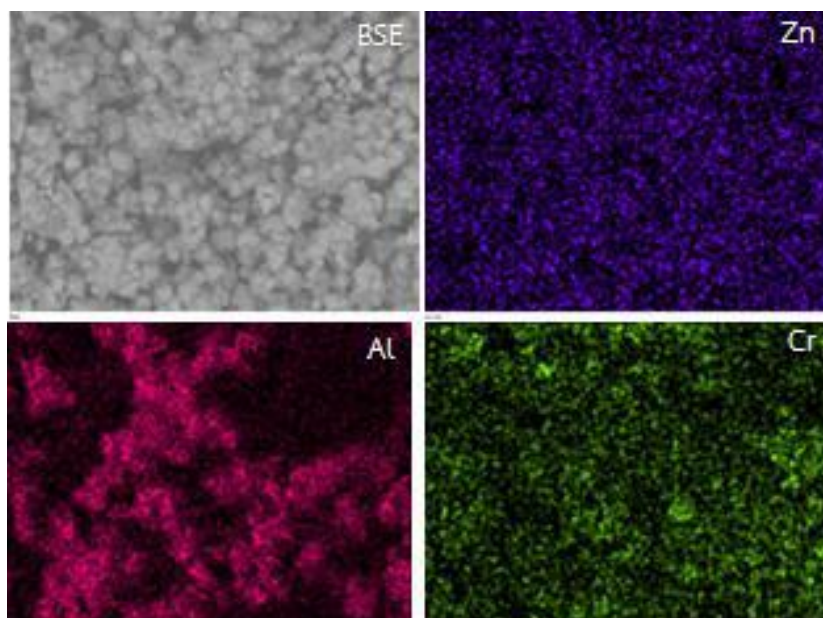
รูปที่ 6 XPS spectra ของผงสีระบบ ZnCr_2O_4 (a) survey, (b) Cr2p, (c) O1s และ (d) Al2p

สัณฐานวิทยาของผงสี

สัณฐานวิทยาของอนุภาคผงสีระบบ $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ที่ $x=0.4$ และ $x=2.0$ ถูกแสดงในรูปที่ 7 ขนาดอนุภาคทั้ง 2 ระบบที่กำลังขยายสูงมีรูปร่างแปดหน้า (octahedron) จากการโตในทิศทาง (111) ซึ่งมีพลังงานพื้นผิวต่ำที่สุด โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 2.17 และ $0.89 \mu\text{m}$ ตามลำดับ อนุภาคเกิดการเกาะกลุ่มรวมตัวกัน (agglomeration) เนื่องจากเผาที่อุณหภูมิสูง เกิด partial sintering ค่อนข้างมากในผงสีที่ไม่มีการเจือ Cr เนื่องจากประกอบด้วย Al ที่มีอุณหภูมิหลอมต่ำ

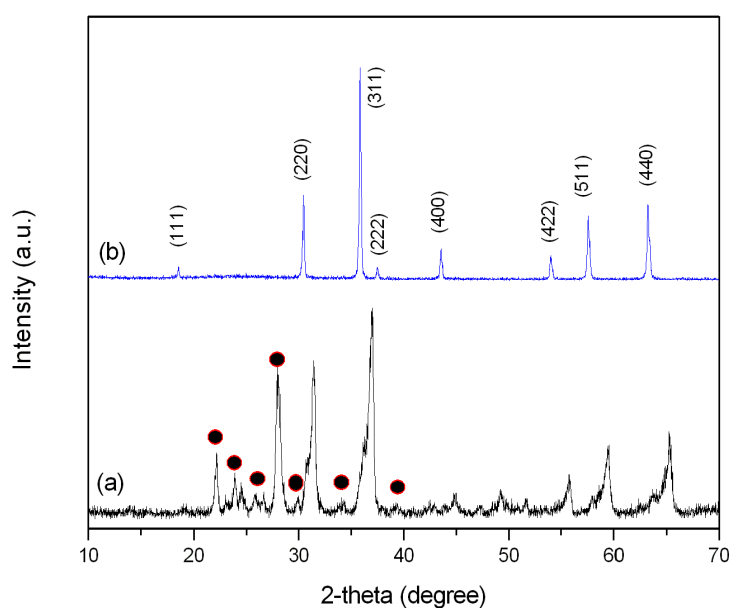


รูปที่ 7 ภาพ SEM ของอนุภาคผงสีในระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง (a) $x = 0.4$, 5,000x, (b) $x = 2.0$, 5,000x, (c) $x = 0.4$, 50,000x, (d) $x = 2.0$, 50,000x และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคจากการวัดด้วยมือ (วิธี characteristic length) สำหรับระบบ (e) $x = 0.4$ และ (f) $x = 2.0$



รูปที่ 8 การวิเคราะห์ธาตุของผงสัระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ ด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)

