

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 การผ่อนคลายในแก้ว

การผ่อนคลาย (Relaxation) ในแก้ว หมายถึง กระบวนการที่แก้วปรับโครงสร้างของตัวเองในระดับอะตอม เพื่อให้อยู่ในสภาวะสมดุลใหม่ (Equilibrium state) เมื่อสภาวะแวดล้อมเปลี่ยนแปลงไป สภาวะแวดล้อมที่สำคัญได้แก่ อุณหภูมิ และความเค้น (Stress) ตัวอย่างเช่น เมื่อแก้วได้รับความร้อนที่อุณหภูมิหนึ่ง แก้วจะปรับตัวให้มีระดับของการประสานโครงสร้างที่เฉพาะค่าหนึ่ง หรือมีสมบัติ เช่น ความหนืด ค่าดัชนีหักเหแสง ค่าหนึ่ง

ณ อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพเป็นแก้ว (Glass transition temperature ;  $T_g$ ) ซึ่งถือว่าแก้วอยู่ในสภาพของเหลว การปรับตัวให้เกิดสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว และช้าลงในช่วง  $T_g$  ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $T_g$  การปรับตัวจะเกิดขึ้นได้ยากและใช้เวลานาน ตัวอย่างเช่น เมื่อแก้วมีความหนืด ( $\eta$ )  $10^3$  Pa s เวลาที่ต้องการในการผ่อนคลาย (Relaxation time) มีค่า  $10^{-9}$  นาที่ ในขณะที่แก้วมีความหนืด  $10^{12}$  Pa s (ที่อุณหภูมิ  $T_g$ ) ต้องการ 1 นาที่ และที่ความหนืด  $10^{18}$  Pa s ต้องใช้เวลานานถึง  $10^6$  นาที่ เป็นต้น [1]

การศึกษาและติดตามพฤติกรรมการผ่อนคลาย (Relaxation behavior) เพื่อให้ได้ค่าที่ถูกต้อง จะทำการศึกษาที่อุณหภูมิ  $T_g$  ทั้งนี้ในทางปฏิบัติการหาค่า  $T_g$  ที่ถูกต้องและแม่นยำนั้นทำได้ยาก เนื่องจากเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติของแก้วและอุณหภูมิในช่วงการเปลี่ยนแปลง (Transition range) เส้นกราฟมีลักษณะเป็นเส้นโค้ง ดังนั้นการหาค่า  $T_g$  ทำได้โดยต่อแนวเส้นตรง (Extrapolate) จากเส้นกราฟในสภาพแก้วเหลวและสภาพแก้วแข็งผ่านสัมผัส (Tangential) กับส่วนโค้งใน Transition range จุดตัดของเส้นตรงที่เกิดขึ้นจะได้ค่า  $T_g$  ของแก้วชนิดนั้น ในทางปฏิบัติเกี่ยวกับการศึกษาการผ่อนคลายจะศึกษาเป็นช่วงอุณหภูมิ  $T_g \pm 30^\circ\text{C}$  ถึง  $T_g \pm 50^\circ\text{C}$  (Transition range) ซึ่งถือว่าเป็นช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการศึกษาและติดตามพฤติกรรมการผ่อนคลาย และสามารถทำให้แก้วเกิดโครงสร้างผ่อนคลาย (Structural relaxation) หรือสมดุลได้ [2]

การศึกษา Structural relaxation สามารถศึกษาได้จากการวัดค่าดัชนีหักเห ความหนาแน่น แรงเค้นที่เหลืออยู่ในแก้ว (Residual stress) , ปริมาตร , ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก , ความหนืด โดยค่าเหล่านี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของแก้ว ในการทดลองเมื่อทำการวัดค่าดัชนีหักเหของแก้วที่อุณหภูมิกำลังเทียบกับเวลา จนกระทั่งได้ค่าดัชนีหักเหคงที่และระยะเวลาของการผ่อนคลายที่แสดงเป็น Refractive

index-time curve จากความสัมพันธ์ดังกล่าว เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการศึกษาพบว่า ค่าดัชนีหักเหและระยะเวลาการผ่อนคลายจะเปลี่ยนแปลงไป จึงเห็นได้ว่าการมีโครงสร้างสมดุลของ แก้ว ณ อุณหภูมิหนึ่งย่อมมีค่าดัชนีหักเหและระยะเวลาการผ่อนคลายเฉพาะที่อุณหภูมินั้น นอกจากนี้ถ้าทำการวัดค่าตัวแปรอื่น ๆ ผลที่ได้จะปรากฏในลักษณะทำนองเดียวกัน [3]

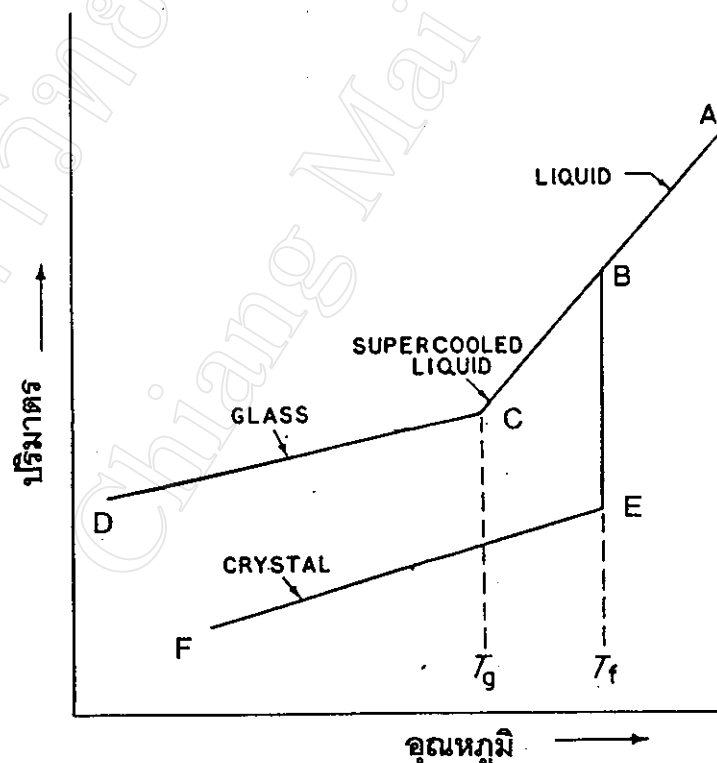
การผ่อนคลายเป็นกระบวนการที่ซับซ้อน เนื่องจากประกอบไปด้วยกลไกการผ่อนคลายหลาย กลไกที่เกิดขึ้นพร้อม ๆ กัน ซึ่งศึกษาและอธิบายด้วยเหตุผลทางเทอร์โมไดนามิกส์ และ จลนพลศาสตร์ เพื่อให้ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแก้วจนกระทั่งถึงจุดสมดุล ทั้งนี้การตอบสนองต่อ สภาวะที่มากระทำที่แตกต่างกัน เป็นผลทำให้ความเร็วในการตอบสนองแตกต่างกัน ซึ่งอุณหภูมิในช่วง  $T_g$  เป็นช่วงที่เหมาะสมในการติดตามพฤติกรรมของการผ่อนคลาย และสมบัติที่ไวต่อการเปลี่ยนแปลง คือ ค่าดัชนีหักเห (Refractive index ;  $n$ ) โดยค่า  $n$  เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ และ เวลาที่ใช้ใน การทำให้เสถียร (Stable) หรือการอบแก้ว (Annealing) และขึ้นกับอัตราการเย็นตัว (Cooling rate) กลายมาเป็นแก้ว ดังนั้นในการศึกษาพฤติกรรมของการผ่อนคลายผ่านค่า  $n$  จึงเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งใน การออกแบบกราฟการอบแก้วและกราฟอัตราการเย็นตัวลงที่แน่นอน รวมถึงการปรับค่า  $n$  ระหว่าง การผลิตแก้ว โดยเฉพาะใน Optical glass ต่าง ๆ [3]

## 1.2 การเกิดแก้วและการแปรเปลี่ยนสภาพเป็นแก้ว

### 1.2.1 การเกิดแก้ว (Glass formation)

แก้วเป็นวัสดุแข็งที่เกิดจากการหลอมเหลวของส่วนผสม ครั้นเมื่อเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจะทำให้ เกิดการแปรเปลี่ยนสภาพเป็นของแข็งโดยปราศจากผลึก ในเรื่องนี้สามารถติดตามได้จากการปฏิบัติงานในขั้นตอนต่างๆ นับตั้งแต่ส่วนผสมของวัตถุดิบถูกหลอมละลายอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ  $1450^{\circ}\text{C}$  ต่อไปเป็นขั้นตอนปล่อยน้ำแก้วเหลว (Molten glass) ออกจากเตาหลอม จนมีความหนืด ระดับหนึ่งที่สามารถป้อนออกจากเครื่องป้อน (Feeder) ทำให้เป็นหยดแก้ว (Gob) เพื่อปล่อยลงใน แบบพิมพ์โลหะในการขึ้นรูป ซึ่งค่าความหนืดของแก้วขณะที่ถูกหยดลงในแบบพิมพ์อยู่ในระหว่าง  $10^{3.5} - 10^4 \text{ Pa s}$  หรือเรียกว่าช่วงทำงาน (Working range) ครั้นเมื่อรูปร่างของแก้วภายในแบบพิมพ์ เกิดขึ้นเรียบร้อยแล้วจะด้วยวิธีการเป่า (Blowing) หรือการอัด (Pressing) ก็ตาม ซึ่งขณะนั้นแก้วยังมี อุณหภูมิสูงในช่วง  $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$  จากนั้นปล่อยให้แก้วมีอุณหภูมิลดลงผ่านจุดอ่อนตัว (Softening point) โดยทั่วไปเป็นอุณหภูมิในช่วง  $715 - 750^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่แก้วสามารถรักษารูปร่างไว้ได้ และแก้วมีความหนืด  $10^{7.5} - 10^8 \text{ Pa s}$  จึงสามารถนำผลิตภัณฑ์แก้วออกจากแบบพิมพ์ได้ สภาพการมี รูปร่างคงที่อยู่ได้ของผลิตภัณฑ์แก้ว ณ จุดอ่อนตัวนี้ถือว่าเป็นจุดเริ่มต้นของการทำแก้ว และที่เป็นจุดที่ แก้วเริ่มพยายามจัดโครงสร้างภายใน จากนั้นเมื่อแก้วมีอุณหภูมิลดลงเข้าสู่ช่วงอุณหภูมิและมีความ

หนืดเหมาะสม (Transition range) เพื่อปรับโครงสร้างให้เกิดความสมดุลหรือมีสภาพเสถียรของโครงสร้าง โดยจะมีอุณหภูมิที่สำคัญที่เรียกว่าจุดอบแก้ว (Annealing point) ที่มีอุณหภูมิประมาณ  $560^{\circ}\text{C}$  และมีความหนืดในช่วง  $10^{13} - 10^{13.4} \text{ Pa s}$  เมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิการแปรเปลี่ยนสภาพเป็นแก้ว ( $T_g$ ) ซึ่งถือว่าเป็นอุณหภูมิที่ของเหลวกลายเป็นแก้วโดยสมบูรณ์โดยมีอุณหภูมิประมาณ  $540$  ถึง  $550^{\circ}\text{C}$  และมีความหนืด  $10^{13} - 10^{14} \text{ Pa s}$  ทั้งนี้แก้วแต่ละชนิดจะมีค่า  $T_g$  แตกต่างกันไป หรือแม้แต่เป็นแก้วชนิดเดียวกันแต่ถูกกระทำด้วยความร้อนที่แตกต่างกันโดยเฉพาะอย่างยิ่งอัตราการเย็นตัว ส่งผลให้แก้วนั้นมีค่า  $T_g$  ที่แตกต่างกันได้ อย่างไรก็ตามจุด  $T_g$  นี้มีความสำคัญในกระบวนการเกิดแก้วที่ผู้ผลิตแก้วจะต้องทราบค่านี้และให้ความเอาใจใส่ต่อการทำงาน ต่อจากนั้นเมื่ออุณหภูมิลดลงอีกประมาณ  $30 - 50^{\circ}\text{C}$  แก้วจะเข้าสู่ความคงที่ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงต่างๆภายในเกิดขึ้นได้น้อยมากหรือแทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลง เรียกอุณหภูมินี้ว่าจุดเครียด (Strain point) ที่มีอุณหภูมิประมาณ  $500^{\circ}\text{C}$  และมีความหนืดประมาณ  $10^{14.5} \text{ Pa s}$  ครั้นเมื่ออุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิต้องจะได้แก้วที่มีความแข็ง ใส ไม่แตกร้าว [4] ทั้งนี้หลักการเกิดแก้วโดยทั่วไปที่ใช้อธิบายให้เกิดความเข้าใจแสดงในรูปที่ 1



รูป 1 แสดงการเกิดแก้วที่เป็นความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับปริมาตร [5]

