



## รายงานการวิจัย

ความสามารถทางโฟโตคาตาลิติกของเคลือบแก้ว-เซรามิกสำหรับ

กระเบื้องเซรามิกแบบเผาเร็ว

(Photocatalytic Activity of Glass-ceramic Glaze for

Fast Firing Ceramic Tiles)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



## รายงานการวิจัย

ความสามารถทางโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว-เซรามิกสำหรับ  
กระเบื้องเซรามิกแบบเผาเร็ว  
(Photocatalytic Activity of Glass-ceramic Glaze for  
Fast Firing Ceramic Tiles)

ผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จิรัชญา อายะวรรณ

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการแต่เพียงผู้เดียว

ธันวาคม 2563

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ผู้ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัย ด้วยการสนับสนุนในครั้งนี้ผู้วิจัยสามารถนำแนวคิดที่มีออกมาสู่การทำวิจัยจริงจนประสบผลสำเร็จ ทำให้ ได้เทคโนโลยีที่สำคัญอันจะเป็นพื้นฐานในการพัฒนาความสามารถทางโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว-เซรามิกสำหรับกระเบื้องเซรามิกแบบเผาเร็ว เพื่อเป็นประโยชน์ต่อไปสำหรับการผลิตกระเบื้องเซรามิกในอุตสาหกรรม

ขอขอบคุณ นักศึกษาระดับปริญญาโท สาขาวิศวกรรมเซรามิก เจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการวิศวกรรมเซรามิก F6/1 และเจ้าหน้าที่ประจำศูนย์เครื่องมือ F10 ที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการทำทดลองต่างๆ ตลอดจนผู้ที่เกี่ยวข้องทุกท่านที่ไม่ได้กล่าวนามไว้ ณ ที่นี้ ที่ได้ให้กำลังใจและมีส่วนช่วยเหลือให้ผู้ดำเนินโครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ท้ายที่สุด ผู้วิจัยหวังว่าโครงการวิจัยนี้จะ เป็นประโยชน์กับผู้สนใจไม่มากนัก



จิรัชญา อายะวรรณ

ผู้วิจัย

ธันวาคม 2563

## บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลการเติมสารเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  และสารผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติก ของเคลือบแก้ว-เซรามิกบนกระเบื้องเซรามิกแบบเผาเร็ว เพื่อการพัฒนาผลิตภัณฑ์กระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิกที่สามารถทำความสะอาดตัวเองได้ โดยไม่จำเป็นต้องมีการเคลือบทับชั้น  $\text{TiO}_2$  ที่ผิวนอกของกระเบื้องเคลือบเซรามิกอีกครั้ง เพื่อลดขั้นตอนและค่าใช้จ่ายด้านวัตถุดิบและพลังงานในการผลิตกระเบื้องเคลือบ แต่สามารถเพิ่มประโยชน์ในการใช้งานรวมทั้งเพิ่มความแข็งแรงทนทานของกระเบื้อง โดยศึกษาผลของปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  และสารผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ตลอดจนอุณหภูมิและอัตราในการเผาที่มีผลต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว-เซรามิก ที่ใช้ฟritแก้วเป็นวัตถุดิบ

การศึกษาพบว่า การเติมสารเร่งปฏิกิริยา  $\text{TiO}_2$  เพียงอย่างเดียว โดยไม่มีการเติม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ทั้งในเคลือบฟrit และเคลือบแก้ว-เซรามิก ส่งผลให้  $\text{TiO}_2$  เปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก Anatase ไปเป็น Rutile ทั้งหมดหลังจากเผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  ซึ่งมีสมบัติโฟโตคาตาไลติกต่ำมาก ส่วนการเติมสารผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ในสัดส่วน 52/48 จนถึง 48/52 โดยน้ำหนัก ในเคลือบฟrit ไม่พบเฟสเดี่ยวของ Rutile  $\text{TiO}_2$  แยกออกมา แต่  $\text{TiO}_2$  จะรวมตัวกับ BaO ในฟritเกิดสารประกอบ Barium Titanium Oxide ( $\text{BaTiO}_x$ ) ซึ่งเป็นเฟสที่มีความสามารถด้านโฟโตคาตาไลติกได้ดีกว่าเฟส Rutile  $\text{TiO}_2$  ขณะที่การเติมสารผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ในเคลือบแก้ว-เซรามิก การเกิดเฟส Rutile  $\text{TiO}_2$  จะพบน้อยลง เมื่อสัดส่วน  $\text{Al}_2\text{O}_3$  เพิ่มขึ้น การเผาเคลือบสารผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่  $700^\circ\text{C}$  ก่อนใช้ทำเคลือบ จะสามารถขัดขวางการเกิดเฟส Rutile  $\text{TiO}_2$  ในระหว่างการเผาเคลือบได้อย่างสมบูรณ์ และยังสามารถขัดขวางการเปลี่ยนเฟส Anatase  $\text{TiO}_2$  ไปเป็น Rutile  $\text{TiO}_2$  ในเคลือบแก้ว-เซรามิกหลังเผาที่  $1200^\circ\text{C}$  โดยไม่มีผลต่อเฟสอื่นๆที่เกิดจากใช้ฟritและเศษแก้วในการทำเคลือบแก้ว-เซรามิก

เคลือบฟritผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  เผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  พบปริมาณการสลายเมทิลีนบลูกว่า 44% จากการทดสอบต่อเนื่อง 60 นาที ขณะที่ในเคลือบแก้ว-เซรามิก สามารถสลายเมทิลีนบลูที่ประมาณ 32% แต่หลังการผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  พบว่าการสลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นมาอยู่ในช่วง 42-46% ซึ่งเป็นผลมาจากการแคลไซน์  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ก่อนการเผาเคลือบ สามารถขัดขวางการเกิดเฟส Rutile  $\text{TiO}_2$  ในระหว่างการเผาเคลือบได้อย่างสมบูรณ์ และยังสามารถขัดขวางการเปลี่ยนเฟส Anatase  $\text{TiO}_2$  ไปเป็น Rutile  $\text{TiO}_2$  ในเคลือบแก้ว-เซรามิก จึงทำให้เคลือบแก้ว-เซรามิกสามารถสลายสารอินทรีย์ได้จากกระบวนการโฟโตคาตาไลติกภายใต้แสงยูวีและแสงที่ตามองเห็น

## Abstract

This research aims to study the additions of the  $\text{TiO}_2$  and mixed  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  photocatalysts on the photocatalytic capability of glass-ceramic glaze on fast-firing ceramic tiles. This is to develop the self-cleaning glass-ceramic glazed tiles without coating the  $\text{TiO}_2$  layer on the outer surface of the glazed-ceramic tiles. Also, the self-cleaning glass-ceramic glazed tiles can reduce the manufacturing process and cost, but enhance the utility and durability of ceramic tiles. This work was conducted by study the content and particle size of the  $\text{TiO}_2$  and mixed  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  photocatalysts, firing temperature, and firing rate on the photocatalytic capability of glass-ceramic glaze on fast-firing ceramic tiles prepared from glass frit raw material.

The study showed that the addition of solely  $\text{TiO}_2$  without using  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in frit or glass-ceramic glazes resulted in the transformation of  $\text{TiO}_2$  from anatase to rutile phase after firing at  $1200^\circ\text{C}$ , in which the photocatalytic activity was low. The addition of the mixed  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (52/48 up to 48/52 by weight) in the frit glaze, no segregation of the single rutile  $\text{TiO}_2$  was observed.  $\text{TiO}_2$  reacted with  $\text{BaO}$  in the frit, and form barium titanium oxide ( $\text{BaTiO}_x$ ), which had better photocatalytic activity than rutile  $\text{TiO}_2$ . Meanwhile, the reduction of the rutile  $\text{TiO}_2$  phase was observed with an increase in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content after the addition of mixed  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  in the glass-ceramic glaze. The calcination of mixed  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $700^\circ\text{C}$  before glaze preparation completely suppressed the formation of rutile  $\text{TiO}_2$  during the glaze-firing process. It also suppressed the transformation of anatase  $\text{TiO}_2$  to rutile  $\text{TiO}_2$  in the glass-ceramic glaze after firing at  $1200^\circ\text{C}$  without any effect on the other phases in the glass-ceramic glaze.

Mixed  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  in frit glaze and firing at  $1200^\circ\text{C}$  exhibited the degradation of methylene blue more than 44% from continual test for 60 min, whereas the glass-ceramic glaze degraded the methylene blue up to 32%. However, after mixing the calcined  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mixture at  $700^\circ\text{C}$ , the degradation of methylene blue was enhanced to the range of 42-46%. The calcination of mixed  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  before glazing caused the inhibition of the low-photocatalytic rutile  $\text{TiO}_2$  formation, and the transformed anatase  $\text{TiO}_2$  to rutile  $\text{TiO}_2$  during glaze firing. Therefore, the glass-ceramic glazes enabled to degrade the organic substance using the photocatalytic activity under UV-visible light.

## สารบัญ

เรื่อง	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	จ
สารบัญตาราง	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	2
1.1 ที่มาและความสำคัญ	2
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	5
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
บทที่ 2 ปรัชมนวัตกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 การทบทวนนวัตกรรม	6
2.2 ทฤษฎี สมมติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	11
บทที่ 3 วัสดุอุปกรณ์และวิธีการทดลอง	13
3.1 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์	13
3.2 แบบแผนดำเนินงานวิจัย	15
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	22
4.1 ผลการทดลองตอนที่ 1	22
4.2 ผลการทดลองตอนที่ 2	23
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	54
เอกสารอ้างอิงงานวิจัย	55
ประวัติผู้วิจัย	57

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้าง 3-D ของอนาเทส (Anatase) และรูไทล์ (Rutile)	6
2.2 แถบเวเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) ถูกแยกจากกันด้วยแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) ซึ่งมีความกว้างเท่ากับพลังงานค่าหนึ่ง (Eg) ในกระบวนการโฟโตคาตาไลติกในน้ำโดยใช้สารไททาเนียมไดออกไซด์	8
2.3 การทำความสะอาดตัวเองของผิวเคลือบ (Self-cleaning glazing) ของชั้นฟิล์มบางบนผิวผลิตภัณฑ์ ภายใต้การแผ่รังสีของแสงอาทิตย์	9
2.4 ความสามารถของของเหลวในการรักษาหน้าสัมผัสกับพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ (Wettability) แบ่งออกเป็นพื้นผิวที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic)	9
3.1 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย	15
3.2 ED – XRF Horiba XGT-5200 X-ray Analytical Microscope	16
3.3 Dilatometer NETZSCH DIL 402EP	17
3.4 X-ray diffraction: XRD Bruker D8 ADVANCE	19
3.5 Au-sputter Neo-Coater MP19020NCTR	20
3.6 Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM/EDX) JEOL JSM-6010 LV	20
3.7 UV-Vis Spectrophotometer (Jasco V-7200)	21
4.1 โครงสร้างทางจุลภาคของเคลือบพริตสุตรที่ 1F หลังเผา 1200 °C ที่กำลังขยาย 2500 เท่า พร้อมด้วยธาตุองค์ประกอบจากการวิเคราะห์ EDX ที่ตำแหน่ง spectrum 1 และ 4	24