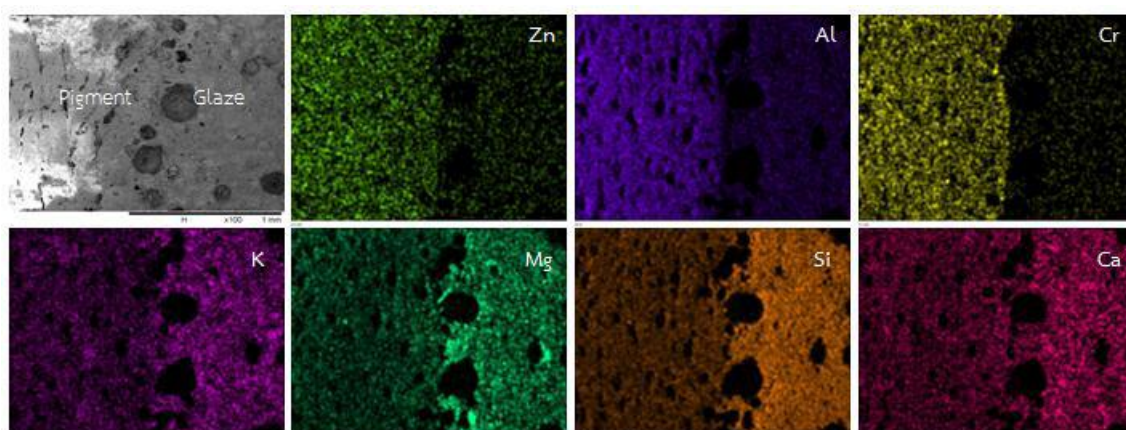
การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุของผงสัระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ ได้ถูกแสดงในรูปที่ 8 โดยผู้วิจัยเลือกองค์ประกอบ $x = 0.4$ เพื่อศึกษาการกระจายตัวของธาตุ Cr ในกลุ่มอนุภาค ซึ่งจาก EDS spectrum ไม่ปรากฏธาตุเจือปนในผงสั อัตราส่วนเชิงโมระหว่าง Zn, Al และ Cr มีค่าใกล้เคียงกับ Stoichiometry ที่ตรงกับการสังเคราะห์ สามารถแสดงถึงการมีอยู่และการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ของ Cr ในโครงสร้างของอนุภาค อันอาจใช้เป็นตัวบ่งชี้ทางอ้อมถึงการเกิดเฟสสปีเนลจากผล XRD ได้



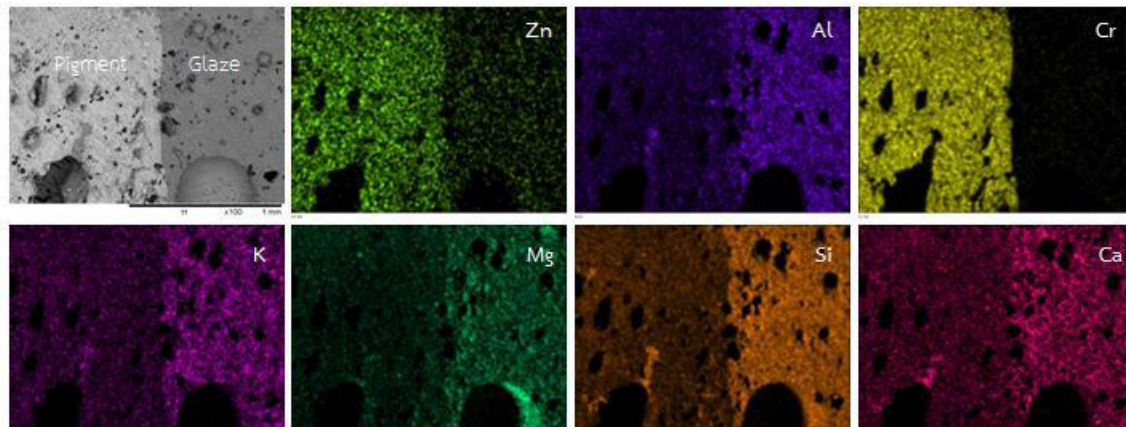
รูปที่ 8 XRD patterns ของเคลือบซิลาลดที่ผสมผงสัในปริมาณสัดส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (ผงสั : เคลือบ) โดยแบ่งเป็นระบบ (a) $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ และ (b) ZnCr_2O_4 เฟสหลักที่เกิด คือ สปีเนล โดยมีเฟสทุติยภูมิ คือ Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ที่ถูกระบุโดยสัญลักษณ์ ●

การทดสอบความเสถียรของผงสีในเคลือบ

จากกราฟ XRD patterns (รูปที่ 8) ของเคลือบสีลาตที่ผสมผงสีระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ และ ZnCr_2O_4 ในปริมาณสัดส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก (ผงสี : เคลือบ) พบการเปลี่ยนแปลงของพีคของผงสีในระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ เท่านั้น ซึ่งมีพีคที่เกิดขึ้นใหม่ที่สามารถถูกระบุได้เป็นพีคของเฟส Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, JCPDS 70-0287) ซึ่งอาจเกิดจากความไม่เสถียรของผงสีในเคลือบสีลาต ทำให้เกิดจากการทำปฏิกิริยาของผงสีกับส่วนประกอบของเคลือบที่เป็นหมู่ต่าง ซึ่งมีหน้าที่ช่วยหลอมสารตั้งต้นในเคลือบ ซึ่งในเคลือบสีลาตคือ NaO โดยจะทำหน้าที่เป็น flux ช่วยให้เคลือบหลอมตัวได้ดีขึ้น และอาจไปทำลายโครงสร้างของผงสีตั้งต้น ($\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$) โดยการละลายบางองค์ประกอบของสารประกอบออกไซด์ของผงสี



รูปที่ 9 EDS mapping ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของผงสีสูตร $\text{ZnAl}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4$ ในเคลือบ Matt



รูปที่ 10 EDS mapping ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของผงสีสูตร ZnCr_2O_4 ในเคลือบ Matt