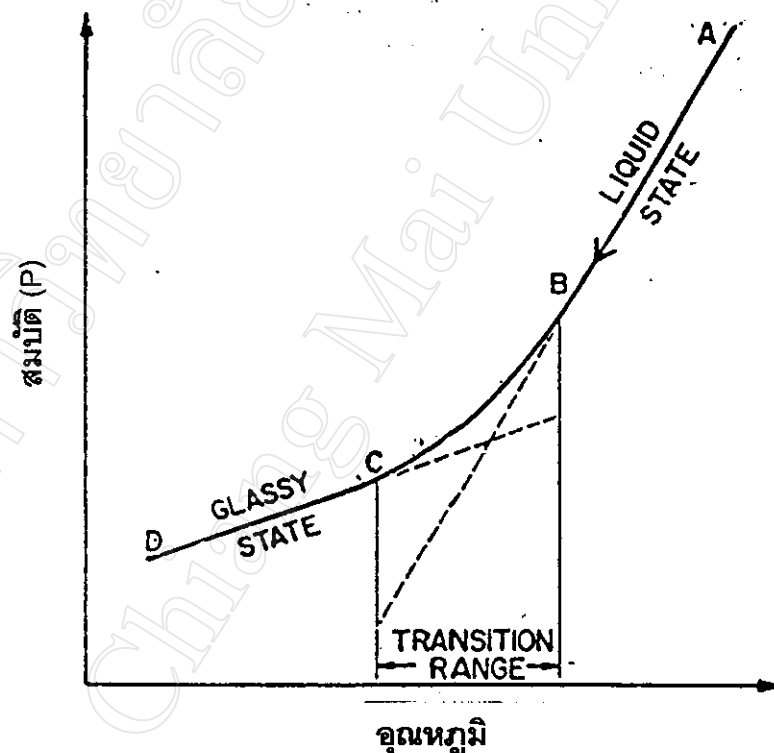
ตามรูป 1 เมื่อจุด A คือแก้วในสภาพหลอมเหลวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูง เมื่อแก้วมีอุณหภูมิลดลงด้วยอัตราการเย็นตัวหนึ่งๆ แก้วจะมีปริมาตรลดลงโดยช่วงแรกปริมาตรลดลงอย่างรวดเร็วตามจุด ABC โดยที่จุด B เรียกว่าจุดเยือกแข็ง (Freezing point ;  $T_f$ ) หรืออาจเรียกว่าจุดหลอมตัว (Melting point ;  $T_m$ ) ซึ่งเป็นจุดที่แก้วเหลวกลายเป็นของเหลวในสภาพที่เรียกว่า Supercooled liquid การลดอุณหภูมิลงในแนว ABC นี้ถือว่าการลดอุณหภูมิลดอย่างรวดเร็วและจะผ่านจุดที่สำคัญคือ จุดอ่อนตัว ( $T_g$ ) จุดอบแก้ว ( $T_g$ ) จนมาถึงจุด C ที่เป็นจุดแปรเปลี่ยนสภาพเป็นแก้ว ( $T_g$ ) ต่อจากนั้นจะเห็นได้ว่าการลดลงของปริมาตรน้อยลงทั้งๆ ที่อัตราการเย็นตัวยังคงเดิม ทำให้ลักษณะของเส้นกราฟ CD มีความชันลดลง ทั้งนี้ช่วง CD จะผ่านจุดเครียด ( $T_{sc}$ ) เหตุที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากแก้วได้เข้าสู่การแข็งตัวโดยสมบูรณ์ ดังนั้นเส้นกราฟ ABCD จึงแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ ABC และ CD โดยมีจุด C เป็นจุดต่อระหว่าง 2 ส่วนนี้ ซึ่งเป็นจุด  $T_g$  ของแก้วนั่นเอง ทั้งนี้ในทางปฏิบัติแล้วการปรากฏจุด C หรือจุด  $T_g$  ที่ชัดเจนนั้นเกิดได้ยาก แต่จะพบว่าในช่วงตั้งแต่ต่ำกว่าจุดอ่อนตัวจนถึงจุดเครียด จะได้กราฟการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเป็นเส้นโค้ง ที่ถือว่าเป็นช่วงที่แก้วมีการจัดโครงสร้างภายในให้เกิดความสมดุลที่ดีและมีความเครียดต่ำสุด นอกจากนี้ยังเห็นได้ชัดว่าเมื่ออุณหภูมิลดลงจากจุด A มาถึงจุด B ถ้าควบคุมอุณหภูมิจุด B นี้ให้คงที่ด้วยระยะเวลาสั้น จากนั้นให้อุณหภูมิลดลงด้วยอัตราคงเดิมจะพบว่า เส้นกราฟจะมีความชันแตกต่างกันระหว่างเส้น AC และ EF เป็นผลให้แก้วเกิดผลึกขึ้น [5]

ดังนั้นการให้ความสำคัญในเรื่องของการเกิดแก้วที่มีการควบคุมการอัตราการเย็นตัวอย่างช้าๆ ใน Transition range โดยเริ่มตั้งแต่หลังจากจุดอ่อนตัวไปสิ้นสุดที่จุดเครียด ซึ่งในช่วงนี้แก้วจะเกิดความเค้น (Stress) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิลดลง ( $\Delta T$ ) เป็นผลทำให้มีความเครียด (Strain) ภายในแก้ว ยิ่งลดอุณหภูมิลงเร็วเท่าใดจะยิ่งก่อให้เกิดความเครียดมากขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงได้ให้ความสนใจเกี่ยวกับการผ่อนคลายความเครียดในโครงสร้างที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิและระยะเวลาการผ่อนคลาย (Relaxation temperature and time) รวมถึงอัตราการเย็นตัวที่เหมาะสมเพื่อให้เกิดความเครียดของโครงสร้างน้อยที่สุด เพื่อต้องการให้การเกิดแก้วเข้าสู่สภาพสมดุลหรือมีความเสถียร [6]

### 1.2.2 การแปรเปลี่ยนสภาพเป็นแก้ว (Glass transition)

เมื่อแก้วเหลวเย็นตัวลงจากจุดเยือกแข็งเป็นต้นมา ย่อมจะก่อให้เกิดความหนืดที่สูงขึ้นและอาจเป็นจุดเริ่มต้นของการตกผลึก ซึ่งเกิดจากการจัดเรียงอะตอมในโครงสร้างของแก้วเหลว (Liquid structure) โดยอะตอมเหล่านั้นพยายามที่จะจัดโครงสร้างให้เกิดความสมดุล (Equilibrium structure)

ทั้งนี้ขึ้นกับอุณหภูมิที่ลดลง ในสภาพแก้วเหลวนั้นการเกิดโครงสร้างที่สมดุลจะเกิดขึ้นได้เร็วและจะเปลี่ยนแปลงไปทันทีเมื่ออุณหภูมิลดลงจนกระทั่งเข้าสู่การมีโครงสร้างสมดุลใหม่ (New equilibrium structure) ครั้นเมื่ออุณหภูมียิ่งลดต่ำลงทำให้ความหนืดมีค่าสูงขึ้นจนถึง  $10^{13}$  Pa s ซึ่งเป็นความหนืดที่จุด  $T_g$  การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างให้เข้าสู่สมดุลทำได้ยาก จึงจำเป็นต้องใช้ระยะเวลาหนึ่งเพื่อจัดเรียงอะตอมให้เข้าสู่สมดุล แต่ถ้าลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วจะทำให้แก้วเกิดความเครียดขึ้นเนื่องจากอะตอมบางส่วนยังไม่ได้เคลื่อนมาอยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสม ทำให้เกิดความแตกต่างกันภายในโครงสร้างแก้ว ดังนั้นใน Transition range การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจึงต้องขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ - ระยะเวลา และอัตราการเย็นตัวของแก้วเป็นสำคัญ เพื่อให้โครงสร้างเข้าสู่สภาพสมดุลได้ ทั้งนี้ Transition range สามารถพิจารณาและอธิบายได้ดังรูปที่ 2 [7]



รูป 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและสมบัติของแก้วอย่างใดอย่างหนึ่ง (P) [7]

ตามรูป 2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและสมบัติของแก้ว เช่น วัดการเปลี่ยนแปลงของปริมาตร การทดลองได้วัดปริมาตรของแก้วตั้งแต่ในสภาพของเหลวจนถึงสภาพแก้ว โดยแก้วเหลวมีอุณหภูมิลดลงด้วยอัตราคงที่หนึ่ง จะทำให้แก้วมีปริมาตรลดลงอย่างรวดเร็วตามเส้นกราฟ AB ที่มี

กราฟเป็นเส้นตรงและมีความชันของกราฟสูง ซึ่งการปรากฏของกราฟเป็นเส้นตรงนี้แสดงได้ว่าทุกๆ อุณหภูมิที่ลดลงซึ่งแก้วจะมีความหนืดเพิ่มขึ้น ขณะเดียวกันแก้วจะมีโครงสร้างที่สมดุลของตัวเองเกิดขึ้น และเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วตามอุณหภูมิที่ลดลง กราฟอีกช่วงหนึ่งได้แก่ช่วง CD ซึ่งเป็นกราฟเส้นตรงเช่นเดียวกัน โดยในช่วงนี้ถือได้ว่าเป็นแก้วโดยสมบูรณ์ที่มีความหนืดสูงมากๆ ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงต่างๆ ในช่วงนี้มีน้อยมากทำให้กราฟมีความชันต่ำ เมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงถึงอุณหภูมิห้อง แก้วจะหยุดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง สำหรับช่วงที่สำคัญได้แก่ช่วงกลางระหว่าง AB และ CD ที่เรียกว่า Transition range โดยมีกราฟการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเป็นเส้นโค้ง เนื่องจากเป็นช่วงที่แก้วมีความหนืดสูงประมาณ  $10^{13}$  Pa s ทำให้แก้วมีการปรับโครงสร้างได้ยาก จึงต้องอาศัยระยะเวลาหนึ่งเพื่อให้ได้โครงสร้างที่สมดุล ทั้งนี้ใน Transition range จะมีอุณหภูมิ  $T_g$  ซึ่งถือว่าเป็นอุณหภูมิที่มีการแปรเปลี่ยนสภาพเป็นแก้วโดยสมบูรณ์ที่ทราบได้จากจุดตัดของเส้นกราฟ AB และ CD ณ อุณหภูมินี้ แก้วจะมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากและซับซ้อน รวมถึงสามารถเปลี่ยนแปลงค่าของ  $T_g$  ได้เสมอขึ้นกับอัตราการเย็นตัวของแก้ว ดังนั้นใน Transition range นี้จึงเป็นช่วงสำคัญที่มีปัจจัยเกี่ยวข้องได้แก่ อุณหภูมิ ระยะเวลา และอัตราการเย็นตัว ทำให้มีผู้สนใจและศึกษาสมบัติ - โครงสร้างของแก้วกันอย่างกว้างขวาง

นอกจากนี้ยังได้มีผู้กล่าวเพิ่มเติมอีกว่าการเปลี่ยนแปลงของแก้วในช่วง AB นั้นจะตอบในโครงสร้างแก้วจะมีการเปลี่ยนแปลงที่ประกอบด้วย การเคลื่อนที่ (Motion) การหมุน (Rotation) และการสั่น (Vibration) ทำให้แก้วมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว เมื่ออุณหภูมิลดลงในช่วง Transition range การเคลื่อนที่ของอะตอมจะหมดไปแต่ยังคงมีการหมุนและการสั่นปรากฏอยู่ทำให้แก้วมีการเปลี่ยนแปลงได้ยากจึงต้องใช้เวลานาน จนกระทั่งแก้วมีอุณหภูมิลดลงถึงช่วง CD อะตอมจะหยุดการเปลี่ยนแปลงหรืออาจจะมีเพียงการสั่นเล็กน้อยเท่านั้น ทำให้แก้วในช่วงนี้มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากที่เห็นได้จากกราฟที่มีความชันต่ำ [8]

A.Q. Tool [7] ได้เสนอแนวคิดเกี่ยวกับการผ่อนคลายโครงสร้างใน Transition range โดยได้นำหลักการของอุณหภูมิที่เรียกว่า Fictive temperature ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปจากอุณหภูมิจริง (Actual temperature) ของแก้ว ทำให้แก้วมีความหนืดและโครงสร้างเปลี่ยนแปลงไป ทั้งนี้ผลต่างของอุณหภูมิที่เกิดขึ้นถือได้ว่าเป็นอัตราการผ่อนคลายของแก้วที่เกิดขึ้น ดังนั้นปัจจัยภายในที่สำคัญในการแปรเปลี่ยนสภาพเป็นแก้วใน Transition range ได้แก่ ความหนืดและอัตราการผ่อนคลายโครงสร้างนั่นเอง นอกจากนี้ยังได้อธิบายว่าอัตราการผ่อนคลายโครงสร้างใน Transition range จะมีลักษณะเป็น Nonlinearity structural relaxation เนื่องจากแก้วมีกลไกในการผ่อนคลายที่ซับซ้อนและต้องการระยะเวลาผ่อนคลายเป็นอย่างมาก

P.B.Macedo และ A.Napolitano [7] ได้ศึกษาการผ่อนคลายโครงสร้างของแก้วบอโรซิลิเกตคราวน์ (Borosilicate crown glass) โดยการวัดค่าดัชนีหักเหเทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง พบว่าขณะที่แก้วกำลังเข้าสู่สภาพสมดุล ค่าดัชนีหักเหมีการเปลี่ยนแปลงทันทีที่โครงสร้างของแก้วเปลี่ยนแปลงจนกระทั่งเข้าสู่สมดุล ซึ่งมีลักษณะเป็น Nonlinearity และยังพบอีกว่าแก้วจะแสดงพฤติกรรมที่เรียกว่า Memory effect ซึ่งหมายถึงปรากฏการณ์ที่แก้วมีความทรงจำหรือเลียนแบบโครงสร้างเมื่อแก้วนั้นได้รับอิทธิพลจากความร้อนในช่วง Transition range เช่น เมื่อให้ความร้อนกับแก้วที่อุณหภูมิ  $T_g$  เป็นระยะเวลาหนึ่ง แก้วจะจำโครงสร้างที่อุณหภูมิ  $T_g$  นั้นไว้ ครั้นเมื่อแก้วมีอุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง แก้วยังคงมีโครงสร้างคล้ายหรือเลียนแบบโครงสร้างเดิม ทำให้สามารถติดตามพฤติกรรมของแก้วได้ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งจะแสดงพฤติกรรมคล้ายกับที่อุณหภูมิ  $T_g$  นั้น เป็นต้น