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
4.2 โครงสร้างทางจุลภาคของเคลือบพริตสูตรที่ 2F หลังเผา 1200 °C ที่กำลังขยาย 2500 เท่า พร้อมด้วยธาตุองค์ประกอบจากการวิเคราะห์ EDX ที่ตำแหน่ง spectrum 1 และ 4	25
4.3 โครงสร้างทางจุลภาคของเคลือบพริตสูตรที่ 3F หลังเผา 1200 °C ที่กำลังขยาย 2500 เท่า พร้อมด้วยธาตุองค์ประกอบจากการวิเคราะห์ EDX ที่ตำแหน่ง spectrum 1 2 3 และ 8	25
4.4 โครงสร้างทางจุลภาคของเคลือบพริตสูตรที่ 4F หลังเผา 1200 °C ที่กำลังขยาย 2500 เท่า พร้อมด้วยธาตุองค์ประกอบจากการวิเคราะห์ EDX ที่ตำแหน่ง spectrum 1 และ 4	26
4.5 องค์ประกอบเฟสเคลือบแต่ละสูตรหลังเผาที่ 1200°C	28
4.6 กราฟแสดงค่าปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบพริตที่เวลาต่างๆ	30
4.7 SEM-EDX สูตรที่ 1 100%TiO <sub>2</sub> เผาที่ 1100°C	33
4.8 SEM-EDX สูตรที่ 1 100%TiO <sub>2</sub> เผาที่ 1200°C	33
4.9 SEM-EDX สูตรที่ 4 100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> เผาที่ 1100°C	34
4.10 SEM-EDX สูตรที่ 4 100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> เผาที่ 1200°C	35
4.11 SEM-EDX สูตรที่ 1 100%TiO <sub>2</sub> เผาที่ 1200°C	36
4.12 SEM-EDX สูตรที่ 2 52%TiO <sub>2</sub> + 48% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> เผาที่ 1200°C	36



## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
4.13 SEM-EDX สูตรที่ 3 48%TiO <sub>2</sub> + 52%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> เเผาที่ 1200°C	37
4.14 SEM-EDX สูตรที่ 4 100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> เเผาที่ 1200°C	37
4.15 SEM-EDX สูตรที่ 2 52%TiO <sub>2</sub> + 48%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ไม่แคลไซน์	38
4.16 SEM-EDX สูตรที่ 2 52%TiO <sub>2</sub> + 48%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> แคลไซน์ 700°C	39
4.17 SEM-EDX สูตรที่ 2 52%TiO <sub>2</sub> + 48%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> แคลไซน์ 1200°C	39
4.18 SEM-EDX สูตรที่ 3 48%TiO <sub>2</sub> + 52%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ไม่แคลไซน์	40
4.19 SEM-EDX สูตรที่ 3 48%TiO <sub>2</sub> + 52%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> แคลไซน์ 700°C	41
4.20 SEM-EDX สูตรที่ 3 48%TiO <sub>2</sub> + 52%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> แคลไซน์ 1200°C	41
4.21 XRD แสดงการเปลี่ยนเฟสของ TiO <sub>2</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C และ 1200°C	42
4.22 XRD แสดงการเปลี่ยนเฟสของ TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C และ 1200°C	43
4.23 XRD แสดงผลของอุณหภูมิการเผาต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสในเคลือบแก้ว-เซรามิก	44
4.24 XRD แสดงผลของสัดส่วน TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ต่อการเปลี่ยนเฟสในเคลือบแก้ว-เซรามิก เเผาที่ 1200°C	46
4.25 XRD แสดงผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของชิ้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิก สูตรที่ 2 เเผาที่ 1200°C	48
4.26 XRD แสดงผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของชิ้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิก สูตรที่ 3 เเผาที่ 1200°C	49
4.27 กราฟแสดงค่าปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู ที่เวลา 60 นาที หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาลีติกของเคลือบแก้ว-เซรามิกทั้ง 4 สูตร	52

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
4.28 กราฟแสดงค่าปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู ที่เวลา 60 นาที หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาลิติกของเคลือบแก้ว-เซรามิกจาก อนุกรมไมแคลไซน์ $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ต่างกัน	52



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 วัตถุประสงค์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย	13
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย	13
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย	14
3.4 ส่วนผสมของเคลือบฟريت	18
3.5 ส่วนผสมของเคลือบแก้ว-เซรามิก	18
4.1 ผลขององค์ประกอบทางเคมีของฟريت และเศษแก้ว (cullet)	22
4.2 สรूपอกไซด์องค์ประกอบหลัก	22
4.3 ชิ้นงานเคลือบฟريتหลังเผาที่ 1200°C	23
4.4 สรूपความแตกต่างของสัญญาณผลึกที่พบและธาตุองค์ประกอบในเคลือบฟريتทั้ง 4 สูตร	26
4.5 สรूपองค์ประกอบเฟสของเคลือบทั้ง 4 สูตรหลังเผาที่ 1200°C	28
4.6 ค่า Absorbance (A) และปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบฟريتที่เวลาต่างๆ	29
4.7 ชิ้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิกหลังเผา	31
4.8 ค่า Absorbance (A) และปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลูที่ เวลา 60 นาที หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว-เซรามิก	51

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันเรามักได้ยินคำว่า “Self-cleaning” มากับผลิตภัณฑ์ในชีวิตประจำวันหลายประเภท รวมถึงวัสดุสำหรับการปลูกสร้างพวกกระเบื้องเซรามิกชนิดต่างๆ ซึ่งก็หมายถึงได้มีการพัฒนาคุณสมบัติโดยการติดตั้งส่วนประกอบพิเศษให้กระเบื้องเซรามิก สามารถทำความสะอาดหรือฆ่าเชื้อโรคได้เมื่อมีของเหลวไหลผ่านหรือมีอากาศสัมผัสกับพื้นผิวของส่วนประกอบพิเศษนั้น ทำให้สามารถรักษาความสะอาดของผิวกระเบื้องเซรามิก ยืดอายุการใช้งานและทำให้พื้นที่ที่มีการติดตั้งกระเบื้องเซรามิกชนิดนี้ดูใหม่อยู่เสมอ

ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ที่มีความสามารถในการกำจัดสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำหรืออากาศโดยกระบวนการใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตหรือแสงยูวี ฉายลงไปยังพื้นผิวไททาเนียมออกไซด์ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติก (Photocatalytic) ของอิเล็กตรอนและโฮลในไททาเนียมออกไซด์กับออกซิเจนและโมเลกุลของน้ำ ทำให้เกิดอนุมูลของออกไซด์และไฮโดรเจนที่มีประจุ ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนท์ที่สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆได้ [1] อย่างไรก็ตามในการสร้างระบบพื้นผิวที่สามารถฆ่าเชื้อโรคหรือทำความสะอาดตัวเองบนพื้นฐานของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ในปัจจุบันทำได้โดยการสร้างชั้นบางๆ ของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ ลงบนผิวเคลือบด้านนอกของกระเบื้องเซรามิก หรือผิวนอกสุดของผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่จะสามารถรับแสงที่มาจากกระทบได้เต็มที่ วิธีการนี้แม้ว่าจะเป็นการเพิ่มพื้นที่การรับแสงยูวีที่มากกระตุ้น แต่ในกระบวนการผลิตก็จำเป็นต้องมีการเพิ่มขั้นตอนและค่าใช้จ่ายในส่วนดังกล่าว [2-3] นอกจากนี้ชั้นฟิล์มบางไททาเนียมไดออกไซด์ยังมีข้อจำกัดในการใช้งานกับกระเบื้องที่ติดตั้งภายในอาคาร เพราะปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติกของไททาเนียมไดออกไซด์ จำเป็นต้องถูกกระตุ้นจากแสงยูวี ซึ่งมีความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร เพื่อให้มีพลังงานอย่างน้อยเท่ากับช่องว่างพลังงานในไททาเนียมไดออกไซด์ และพอที่จะกระตุ้นให้เกิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลสำหรับปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติก [2]

มีงานวิจัยจำนวนหนึ่งที่พยายามพัฒนาประสิทธิภาพและปรับปรุงวิธีการเคลือบสารไททาเนียมไดออกไซด์ บนผิวของกระเบื้องเซรามิกในรูปแบบที่ต่างออกไปจากเดิม โดยการเติมสารไททาเนียมไดออกไซด์ลงไปผสมในน้ำเคลือบที่ใช้เคลือบกระเบื้อง แทนการเคลือบชั้นอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ทับอีกครั้งหลังการเผาเคลือบกระเบื้องเซรามิก แต่กลับพบว่ากระเบื้องเซรามิกดังกล่าวไม่สามารถแสดงปฏิกิริยาทางโฟโตคาตาไลติกได้อย่างชัดเจน เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์จากแบบอนาเทสไปเป็นแบบรูไทล์ ซึ่งมีคุณสมบัติทางโฟโตคาตาไลติกต่ำกว่า [4] ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเผาเคลือบกระเบื้องเซรามิกที่ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกดังกล่าว [5] อย่างไรก็ตามงานวิจัยที่ผ่านมาเป็นเพียงการศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาเคลือบเท่านั้น ในขณะที่ปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติก ยังขึ้นกับปริมาณของสารไททาเนียมไดออกไซด์ รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงรูปผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ในชั้นเคลือบ โดยในปัจจุบันยังไม่พบงานวิจัยชิ้นใดที่มีการศึกษาปัจจัยดังกล่าว รวมถึงการหาวิธีที่จะตรึงโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ให้อยู่ในรูปผลึกที่มีความสามารถทางโฟโตคาตาไลติกสูง แม้จะผ่านอุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียสในการเผาเคลือบเซรามิก

ทางผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะพัฒนาความสามารถในการทำความสะอาดตัวเองของผิวเคลือบกระเบื้องเซรามิก โดยให้ความสนใจในการนำเคลือบแก้ว-เซรามิก (Glass-ceramic glaze) มาใช้ และมีการเติมสารไททาเนียมไดออกไซด์ หรือสารผสมระหว่างไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ลงในเคลือบ เพื่อเป็นสารเร่งปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติกของกระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิกหลังเผา และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติก ซึ่งจะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการทำความสะอาดตัวเองของผิวเคลือบกระเบื้อง จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเติมอะลูมิเนียมออกไซด์ลงในไททาเนียมไดออกไซด์ มีผลในการขัดขวางการเกิดโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ในไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งมีคุณสมบัติโฟโตคาตาไลติกต่ำกว่าโครงสร้างผลึกแบบอนาเทส [6] นอกจากนี้การเติมอะลูมิเนียมออกไซด์ ยังส่งผลต่อการลดลงของช่องว่างพลังงาน (Band gap) ในไททาเนียมไดออกไซด์ทั้งในรูปผลึกแบบอนาเทสและรูไทล์ ส่งผลให้สามารถขยายการตอบสนองต่อพลังงานแสงจากช่วงยูวีไปสู่แสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ซึ่งมีความยาวคลื่นในช่วง 400-700 นาโนเมตร ในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติก [7]

เคลือบแก้ว-เซรามิก (Glass-ceramic glaze) ที่นำมาใช้เป็นเคลือบที่มีการพัฒนาต่อมาจากเคลือบฟริต (Frit glaze) เพื่อปรับผิวเคลือบให้มีตำหนิพูนลดลง เพิ่มความความแข็งแรงทนทานต่อการขีดสี และความทนทานต่อสารเคมีมากขึ้น โดยในเคลือบแก้วเซรามิกจะมีส่วนของผลึก (Crystalline phase) กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเนื้อแก้ว (Glass matrix) [8] ซึ่งการทำให้เกิดผลึกในชั้นเคลือบแก้ว-เซรามิกมีความเหมาะสมอย่างมากกับเทคโนโลยีการเผาเร็ว (Fast firing) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมกระเบื้อง เนื่องจากกระบวนการเผาเร็วจะเป็นการควบคุมการตกผลึกในเนื้อเคลือบรวมทั้งความสามารถในการไหลตัวของเคลือบ [9-10] เมื่อเทียบกับกระเบื้องเคลือบแบบดั้งเดิมผลิตภัณฑ์กระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิกจึงมีข้อได้เปรียบในเรื่องของความทนทานต่อสารเคมีต่างๆ และความแข็งแรงเชิงกล นอกจากนี้แล้วในด้านการผลิตยังสามารถลดค่าใช้จ่ายด้านวัตถุดิบและพลังงาน เนื่องจากสามารถทำให้เกิดผลึกในเคลือบแก้ว-เซรามิกโดยกระบวนการเผาเร็ว จึงไม่จำเป็นต้องใช้สารก่อผลึกที่ทำให้เคลือบมีความทึบแสง (Opacifier) [11] ดังนั้นการใช้เคลือบแก้ว-เซรามิกในการผลิตกระเบื้องด้วยกระบวนการเผาเร็ว จึงถูกคาดหวังว่าจะสามารถควบคุมการเกิดผลึกในชั้นเคลือบที่มีการเติมสารไททาเนียมไดออกไซด์ และสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ลงไปเป็นส่วนผสมในน้ำเคลือบเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางโฟโตคาตาไลติก