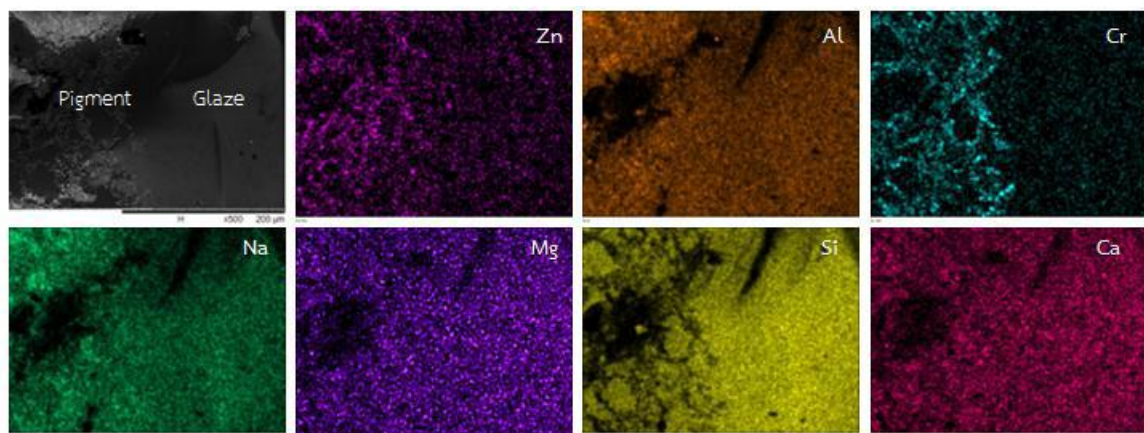
การแพร่ขององค์ประกอบระหว่างผงสีและเคลือด้าน (Matt)

การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุในบริเวณชั้นแบ่งระหว่างเคลือบและผงสี (interface) เพื่อศึกษาความเสถียรทางเคมีของผงสีสูตร $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ และ ZnCr_2O_4 ในเคลือบ Matt ดังแสดงในรูปที่ 9 และ 10 ตามลำดับ ตามหลักการของ BEI ธาตุที่มีเลขอะตอมน้อยจะให้ contrast ที่เข้มกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมหนัก ในบริเวณใกล้ชั้นแบ่ง (interface) พบรูพรุนขนาดใหญ่ที่อาจเกิดจากแก๊สต่างๆที่คงค้างระหว่างเผาเคลือบ EDS mapping ของ Zn และ Cr แสดงการแพร่จากผงสีเข้าไปในเคลือบเล็กน้อยในขณะที่ธาตุที่มีเฉพาะในเคลือบ (Ca, Si และ Mg) เกิดการแพร่เข้าไปในผงสีค่อนข้างมาก ทำให้อาจเกิดปฏิกิริยาเคมีเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกหรือการเกิดเฟสใหม่ (ผล XRD มีการเลื่อนตำแหน่งของพีค (shift) เป็นผล

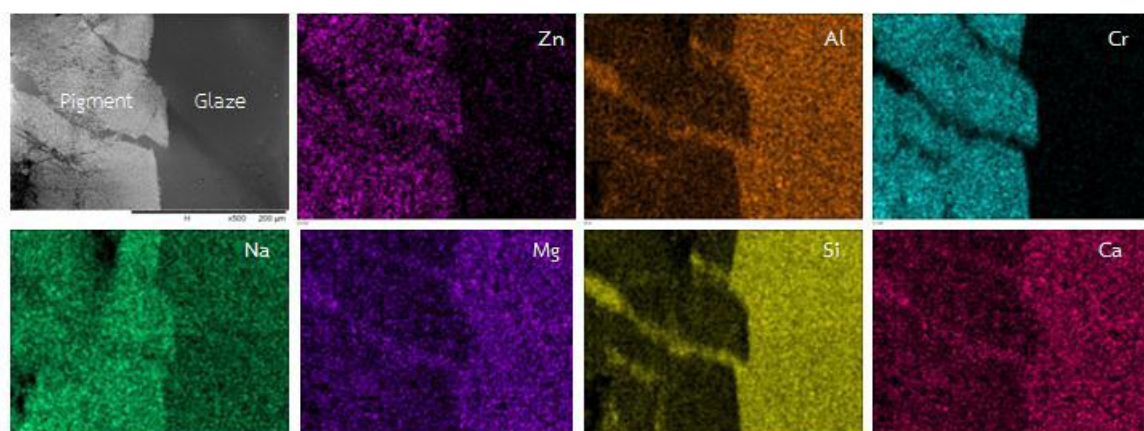
ให้ไททสีในเคลือบเปลี่ยนแปลง) สำหรับผงสีระบบ ZnCr_2O_4 ในเคลือบ Matt มีแนวโน้มที่จะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างผงสีกับเคลือบ เช่นเดียวกับ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$

การแพร่ขององค์ประกอบระหว่างผงสีและเคลือบที่สภาวะที่คาดแต่ไม่มีการเติมไอออน Fe (Celadon)

การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุในบริเวณชั้นแบ่งเคลือบและผงสี (interface) เพื่อศึกษาความเสถียรทางเคมีของผงสีสูตร $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ และ ZnCr_2O_4 ในเคลือบ Celadon ดังแสดงในรูปที่ 11 และ 12 ตามลำดับ จากหลักการของ BEI ธาตุที่มีเลขอะตอมน้อยจะให้ contrast ที่เข้มกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมหนัก EDS mapping ของ Zn และ Cr แสดงการแพร่จากผงสีเข้าไปในเคลือบเล็กน้อย ในขณะที่ธาตุที่มีเฉพาะในเคลือบและองค์ประกอบหลักในเคลือบ (Ca, Si และ Al) เกิดการแพร่เข้าไปในผงสีค่อนข้างมาก ทำให้อาจเกิดปฏิกิริยาเคมี เปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกหรือการเกิดเฟสใหม่ (ผล XRD มีการเลื่อนตำแหน่งพีค (shift) และ ปรากฏพีคของเฟส Anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) และ Wollastonite (CaSiO_3) เป็นผลให้ไททสีในเคลือบเปลี่ยนแปลง) สำหรับผงสีระบบ ZnCr_2O_4 ในเคลือบ Celadon มีแนวโน้มที่จะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างผงสีกับเคลือบ เช่นเดียวกับ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ ในเคลือบ