### 1.3 ข้อมูลการทดลองเกี่ยวกับการผ่อนคลายในแก้ว

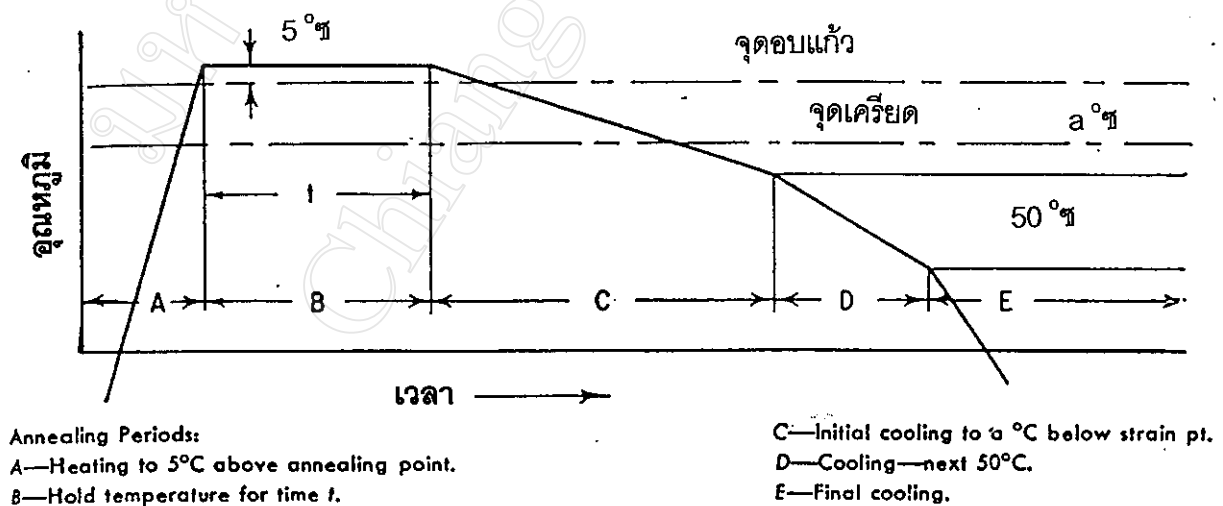
H.N. Ritland [9] ได้อธิบายการผ่อนคลายโครงสร้างของแก้วโดยติดตามการเปลี่ยนแปลงสมบัติของแก้วใน Transition range ที่พบว่าการผ่อนคลายโครงสร้างหรือความเครียดของแก้วในช่วงนี้เริ่มตั้งแต่จุดอบแก้ว ผ่านจุด  $T_g$  จนกระทั่งถึงจุดเครียด ทั้งนี้ประมาณได้ว่าจุดอบแก้วมีอุณหภูมิ  $T_g + 30$  ถึง  $+ 50$  °ซ และจุดเครียดมีอุณหภูมิ  $T_g - 30$  ถึง  $- 50$  °ซ พร้อมกับเสนอแนวทางการศึกษาการผ่อนคลายโครงสร้างในแก้วไว้ 2 แนวทาง ได้แก่ แนวทางที่ 1 เป็นการรักษามูลค่าอุณหภูมิใน Transition range หนึ่งๆ ให้คงที่จนกระทั่งโครงสร้างแก้วผ่อนคลายและเข้าสู่สมดุล จากนั้นลดอุณหภูมิลงถึงอุณหภูมิห้อง วิธีนี้เรียกว่า การกระทำโดยแช่อุณหภูมิ (Soak treatment) แนวทางที่ 2 เป็นการลดอุณหภูมิใน Transition range อย่างช้าๆ ด้วยอัตราการเย็นตัวคงที่จนถึงอุณหภูมิห้องเพื่อให้เกิดการผ่อนคลาย วิธีนี้เรียกว่า (Rate treatment) ซึ่งทั้งสองแนวทางนี้ได้ทำการวัดสมบัติทางกายภาพของแก้วที่อุณหภูมิห้อง เช่น ค่าดัชนีหักเหและความหนาแน่น เพื่อติดตามและนำมาอธิบายถึงการผ่อนคลายโครงสร้างในแก้ว

#### 1.3.1 อุณหภูมิและการอบแก้ว

การอบแก้ว (Glass annealing) เป็นขั้นตอนหนึ่งในการผลิตแก้ว ซึ่ง Ian J. McColm [10] ให้ความหมายของการอบแก้วนี้ว่า เป็นการรักษามูลค่าอุณหภูมิของผลิตภัณฑ์แก้ว ให้สอดคล้องกับแผนที่กำหนดไว้ เพื่อลดความเครียดจากความร้อนในเนื้อแก้วให้อยู่ในระดับที่ยอมรับได้หรือกำหนดไว้และในบางกรณีมีจุดประสงค์หลักเพื่อ ปรับปรุงโครงสร้างของแก้ว ทั้งนี้การทำให้แก้วเย็นตัวลงด้วยอัตราที่ช้าเป็นส่วนประกอบหนึ่งที่สำคัญของกระบวนการนี้

E.B Shand [11] ได้กล่าวถึงจุดประสงค์ของการอบแก้วไว้ว่า การอบแก้วเป็นการลดความเครียดที่ค้างอยู่ในแก้ว (Residual stresses) และปรับปรุงโครงสร้างของแก้ว กระบวนการอบแก้วนี้ประกอบด้วย การเพิ่มอุณหภูมิของแก้วไปจนถึงอุณหภูมิการอบแก้ว ซึ่งถูกกำหนดไว้เป็นจุดการอบแก้ว แล้วรักษาอุณหภูมินี้จนได้เวลาที่เพียงพอที่สามารถลดความเครียดภายในและทำให้แก้วมีความเสถียร จากนั้นลดอุณหภูมิของแก้วลงด้วยอัตราที่ช้าเพียงพอที่ไม่ให้ความเครียดปรากฏขึ้นอีก จนกระทั่งเมื่ออุณหภูมิของแก้วถึงความสมดุล

ความเครียดที่อุณหภูมิอบแก้วจะเกิดการผ่อนคลายหรือลดลงมากขึ้นเนื่องจากความหนืดของแก้วที่เปลี่ยนไป อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าจุดเครียดที่แก้วมีความเสถียร ความเปลี่ยนแปลงนี้จะคงที่ ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิของแก้วลดลงต่ำกว่าจุดเครียด จะสามารถลดอุณหภูมิด้วยอัตราที่เร็วขึ้นได้เพราะจะไม่มีเกิดการคลายความเครียดเกิดขึ้นอีกต่อไป ประกอบกับความเครียดภายในที่เกิดขึ้นในช่วงนี้จะเกิดขึ้นชั่วคราวและจะไม่มีมีความเครียดในส่วนนี้เหลืออยู่เมื่ออุณหภูมิถึงจุดสมดุล ดังนั้นในการอบแก้วแต่ละครั้งจะทำการออกแบบตารางการอบแก้วที่สามารถคำนวณได้จากความหนาและการขยายตัวเนื่องด้วยความร้อนที่ต่างกันในแต่ละชนิด ตัวอย่างเช่น การอบผลิตภัณฑ์แก้วทางการค้าที่มีรูปร่างไม่แน่นอน ซึ่งต้องทำการอบแก้วให้สมบูรณ์มากกว่าผลิตภัณฑ์แก้วที่มีรูปร่างง่าย ๆ และยังเหมาะสมกับแก้วที่มีการกระจายความร้อนต่ำ ดังแสดงในรูปที่ 3

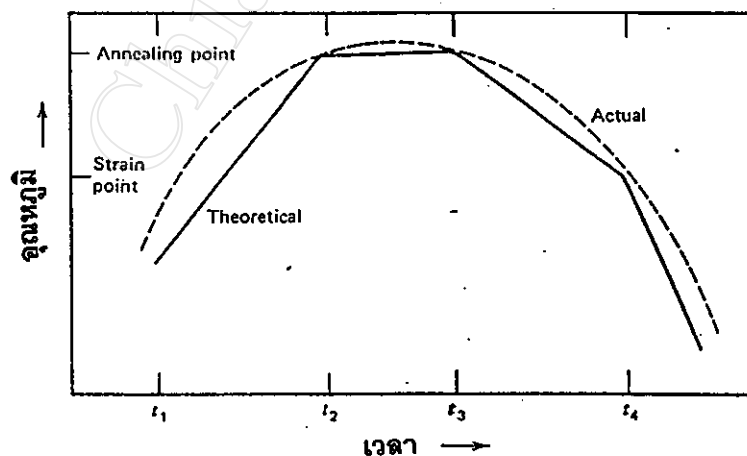


รูป 3 แสดงตารางการอบแก้วที่ออกแบบมาสำหรับแก้วทางการค้า [11]

ตามรูป 3 เป็นตารางการอบแก้วที่เหมาะสมสำหรับแก้วที่มีรูปร่างซับซ้อนและหนา แต่ถ้าแก้วใสเป็นแผ่นหรือทรงกระบอกสามารถเพิ่มอัตราการเย็นตัวให้เร็วขึ้นได้ ถ้าหากเป็นแก้วที่จะใช้กับอุปกรณ์ทางแสง ความเครียดภายในจะต้องลดลงให้มีค่าต่ำกว่าแก้วในทางการค้า เพื่อกำจัดผลกระทบที่เกิดขึ้นจากการหักเหสองแนว (Birefringence) นอกจากนี้ยังเป็นสิ่งจำเป็นที่โครงสร้างของแก้วต้องเสถียรที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงค่าดัชนีหักเหในช่วงเวลาหนึ่ง ๆ ดังนั้น อัตราการเย็นตัวต้องช้ากว่าที่แสดงไว้ในรูปที่ 3 มาก ๆ และสำหรับแก้วที่ใช้ทางแสงที่มีความหนาประมาณ 2 – 3 นิ้ว การอบแก้วอาจขยายเวลาออกไปเป็นสัปดาห์หรือเป็นเดือน

อัตราการให้ความร้อนถูกกำหนดเพียงเพื่อไม่ให้เกิดการแตกเสียหายต่อแก้ว ซึ่งอุณหภูมิอบแก้ว ความเครียดที่มีอยู่จะลดลงทุก ๆ นาที่จนถึงจุดที่น่าพอใจ ในทางปฏิบัติบางครั้งอาจพบว่าการออกแบบให้ใช้อุณหภูมิการอบแก้วต่างจากจุดอบแก้วเล็กน้อย สำหรับการทำให้แก้วเย็นตัวลงสามารถทำได้ 2 ขั้นตอนหรือมากกว่า โดยขั้นตอนแรกอุณหภูมิอยู่ในช่วงการเปลี่ยนแปลง (Transition range) อีกขั้นตอนหนึ่งอยู่ในช่วงที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้ ในขณะที่แก้วเย็นตัวลง ความแตกต่างของความร้อนจะเกิดขึ้นระหว่างผิวแก้วกับภายในเนื้อแก้ว ความแตกต่างนี้ก่อให้เกิดความเครียดขึ้น และปริมาณของความเครียดที่จุดใด ๆ จะเป็นสัดส่วนกับผลต่างระหว่างอุณหภูมิที่จุดนั้นกับอุณหภูมิเฉลี่ยของแก้ว

Clarence L. Bablock [12] ได้อธิบายว่าการอบแก้วคือ กระบวนการลดความเครียดภายในเนื้อแก้ว จนได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและทำให้โครงสร้างจุลภาค (Microstructure) มีความเสถียรเป็นผลทำให้สมบัติของแก้วคงที่หรือถาวรหลังจากที่แก้วเย็นตัวลงมาถึงอุณหภูมิห้อง โดยการอบแก้วเพื่อให้มีความคงที่ (Uniform) จะระบุค่าความหนืดของแก้วที่จุดอบแก้วและจุดเครียดเป็น  $10^{13}$  Pa s และ  $10^{14.5}$  Pa s ตามลำดับ ดังตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 4 ซึ่งเป็นเพียงแนวทางเพื่อให้ประมาณเป็นการอบแก้วในภาคปฏิบัติจริง ทั้งนี้ ผลิตภัณฑ์แก้วแต่ละชนิดจะต้องมีการพิจารณาเฉพาะชนิดนั้น ๆ

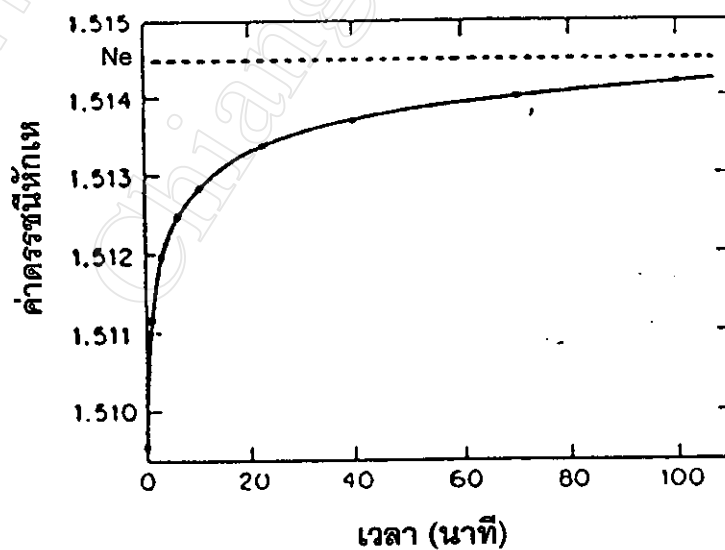


รูป 4 แสดงแนวทางการอบแก้วในภาคปฏิบัติจริง [12]