งานวิจัยชิ้นนี้จึงมีจุดประสงค์เพื่อศึกษาผลการเติมสารเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ และสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติก ของเคลือบแก้ว-เซรามิกบนกระเบื้องเซรามิกแบบเผาเร็ว เพื่อการพัฒนาผลิตภัณฑ์กระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิกที่สามารถทำความสะอาดตัวเองได้ โดยไม่จำเป็นต้องมีการเคลือบทับชั้นไททาเนียมไดออกไซด์ที่ผิวนอกของกระเบื้องเคลือบเซรามิกอีกครั้ง จึงเป็นการลดขั้นตอนและค่าใช้จ่ายด้านวัตถุดิบและพลังงานในการผลิตกระเบื้องเคลือบ แต่สามารถเพิ่มประโยชน์ในการใช้งานรวมทั้งเพิ่มความแข็งแรงทนทานของกระเบื้อง ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาผลของปริมาณและขนาดอนุภาคของสารเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ และสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ตลอดจนอุณหภูมิและอัตราในการเผาที่มีผลต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติก ของเคลือบแก้ว-เซรามิก เพื่อเป็นประโยชน์ในการสร้างองค์ความรู้ใหม่ด้านเทคโนโลยีเซรามิก เพื่อผลักดันให้งานวิจัยนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริงในอุตสาหกรรม

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาผลการเติมสารเร่งปฏิกิริยาไททาเนียมไดออกไซด์ และสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ในการเตรียมเคลือบแก้ว-เซรามิกที่สามารถทำความสะอาดผิวตัวเองได้สำหรับกระเบื้องเซรามิกแบบเผาเร็ว
- 1.2.2 เพื่อหาปริมาณที่เหมาะสมของไททาเนียมไดออกไซด์ และสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ต่อความสามารถทางโฟโตคะตาลีติกของเคลือบแก้ว-เซรามิกที่สามารถทำความสะอาดผิวตัวเองได้
- 1.2.3 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเผาเร็วของเคลือบแก้ว-เซรามิกบนกระเบื้อง ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราการขึ้นอุณหภูมิ และเวลาในการยีนไฟ

## 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 ตรวจสอบลักษณะจำเพาะได้แก่ องค์ประกอบทางเคมี และการขยายตัวเนื่องจากความร้อนของพริตที่ใช้เป็นส่วนประกอบหลักของการเตรียมเคลือบแก้ว-เซรามิก
- 1.3.2 ตรวจสอบลักษณะจำเพาะของไททาเนียมไดออกไซด์ และสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมี และองค์ประกอบทางเฟส รวมทั้งหาปริมาณที่เหมาะสมที่ใช้ในเคลือบแก้ว-เซรามิก
- 1.3.3 ตรวจสอบหาอุณหภูมิและสภาวะที่เหมาะสม ในการเผาเร็วกระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิก ได้แก่ อัตราการขึ้นอุณหภูมิ และเวลาในการยีนไฟ

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

งานวิจัยชิ้นนี้เป็นงานวิจัยใหม่และเป็นองค์ความรู้ที่เป็นประโยชน์ในการพัฒนาประสิทธิภาพและสร้างมูลค่าของผลิตภัณฑ์กระเบื้องเซรามิก และยังเป็นงานวิจัยต้นแบบที่ส่งเสริมการพัฒนาต่อไปในระดับอุตสาหกรรม งานวิจัยชิ้นนี้ยังเป็นการพัฒนาด้านวัสดุและกระบวนการที่ประหยัดวัตถุดิบและพลังงาน เป็นงานวิจัยที่ปูพื้นฐานให้ประเทศเพื่อนำไปสู่การเป็นเศรษฐกิจและสังคมคาร์บอนต่ำและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นผลของงานวิจัยนี้จึงเป็นข้อมูลที่สำคัญและมีความจำเป็นต้องนำไปเผยแพร่ให้กับหน่วยงานต่างๆที่เกี่ยวข้อง และสามารถนำผลการวิจัยชิ้นนี้ไปใช้ประโยชน์ได้ อาทิเช่น กลุ่มโรงงานผลิตกระเบื้องเซรามิก รวมถึงการนำผลงานวิจัยที่ได้ไปเผยแพร่โดยการนำไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการต่างๆ ทั้งในและนอกประเทศ

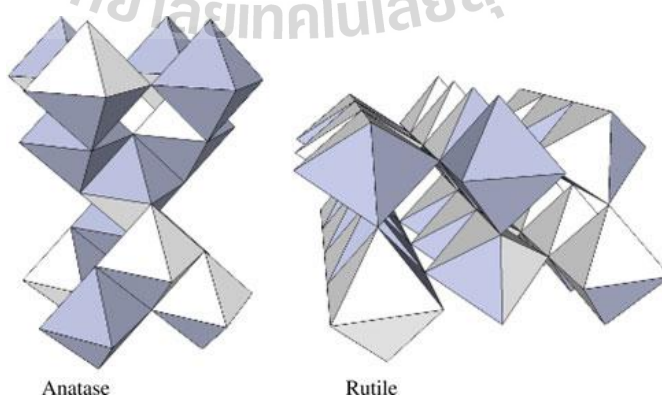


## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 การทบทวนวรรณกรรม

ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ที่มีความสามารถในการกำจัดสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่ปนเปื้อนในน้ำหรืออากาศโดยกระบวนการใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตหรือแสงยูวีฉายลงไปยังไททาเนียมไดออกไซด์เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติก (Photocatalytic) เมื่อสารปนเปื้อนเหล่านั้นสัมผัสกับพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalyst) [13] ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นที่นิยมใช้ในกระบวนการโฟโตคาตาไลติก เนื่องจากมีราคาถูก และมีความเสถียรทางเคมีสูง ทำให้มีผลข้างเคียงต่อสิ่งแวดล้อมน้อยมาก จึงปลอดภัยและใช้งานได้ง่าย ไททาเนียมไดออกไซด์มี 2 โครงสร้างผลึกที่มีคุณสมบัติโฟโตคาตาไลติก ได้แก่ อนาเทส (Anatase) และรูไทล์ (Rutile) ซึ่งมีการจัดเรียงตัวของอะตอมไททาเนียมเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) (รูปที่ 2.1) ทำให้โครงสร้างผลึกแบบอนาเทสมีค่าพลังงานเสรีของกิบส์ของการเกิดที่ภาวะมาตรฐาน (Gibbs Free Energy) อยู่ที่ 3.23 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ซึ่งมากกว่ารูไทล์ (3.02 eV) อนาเทสจึงมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่สูงกว่ารูไทล์ เพราะอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นของผลึกรูไทล์จะกลับมารวมตัวกับหลุมประจุบวกเร็วมากและเร็วกว่ากรณีของอนาเทส จึงทำให้ปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติกเกิดขึ้นในช่วงเวลาสั้น ๆ และมีประสิทธิภาพต่ำ นอกจากนั้นไททาเนียมไดออกไซด์ ที่อยู่ในรูปเฟสอนาเทสมีความเป็นผลึกสูงและพื้นที่ผิวมากที่สุด เมื่อเทียบกับเฟสอื่น ๆ ซึ่งสมบัติเหล่านี้ส่งผลต่อการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ [14]



รูปที่ 2.1 โครงสร้าง 3-D ของอนาเทส (Anatase) และรูไทล์ (Rutile)

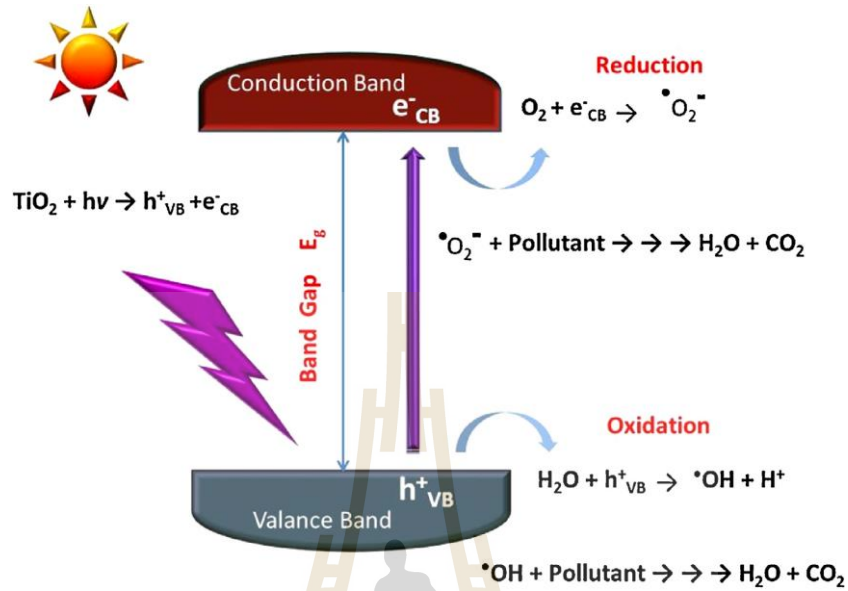
[Dorian A. H. Hanaor • Charles C. Sorrell, J Mater Sci (2011) 46:855–874]



สารกึ่งตัวนำ เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ จะประกอบด้วยแถบพลังงาน 2 แถบ คือ แถบเวเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) ดังแสดงในรูป 2.2 โดยที่ทั้งสองแถบถูกแยกจากกันด้วยแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) ซึ่งมีความกว้างเท่ากับพลังงานค่าหนึ่ง ( $E_g$ ) ในกระบวนการโฟโตคาตาไลติกในน้ำโดยใช้สารไททาเนียมไดออกไซด์ อนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์จะถูกอนุภาคของแสง (Photon) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์ ( $E_g = 3.2$  โวลต์) ตกกระทบผิวหน้าของอนุภาค ทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำไฟฟ้า ทำให้เกิดสถานะขาดอิเล็กตรอนที่แถบวาเลนซ์ เรียกว่า โฮล (Hole) และให้แทนด้วยสัญลักษณ์  $h_{v,b}^+$  ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปยังแถบการนำไฟฟ้า ให้แทนด้วยสัญลักษณ์  $e_{cb}^-$  โดยที่ทั้ง  $h_{v,b}^+$  และ  $e_{cb}^-$  สามารถกลับเข้ามารวมกันในสถานะเดิมได้ เรียกว่า รีคอมบิเนชัน (Recombination) ซึ่งไม่ต้องการให้เกิดขึ้นจนกว่าอิเล็กตรอนในแถบการนำไฟฟ้าจะสามารถเคลื่อนที่ไปสู่ตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor) ในน้ำ ซึ่งเรียกระบวนการดังกล่าวว่า รีดักชัน (Reduction) หรือจนกว่าอิเล็กตรอนจากผู้ให้ (Donor) ในน้ำจะเคลื่อนที่ไปยังโฮลในแถบวาเลนซ์ ซึ่งเรียกระบวนการนี้ว่า ออกซิเดชัน (Oxidation) ตามธรรมชาติในตัวสารไททาเนียมไดออกไซด์เอง จะไม่สามารถดูดจับสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ที่ปนอยู่ในน้ำหรืออากาศ ยกเว้นว่าสิ่งเหล่านั้นมาเกาะที่ผิวหน้าของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ และจะไม่สามารถทำงานได้ถ้าปราศจากแสง โดยปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติกที่ใช้สารไททาเนียมไดออกไซด์ต้องอาศัยช่วงแสงยูวี ที่มีความยาวคลื่นต่ำกว่า 400 นาโนเมตร ซึ่งจะให้ค่าพลังงานที่มากกว่าหรือเท่ากับช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์ [15]