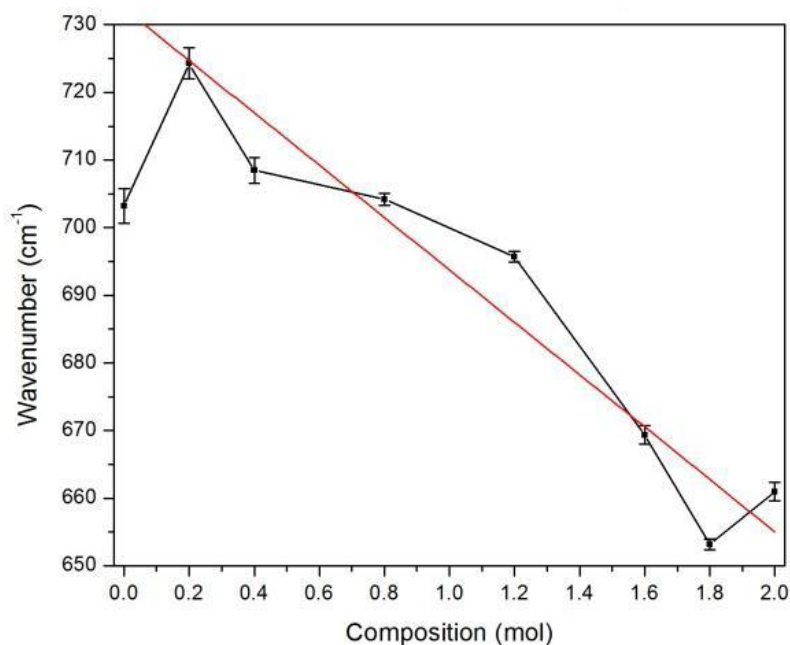


รูปที่ 11 EDS mapping ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของผงสีสูตร $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ ในเคลือบใส



รูปที่ 12 EDS mapping ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของผงสีสูตร ZnCr_2O_4 ในเคลือบใส

เมื่อพิจารณาการเจือ Cr ในสัดส่วนที่เพิ่มขึ้น พบว่าส่งผลให้เกิดการเลื่อน (Shifting) ของกราฟไปที่เลขคลื่น (Wavenumber) ที่ลดลง ถูกแสดงในรูปที่ 4 แสดงถึงลักษณะพันธะในโครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยอาจมีความเกี่ยวเนื่องกับความสามารถในการละลายในสถานะของแข็ง (Solid solubility) ระหว่าง ZnAl_2O_4 และ ZnCr_2O_4 และยังส่งผลให้พีกมีความกว้าง (Broadening) มากขึ้น เนื่องจากเกิดการ Overlapped ของสองแถบ Electron ทำให้ Crystal field เกิดการเปลี่ยนแปลง



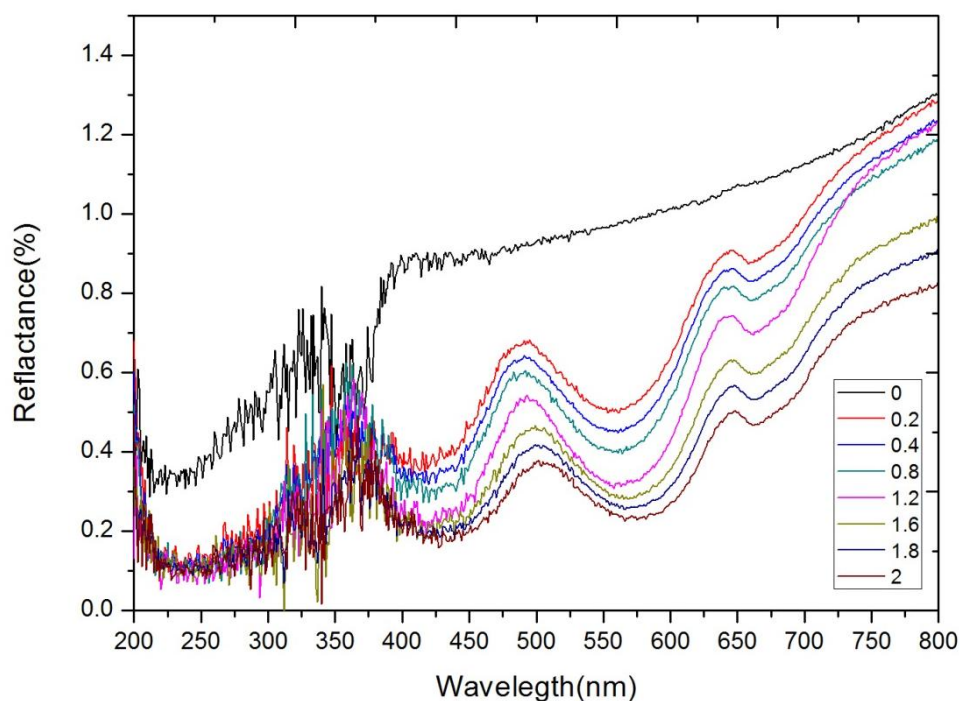
รูปที่ 4 ตำแหน่งพีกที่เปลี่ยนแปลงในช่วง $630\text{ cm}^{-1} - 910\text{ cm}^{-1}$ เมื่อเจือ Cr ที่สัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 0 – 2.0 ของระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$