ตามรูป 4 เส้นทึบเป็นเส้นสมมติ โดยแก้วเริ่มเข้าสู่เตาอบ (Annealing Lehr) ที่เวลา  $t_1$  ซึ่งเป็นช่วงที่ยังคงมีความเครียดและมีอุณหภูมิเฉลี่ยต่ำกว่าอุณหภูมิที่จะทำการอบแก้ว เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงจุดอบแก้วที่เวลา  $t_2$  จากนั้นทำการรักษาอุณหภูมิให้คงที่ เรียกช่วงนี้ว่า Soaking state โดยที่เวลาที่ใช้จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับขนาด น้ำหนัก และรูปร่างของผลิตภัณฑ์แก้ว เมื่อรักษาอุณหภูมิเป็นเวลาเพียงพอลแล้ว แก้วจะถูกทำให้เย็นตัวลงจากจุดอบแก้วที่เวลา  $t_3$  ลงมาที่จุดเครียด ณ เวลา  $t_4$  จากนั้น ในทางทฤษฎีสามารถลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วได้จนถึงอุณหภูมิห้อง

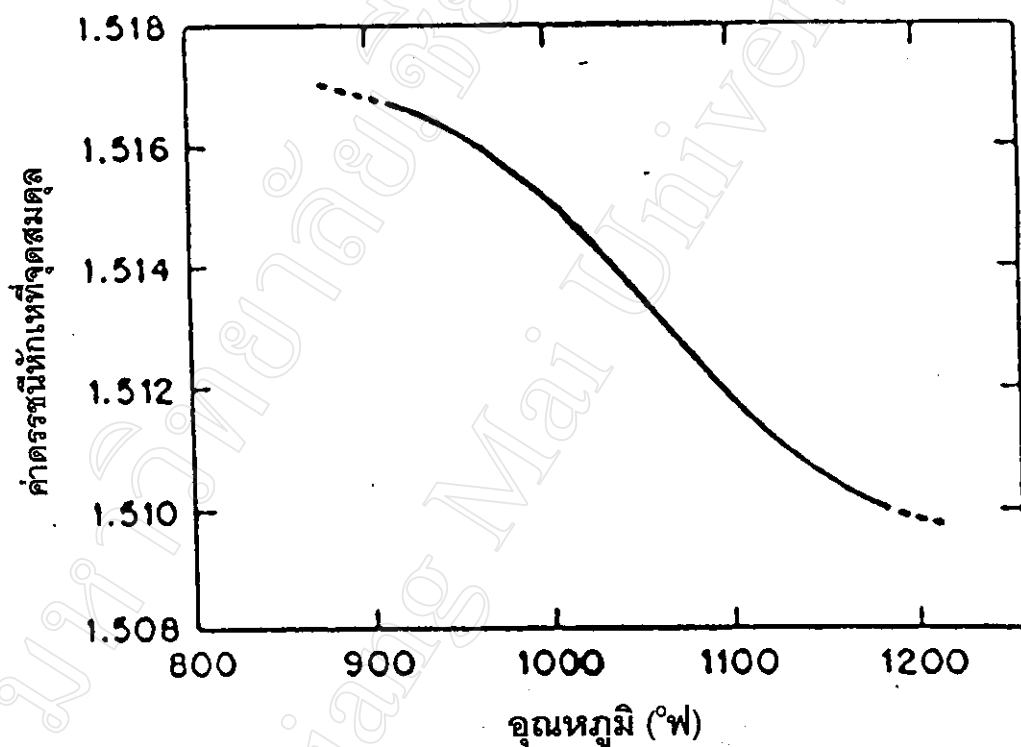
จากที่กล่าวมาข้างต้น เห็นได้ว่ากระบวนการอบแก้วเป็นสิ่งสำคัญในการลดความเครียดของแก้ว และปรับโครงสร้างให้เข้าสู่สมดุลเพื่อทำให้สมบัติด้านต่าง ๆ ของแก้วมีความคงที่อันเป็นวัตถุประสงค์ที่สำคัญในการนำแก้วมาใช้งาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้งานทางด้านแสงที่แก้วจะต้องมีค่าดัชนีหักเหหรือการดูดกลืนแสงที่คงที่ รวมทั้งความหนาแน่นของแก้วที่คงที่ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญอีกอย่างหนึ่งในการใช้งานของแก้วเช่นกัน ดังนั้นจึงได้มีนักวิจัยหลายกลุ่มที่ทำการศึกษาผลของการอบแก้วที่มีต่อสมบัติด้านต่าง ๆ ของแก้ว โดยเฉพาะค่าดัชนีหักเหและความหนาแน่นของแก้ว

Harold A. McMaster [13] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าดัชนีหักเหของแก้วบอโรซิลิเกตอันเป็นผลมาจากเวลาและอุณหภูมิในการอบแก้ว ซึ่งมีจุดประสงค์สำคัญที่ต้องการให้ได้ค่าดัชนีหักเหที่สูง เสถียรและคงที่ ทั้งนี้การทดลองได้ทำการอบแก้วบอโรซิลิเกตในเตาอบที่อุณหภูมิคงที่ที่  $550^{\circ}\text{C}$  จากนั้นวัดค่าดัชนีหักเหที่เวลาอบแก้วต่าง ๆ ผลจากการทดลองแสดงดังรูปที่ 5



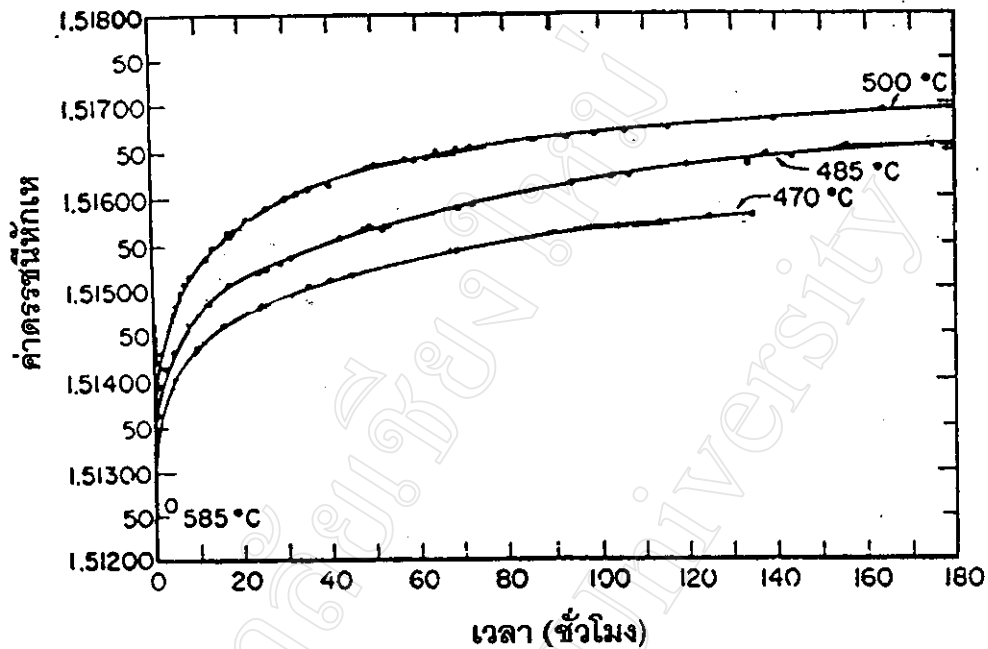
รูป 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเหและเวลาในการอบแก้วที่อุณหภูมิ  $550^{\circ}\text{C}$  [13]

ตามรูป 5 แสดงให้เห็นว่าค่าดัชนีหักเหจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาการอบแก้วที่นานขึ้น โดยให้ช่วงแรกของการอบแก้ว ค่าดัชนีหักเหจะเพิ่มขึ้นค่อนข้างมากและจะเริ่มเพิ่มขึ้นทีละน้อย เมื่อเวลาอบแก้วนานมากขึ้นเพียงพอ จนกระทั่งค่าดัชนีหักเหคงที่ที่จุดสมดุล (Equilibrium value of refractive index ;  $N_e$ ) ค่าหนึ่งทำให้ทราบถึงค่าและระยะเวลาในการอบแก้วจนกระทั่งถึงจุดสมดุลได้ ทั้งนี้เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้อบแก้ว ค่า  $N_e$  และระยะเวลาอบแก้วจะเปลี่ยนไปดังแสดงในรูปที่ 6



รูป 6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเหที่จุดสมดุลและอุณหภูมิในการอบแก้ว [13]

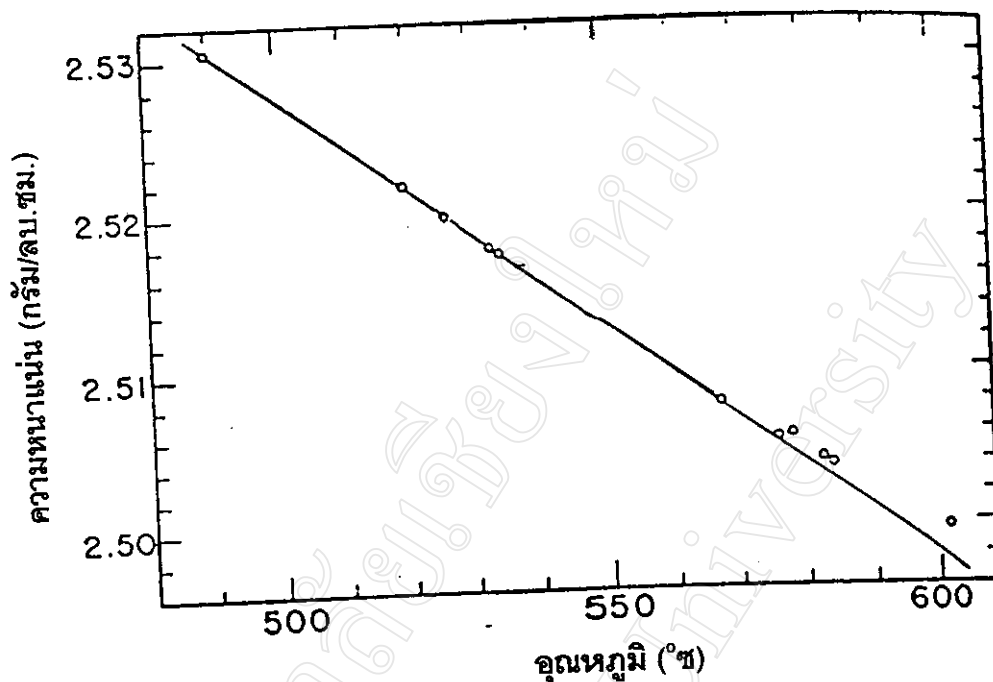
ตามรูป 6 พบว่าเมื่ออบแก้วที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะส่งผลให้ค่า  $N_e$  ลดลง ดังนั้นถ้าต้องการให้ได้ค่าดัชนีหักเหสูง แก้วมีความเสถียรและคงที่ จะต้องอบแก้วที่อุณหภูมิต่ำเป็นเวลาเพียงพอและจะต้องลดอุณหภูมิลงอย่างช้า ๆ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Sam Spinner และ Albert Napolitano [7] ที่อบแก้วบอโรซิลิเกตควารนในช่วงอุณหภูมิ 500 – 545 °F เป็นระยะเวลานานเพียงพอให้แก้วเกิดสมดุลในแต่ละอุณหภูมิ จากนั้นจะลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วจนถึงอุณหภูมิห้องซึ่งแก้วยังคงมี Memory effect อยู่แล้ววัดค่าดัชนีหักเหเทียบกับเวลา ดังแสดงผลในรูปที่ 7



รูป 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าครุสรณีนิกกับเวลาอบแก้วที่อุณหภูมิต่างๆ [7]

ตามรูป 7 พบว่าในแต่ละอุณหภูมิตอบแก้วจะมีลักษณะของเส้นกราฟคล้ายกัน เพียงแต่แตกต่างกันที่ค่าครุสรณีนิกและระยะเวลาอบแก้วให้เข้าสู่สมดุล โดยพบว่าการอบแก้วที่อุณหภูมิต่ำจะมีค่าครุสรณีนิกสูงกว่าที่อุณหภูมิสูง แต่จะต้องใช้เวลาในการอบแก้วนานมากกว่า

H.N. Ritland [14] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นในแก้วบอโรซิลิเกตควาร์ต จากกา  
 ครอบแก้วใน Transition range โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่น กับ  
 อุณหภูมิ และหาค่าความหนาแน่นที่จุดสมดุล (Equilibrium density) ผลการทดลองพบว่า เมื่ออบ  
 แก้วที่อุณหภูมิต่ำซึ่งเป็นระยะเวลาแตกต่างกันความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาอบแก้วที่นานขึ้น  
 โดยในช่วงแรกความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นค่อนข้างมากแต่เมื่อเวลาอบแก้วนานขึ้นความหนาแน่นจะเพิ่ม  
 ขึ้นเล็กน้อย จนกระทั่งมีค่าคงที่ ทำให้ทราบถึงค่าความหนาแน่นที่จุดสมดุล ณ อุณหภูมิอบแก้วนั้น ๆ  
 ครั้นเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิตอบแก้ว พบว่าความหนาแน่นที่จุดสมดุลจะเปลี่ยนไปและระยะเวลาที่ใช้อบ  
 แก้วยังเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย ทั้งนี้ถ้าอบแก้วที่อุณหภูมิสูงขึ้นระยะเวลาที่ใช้อบแก้วเพื่อให้ได้ค่า  
 ความหนาแน่นที่จุดสมดุลจะใช้เวลาสั้นลง เมื่อพิจารณาความหนาแน่นที่จุดสมดุลกับอุณหภูมิตอบแก้ว  
 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิตอบแก้ว จะทำให้ความหนาแน่นที่จุดสมดุลลดลง ซึ่งสามารถแสดงเป็น  
 ความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 8