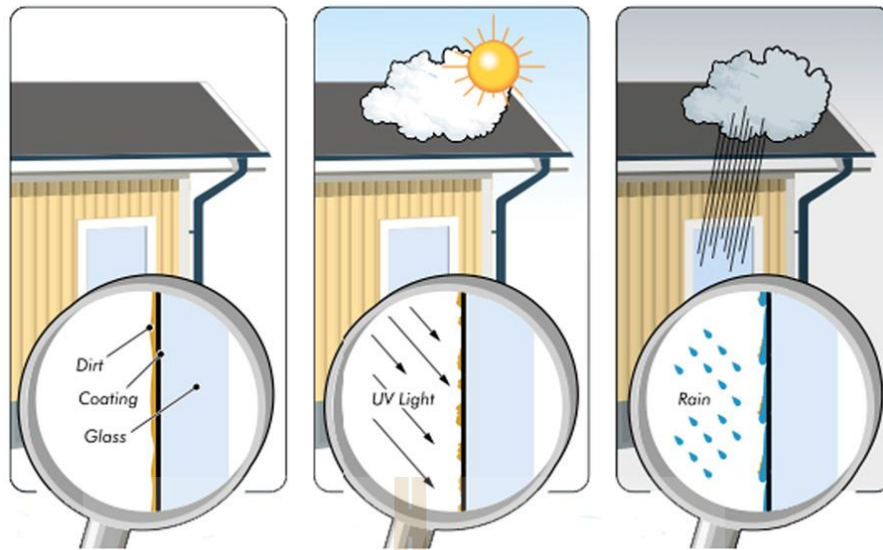
ความสามารถในการทำความสะอาดตัวเองของผิวเคลือบ (Self-cleaning glazing) มาจากปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติกภายในไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งปกติจะถูกเคลือบเป็นชั้นฟิล์มบางบนผิวผลิตภัณฑ์ แสงยูวีจะกระตุ้นให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮลบริเวณพื้นผิวอนุภาคไททาเนียมออกไซด์ จากนั้นอิเล็กตรอนจะเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนเกิดเป็นโมเลกุลของไอน้ำ ขณะที่โฮลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอินทรีย์ และย่อยสลายสารสิ่งสกปรกเหล่านี้ ดังนั้นเมื่ออยู่ภายใต้การแผ่รังสีของแสงอาทิตย์ กระบวนการเหล่านี้ก็จะสามารถเกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่อง (รูปที่ 2.3) หลังจากนั้นผลิตภัณฑ์จะต้องกำจัดสิ่งสกปรกที่ถูกย่อยสลายแล้วออกไปจากผิว ซึ่งขั้นตอนนี้ขึ้นอยู่กับความสามารถของของเหลวในการรักษาหน้าสัมผัสกับพื้นผิวของผลิตภัณฑ์หรือที่เรียกว่า Wettability ซึ่งโดยปกติจะแบ่งออกเป็นพื้นผิวที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) โดยเมื่อมีฝนหรือน้ำมากระทบพื้นผิวที่มีคุณสมบัติ hydrophilic ฟิล์มบางของน้ำบนผิวเคลือบจะเป็นตัวชะล้างสิ่งสกปรกที่ถูกย่อยสลายแล้วออกไป แต่ถ้าพื้นผิวมีคุณสมบัติเป็น hydrophobic น้ำก็จะมี

ลักษณะเป็นหยดกลมเกาะบนผิวเคลือบ ซึ่งก็จะทำให้สิ่งสกปรกถูกกำจัดออกไปโดยการถูกดักจับอยู่ภายในหยดน้ำดังกล่าว (รูปที่ 2.4) [12,16]



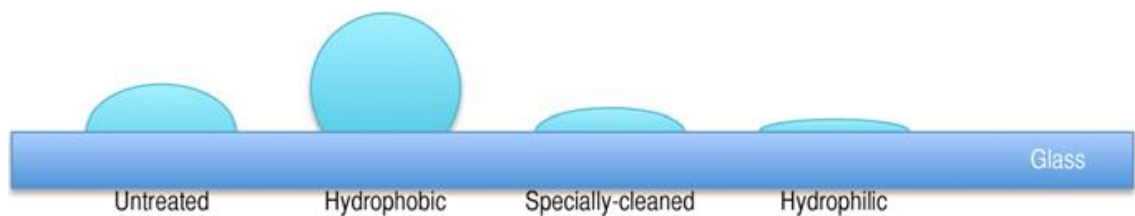
รูปที่ 2.2 แสดงแถบเวเลนซ์ (Valence band) และแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) ถูกแยกจากกันด้วยแถบช่องว่างพลังงาน (Band gap) ซึ่งมีความกว้างเท่ากับพลังงานค่าหนึ่ง ( $E_g$ ) ในกระบวนการโฟโตคะตาลีติกในน้ำโดยใช้สารไททาเนียมไดออกไซด์

[Dorian A. Hanaor • Charles C. Sorrell, J Mater Sci (2011) 46:855–874]



รูปที่ 2.3 แสดงการทำความสะอาดตัวเองของผิวเคลือบ (Self-cleaning glazing) ของชั้นฟิล์มบางบนผิวผลิตภัณฑ์ ภายใต้การแผ่รังสีของแสงอาทิตย์

[K. Midtdal and B.P. Jelle / Solar Energy Materials & Solar Cells 109 (2013) 126–141]



รูปที่ 2.4 แสดงความสามารถของของเหลวในการรักษาหน้าสัมผัสกับพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ (Wettability) แบ่งออกเป็นพื้นผิวที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic)

[K. Midtdal and B.P. Jelle / Solar Energy Materials & Solar Cells 109 (2013) 126–141]

กระเบื้องเซรามิกเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นบาง เรียบ มีความแข็งแรงและทนทานต่อการขัดสี (Abrasion) สูง ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง 1000-1300 องศาเซลเซียส จนมีความพรุนตัวต่ำมาก นำไปใช้ในการปูพื้น บุผนัง มุงหลังคา วัสดุตกแต่งทั้งภายในและภายนอกอาคาร ในกระบวนการผลิตกระเบื้องเซรามิกจะมีการฉาบผิวของกระเบื้องด้วยชั้นเคลือบซึ่งมีหลากหลายชนิด [17] เคลือบแก้ว-เซรามิก (Glass-ceramic glaze) เป็นชั้นเคลือบชนิดที่มีส่วนของผลึก (Crystalline phase) กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเนื้อแก้ว (Glass matrix) โดยใช้แก้วฟริต (Glass frits) เป็นส่วนประกอบหลัก [8] ฟริตเป็นสารประกอบซิลิเกตที่ผ่านการหลอมเป็นของเหลวที่อุณหภูมิสูง แล้วถูกเทลงน้ำทันทีทำให้กลายเป็นของแข็งลักษณะคล้ายเม็ดแก้วเล็กๆ มีจุดหลอมตัวต่ำ ทำให้เคลือบแก้วเซรามิกหลอมตัวได้ง่ายแม้ในกระบวนการเผาเร็ว (Fast firing) โอกาสที่จะเกิดตำหนิพรุนบนผิวเคลือบหลังเผาจึงลดลง เป็นการเพิ่มความแข็งแรงทนทานต่อการขัดสีและทนทานต่อสารเคมีมากขึ้น เคลือบแก้วเซรามิกเหมาะกับเทคโนโลยีการเผาเร็วที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตกระเบื้อง เนื่องจากการเผาเร็วจะเป็นการควบคุมการตกผลึกในเนื้อเคลือบ รวมทั้งความสามารถในการไหลตัวของเคลือบ [9-10] ดังนั้นเมื่อเทียบกับกระเบื้องเคลือบแบบดั้งเดิม ผลิตภัณฑ์กระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิกจึงได้เปรียบในเรื่องของความทนทานต่อสารเคมีต่างๆ และความแข็งแรงเชิงกล นอกจากนี้แล้วในด้านการผลิต ยังสามารถลดค่าใช้จ่ายด้านวัตถุดิบและพลังงาน เนื่องจากสามารถทำให้เกิดผลึกในเคลือบแก้วเซรามิกโดยไม่จำเป็นต้องใช้สารก่อผลึกที่ทำให้เคลือบมีความทึบแสง (Opacifier) จำพวกเซอร์คอน ( $ZrSiO_4$ ) เซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) และทินออกไซด์ ( $SnO_2$ ) [11]

การเคลือบสารไททานเนียมไดออกไซด์บนผิวของกระเบื้องเซรามิก ในปัจจุบันทำได้โดยการสร้างชั้นบางๆ ของอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์ ลงบนผิวเคลือบด้านนอกของกระเบื้องเซรามิก [2] ในขณะที่วิธีการเติมสารไททานเนียมไดออกไซด์ลงไปผสมในน้ำเคลือบ แทนการเคลือบชั้นอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์แยกที่บออีกชั้นหลังการเผาเคลือบกระเบื้องที่อุณหภูมิสูง พบมีการศึกษาน้อยมากและเป็นการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิการเผาเคลือบเท่านั้น โดยพบว่าเคลือบไม่สามารถแสดงปฏิกิริยาทางโฟโตคาตาไลติกได้อย่างชัดเจน ทำให้ความสามารถในการทำมาสะอาดตัวเองของผิวเคลือบกระเบื้องดังกล่าวมีประสิทธิภาพต่ำ [4] ซึ่งสาเหตุที่เป็นไปได้คือการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของไททานเนียมไดออกไซด์ จากแบบอนาเทสไปเป็นแบบรูไทล์ ที่มีคุณสมบัติทางโฟโตคาตาไลติกต่ำกว่า เมื่อเคลือบผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกดังกล่าว [5] อย่างไรก็ตามนอกจากอุณหภูมิการเผาเคลือบจะมีผลต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติกของกระเบื้อง ยังมี ปัจจัยที่สำคัญ ได้แก่ ชนิดของเฟส ขนาดอนุภาคและปริมาณของสารไททานเนียมไดออกไซด์ รวมทั้งความสม่ำเสมอในการกระจายตัวของ

อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ในชั้นเคลือบ ในการเตรียมเคลือบที่ทำความสะอาดผิวตัวเองได้ด้วยวิธีการเติมสารไททาเนียมไดออกไซด์ลงไปผสม

มีงานวิจัยจำนวนหนึ่งพบว่าการเตรียมสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ โดยการเติมอะลูมิเนียมออกไซด์ลงในไททาเนียมไดออกไซด์และผ่านกระบวนการทางความร้อน ส่งผลต่อการขัดขวางการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์จากแบบอนาเทสไปเป็นแบบรูไทล์ [6,18-20] โดยอะลูมิเนียมอะตอมจะเข้าไปแทรกช่องว่างระหว่างอะตอมในโครงสร้างผลึกแบบอนาเทสและทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของแลตทิซ ซึ่งจะเป็นการจำกัดการหดตัวของแลตทิซเพื่อเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ [21] นอกจากนี้การเติมอะลูมิเนียมออกไซด์ ยังส่งผลต่อการลดลงของช่องว่างพลังงาน (Band gap) ในไททาเนียมไดออกไซด์ทั้งในรูปผลึกแบบอนาเทสและรูไทล์ ส่งผลให้สามารถตอบสนองทั้งต่อพลังงานแสงยูวี และขยายไปถึงพลังงานแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ในการกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติก [7]

โดยในปัจจุบันยังไม่พบงานวิจัยใดที่มีการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถทางโฟโตคาตาไลติกของผิวเคลือบกระเบื้องชนิดเคลือบแก้ว-เซรามิก (Glass-ceramic glaze) อันได้แก่ชนิดของเฟส ขนาดอนุภาคและปริมาณของสารไททาเนียมไดออกไซด์ รวมถึงการตรึงโครงสร้างแบบอนาเทสของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีความสามารถทางโฟโตคาตาไลติกสูง โดยการเติมสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ลงในน้ำเคลือบชนิดเคลือบแก้ว-เซรามิก ก่อนจะเคลือบบนผลิตภัณฑ์กระเบื้องและเผาด้วยกระบวนการเผาเร็ว งานวิจัยชิ้นนี้จึงเป็นงานวิจัยใหม่ที่จะสามารถพัฒนาองค์ความรู้ทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี และส่งเสริมให้เป็นเทคโนโลยีที่สำคัญเพื่ออุตสาหกรรมต่อไป