การตรวจสอบเลขออกซิเดชันและตำแหน่งในโครงสร้างผลึก

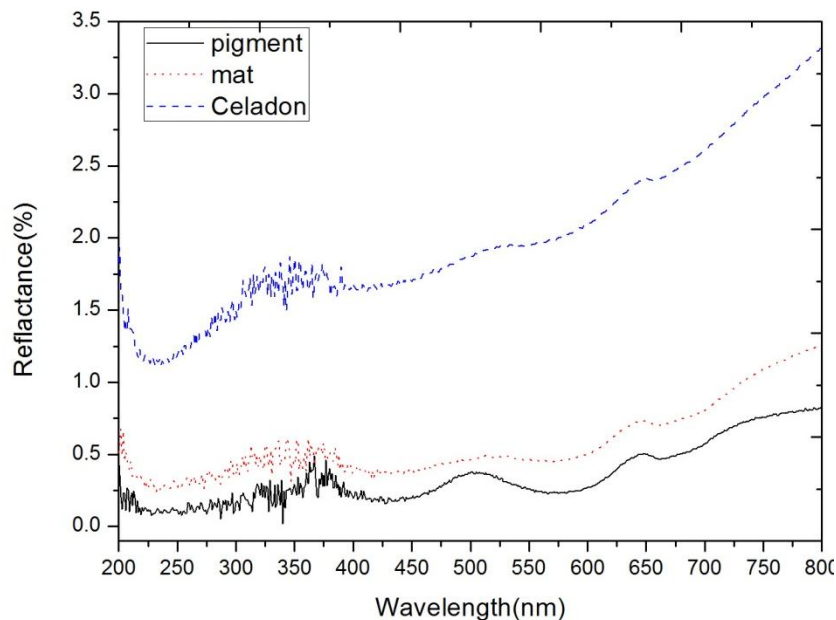
XPS spectra ของผงสัรระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ และ ZnCr_2O_4 ได้ถูกแสดงในรูปที่ 5 และ 6 ตามลำดับ โดยทั้งสองระบบปรากฏพีกตำแหน่ง Cr2p ของ Cr^{3+} ซึ่งการที่พบเพียงพีกของ Cr^{3+} นั้นอาจบอกได้ว่า ผงสีทั้งสองระบบสามารถเกิดเป็นเฟสของ Solid solution ได้ และจากผลของ XRD ก็พบว่าที่ระบบ ZnCr_2O_4 ก็เกิดเป็น Single-phase เช่นกัน แต่สำหรับระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ นั้นจากผล XRD พบการแยกออกเป็นสามเฟส ซึ่งคาดว่าเกิดจากการเกิดสารละลายของแข็งที่สัดส่วนเชิงเคมีต่างกันของ $\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ ที่มีสัดส่วนของ Cr เข้าไปในโครงสร้างต่างกัน spectra ของ Cr2p จึงเกิดการแยกออกเป็นหลายๆพีกดังแสดงในรูปที่ 5 เมื่อพิจารณาในส่วน spectra ของ Zn พบการ broadening กับ การเลื่อนของพีก Zn ในระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ ซึ่งอาจเกิดจากการที่เกิดช่องว่างของออกซิเจนเมื่อมีการเจือ Cr หรืออาจเกิดจากการที่มี Cr บางส่วนเข้าไปเจือในส่วนช่องว่าง tetrahedral จึงทำให้สัดส่วนของ Zn ในระบบ $\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ และ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ ต่างกันจึงทำให้เกิดการเลื่อนของพีก และเมื่อพิจารณาในส่วนของ O1s spectra ผงสัรระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ และ ZnCr_2O_4 พบพีกของ OH ซึ่งเกิดจากการดูดซับความชื้นบริเวณผิวหน้า และพบการเลื่อนของพีกไปในทางต่ำกว่าของระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{1.6}\text{Cr}_{0.4})\text{O}_4$ แสดงถึงความแตกต่างของลักษณะการเกิดพันธะออกซิเจน ในระบบที่มีปริมาณ Cr และ Al ในระบบต่างกัน อยู่ในโครงสร้างจึงเกิดความแตกต่างของพีกซึ่งเกิดจากความแตกต่างของ Polarizability ทั้งนี้ การวิเคราะห์ในส่วน XPS ทำโดยการนำผงสีไปอัดเม็ดในโมลโลหะขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 80mm และมีความสูงประมาณ 1.50 mm และนำไปเผาเพื่อให้เม็ด

สมบัติเชิงแสง

เทคนิค UV-Vis Visible ถูกนำมาใช้ศึกษาสมบัติเชิงแสงของผงสัระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากรูปที่ 13 ผงสีที่ไม่เจือ Cr สะท้อนแสงในช่วง Visible ทั้งหมดทำให้เกิดสีขาว ในส่วนของสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของผงสีสามารถอธิบายได้โดย Tanabe-Sugano level diagram ซึ่งสเปกตรัมดังกล่าว เกิดจาก Cr^{3+} ซึ่งมีการจัดเรียง configuration d^3 แทนที่ในตำแหน่ง octahedral site ของผลึกสปิเนล ที่ความยาวคลื่น 420 570 และ 660 เกิดจากอิเล็กตรอนในชั้น d-orbital ถูกกระตุ้นจาก $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(F)$, $4A_2(F) \rightarrow 4T_2(F)$ และ $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(G)$ ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาณ Cr สเปกตรัมการดูดกลืนแสง broad และเกิด “Red shift” เนื่องจาก Cr^{3+} บางตัวแทนที่ในตำแหน่ง weak crystal field site ซึ่งสามารถยืนยันได้จากพีคของเทคนิค FT-IR ที่ broad และการ Shift ไปทางเลขคลื่นต่ำ ซึ่งการเกิด “Red shift” สามารถอธิบายได้จากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของ Octahedral site เนื่องจาก Atomic mass ของ Cr มากกว่า Al ส่งผลให้ Oxygen ligand เกิดการ charge transfer มากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ ทำให้เกิดการแยกชั้นของระดับพลังงานน้อยลง (split) ทำให้ที่ปริมาณการเจือน้อยๆ ได้ผงสีโทนชมพูและเปลี่ยนเป็นโทนเขียวเมื่อปริมาณการเจือ Cr มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่า CIE lab ที่ตั้งแต่ $x = 0-0.4$ ค่า a^* มีค่ามากขึ้น และ ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ