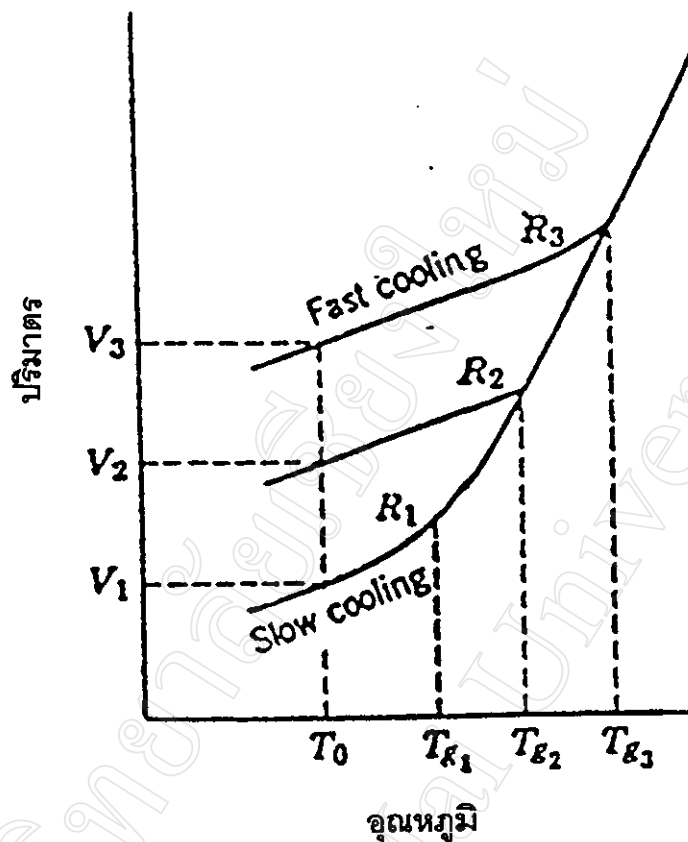


รูป 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นที่จุดสมดุลและอุณหภูมิอบแก้ว [14]

### 1.3.2 อุณหภูมิและอัตราการเย็นตัวของแก้ว

Horst Scholze [6] กล่าวว่า เมื่อแก้วเหลวถูกทำให้เย็นตัวลงจะมีการหดตัวที่เกิดจากการจัดเรียงตัวใหม่ของอะตอมในโครงสร้าง สำหรับในแต่ละอุณหภูมิแก้วจะมีปริมาตรที่แน่นอน โดยใน Transition range นั้น การจัดเรียงตัวของแก้วต้องการระยะเวลาหนึ่งที่เหมาะสม ทั้งนี้ตลอดระยะเวลาในการเย็นตัวลง แก้วจะมีการจัดเรียงตัวใหม่จนกระทั่งเปลี่ยนจากสภาพแก้วเหลวเป็นแก้วแข็ง การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมินี้ สมบัติต่างๆ ของแก้วจะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆ และต่อเนื่อง โดยที่อุณหภูมิสูงแก้วมีการขยายตัวทำให้อะตอมต่างๆ อยู่ห่างกัน ครั้นเมื่อทำการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว อะตอมเหล่านี้จะหยุดการเคลื่อนที่อย่างฉับพลัน (Frozen-in) มีการหดตัวน้อยลง เป็นผลให้แก้วที่อุณหภูมิห้องมีโครงสร้างแบบเปิดและความหนาแน่นต่ำกว่าเมื่อเทียบการเย็นตัวอย่างช้าๆ จึงเห็นได้ว่า ความหนาแน่นของแก้วขึ้นกับอัตราการเย็นตัว โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงของการเปลี่ยนแปลง ครั้นเมื่ออุณหภูมิต่ำลง การหดตัวของแก้วจะเกิดขึ้นได้น้อยและไม่ขึ้นกับอัตราการเย็นตัว หรือกล่าวได้ว่าแก้วหยุดการเปลี่ยนแปลง

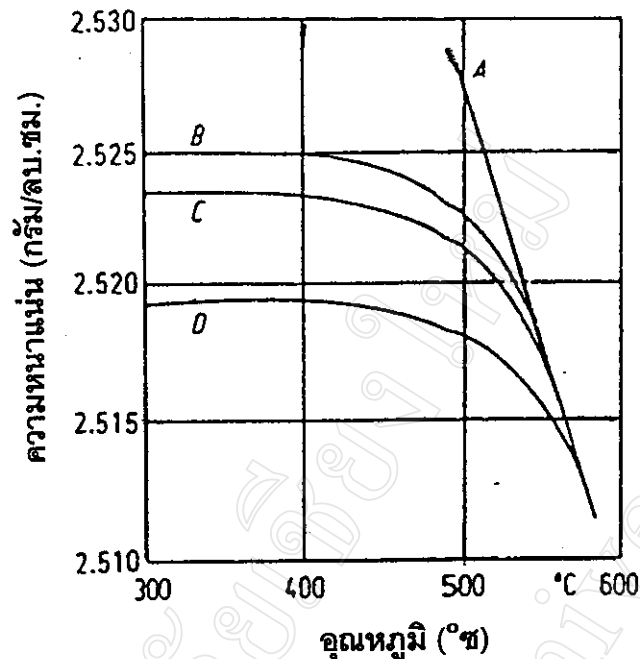
Kingery [15] ได้กล่าวไว้ว่า การเกิดแก้วไม่ได้ขึ้นกับอุณหภูมิที่ลดลงเพียงอย่างเดียว แต่ยังขึ้นอยู่กับอัตราการเย็นตัวด้วย ดังความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรและอุณหภูมิของแก้วในรูปที่ 9



รูป 9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรและเอนทาลปีของแก้วที่มีอัตราการเย็นตัวต่างกัน [15]

ตามรูป 9 แสดงให้เห็นว่า เมื่อลดอุณหภูมิของแก้วจนมาอยู่ในช่วงการเปลี่ยนแปลง ถ้าแก้วเย็นตัวด้วยอัตราที่แตกต่างกัน จะทำให้แก้วมีโครงสร้างที่ต่างกัน โดยอัตราเย็นตัวที่รวดเร็ว ( $R_3$ ) จะทำให้แก้วมีเวลาน้อยในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง จนอุณหภูมิลดต่ำกว่าช่วงการเปลี่ยนแปลง เป็นผลทำให้แก้วมีค่า  $T_g$  สูง ( $T_{g3}$ ) เมื่อเทียบกับแก้วที่ลดลงด้วยอัตราช้าๆ ( $R_2$  และ  $R_1$ ) ซึ่งมีเวลาในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้มาก และเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่องจนอุณหภูมิลดต่ำลง เป็นผลให้แก้วมีค่า  $T_g$  ต่ำ ( $T_{g1} < T_{g2} < T_{g3}$ ) นอกจากนี้แก้วที่มีอัตราการเย็นตัวเร็ว จะมีปริมาตรมากกว่าที่อัตราเย็นตัวช้า จึงมีผลให้มีความหนาแน่นต่ำไปด้วย ดังนั้น ถ้าพิจารณาแก้วที่อุณหภูมิใด ๆ ( $T_0$ ) แก้วนั้นอาจมีปริมาตรเป็น  $V_1$  หรือ  $V_2$  หรือ  $V_3$  ขึ้นกับอัตราการเย็นตัวในช่วงการเปลี่ยนแปลง

H.N.Ritland [14] ได้ทำการศึกษาแก้วบอโรซิลิเกตควารتزใน Transition range เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและอัตราการเย็นตัวของแก้ว ซึ่งผลจากการทดลองชี้ให้เห็นว่า ความหนาแน่นจะลดลงเมื่ออัตราการเย็นตัวของแก้วเพิ่มขึ้น โดยแสดงได้ดังรูปที่ 10



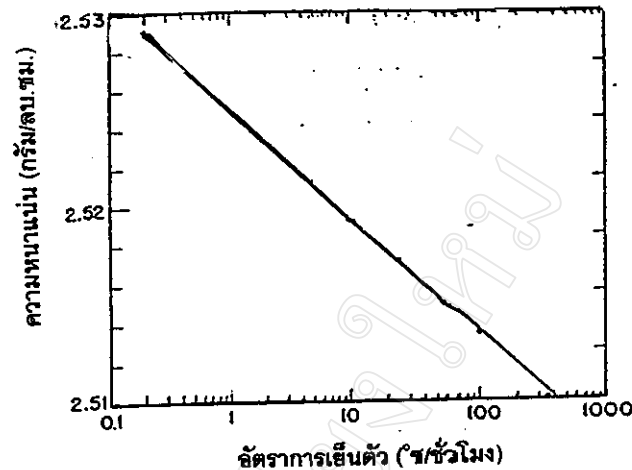
รูป 10 แสดงความหนาแน่นของแก้วบอโรซิลิเกตควาร์นเทียบกับอุณหภูมิที่อัตราการเย็นตัวต่างกัน

- (A) ความหนาแน่นที่จุดสมดุล (B) อัตราเย็นตัว  $1^{\circ}\text{C}/\text{ชั่วโมง}$   
 (C) อัตราเย็นตัว  $1.86^{\circ}\text{C}/\text{ชั่วโมง}$  (D) อัตราเย็นตัว  $9.17^{\circ}\text{C}/\text{ชั่วโมง}$  [14]

ตามรูป 10 พบว่า ที่อัตราการเย็นตัวคงที่ค่าหนึ่ง เช่น อัตรา  $1^{\circ}\text{C} / \text{ชั่วโมง}$  (กราฟเส้น B) เมื่ออุณหภูมิลดลงความหนาแน่นของแก้วจะเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากแก้วจะเกิดการหดตัวโดยอะตอมในโครงสร้างมีการเคลื่อนตัวเข้ามาใกล้กัน การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้จะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิสูง ครั้นเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงจนผ่าน Transition range พบว่า ความหนาแน่นจะคงที่หรือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก โดยอุณหภูมิที่แก้วมีความหนาแน่นคงที่อยู่ที่ประมาณ  $400^{\circ}\text{C}$  และจะคงที่จนกระทั่งถึงอุณหภูมิห้องเช่นเดียวกับที่อัตราการเย็นตัวที่เร็วขึ้นในเส้นกราฟ C และ D ทั้งนี้เส้นกราฟ A แสดงถึงเส้นกราฟสมดุลที่มีอัตราการเย็นตัวที่ช้ามาก จนทำให้แก้วสามารถเข้าสู่สภาพสมดุลได้ดีที่สุด

เมื่อพิจารณาที่อัตราการเย็นตัวที่เร็วขึ้น จะเห็นได้ว่าลักษณะการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นเมื่ออุณหภูมิลดลงจะคล้ายคลึงกัน เนื่องจากที่อัตราการเย็นตัวเร็วขึ้น อะตอมต่างๆ ในโครงสร้างหยุดการเคลื่อนที่อย่างฉับพลัน ทำให้อะตอมอยู่ห่างกันมาก จึงส่งผลต่อความหนาแน่นที่ต่ำ

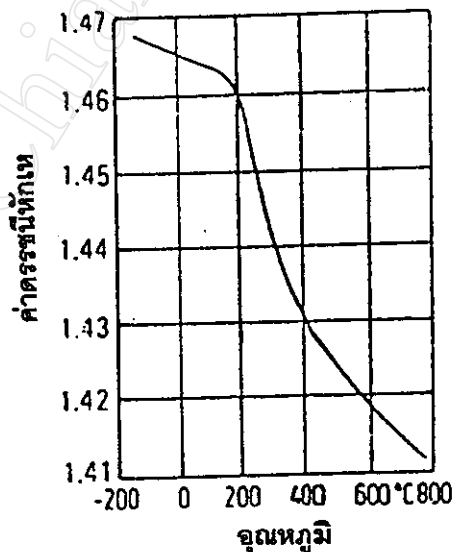
นอกจากนี้ H.N.Rittland ยังได้อธิบายอีกว่า เมื่อลดอุณหภูมิของแก้วลงอย่างรวดเร็ว จะทำให้แก้วมีการเปลี่ยนแปลงภายในค่อนข้างน้อยเมื่อเทียบกับการลดอุณหภูมิอย่างช้าๆ ซึ่งแก้วมีเวลาเพียงพอในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายในได้มาก มีการเปลี่ยนแปลงอย่างช้าๆ และต่อเนื่องจนกระทั่งถึงจุดสมดุลได้ จากนั้นได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นที่อุณหภูมิห้อง และอัตราการเย็นตัว ดังแสดงในรูปที่ 11



รูป 11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นที่อุณหภูมิห้องและอัตราการเย็นตัว [14]

ตามรูป 11 เห็นได้ว่า ความสัมพันธ์ดังกล่าวมีกราฟเส้นตรงที่สามารถใช้ประมาณค่าความหนาแน่นที่อัตราเย็นตัวต่างๆ สำหรับแก้วบอโรซิลิเกตควานี้ได้ และเป็นประโยชน์ในกระบวนการที่ทำให้แก้วมีความเสถียร (Stabilization process) ซึ่งสามารถกระทำด้วยอัตราการเย็นตัวของแก้วที่ต่างกันได้ เพียงแต่จะได้แก้วที่มีโครงสร้างและความหนาแน่นที่ต่างกัน ทั้งนี้โดยทั่วไปนิยมทำให้แก้วมีความเสถียรด้วยอัตราการเย็นตัวที่ช้า ทำให้แก้วเข้าสู่สมดุลได้ดีและได้แก้วที่มีความหนาแน่นสูง

เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงค่าดัชนีหักเหของแก้วเทียบกับอุณหภูมิ ดังแสดงรูปที่ 12 ซึ่งจะเห็นได้ว่าถ้าอุณหภูมิลดลงจะทำให้ค่าดัชนีหักเหเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะช่วงการเปลี่ยนแปลงที่ค่าดัชนีหักเหเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว อันเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแก้ว ดังนั้นในช่วงอุณหภูมินี้แก้วต้องการระยะเวลาที่เพียงพอในการจัดเรียงโครงสร้างของแก้ว