## 2.2 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

ความสามารถในการทำความสะอาดตัวเองของผิวเคลือบ (Self-cleaning glazing) มาจากปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติกภายในไททาเนียมไดออกไซด์ที่เคลือบเป็นชั้นฟิล์มบางบนผิวนอกของผลิตภัณฑ์เมื่อถูกกระตุ้นจากพลังงานแสงยูวี เพื่อให้เกิดอนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งเป็นตัวออกซิแดนซ์ที่สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ต่างๆได้ [12] หลักการดังกล่าวถูกนำมาใช้กับผลิตภัณฑ์กระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิก (Glass-ceramic glazing tile) และปรับปรุงวิธีการเคลือบสารไททาเนียมไดออกไซด์บนผิวของกระเบื้องเซรามิก โดยการเติมสารไททาเนียมไดออกไซด์ และสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์ ลงไปผสมในน้ำเคลือบที่ใช้เคลือบกระเบื้องและเผากระเบื้องด้วยกระบวนการเผาเร็ว แทนการเคลือบชั้นอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์แยกทับอีกชั้นหลัง

การเผาเคลือบกระเบื้องที่อุณหภูมิสูง เพื่อลดขั้นตอนและค่าใช้จ่ายด้านวัตถุดิบและพลังงานในการผลิต

กระบวนการเผาเร็วซึ่งสามารถควบคุมการเกิดผลึกในชั้นเคลือบ [9-10] ร่วมกับการเติมอะลูมิเนียมออกไซด์ซึ่งมีผลในการยับยั้งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์จากแบบอนาเทสไปเป็นแบบรูไทล์ซึ่งมีคุณสมบัติโฟโตคาตาไลติกที่ต่ำ และมีผลต่อการลดลงของช่องว่างพลังงาน (Band gap) ในไททาเนียมไดออกไซด์ [6-7] จึงถูกคาดหวังว่าจะสามารถการพัฒนาประสิทธิภาพทางโฟโตคาตาไลติกของกระเบื้องเคลือบแก้ว-เซรามิกในงานวิจัยนี้





## บทที่ 3

### วัสดุอุปกรณ์และวิธีการทดลอง

#### 3.1 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย แสดงในตารางที่ 3.1, 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

##### ตารางที่ 3.1 วัสดุที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

วัสดุ
1) ดินสำเร็จรูป (Compound clay)
2) เศษแก้ว (Cullet)
3) ฟริต (Frit) Ferro 772
4) อะลูมินา ( $Al_2O_3$ )
5) ไททาเนียมออกไซด์ ( $TiO_2$ )
6) สารช่วยเชื่อมประสาน (Carboxy Methyl Cellulose ; CMC)
7) สารช่วยกระจายตัว โซเดียมฟอสเฟต ( $Na_3PO_4$ )
8) โพรพานอลแอลกอฮอล์ (Propanol)
9) กรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric Acid ; HF) 5 vol%

##### ตารางที่ 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

อุปกรณ์
1) เตาอบ ยี่ห้อ Binder
2) เตาเผาเบอร์ 5 ยี่ห้อ Nabertherm รุ่น LH 30/14
3) เครื่องตัดชิ้นงาน (Buchler 38-1460-250)
4) เครื่องบด Ball Mill
5) ตะแกรงร่อนรูเปิด 325 (Sieve No.325 mesh)
6) แผ่นรองเผาชิ้นงาน Alumina combustion boat
7) เครื่องชั่งสารแบบ 4 ตำแหน่ง
8) โกร่งบดสารและช้อนตักสาร

อุปกรณ์
9) ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 50, 100 และ 250 มิลลิลิตร
10) หลอดรังสี UV-Visible

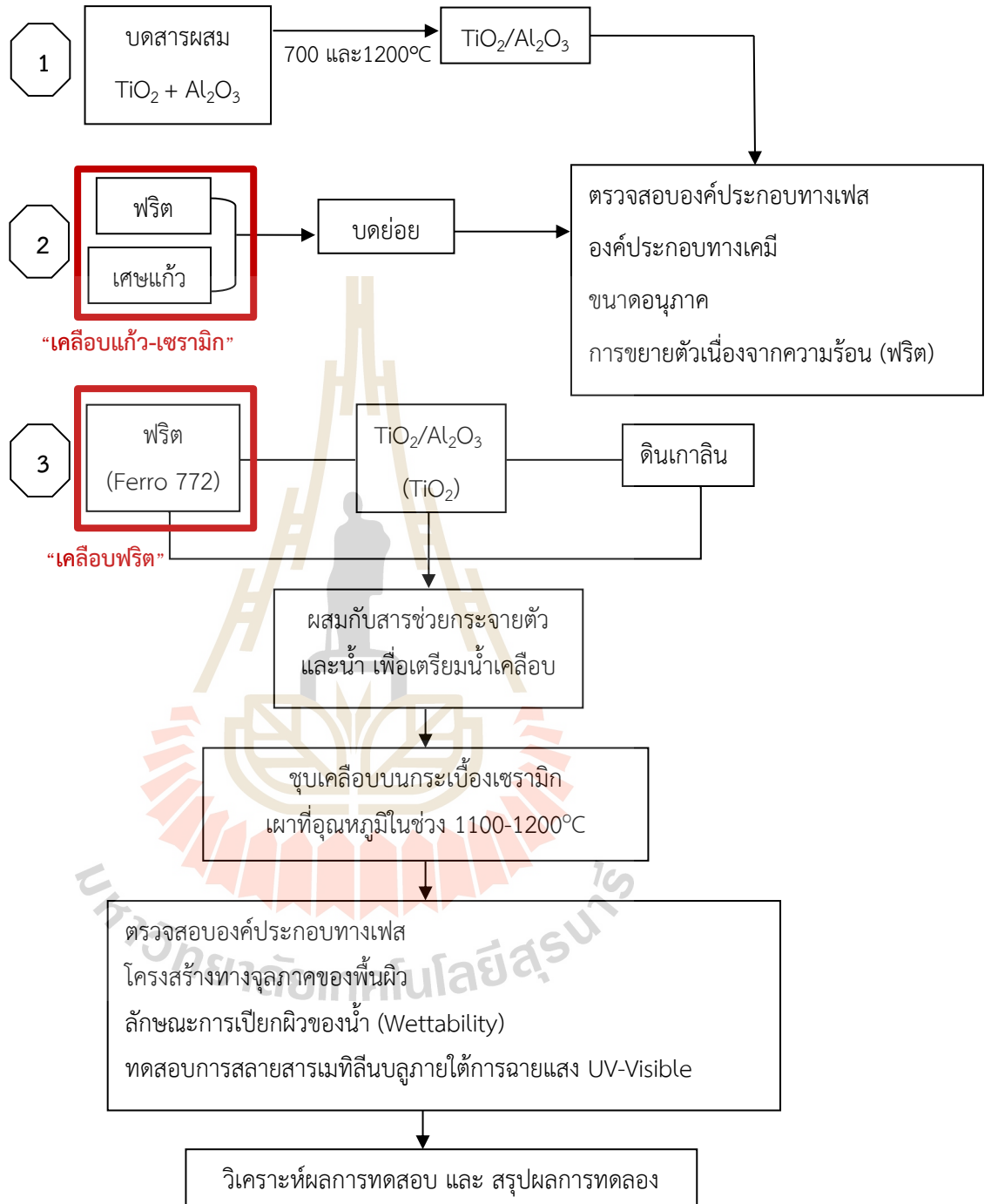
ตารางที่ 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ	ยี่ห้อ/รุ่น
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer: XRD)	Bruker / D8 ADVANCE
เครื่องวิเคราะห์ธาตุวิธีเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence spectrometer: XRF)	Horiba XGT-5200 X-ray Analytical Microscope
เครื่องวิเคราะห์การส่องผ่านของแสง UV-Vis Spectrophotometer	Jasco V-7200
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer: SEM/EDX))	JEOL JSM-6010 LV
เครื่องวิเคราะห์การขยายตัวทางความร้อน (Dilatometer)	Netzsch DIL 402EP
เครื่องฉาบผิวด้วยทองยี่ห้อ (Au-sputter)	Neo-Coater MP-19020NCTR



### 3.2 แบบแผนดำเนินงานวิจัย

มีรายละเอียดขั้นตอนแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัย

### 3.2.1 วิธีการดำเนินการวิจัยตอนที่ 1

- 1) การเตรียมวัตถุดิบโดยการบดเศษแก้ว (บดเปียก) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นอบแห้งที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วร่อนผ่านตะแกรงคัดขนาดเบอร์ 325 mesh
- 2) บดแห้งฟลิตเป็นเวลา 30 ชั่วโมง ด้วยหม้อบด Ball mill ร่อนผ่านตะแกรงคัดขนาดเบอร์ 325 mesh
- 3) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของเศษแก้วและฟลิต ด้วยเทคนิค เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (Energy dispersive X-ray fluorescence หรือ ED – XRF Horiba XGT-5200 X-ray Analytical Microscope) รูปที่ 3.2
- 4) นำดินปั้นสำเร็จรูป (Compound clay) มารีดด้วยเครื่องอัดรีด (Extrude) แล้วขึ้นรูปเป็นชิ้นงานตัวอย่าง อบชิ้นงานที่ 100°C และเผาชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิ 800°C โดยใช้อัตราการขึ้นอุณหภูมิ 5°C/นาที ยืนไฟเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 5) เตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน โดยผสมเศษแก้ว และ Propanol ให้เข้ากันและมีความเหนียวพอเหมาะโดยใช้โกร่งบดสารจากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงานด้วยการอัด ความยาว 5 เซนติเมตร และหนา 1 เซนติเมตร
- 6) เผาชิ้นงานที่อุณหภูมิ 1000°C ตัดชิ้นงานให้มีขนาดความยาวประมาณ 3 - 5 cm. พื้นที่หน้าตัดประมาณ 0.5 - 0.8 cm. และผิวเรียบ ทดสอบด้วยเครื่อง Dilatometer บริษัท NETZSCH รุ่น DIL 402EP รูปที่ 3.3



รูปที่ 3.2 ED – XRF Horiba XGT-5200 X-ray Analytical Microscope



รูปที่ 3.3 Dilatometer NETZSCH DIL 402EP

### 3.2.2 วิธีการดำเนินการวิจัยตอนที่ 2

- 1) เตรียมส่วนผสมเคลือบ ตามตารางที่ 3.4 บดส่วนผสมน้ำเคลือบ 10 นาที ด้วยโกร่งบดขนาดเล็ก
- 2) ชุบเคลือบที่ชิ้นงานทดสอบ เป็นเวลา 5 วินาที เเผาเคลือบที่ 1100°C โดยใช้อัตราการขึ้นอุณหภูมิ 3°C /นาที ยืนไฟที่ 400°C เป็นเวลา 15 นาที ขึ้นอุณหภูมิต่อไปถึง 1100°C ด้วยอัตรา 5/นาที และยืนไฟ 30 นาที
- 3) เเผาเคลือบที่ 1200°C โดยใช้อัตราการขึ้นอุณหภูมิใน 3°C /นาที ยืนไฟที่ 400°C และยืนไฟ 15 นาที ขึ้นอุณหภูมิต่อไปถึง 1200°C ด้วยอัตรา 5°C/นาที และยืนไฟ 30 นาที
- 4) เตรียมสารผสมระหว่าง  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ดังตารางที่ 3.4 เเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 700°C และ 1200°C ตรวจสอบองค์ประกอบทางเฟสด้วยเครื่องเอ็กซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction หรือ XRD) รุ่น Bruker D8 ADVANCE รูปที่ 3.4
- 5) ผสมสารผสมระหว่าง  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ลงในสูตรเคลือบสูตรที่ 2 และ 3 ตามตารางส่วนผสมเคลือบ
- 6) เเผาเคลือบที่ 1200°C โดยใช้อัตราการขึ้นอุณหภูมิใน 3°C /นาที ยืนไฟที่ 400°C และยืนไฟ 15 นาที ขึ้นอุณหภูมิต่อไปถึง 1200°C ด้วยอัตรา 5°C นาที และยืนไฟ 30 นาที

ตารางที่ 3.4 ตารางแสดงส่วนผสมของเคลือบฟريت

สูตร	Total 65 wt%			สารช่วยกระจายตัว	น้ำ
	Frit	Mixed 30 wt%			
		TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1F	70	100	0	CMC (binder) 0.1 wt% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (dispersant) 0.3 wt%	35 wt%
2F	70	52	48		
3F	70	48	52		
4F	70	0	100		