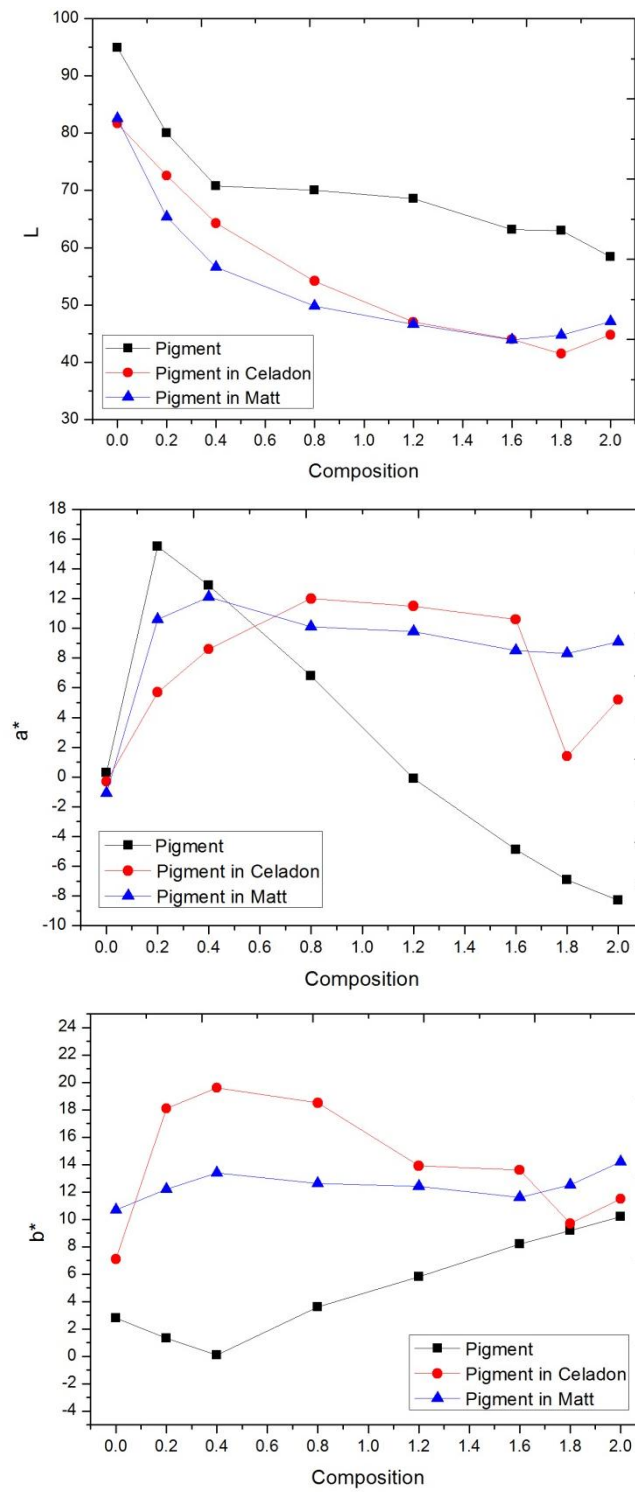
รูปที่ 13 UV Vis spectra ของผงสัระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง



รูปที่ 14 UV-vis spectra ของผงสีและผงสี 10 Wt% ผสมเคลือบ Matt และ Celadon จาก ZnCr_2O_4

เทคนิค UV Visible ถูกนำมาใช้ศึกษาเพื่อทดสอบความเสถียรของผงสีในเคลือบ เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 14 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของผงสีที่ประมาณ 420 570 และ 660 nm จากการแทนที่ของ Cr^{3+} เมื่อเปรียบเทียบผงสีและผงสีผสมเคลือบทั้งสองชนิดมีความเข้มน้อยลง ซึ่งน่าจะเกิดจากผงสีละลายในเคลือบแล้ว ผงสีเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง หรือ สร้างเฟสใหม่ระหว่างผงสีกับเคลือบ มีความเป็นไปได้ที่อาจจะมีการแทนที่ของธาตุชนิดอื่น ซึ่งส่งผลต่อ local crystal field ทำให้พันธะระหว่าง O-Cr-O ในตำแหน่ง Octahedral site เปลี่ยนแปลง ทำให้โทนสีในเคลือบเปลี่ยน นอกจากนี้สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของผงสีในเคลือบ Celadon มีการสะท้อนสูงกว่าเคลือบ Matt เนื่องจากเป็นเคลือบใส และผลจากเทคนิค UV-Vis สอดคล้องกับผลจากเทคนิค CIE ค่าพารามิเตอร์ a^* ของผงสี ซึ่งมีแนวโน้มลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณ Cr กลับเปลี่ยนเป็นเพิ่มขึ้นในผงสีที่ผสมเคลือบ