รูป 12 แสดงค่าดัชนีหักเหของแก้วบอโรต ( $B_2O_3$  glass) ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ [6]

สำหรับในช่วงการเปลี่ยนแปลงนั้น ถ้าลดอุณหภูมิด้วยอัตราที่แตกต่างกัน จะทำให้ค่าดัชนีหักเหของแก้วที่อุณหภูมิห้องแตกต่างกันไปด้วย โดยที่อัตราการเย็นตัวเร็วจะทำให้ค่าดัชนีหักเหต่ำกว่าอัตราการเย็นตัวช้าๆ ซึ่งจะเป็นประโยชน์ในการพิจารณากระบวนการอบแก้วให้เหมาะสมและทำให้ได้ค่าดัชนีหักเหที่อุณหภูมิที่ต้องการ

S.K.J. Al-ani และคณะ [16] ได้ศึกษาความสัมพันธ์ของค่าดัชนีหักเหและความหนาแน่นในแก้วที่มีค่าดัชนีหักเหสูง พบว่าค่าทั้งสองนี้จะเปลี่ยนแปลงตามองค์ประกอบในแก้ว อุณหภูมิ ความดัน ซึ่งปัจจัยเหล่านี้เป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแก้วและการกระทำระหว่างอะตอม (Atomic interaction) เป็นผลให้มีค่าดัชนีหักเหและความหนาแน่นของแก้วเปลี่ยนไป ทั้งนี้เมื่อพิจารณาแก้วที่มีองค์ประกอบหนึ่ง การเปลี่ยนแปลงของค่าดัชนีหักเหและความหนาแน่นแสดงความสัมพันธ์ได้เป็นสมการที่ 4

$$\frac{n^2 - 1}{\rho} = C_1$$

|       |        |     |                                 |
|-------|--------|-----|---------------------------------|
| เมื่อ | n      | แทน | ค่าดัชนีหักเห                   |
|       | $\rho$ | แทน | ความหนาแน่น                     |
|       | $C_1$  | แทน | ค่าคงที่ขึ้นกับองค์ประกอบในแก้ว |

ตามสมการเห็นได้ว่าค่าดัชนีหักเหแปรผันตรงกับ ความหนาแน่น จึงทำให้เมื่อทราบค่าใดค่าหนึ่งจะสามารถประมาณอีกค่าหนึ่งได้ ทั้งนี้การนำความสัมพันธ์ดังกล่าวมาใช้ประโยชน์จะทำได้ดีกับแก้วหรือฟิล์มบาง (Thin films)

#### 1.4 แก้วซิลิเกตตะกั่ว

##### 1.4.1 ความหมายของแก้วซิลิเกตตะกั่ว

แก้วซิลิเกตตะกั่ว เป็นแก้วที่มีปริมาณของตะกั่วออกไซด์เป็นองค์ประกอบ ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยหลอม และทำให้แก้วมีค่าหักเหแสงสูง กระจายแสงได้ดี มีความหนาแน่นสูง ผิวแก้วมีความมันวาว (Surface brilliance) ประโยชน์ของแก้วตะกั่วมักใช้เกี่ยวกับงานทางด้านแสง (Optical glass) ทำเป็นแก้วฉีกรังสี สำหรับงานทางด้านศิลปะ (Crystal glass) ทำเป็นกระจกป้องกันรังสี (Radiation shielding window) ทำหลอดเรืองแสง (Fluorescent lamp enveloped) เป็นต้น

แก้วซิลิเกตตะกั่วโดยทั่วไปมีปริมาณของตะกั่วออกไซด์แตกต่างกัน อาจแบ่งได้เป็นแก้วซิลิเกตตะกั่วต่ำ และแก้วซิลิเกตตะกั่วสูง ซึ่งมีปริมาณของตะกั่วออกไซด์ 6 ถึง 20 mol% และมากกว่า 20 mol% ตามลำดับ ทั้งนี้ปริมาณของตะกั่วออกไซด์ในแก้วซิลิเกตตะกั่วสูง อาจมีได้ถึง 90 mol% แก้วซิลิเกตตะกั่วส่วนใหญ่มีสีเหลืองอ่อนหรือสีน้ำตาลขึ้นกับปริมาณของตะกั่วออกไซด์ ถ้ามีปริมาณของตะกั่วออกไซด์สูง แก้วจะมีสีน้ำตาลเข้มขึ้น

นอกจากนี้ ปริมาณของตะกั่วออกไซด์ที่ต่างกันจะส่งผลให้โครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ของแก้วซิลิเกตตะกั่วแตกต่างกันด้วย เช่น การหักเหแสง ความหนาแน่น และการขยายตัวเนื่องด้วยความร้อน ซึ่งจะเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของตะกั่วออกไซด์ แต่สมบัติด้านความแข็งแรง และการทนต่อสารเคมีจะลดลง [2,17]

#### 1.4.2 องค์ประกอบของแก้วซิลิเกตตะกั่ว

ปริมาณของออกไซด์แต่ละชนิดที่เป็นองค์ประกอบของแก้วซิลิเกตตะกั่ว เช่น  $\text{PbO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  เป็นต้น จะมีความหลากหลายเพื่อให้แก้วมีสมบัติและโครงสร้างที่เหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่าง ๆ โดยตัวอย่างองค์ประกอบของแก้วซิลิเกตตะกั่วแต่ละชนิดแสดงดังตารางที่ 1

ตาราง 1 แสดงองค์ประกอบโดยประมาณของแก้วซิลิเกตตะกั่วที่ใช้งานด้านต่างๆ [17]

| การใช้งาน           | PbO | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Li <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO | อื่นๆ                         |
|---------------------|-----|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-----|-------------------------------|
| Lamp tubing         | 22  | 63               | 1                              | -                             | -                 | 7                 | 7                | -   | -                             |
| Lamp tubing         | 29  | 56               | 2                              | -                             | -                 | 4                 | 9                | -   | -                             |
| Iron sealing        | 40  | 41               | -                              | -                             | 2                 | 5                 | 12               | -   | -                             |
| Lighting wear       | 3   | 56               | 10                             | 1                             | -                 | 7                 | 1                | 4   | 12%ZnO+<br>6%F <sup>-</sup>   |
| Solder sealing      | 75  | 3                | 11                             | 11                            | -                 | -                 | -                | -   | -                             |
| Tungsten sealing    | 6   | 73               | 2                              | 15                            | -                 | 4                 | -                | -   | -                             |
| Electron tubes      | 23  | 56               | 2                              | -                             | -                 | 3                 | 10               | 1   | 5%BaO+F <sup>-</sup>          |
| Electron tubes      | 51  | 40               | -                              | -                             | -                 | -                 | 5                | -   | 2%BaO<br>+2%Rb <sub>2</sub> O |
| Radiation shielding | 82  | 5                | 3                              | 10                            | -                 | -                 | -                | -   | -                             |
| Capacitors          | 49  | 42               | -                              | -                             | 1                 | 2                 | 6                | -   | -                             |

### 1.4.3 สมบัติของแก้วซิลิเกตตะกั่ว

สมบัติของแก้วซิลิเกตตะกั่ว มักจะเกี่ยวข้องโดยตรงกับสมบัติทางแสง เช่น การหักเหแสง, การกระจายแสง, การดูดกลืนแสง ดังจะเห็นว่าแก้วซิลิเกตตะกั่วถูกนำไปใช้ประโยชน์ในการทำแก้วทางแสง , หลอดเรืองแสงและหลอดป้องกันรังสี นอกจากนี้ยังเกี่ยวข้องกับความแข็ง , การขยายตัวเนื่องด้วยความร้อน , ความหนาแน่น และการทนต่อสารเคมีในการใช้งานบางอย่าง สมบัติของแก้วซิลิเกตตะกั่วในด้านต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2

ตาราง 2 แสดงสมบัติบางอย่างของแก้วซิลิเกตตะกั่วทางการค้า [17]

| ชนิดของแก้ว         | ดรรชนีหักเห | ความหนาแน่น<br>(กรัม/ลบ.ซม.) | ยังคโมดูลัส<br>psi X 10 <sup>6</sup> | สัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่อง<br>ด้วยความร้อน<br>๑ X 10 <sup>-7</sup> (0-300 °ซ) |
|---------------------|-------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Lamp tubing         | 1.539       | 2.86                         | 8.9                                  | 93                                                                              |
| Lamp tubing         | 1.560       | 3.05                         | 8.6                                  | 89                                                                              |
| Iron sealing        | -           | 3.47                         | 8.4                                  | 124                                                                             |
| Lighting ware       | 1.508       | 2.65                         | -                                    | 69                                                                              |
| Solder sealing      | -           | 5.42                         | 8.0                                  | 84                                                                              |
| Tungsten sealing    | 1.487       | 2.35                         | 9.1                                  | 36                                                                              |
| Electron tubes      | 1.553       | 2.98                         | -                                    | 91                                                                              |
| Electron tubes      | 1.659       | 4.00                         | 7.8                                  | 90                                                                              |
| Radiation shielding | 1.970       | 6.22                         | 7.4                                  | 104                                                                             |
| capacitors          | -           | 3.84                         | 8.4                                  | 102                                                                             |

สมบัติที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งของแก้วซิลิเกตตะกั่ว คือ สมบัติทางด้านความร้อน ที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิของจุดไหลตัว (Flow point), จุดอ่อนตัว จุดอบแก้ว จุดเครียดหรือจุดที่แก้วมีความเสถียร ซึ่งแต่ละจุดจะมีอุณหภูมิดังแสดงในตารางที่ 3

ตาราง 3 แสดงอุณหภูมิที่จุดต่าง ๆ ของแก้วซิลิเกตตะกั่ว [11]

| ชนิดของแก้ว                       | อุณหภูมิที่จุดต่าง ๆ (°ซ) |           |            |           |
|-----------------------------------|---------------------------|-----------|------------|-----------|
|                                   | จุดเครียด                 | จุดอบแก้ว | จุดอ่อนตัว | จุดไหลตัว |
| Lead-alkali silicate - electrical | 395                       | 435       | 626        | 850       |
| Lead-alkali silicate -- high-lead | 395                       | 430       | 580        | 720       |
| High lead 8870                    | 390                       | 430       | 580        | -         |
| High lead 9700                    | 520                       | 565       | 804        | -         |
| High lead 9741                    | 410                       | 450       | 705        | -         |

สมบัติทางกายภาพของแก้วซิลิเกตตะกั่วมีความสำคัญที่แก้วชนิดนี้มีอิทธิพลด้านความสามารถในการเปลี่ยนแปลงไอออนตะกั่ว ทำให้ตะกั่วมีความหลากหลายในการจัดรูปแบบของโครงสร้างได้มากมาย และยังมีอิทธิพลมากที่ทำให้สมบัติทางกายภาพของแก้วซิลิเกตตะกั่วเปลี่ยนแปลงไปด้วย โดยมีข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติที่น่าสนใจดังต่อไปนี้

(1) การเปลี่ยนแปลงของไอออนตะกั่วจะเป็นส่วนที่ทำให้แก้วซิลิเกตตะกั่วไหลตัวด้วยความหนืดค่าหนึ่ง ซึ่งโดยปกติแล้วแก้วซิลิเกตตะกั่วจะไหลตัวได้ดี มีความหนืดต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับแก้วหินปูน (Lime glass)

(2) PbO สามารถทำให้การหลอมตัวของแก้วได้ดีขึ้น ยกตัวอย่างเพื่อเปรียบเทียบจุดหลอมตัวของแก้วอโรซิลิเกต ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) มีจุดหลอมตัวที่  $1250^\circ\text{C}$  ในขณะที่แก้วซิลิเกตตะกั่ว ( $\text{Pb}_2\text{SiO}_4$ ) มีจุดหลอมตัวเพียง  $740^\circ\text{C}$  ด้วยเหตุนี้ PbO จึงถูกนำมาใช้เป็นส่วนประกอบเพื่อทำให้เนื้อแก้วสำหรับทำอานาเมลเกิดการหลอมตัวได้ที่อุณหภูมิต่ำลง และนำมาใช้เพื่อการเป็นตัวประสาน (Solder glass)