ตารางที่ 3.5 ตารางแสดงส่วนผสมของเคลือบแก้ว-เซรามิก

สูตร	Total 65 wt%				สารช่วยกระจายตัว	น้ำ
	Frit	เศษแก้ว	Mixed 30 wt%			
			TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1G	40	30	100	0	CMC (binder) 0.1 wt% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (dispersant) 0.3 wt%	35 wt%
2G	40	30	52	48		
3G	40	30	48	52		
4G	40	30	0	100		



รูปที่ 3.4 X-ray diffraction: XRD Bruker D8 ADVANCE

- 7) นำชิ้นงานเคลือบหลังเผา ขนาด กว้าง × ยาว ไม่เกิน 2 cm. × 2 cm. ติดบน sample holder นำชิ้นงานเข้าเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) รุ่น Bruker D8 ADVANCE ใช้กระแสแรง 40 mA ความต่างศักย์ 40 kv โดยมี Cu - K $\alpha$  เป็นแหล่ง X - ray และวิเคราะห์ในช่วง 2 $\theta$  เท่ากับ 20-80°
- 8) เตรียมชิ้นงานสำหรับตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาค โดยตัดชิ้นงานเคลือบหลังเผาให้มีขนาดไม่เกิน 1 cm. × 1 cm. แช่ในกรด Hydrofluoric (HF) 5% vol. เป็นเวลา 5 นาที ล้างน้ำสะอาด แล้วอบให้แห้ง ติดชิ้นงานบนฐานด้วยเทปคาร์บอน ก่อนทำการเคลือบทอง (Au-sputtering) เป็นเวลา 3 นาที ด้วยเครื่อง Au-sputter บริษัท Neo-Coater รุ่น MP19020NCTR รูปที่ 3.5
- 9) ตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงานเคลือบด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer (SEM/EDX) รุ่น JEOL JSM-6010 LV รูปที่ 3.6



รูปที่ 3.5 Au-sputter Neo-Coater MP19020NCTR



รูปที่ 3.6 Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer  
(SEM/EDX) JEOL JSM-6010 LV

### 3.2.3 วิธีการดำเนินการวิจัยตอนที่ 3

ชิ้นงานเคลือบจากตารางที่ 3.4 จะถูกนำไปทดสอบความสามารถทางโฟโตคาตาลิติกภายใต้แสงยูวีและแสงในช่วงที่ตามองเห็น

- 1) เตรียมสารละลายเมทิลีนบลู (Methylene blue: MB) ที่ความเข้มข้น 10 ppm
- 2) ทดสอบความสามารถทางโฟโตคาตาลิติกของเคลือบทุกสูตร โดยการแช่ในสารละลายเมทิลีนบลู 50 ml เป็นเวลา 15 30 45 และ 60 นาที ภายใต้การให้แสงยูวีและแสงในช่วงที่ตามองเห็น เพื่อวิเคราะห์การสลายตัวของสารละลายเมทิลีนบลู
- 3) ใช้เครื่องมือ UV-Vis Spectrophotometer (Jasco V-7200) รูปที่ 3.7 ในการวิเคราะห์ปริมาณคงเหลือของสารเมทิลีนบลู ในสารละลายหลังทำการทดสอบความสามารถทางโฟโตคาตาลิติกภายใต้แสงยูวีและแสงในช่วงที่ตามองเห็นบางส่วน ที่มีความยาวคลื่น 200-700 นาโนเมตร
- 4) ปริมาณของเมทิลีนบลูหลังการทดสอบที่เวลาต่างๆ จะแปรผันโดยกับค่า Absorbance (A) เมื่อเทียบระหว่างเวลาเริ่มต้น (0) และเมื่อเวลาเปลี่ยนไป (t) ดังนั้นสามารถแปรผลออกมาเป็นปริมาณการสลายไป (% Degradation) ของเมทิลีนบลู ตามสมการที่ 1 (P. Mohabansi et al, 2011)
- 5) วิเคราะห์บ่งชี้ประสิทธิภาพในการทำความสะอาดผิวตัวเองของเคลือบแก้ว-เซรามิกที่มีการเติมสารไททาเนียมไดออกไซด์ หรือสารผสมไททาเนียมไดออกไซด์-อะลูมิเนียมออกไซด์เป็นสารเร่งปฏิกิริยาทางแสง

$$\text{สมการที่ (1): } \% \text{Degradation} = 1 - (A_t/A_0) \times 100$$



รูปที่ 3.7 UV-Vis Spectrophotometer (Jasco V-7200)

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 4.1 ผลการทดลองตอนที่ 1

4.1.1 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของเศษแก้วและฟริต ด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (Energy dispersive X-ray fluorescence หรือ ED – XRF)

ตารางที่ 4.1 ผลขององค์ประกอบทางเคมีของฟริต และเศษแก้ว (cullet)

Oxides (wt%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	ZnO	K <sub>2</sub> O	BaO	Others
Frit	67.809	-	-	6.689	-	18.719	3.137	3.178	0.468
เศษแก้ว	72.118	0.557	15.819	7.208	3.411	-	0.114	-	0.773

ตารางที่ 4.2 สรุปออกไซด์องค์ประกอบหลัก

ออกไซด์องค์ประกอบหลัก	
Frit	SiO <sub>2</sub> , CaO, ZnO, K <sub>2</sub> O, BaO
เศษแก้ว	SiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, CaO, MgO





จากตารางที่ 4.1 และ 4.2 สรุปได้ว่า ฟริต และ เศษแก้ว มี SiO<sub>2</sub> และ CaO เป็นออกไซด์องค์ประกอบหลักเหมือนกัน แต่ฟริตจะมี BaO และ ZnO เพิ่มขึ้นมา ขณะที่ในเศษแก้วจะมี Na<sub>2</sub>O และ MgO ซึ่งไม่พบในฟริต



## 4.2 ผลการทดลองตอนที่ 2

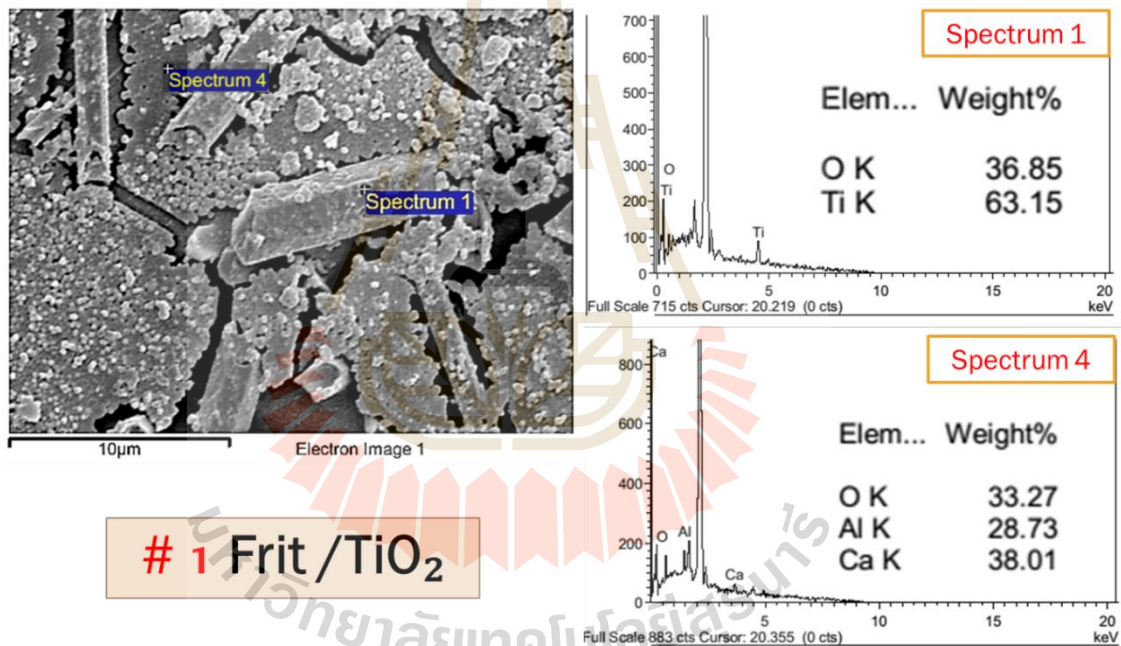
## 4.2.1 ชิ้นงานเคลือบฟritหลังเผา

ตารางที่ 4.3 ตารางแสดงชิ้นงานเคลือบฟritหลังเผาที่ 1200 °C

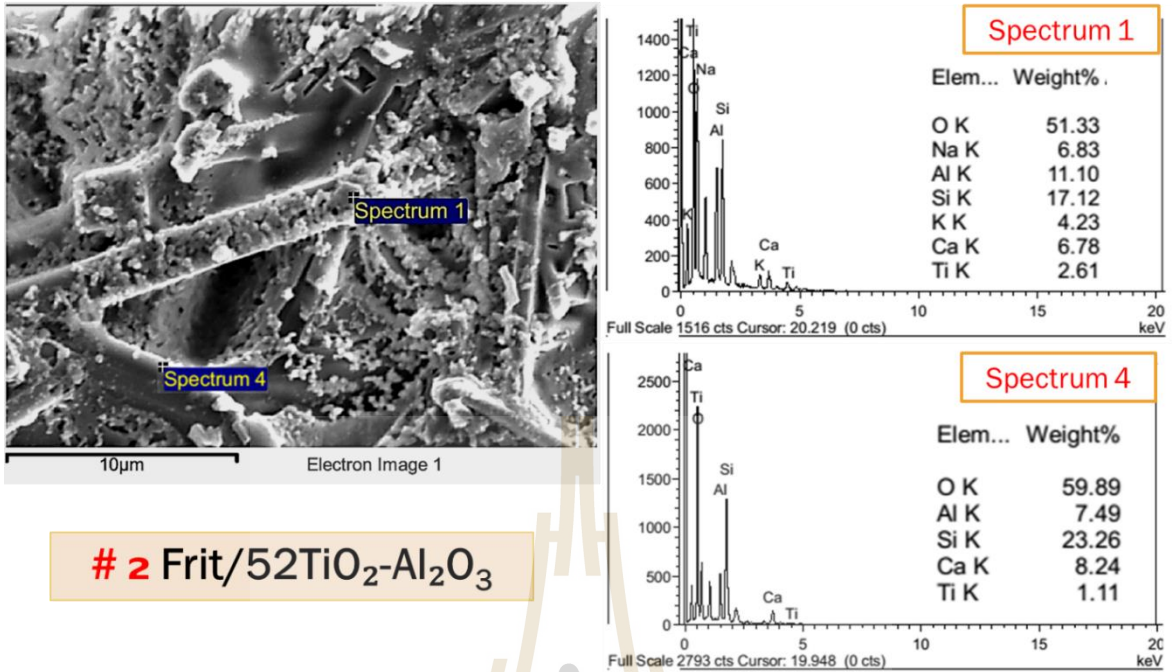
สูตร	Total 65 wt%			ตัวอย่างลักษณะผิวเคลือบ
	Frit	Mixed 30 wt%		
		TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1F	70	100	0	
2F	70	52	48	
3F	70	48	52	
4F	70	0	100	

จากตารางที่ 4.3 แสดงชิ้นงานเคลือบฟريتเผาที่อุณหภูมิ 1200°C พบว่าสูตรที่ไม่มี  $Al_2O_3$  ในส่วนผสมจะทำให้ผิวเคลือบมีความมัน แสดงให้เห็นถึงการหลอมอันเป็นผลมาจากองค์ประกอบของเคลือบฟريت โดยที่  $TiO_2$  ที่เติมลงไปไม่มีผลต่อความมันของผิวเคลือบ ในขณะที่สูตรที่ 2F 3F และ 4F ที่มี  $Al_2O_3$  ในส่วนผสมพบว่า ผิวเคลือบจะมีความต้านมากขึ้นตามอัตราส่วนของ  $Al_2O_3$  ที่เพิ่มขึ้น แต่ยังคงความขาวของผิวเคลือบ ทั้งนี้เนื่องจาก  $Al_2O_3$  เป็นวัสดุที่มีความทนไฟ เมื่อเทียบกับ  $TiO_2$  และออกไซด์องค์ประกอบอื่นๆ ในฟريت