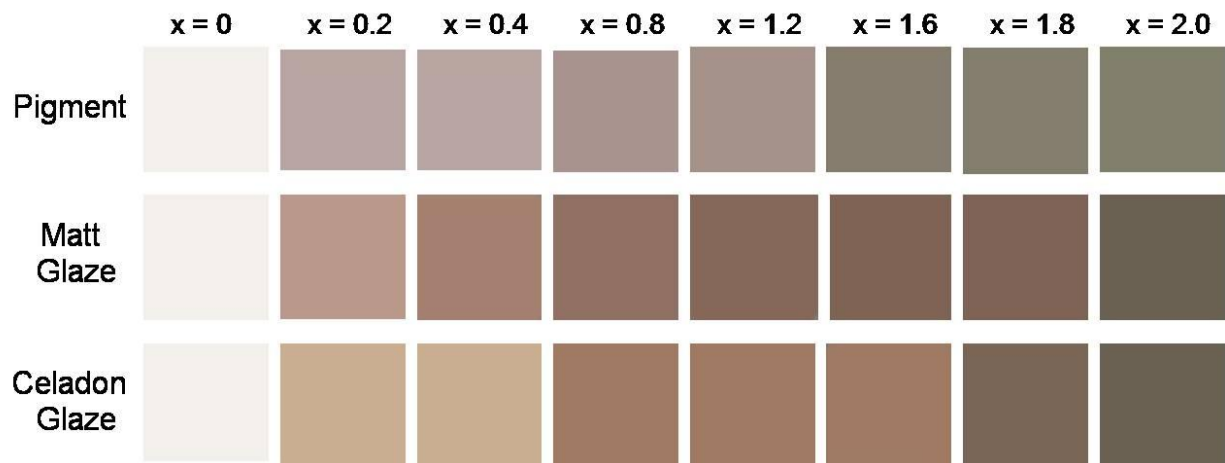
การวัดค่าสีด้วยระบบ CIE Lab เป็นการบรรยายสีแบบสามมิติค่า L^* คือค่าความสว่าง (100 = ขาว, 0 = ดำ) ส่วน a^* และ b^* เป็นค่าของโทนสี ($+a^*$ = แดง, $-a^*$ = เขียว, $+b^*$ = เหลือง และ $-b^*$ = ฟ้า) สำหรับแนวโน้มของค่าพารามิเตอร์ L^* a^* และ b^* ของผงสีระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และผงสี 10 Wt% ผสมเคลือบ Celadon และ Matt ที่เผาที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 15 การวัดค่าสีของผงสีระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ด้วยเทคนิค CIE Lab พิจารณาจากค่า L^* a^* และ b^* กับผลของการเพิ่มปริมาณโครเมียมผงสีที่ไม่เจือโครเมียม ($x=0$) ได้สีขาว ($L^*/a^*/b^* = 94.9/0.3/2.8$) เมื่อเพิ่มปริมาณโครเมียม ($x=0.2-2$) โทนสีเปลี่ยนจากสีชมพู ($70.8/12.9/0.1$) เป็นสีเขียว ($58.4/-8.3/10.2$) ยืนยันได้จากความเป็นบวกที่ลดลงของค่า a^*



รูปที่ 15 ค่าพารามิเตอร์ L* a* b* ของผงสีระบบ $Zn(Al_{2-x}Cr_x)O_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และ ผงสี 10wt% ในเคลือบ Celadon และ Matt เผาที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4 ลักษณะสีของผงสีระบบ $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ที่ถูกเผาที่ 1200°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และ สีของผงสี 10wt% ในเคลือบ Matt และ Celadon เผาเคลือบที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Sample	Color Parameter	Composition							
		x = 0	x = 0.2	x = 0.4	x = 0.8	x = 1.2	x = 1.6	x = 1.8	x = 2
Pigment	L	94.9	71.9	70.8	70	68.6	63.2	63	58.4
	a	0.3	15.5	12.9	6.8	-0.1	-4.9	-6.9	-8.3
	b	2.8	1.3	0.1	3.6	5.8	8.2	9.2	10.2
Matt Glaze	L	82.6	65.4	56.6	49.8	46.6	43.9	44.7	47.1
	a	-1.1	10.6	12.1	10.1	9.8	8.5	8.3	9.1
	b	10.7	12.2	13.4	12.6	12.4	11.6	12.5	14.2
Celadon Glaze	L	81.7	72.6	64.3	54.2	47	44	41.5	44.8
	a	-0.3	5.7	8.6	12	11.5	10.6	7.4	5.2
	b	7.1	18.1	19.6	18.5	13.9	13.6	12.7	11.5



สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ (Conclusions and Recommendation)

ผงสีเซรามิกสีในระบบสปีเนล $\text{Zn}(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ ผ่านการตรวจสอบอย่างเป็นระบบ ชัดจำกัดความสามารถในการละลายในสถานะของแข็งอยู่ในช่วง 0-0.2 และ 1.6-2.0 การเข้าแทนที่ของไอออนให้สี (โครเมียม) สามารถยืนยันได้ทางอ้อมโดยเทคนิค FTIR และ Raman spectroscopy ผ่านการเลื่อนและการกว้างขึ้นของพีค เลขออกซิเดชันของโครเมียมที่ตรวจสอบโดยเทคนิค XPS เป็น +3 ซึ่งบ่งบอกถึงความน่าจะเป็นในการแทนที่ตำแหน่ง Al^{3+} ผงสีที่ถูกสังเคราะห์มีขนาดอนุภาคในช่วง 1-2 ไมครอน ผงสีปรากฏสีโทนชมพูที่ปริมาณการเจือโครเมียมต่ำและเปลี่ยนเป็นโทนสีเขียวเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ เทคนิค XRD และการทำ lattice refinement ยืนยันการเข้าแทนที่ของ Cr ด้วยผลของการเปลี่ยนแปลง lattice constant ที่ตรงตาม Vegard's law สมรรถนะเชิงเทคโนโลยีของผงสีได้ถูกทดสอบกับเคลือบจริง (เคลือบสีที่ใช้กับเคลือบสีลาด แต่ไม่มีการเติมไอออน Fe และเคลือบด้าน) โดยทำการเผาที่จุดสุกตัวของเคลือบ การเปลี่ยนแปลงโทนสีหลังการเผาเคลือบอาจเกิดจากการแพร่เข้าและออกของบางธาตุ ซึ่งถูกตรวจพบอย่างคร่าวๆ โดยใช้เทคนิคEDS ที่บริเวณรอยต่อ (interface) ระหว่างเม็ดผงสีและเนื้อแก้วเคลือบ

ข้อเสนอแนะ

ควรมีการศึกษาไอออนให้สีชนิดอื่นด้วยเพื่อให้เกิดข้อมูลของสีที่หลากหลายเพิ่มขึ้น รวมถึงการใช้ระบบ MgAl_2O_4 เป็น host ซึ่งอาจได้ผลที่แตกต่างออกไป

บรรณานุกรม (blibliography)