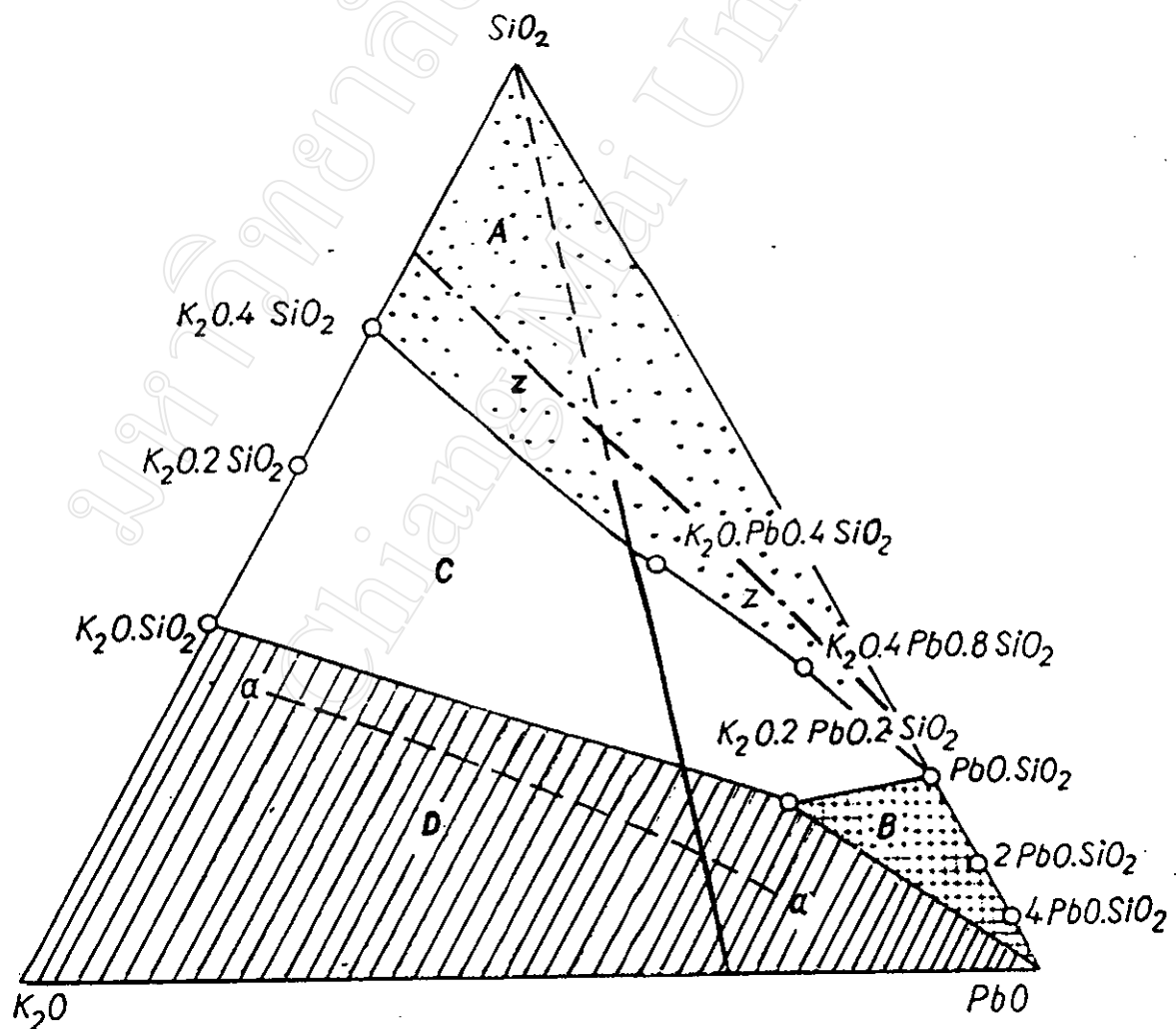
(3) ความสามารถในการเปลี่ยนแปลงของไอออนตะกั่ว จะช่วยให้แก้วมีความสามารถในการละลายได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแก้วอัลคาไลน์ - หินปูน ตัวอย่างเช่น ถ้านำสารประกอบที่มี  $\text{SO}_3$  และ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  เข้าไปผสมในแก้วซิลิเกตตะกั่ว พบว่าสารประกอบเหล่านี้สามารถละลายได้ดีและจะได้ออกมาเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จนกระทั่งมีปริมาณสารประกอบอยู่ในแก้วเหนือจุดอิ่มตัว ครั้นเมื่อปล่อยให้แก้วเย็นตัวลงจะทำให้เกิดการตกผลึกลอยตัวอยู่ในเนื้อแก้ว ดังเช่นการเติมโครเมียมออกไซด์ จะได้ผลึกของโครเมียมอะเวนจูรี ซึ่งคำอธิบายในเรื่องนี้เกี่ยวข้องกับความสามารถในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไอออนตะกั่วที่บริเวณผิวของแผ่นแก้ว ซึ่งจะจัดทิศทางของไอออนไปในทิศทางเดียวกัน ทำให้ไอออนเหล่านี้สัมผัสกับบรรยากาศอยู่ในรูปของ PbO ร่วมกับ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนเพื่อช่วยลดความตึงผิว (Surface tension) [18]

#### 1.4.4 เฟสในแก้วซิลิเกตตะกั่ว

การหลอม PbO อย่างเดียวจะไม่สามารถทำแก้วได้ แต่การมี  $\text{SiO}_2$  จำนวนเพียงเล็กน้อยจะทำให้เกิดแก้วที่มีหน่วยย่อยโครงสร้างเป็น  $\text{SiO}_4$  Tetrahedra ซึ่งจะรวมกันในลักษณะของร่างแหต่อเนื่องที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง PbO กับ  $\text{SiO}_2$  ดังนั้นในการเกิดแก้วซิลิเกตตะกั่วได้มาจากองค์ประกอบ 2 ชนิด (Binary glass) ระหว่าง PbO และ  $\text{SiO}_2$  ตัวอย่างเช่น แก้วที่มีส่วนประกอบของ 90%PbO และ 10% $\text{SiO}_2$  นอกจากนี้ PbO อาจเกิดเป็นแก้วร่วมกับ  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  และ  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ได้เช่นกัน การเกิดแก้วซิลิเกตที่มีปริมาณตะกั่วสูง (High-lead glass) เป็นเรื่องที่น่าสนใจ เพราะเป็นแก้วที่สามารถให้ผลต่างๆ เกิดขึ้นและใช้ประโยชน์ได้หลายแนวทาง

แก้วในระบบ  $\text{PbO} - \text{SiO}_2$  ได้ถูกนำไปใช้ทำเป็นแก้วเทคนิค ทั้งนี้จะพิจารณาปริมาณของ ตะกั่วสูงเป็นสำคัญ ดังกรณีเช่น ส่วนผสมของแก้วซิลิเกตที่มีปริมาณตะกั่วสูงใช้เป็นแผ่นป้องกันรังสี เอกซ์ที่มีองค์ประกอบโดยทั่วไปดังนี้  $\text{SiO}_2$  30.0 – 37.0 ,  $\text{PbO}$  57.0 – 65.0 ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2.0 – 5.0 และ อลคาไลน์ออกไซด์ เช่น  $\text{K}_2\text{O}$  และ  $\text{Na}_2\text{O}$  1.5 – 7.0 (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)

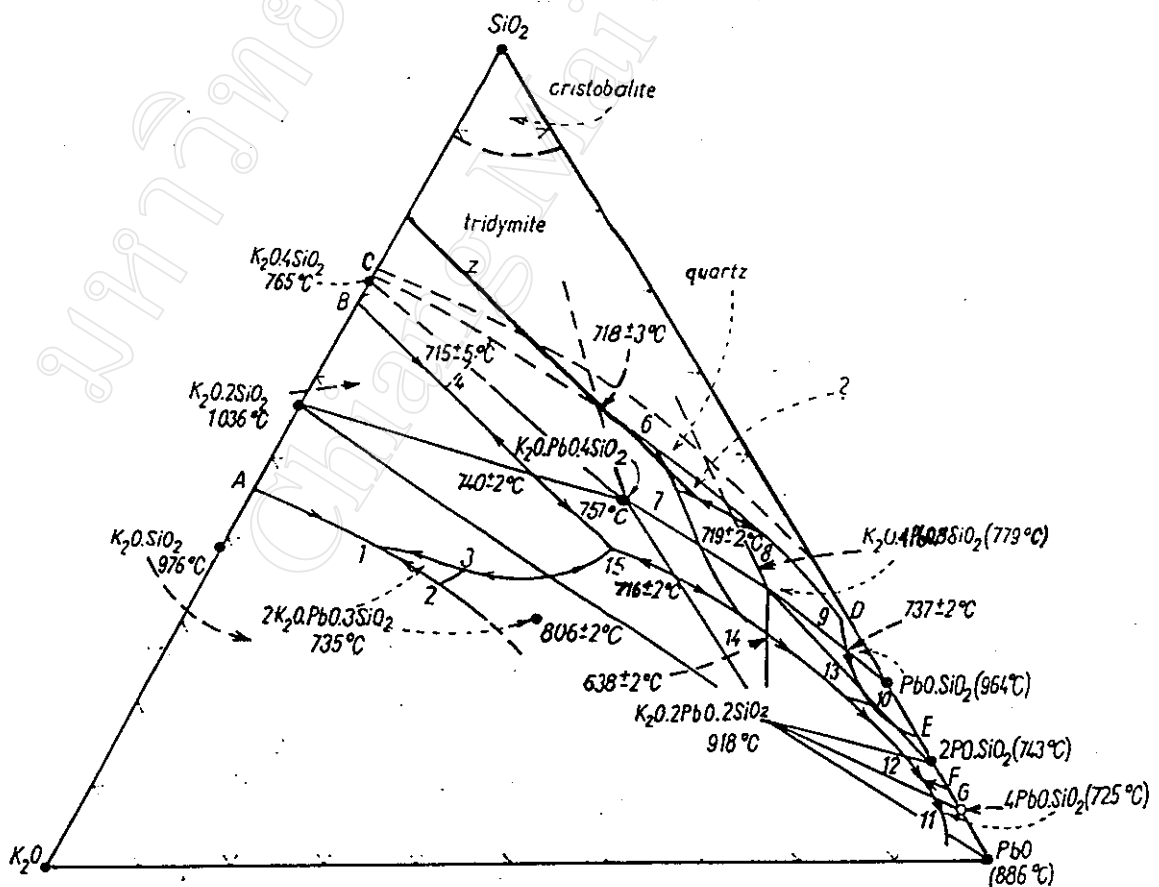
จากการที่แก้วซิลิเกตตะกั่วมีได้หลายองค์ประกอบตามตารางที่ 1 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดและ การใช้งานที่พบว่าองค์ประกอบโดยส่วนใหญ่ประกอบไปด้วย  $\text{K}_2\text{O}$  ,  $\text{PbO}$  ,  $\text{SiO}_2$  นอกจากนี้ ยังมี ออกไซด์ชนิดอื่น ๆ อยู่บ้างเล็กน้อย ดังนั้น ในการพิจารณาเฟสในแก้วซิลิเกตตะกั่ว จึงสามารถ พิจารณาได้จากแผนภาพวัฏภาค (Phase diagram) ในระบบสามองค์ประกอบของ  $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{PbO}$ - $\text{SiO}_2$  ที่ได้ศึกษาโดย Geller , Bunting และ Bezborodov [18] ซึ่งแบ่งส่วนประกอบต่างๆ ในระบบ นี้ด้วยเหตุผลทางเทคนิคเพื่อจำแนกความสำคัญในหลายพื้นที่ ดังแสดงในรูปที่ 13



รูป 13 แสดงการแบ่งกลุ่มขององค์ประกอบในระบบ  $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{PbO}$ - $\text{SiO}_2$  [18]

ตามรูป 13 แก้วในกลุ่ม A เป็นแก้วที่มีปริมาณทั่วไป แก้วกลุ่ม B มีปริมาณของ  $K_2O$  กับ  $PbO$  ค่อนข้างสูง (มากกว่า 70 wt%) แต่ปริมาณ  $SiO_2$  ค่อนข้างต่ำทำให้เป็นแก้วที่สามารถเกิดผลึกได้ (Crystallization) แก้วในกลุ่ม C มีปริมาณของ  $K_2O$  มากขึ้นและบางส่วนมีปริมาณตะกั่วสูงจึงมีความคงทนสารเคมีน้อย สำหรับในกลุ่ม D ที่มีปริมาณของ  $K_2O$  และ  $PbO$  สูงแต่มีปริมาณ  $SiO_2$  ค่อนข้างต่ำอาจทำให้ไม่สามารถเกิดเป็นแก้วได้ จึงเห็นว่าแผนภาพวิภาคของแก้วซิลิเกตตะกั่วต้องพิจารณาถึงปริมาณของออกไซด์แต่ละชนิด ให้มีปริมาณที่เหมาะสม เพื่อทำให้เกิดเป็นแก้วและใช้งานได้ตามความต้องการ

แก้วผลึกตะกั่วและแก้วตะกั่วทางเทคนิค ได้มีการทำขึ้นโดยมีส่วนผสมประกอบด้วยปริมาณ  $PbO$  30 wt% ดังเช่นแก้วในกลุ่ม A ซึ่งจะได้แก้วซิลิเกตตะกั่วเป็น  $K_2O \cdot PbO \cdot 4SiO_2$  โดยแก้วชนิดนี้มักมีลักษณะเฉพาะ คือ การมีอุณหภูมิกลายเป็นของเหลวได้ที่อุณหภูมิต่ำในช่วง 720 ถึง 740 °C และมีการตกผลึกได้น้อย ครั้นเมื่อพิจารณาองค์ประกอบที่มีปริมาณตะกั่วสูงขึ้นเป็น  $K_2O \cdot 4PbO \cdot 8SiO_2$  (จุดหลอมตัว 779 °C) และ  $K_2O \cdot 2PbO \cdot 2SiO_2$  (จุดหลอมตัว 918 °C) โดยอาจมีปริมาณ  $PbO$  ถึง 70 ถึง 71%wt ซึ่งถือว่าปริมาณตะกั่วสูงสุดในระบบ  $K_2O - PbO - SiO_2$  ดังแสดงในรูปที่ 14



รูป 14 แสดงแผนภาพวิภาคในระบบสามองค์ประกอบของ  $K_2O - PbO - SiO_2$  [18]

ตามรูป 14 พบว่าสารประกอบเกิดขึ้นได้หลายชนิด แต่ละชนิดจะเกิดที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ทั้งนี้เมื่อพิจารณาถึงสารประกอบของออกไซด์ทั้ง 3 ชนิด เห็นได้ว่าสารประกอบและอุณหภูมิที่เกิดสารประกอบนั้นแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 4

ตาราง 4 แสดงองค์ประกอบและอุณหภูมิการเกิดสารประกอบในระบบของ  $K_2O - PbO - SiO_2$

| สารประกอบ          | องค์ประกอบ (wt%) |       |         | อุณหภูมิการเกิดสารประกอบ (°C) |
|--------------------|------------------|-------|---------|-------------------------------|
|                    | $K_2O$           | $PbO$ | $SiO_2$ |                               |
| $K_2O.PbO.4SiO_2$  | 16.88            | 40.04 | 43.09   | 757                           |
| $K_2O.PbO.3SiO_2$  | 18.91            | 44.87 | 36.22   | 735                           |
| $K_2O.2PbO.2SiO_2$ | 14.24            | 67.58 | 18.18   | 918                           |
| $K_2O.4PbO.8SiO_2$ | 6.41             | 60.85 | 32.74   | 779                           |