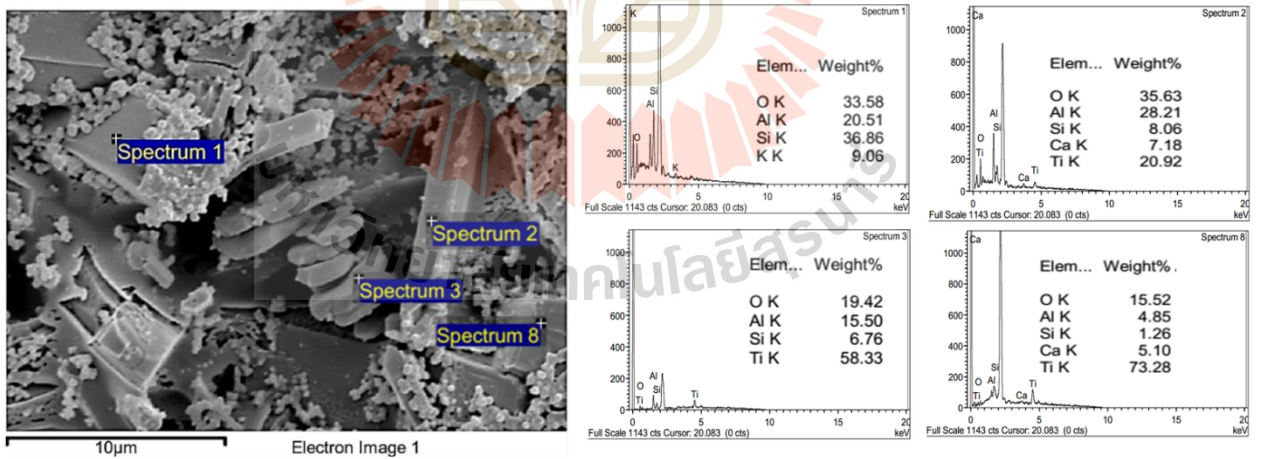
#### 4.2.2 ผลจากการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคและธาตุองค์ประกอบของเคลือบฟريتหลังเผา



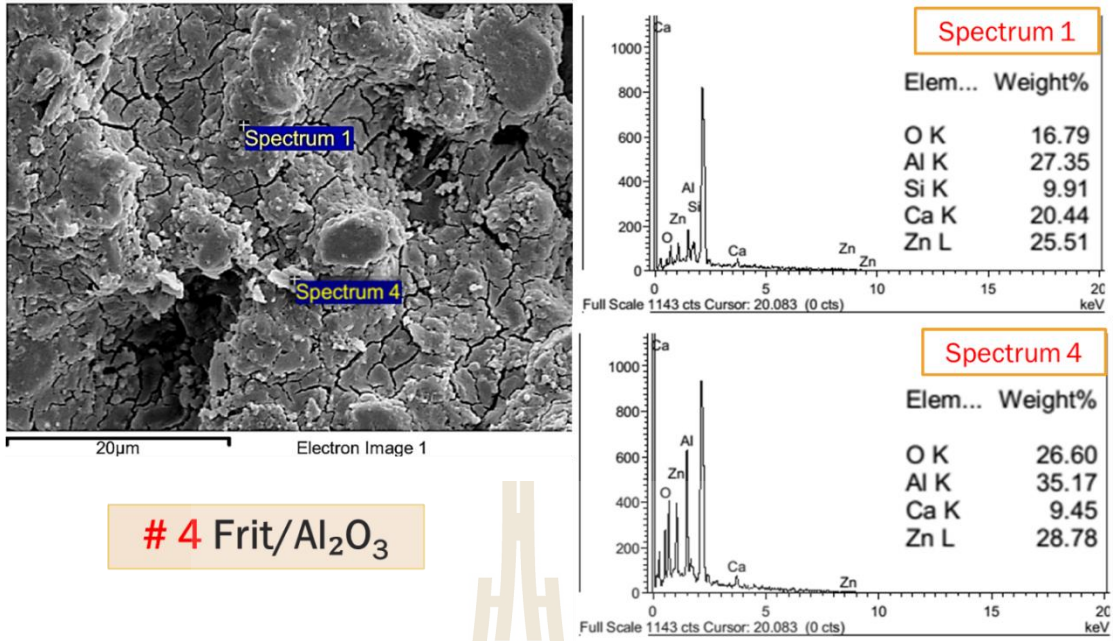
รูปที่ 4.1 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของเคลือบฟريتสูตรที่ 1F หลังเผา 1200°C ที่กำลังขยาย 2500 เท่า พร้อมด้วยธาตุองค์ประกอบจากการวิเคราะห์ EDX ที่ตำแหน่ง spectrum 1 และ 4



รูปที่ 4.2 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของเคลือบฟrittสูตรที่ 2F หลังเผา 1200°C ที่กำลังขยาย 2500 เท่า พร้อมด้วยธาตุองค์ประกอบจากการวิเคราะห์ EDX ที่ตำแหน่ง spectrum 1 และ 4

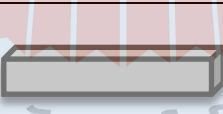


รูปที่ 4.3 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของเคลือบฟrittสูตรที่ 3F หลังเผา 1200°C ที่กำลังขยาย 2500 เท่า พร้อมด้วยธาตุองค์ประกอบจากการวิเคราะห์ EDX ที่ตำแหน่ง spectrum 1 2 3 และ 8



รูปที่ 4.4 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของเคลือบฟrittสูตรที่ 4F หลังเผา 1200°C ที่กำลังขยาย 2500 เท่า พร้อมด้วยธาตุองค์ประกอบจากการวิเคราะห์ EDX ที่ตำแหน่ง spectrum 1 และ 4

ตารางที่ 4.4 สรุปความแตกต่างของสัญญาณผลึกที่พบและธาตุองค์ประกอบในเคลือบฟrittทั้ง 4 สูตร

สูตร	ลักษณะสัญญาณผลึกและธาตุองค์ประกอบที่พบในผลึก			
				
#1F	Ti,O	✗	✗	O,Al >> Ca
#2F	✗	O,Si > Al,Ca>Ti	✗	O,Si > Al > Ca,K>>Ti
#3F	✗	Al,Ti,O>> Ca,Si	Si,O>Al>K	O,Al,Si > Ca
#4F	✗	✗	O,Al > Ca>Si>Zn	✗



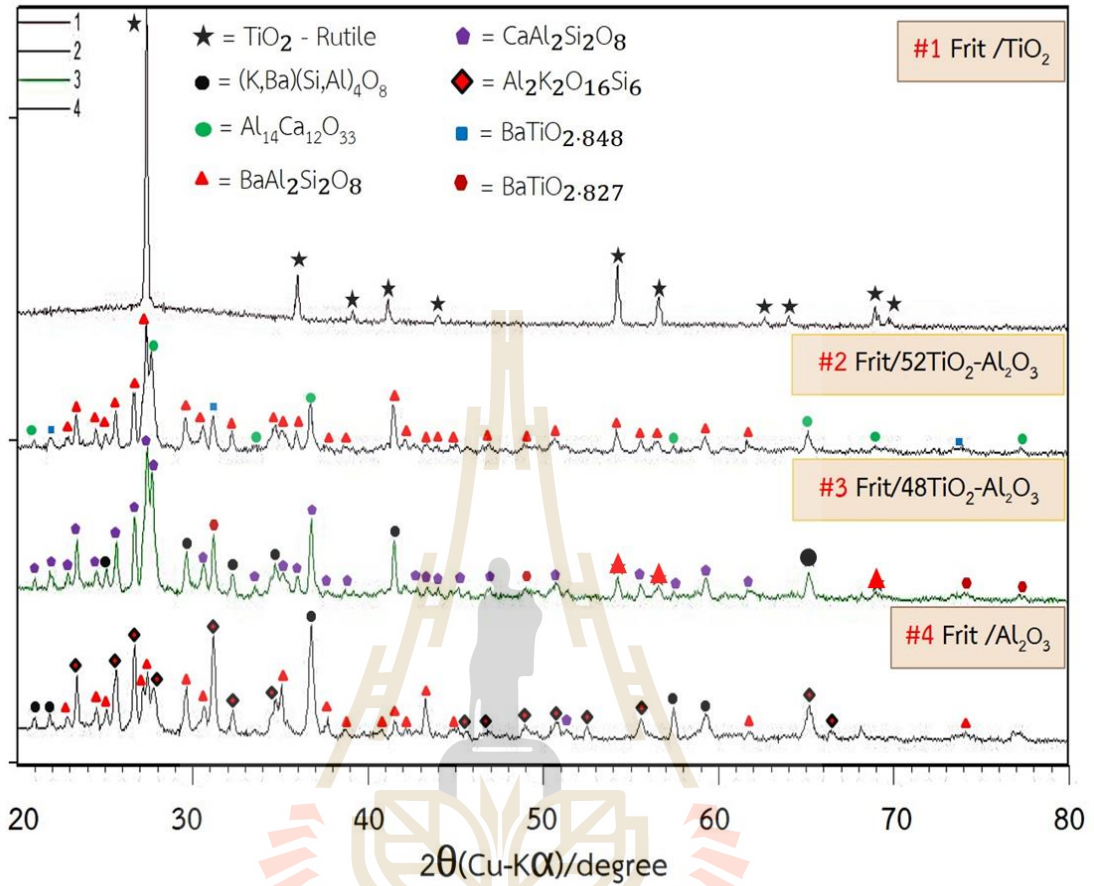
จากผลวิเคราะห์ทางโครงสร้างจุลภาคของเคลือบฟrit ในรูปที่ 4.1 – 4.4 สามารถสรุปความแตกต่างของสัณฐานผลึกที่พบและธาตุองค์ประกอบในเคลือบทั้ง 4 สูตร ได้ดังตารางที่ 4.4 โดยพบว่า สูตรที่ 1F ซึ่งมี Frit และ  $TiO_2$  พบผลึกของ  $TiO_2$  ซึ่งคาดว่าจะเป็นในรูปผลึกแบบ Rutile จากผลการวิเคราะห์เฟสปรากฏในตารางที่ 4.5 ขณะที่สูตรที่ 2F ซึ่งมี Frit และ  $52TiO_2-48Al_2O_3$  ไม่พบผลึก  $TiO_2$  ในรูปแบบ Rutile แต่พบผลึก  $TiO_2$  ในกลุ่มของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต สูตรที่ 3F ซึ่งมี Frit และ  $48Al_2O_3-52TiO_2$  ไม่พบโครงสร้างผลึก  $TiO_2$  ในรูปแบบ Rutile แต่พบผลึก  $TiO_2$  ในกลุ่มของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต เช่นเดียวกับผลึกในสูตรที่ 2F ส่วนในสูตรที่ 4F ซึ่งมี Frit และ  $Al_2O_3$  ไม่พบสัณฐานผลึกที่มีลักษณะแตกต่างกัน แต่จะพบเป็นโครงสร้างทางจุลภาคที่มีลักษณะเป็นแผ่นๆ ของสารประกอบแบเรียมอะลูมิเนียมซิลิเกต

#### 4.2.3 ผลจากการตรวจสอบองค์ประกอบเฟสเคลือบฟrit หลังเผา

ผลจากการตรวจสอบองค์ประกอบของเฟสในเคลือบฟrit หลังเผา ในรูปที่ 4.5 สามารถสรุปเฟสของสูตรเคลือบแต่ละสูตรได้ดังตารางที่ 4.5 โดยพบว่า สูตรที่ 1 ประกอบด้วย Frit และ  $TiO_2$  จะเกิดเฉพาะเฟสของ  $TiO_2$  ในรูปแบบ Rutile ขณะที่สูตรที่ 2 ซึ่งประกอบด้วย Frit และ  $52\%TiO_2$  และ  $48\%Al_2O_3$  จะมีเฟสใหม่เกิดขึ้นมาหลายเฟส ได้แก่ เฟส Celsian Meyanite และ Barium Titanium Oxide ส่วนในสูตรที่ 3 ประกอบด้วย Frit และ  $48\%TiO_2$  และ  $52\%Al_2O_3$  ก็เกิดเฟสใหม่ขึ้นมาหลายเฟส ได้แก่ Anorthite Hyalophane รวมถึง Celsian และ Barium Titanium Oxide เช่นเดียวกับในสูตรที่ 2 ขณะที่ในสูตรที่ 4 ซึ่งประกอบด้วย Frit และ  $Al_2O_3$  จะไม่พบเฟสใดๆที่มีส่วนผสมของ  $TiO_2$