- [1] E. Ozel, S. Turan, Production and characterization of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes. *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2097-2104.
- [2] S.R. Prim, A. Garcia, R. Galindo, S. Cerro, M. Llusar, M.V. Folgueras, G. Monros, Pink ceramic pigments based on chromium doped $M(Al_{2-x}Cr_x)O_4$, $M = Mg, Zn$, normal spinel. *Ceram. Inter.* 39 (2013) 6981-6989.
- [3] A. Fernandez-Osorio, E. Pineda-Villanueva, J. Chavez-Fernandez, Synthesis of nanosized $(Zn_{1-x}Co_x)Al_2O_4$ spinels: New pink ceramic pigments. *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 445-452.
- [4] S-N. Choi, Y-S. Lee, B-H. Lee, Synthesis of $ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ pigments and coloring in glazes. *J. Korean Ceram. Soc.* 45(5) (2008) 256-262.
- [5] L.K.C. de Souza, J.R. Zamian, G.N. da Rocha Filho, L.E.B. Soledade, I.M.G. dos Santos, A.G. Souza, T. Scheller, R.S. Angelica, C.E.F. da Costa, Blue pigments based on $Co_xZn_{1-x}Al_2O_4$ spinels synthesized by the polymeric precursor method. *Dyes Pigm.* 81 (2009) 187-192.
- [6] M. Dondi, C. Zanelli, M. Ardit, G. Cruciani, L. Mantovani, M. Tribaudino, G.B. Andreozzi, Ni-free black pigments based on Co-Cr-Fe-Mn spinels: A reappraisal of crystal structure, colour and technological behaviour. *Ceram. Inter.* 39 (2013) 9533-9547.
- [7] O. Padmaraj, M. Venkateswarlu, N. Satyanarayana, Structural, electrical and dielectric properties of spinel type $MgAl_2O_4$ nanocrystalline ceramic particles synthesized by the gel-combustion method. *Ceram. Inter.*, 41(2B) (2015).
- [8] H.E.H. Sadek, R.M. Khattab, A.A. Gaber, M.F. Zawrah, Nano $(Mg_{1-x}Ni_x)Al_2O_4$ spinel pigments for advanced applications, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 125 (2014) 353-358.
- [9] S.A. Eliziário, J.M. de Andrade, S.J.G. Lima, C.A. Paskocimas, L.E.B. Soledade, P. Hammer, E. Longo, A.G. Souza, I.M.G. Santos, Black and green pigments based on chromium-cobalt spinels, *Mater. Chem. Phys.*, 129(1-2) (2011) 619-624.
- [10] A.R. Molla, C.R. Kesavulu, R.P.S. Chakradhar, A. Tarafder, S.K. Mohanty, J.L. Rao, B. Karmakar, S.K. Biswas, Microstructure, mechanical, thermal, EPR, and optical properties of $MgAl_2O_4:Cr^{3+}$ spinel glass-ceramic nanocomposites, *J. Alloy. Compd.*, 583 (2014) 498-509.
- [11] N.I. Radishevskaya, N.G. Kasatskii, A. Yu. Chapskaya, O.K. Lepakova, V.D. Kitler, Y.S. Naiborodenko, V.V. Vereshchagin, Self-Propagating high-temperature synthesis of spinel-type pigment, *Glass Ceram.* 63(1-2) (2006) 52-54.
- [12] N.V. Minh, I-S. Yang, A Raman study of cation-disorder transition temperature of natural $MgAl_2O_4$ spinel, *Vibrational Spectroscopy*, 35(1-2) (2004) 93-96.
- [13] D. Lenaz, V. Luzzi, Raman study of $MgCr_2O_4-Fe^{2+}Cr_2O_4$ and $MgCr_2O_4-MgFe^{3+}O_4$ synthetic series : the effects of Fe^{2+} and Fe^{3+} on Raman shifts, *Phys. Chem. Miner.*, 40 (2013) 491-498.
- [14] Z.V. Marinković Stanojević, N. Romčević, B. Stojanović, Spectroscopic study of spinel $ZnCr_2O_4$ obtained from mechanically activated $ZnO-Cr_2O_3$ mixtures, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27(2-3) (2007) 903-907.
- [15] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.*, 257(7) (2011) 2717-2730.
- [16] C. Wu, F. Wu, L. Chen, X. Huang, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy analysis of Cr-doped spinel $LiMn_2O_4$ for lithium ion batteries, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002) 335-339.

[17] F-Z. Akika, N. Kihal, T. Habila, I. Avramova, E. Suzer, B. Pirotte, S. Khelili, Synthesis and Characterization of $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ Spinels as a New Heterogeneous Catalyst of Biginelli's Reaction. Bull. Korean Chem. Soc. 34(5) (2013) 1445-1453.

ประวัติหัวหน้าโครงการวิจัย

ตอนที่ 1 ประวัติทั่วไป

1. ชื่อ - สกุล (นาย,นาง,นางสาว) (ภาษาไทย) นิตติ ยงวนิชย์
(ภาษาอังกฤษ) Niti Yongvanich
2. วัน เดือน ปีเกิด (ปปปป)
3. หมายเลขประจำตัวประชาชน (ปปปป)
4. ตำแหน่งทางวิชาการปัจจุบัน ☐ ข้าราชการ ☒ พนักงาน
☒ ผู้ช่วยศาสตราจารย์
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) และวิศวกรรมและนโยบาย (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 ปีที่
ดำเนินการ 2545-2550
8. สาขาวิชาที่มีความชำนาญพิเศษ
สาขาวิทยาศาสตร์เคมีและเภสัช กลุ่มวิชา Solid State chemistry
สาขาวิศวกรรมศาสตร์และอุตสาหกรรมวิจัย กลุ่มวิชา Ceramics Engineering
สาขาวิชาปรัชญา กลุ่มวิชา ศิลปกรรม