ตามตาราง 4 แก้วซิลิเกตตะกั่วมีอุณหภูมิการเกิดที่ต่ำอยู่ในช่วง 735 – 918 °C และปริมาณของตะกั่วออกไซด์อยู่ในช่วงประมาณ 40 – 67 wt% จึงเห็นได้ว่าเมื่อกล่าวถึงแก้วซิลิเกตตะกั่วในระบบนี้ จึงควรมีปริมาณตะกั่วออกไซด์อยู่ในช่วงดังกล่าว และถ้าพิจารณาถึงแก้วซิลิเกตตะกั่วสูง ผู้ศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับเรื่องแก้วอธิบายว่าควรมีปริมาณตะกั่วออกไซด์ตั้งแต่ 50 wt% ขึ้นไป

#### 1.4.5 บทบาทของตะกั่วที่มีต่อสมบัติของแก้ว

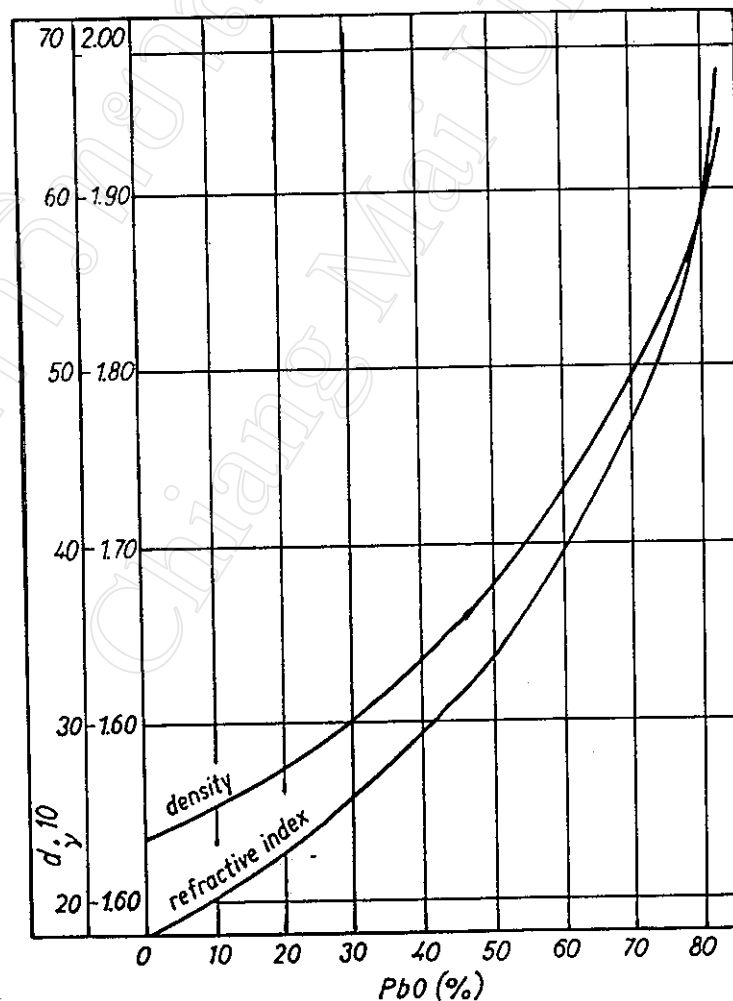
จากการที่แก้วซิลิเกตตะกั่วมีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งตะกั่วเป็นธาตุที่มีน้ำหนักอะตอมสูง (207) ย่อมสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงของไอออนได้ง่าย การเปลี่ยนแปลงในเรื่องนี้จะมีส่วนทำให้แก้วซิลิเกตตะกั่วมีบทบาทเกี่ยวข้องกับสมบัติ(Property) และลักษณะเฉพาะ (Characteristic) สำคัญ 2 ประการ ได้แก่ สมบัติทางแสง (Optical property) ในเรื่องของการหักเห (Refraction) และความหนาแน่น

**สมบัติทางแสง** สำหรับ  $PbO$  เป็นสารประกอบที่มีค่าดัชนีหักเหสูง และกระจายแสงได้ดี ด้วยเหตุนี้จึงทำให้มีบทบาทในเรื่องของการให้สีที่แตกต่างกัน สามารถนำมาใช้ทำแก้วเจียรมัยของผลึกตะกั่วหรือแก้วที่ให้สีหลากหลายในรูปแบบของ Glass stone ซึ่งสมบัติทางแสงของแก้วซิลิเกตตะกั่วได้มีผู้ศึกษาถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ  $PbO$  ในเนื้อแก้วกับค่าดัชนีหักเห ซึ่งสามารถแสดงเป็นสมการอย่างง่ายที่เสนอโดย Meese [18] สำหรับแก้วในระบบ  $K_2O - PbO - SiO_2$

$$(n_D - 1) \times 10^3 = 0.06351x^2 - 0.9416x + 526.4$$

โดย  $x$  คือปริมาณ PbO โดยน้ำหนัก เมื่อแก้วซิลิเกตตะกั่วมีปริมาณ PbO มากขึ้น ย่อมทำให้ค่าดรรชนีหักเหมีค่าสูงขึ้น ซึ่งแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์นี้ได้ดังแสดงในรูปที่ 15

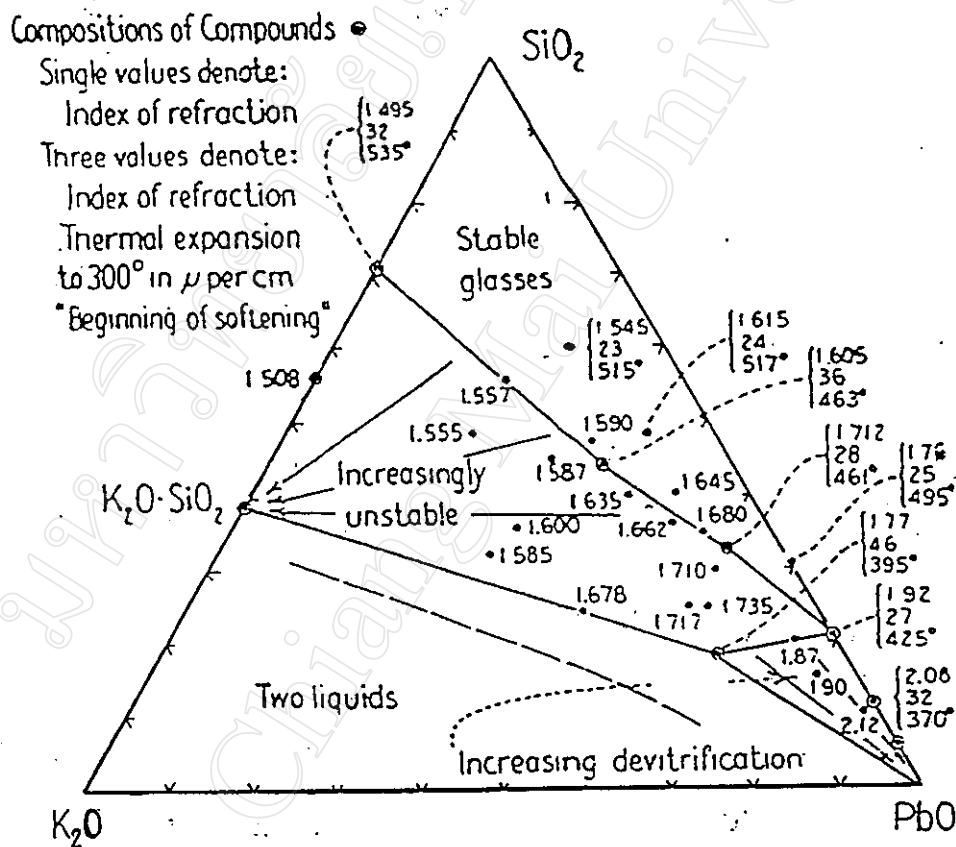
ความหนาแน่น ในท่ามกลางออกไซด์ของธาตุที่มีวาเลนซ์เป็น 2 พบว่า PbO เป็นออกไซด์ที่มีความหนาแน่นสูงสุด และเมื่อเป็นองค์ประกอบในแก้วทำให้แก้วมีน้ำหนักมาก ดังเช่นกรณีแก้วซิลิเกตตะกั่วที่มี 30%PbO จะมีความหนาแน่นเท่ากับ 3.0 กรัม/ลบ.ซม. แต่ถ้าปริมาณ PbO สูงขึ้นเป็น 60 ถึง 65 wt% ค่าความหนาแน่นอาจสูงถึง 6.0 กรัม/ลบ.ซม. และประโยชน์ของแก้วซิลิเกตตะกั่วสูงนี้ได้นำมาใช้เป็นแผ่นป้องกันรังสีเอ็กซ์ ซึ่งเป็นตัวอย่างแก้วที่ผู้ศึกษากำลังให้ความสนใจ ทั้งนี้ Meese [18] ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ PbO กับความหนาแน่นดังรูปที่ 15



รูป 15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ PbO กับค่าดรรชนีหักเหและความหนาแน่น [18]

ตามรูป 15 เมื่อเปรียบเทียบค่าดัชนีหักเหและความหนาแน่นของแก้วซิลิเกตตะกั่วในระบบ  $K_2O - PbO - SiO_2$  เห็นได้ว่าเส้นกราฟมีลักษณะเฉพาะคล้ายกัน เพียงแต่ในระยะเริ่มต้นที่มีปริมาณตะกั่วต่ำ ค่าทั้ง 2 อาจแตกต่างกัน แต่เมื่อปริมาณตะกั่วสูงทำให้ค่าทั้ง 2 มีการเปลี่ยนแปลงที่ใกล้เคียงกัน โดยเฉพาะเมื่อมีปริมาณ  $PbO$  มากกว่า 70 wt% ขึ้นไป อย่างไรก็ตามบทบาทของแก้วซิลิเกตตะกั่วสูงที่เกี่ยวข้องกับค่าดัชนีหักเหและความหนาแน่นถือว่าเป็นบทบาทที่สำคัญสามารถนำมาศึกษาการเปลี่ยนแปลงของไอออนตะกั่วได้อย่างชัดเจนและง่ายต่อการติดตาม

นอกจากนี้ยังได้มีผู้ศึกษาที่แสดงค่าดัชนีหักเห โดยระบุไว้ในส่วนประกอบกลุ่มต่างๆ ของแก้วระบบ  $K_2O - PbO - SiO_2$  ดังแสดงในรูปที่ 16 (สอดคล้องกับการแบ่งกลุ่มในรูปที่ 13) รวมถึงการระบุค่าการขยายตัวเนื่องด้วยความร้อนและจุดเริ่มอ่อนตัวของแก้ว



รูป 16 แสดงค่าดัชนีหักเหแสง, การขยายตัวเนื่องด้วยความร้อนและจุดเริ่มอ่อนตัวของแก้วในระบบสามองค์ประกอบของ  $K_2O - PbO - SiO_2$  [19]

ตามรูป 16 เห็นได้ว่า แก้วกลุ่ม A ในส่วนที่มีปริมาณของ  $SiO_2$  สูง มีค่าหักเหแสงอยู่ในช่วง 1.545 – 1.615 การขยายตัวเนื่องด้วยความร้อนอยู่ในช่วง 23 – 24  $\mu/cm$ . และจุดเริ่มอ่อนตัวประมาณ 515 – 517 °ซ สำหรับส่วนที่มีปริมาณ  $PbO$  สูงมากขึ้น ค่าดัชนีหักเห, ค่าการขยาย

ตัวเนื่องด้วยความร้อนจะสูงขึ้น ในขณะที่จุดเริ่มอ่อนตัวลดลง แก้วในกลุ่ม B ซึ่งเป็นแก้วที่มีปริมาณตะกั่วสูงขึ้น จะมีดัชนีหักเหและการขยายตัวเนื่องด้วยความร้อนสูงเมื่อเทียบกับแก้วในกลุ่ม A สำหรับจุดเริ่มอ่อนตัวของแก้วนั้นค่อนข้างต่ำ อยู่ในช่วง  $370 - 425^{\circ}\text{C}$  สำหรับกรณีของแก้วในกลุ่ม C มีค่าดัชนีหักเหเป็นช่วงที่กว้าง คือ อยู่ในช่วง  $1.508 - 1.735$  และในกลุ่ม D ไม่สามารถระบุค่าดังกล่าวได้ เนื่องจากไม่สามารถเกิดเป็นแก้ว [19]

### 1.5 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาการผ่นคลายในแก้วซิลิเกตตะกั่วสูงชนิดหนึ่ง โดยหาความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ - ระยะเวลาของการอบแก้ว - อัตราการเย็นตัวของแก้ว ที่มีผลต่อค่าดัชนีหักเหและความหนาแน่น

### 1.6 ขอบเขตการวิจัย

1. องค์ประกอบของแก้วซิลิเกตที่มีปริมาณตะกั่วสูงอยู่ในระบบ  $\text{K}_2\text{O} - \text{PbO} - \text{SiO}_2$  โดยมีส่วนผสม (wt%) ประกอบด้วยตะกั่วแดง 71.67 โปแตสเซียมคาร์บอเนต 12 และทรายจากโรงงานแก้ว จ.ระยอง 16.33

2. อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองอยู่ในช่วงอุณหภูมิการแปรเปลี่ยนสภาพเป็นแก้ว (Transition range) ได้แก่ อุณหภูมิ  $T_g - 50^{\circ}\text{C}$ ,  $T_g^{\circ}\text{C}$  และ  $T_g + 50^{\circ}\text{C}$