จากข้างต้นกล่าวได้ว่า  $TiO_2$  ซึ่งก่อนเผาจะมีโครงสร้างผลึก Anatase จากการวิเคราะห์เบื้องต้น ก่อนทำการทดลองนี้ เมื่อไม่มีการเติม  $Al_2O_3$  เป็นองค์ประกอบในเคลือบฟrit โครงสร้างผลึก Anatase จะเปลี่ยนไปเป็น Rutile ทั้งหมดหลังจากเผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$  ซึ่งการเติม  $Al_2O_3$  และ  $TiO_2$  ในเคลือบฟrit ไม่พบเฟสใหม่จากการรวมตัวของออกไซด์ทั้ง 2 ชนิด และไม่พบการมีเฟสเดี่ยวของ Rutile  $TiO_2$  แยกออกมา โดยพบว่า  $Al_2O_3$  ที่เติมในเคลือบฟrit สามารถไปเกิดสารประกอบพวก Barium/Calcium Aluminum silicate ร่วมกับออกไซด์องค์ประกอบในฟrit ในขณะที่  $TiO_2$  แยกไปเกิดสารประกอบ Barium Titanium Oxide ( $BaTiO_x$ ) กับ BaO ในฟrit เช่นเดียวกัน ซึ่ง

Barium Titanium Oxide ( $\text{BaTiO}_x$ ) เป็นเฟสที่มีความสามารถด้านโฟโตคาตาลิติกได้ดีกว่าเฟส Rutile  $\text{TiO}_2$



รูปที่ 4.5 แสดงองค์ประกอบเฟสเคลือบแต่ละสูตรหลังเผาที่ 1200°C

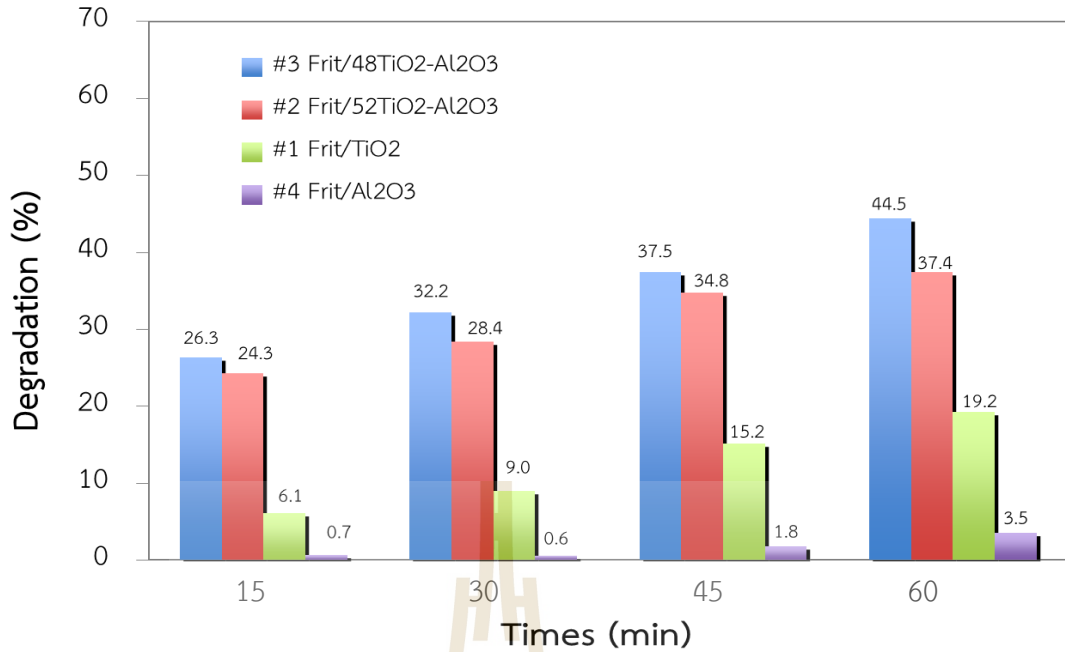
ตารางที่ 4.5 สรุปองค์ประกอบเฟสของเคลือบทั้ง 4 สูตรหลังเผาที่ 1200°C

สูตรเคลือบ	เฟสที่พบ
#1 Frit/ $\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$ (Rutile)
#2 Frit/ $52\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	- Celsian - Meyenite - Barium titanium oxide
#3 Frit/ $48\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	- Anorthite - Hyalophane - Celsian - Barium titanium oxide
#4 Frit/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	- Microcline - Anorthite - Hyalophane - Celsian

#### 4.2.4 ผลจากการตรวจสอบสมบัติโฟโตคาตาลิติกของเคลือบฟريت

ตารางที่ 4.6 แสดงค่า Absorbance (A) และปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาลิติกของเคลือบฟريتที่เวลาต่างๆ

#1 Frit/TiO <sub>2</sub>					
Times	A0	At	At/A0	1-(At/A0)	%Degradation
15min	3.150	2.959	0.939	0.061	6.1
30min	3.150	2.867	0.910	0.090	9.0
45min	3.188	2.705	0.848	0.152	15.2
60min	3.188	2.575	0.808	0.192	19.2
#2 Frit/52TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Times	A0	At	At/A0	1-(At/A0)	%Degradation
15min	2.060	1.560	0.757	0.243	24.3
30min	1.960	1.404	0.716	0.284	28.4
45min	2.060	1.344	0.652	0.348	34.8
60min	2.060	1.289	0.626	0.374	37.4
#3 Frit/48TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Times	A0	At	At/A0	1-(At/A0)	%Degradation
15min	1.084	0.799	0.737	0.263	26.3
30min	1.084	0.735	0.678	0.322	32.2
45min	1.084	0.678	0.625	0.375	37.5
60min	1.084	0.602	0.555	0.445	44.5
#4 Frit/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Times	A0	At	At/A0	1-(At/A0)	%Degradation
15min	3.424	3.400	0.993	0.007	0.70
30min	3.449	3.430	0.994	0.006	0.55
45min	3.424	3.363	0.982	0.018	1.78
60min	3.424	3.303	0.965	0.035	3.53



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงค่าปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบฟريتที่เวลาต่างๆ

จากตารางที่ 4.6 ซึ่งเป็นผลของค่า Absorbance (A) และปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบฟريتทั้ง 4 สูตร ที่เวลาต่างๆ สามารถสรุปได้ดังกราฟรูปที่ 4.6 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นปริมาณการสลายตัวของเมทิลีนบลูในสารละลายก็จะเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน การสลายตัวสูงสุดจึงเกิดขึ้นที่เวลา 60 นาที โดยพบว่าการสลายตัวของเมทิลีนบลูพบมากในเคลือบที่มี TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ผสมอยู่ กล่าวคือในเคลือบสูตรที่ 2 และ 3 โดยปริมาณการสลายสูงสุดพบในเคลือบสูตรที่ 3 ในปริมาณกว่า 44% จากการทดสอบต่อเนื่อง 60 นาที รองลงมาเป็นเคลือบสูตรที่ 2 ซึ่งพบว่าสามารถสลายสารเมทิลีนบลูอยู่ที่ประมาณ 37% ขณะที่เคลือบสูตรที่ 1 มีการสลายของเมทิลีนบลู ประมาณ 19% และสุดท้าย คือ เคลือบสูตรที่ 4 ซึ่งไม่มี TiO<sub>2</sub> ผสมอยู่เลย พบว่ามีการสลายตัวน้อยมาก ประมาณ 3.5% และเป็นไปได้ว่าจะเป็นการสลายอันเกิดจากการการฉายแสงมากกว่าการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติก



## 4.2.5 ชิ้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิกหลังเผา

ตารางที่ 4.7 ตารางแสดงชิ้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิกหลังเผา

สูตร	Total 65 wt%				ตัวอย่างลักษณะผิวเคลือบหลังเผา ที่สภาวะอุณหภูมิ ต่างๆ			
	Frit	เศษแก้ว	Mixed 30 wt%		1100 °C	1200 °C	Cal.700°C เผาที่ 1200°C	Cal.1200°C เผาที่ 1200°C
			TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
1G	40	30	100	0				
2G	40	30	52	48				
3G	40	30	48	52				
4G	40	30	0	100				

Cal. คือ แคลไซน์ (Calcined)

(1) ผลการเติม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของ  $\text{TiO}_2$  ในเคลือบแก้ว-เซรามิก

จากตารางที่ 4.7 ชั้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิก สูตรที่ 1 ที่ไม่มีการเติม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  การเผาที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  ผิวของชั้นงานเคลือบจะมีความด้าน สีขาว แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  สีของชั้นงานเคลือบจะมีสีเหลืองไข่ เมื่อเทียบกับชั้นงานเคลือบสูตรที่ 4 ที่ไม่มีการเติม  $\text{TiO}_2$  เผาอุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  ผิวของชั้นงานเคลือบมีความด้าน สีของชั้นงานจะออกเป็นสีเนื้อ และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  ผิวของชั้นงานเคลือบยังคงมีด้าน แต่สีของชั้นงานจะมีความขาวขึ้นเห็นได้ชัด

(2) อัตราส่วนระหว่าง  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของเคลือบแก้ว-เซรามิกที่ใช้เศษแก้วเป็นวัตถุดิบ

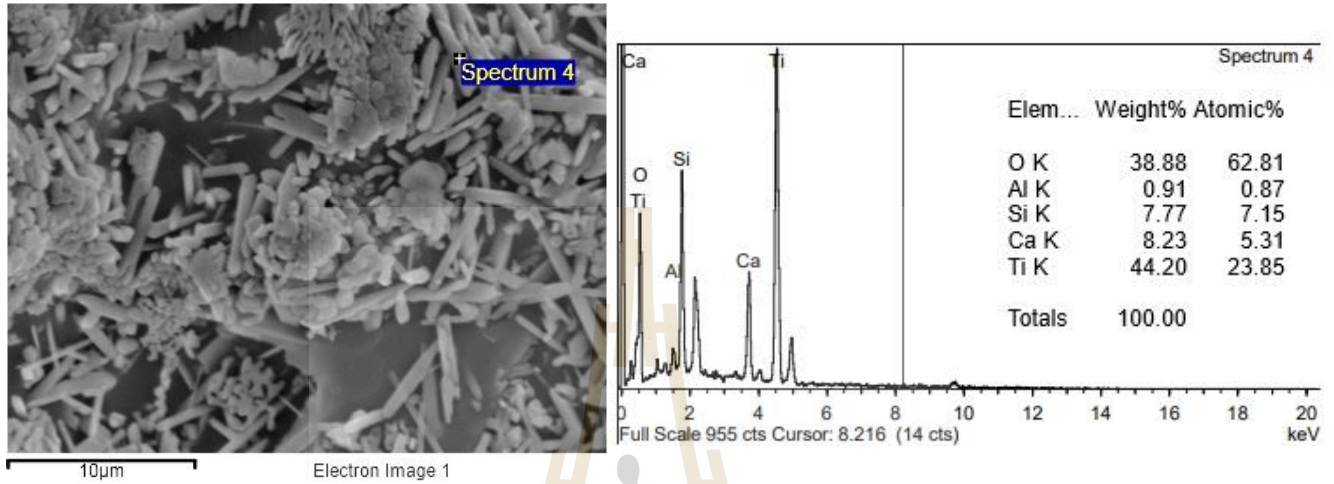
จากตารางที่ 4.7 ชั้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิก ในสูตรที่ 1 2 และ 3 หลังเผาอุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  จะมีลักษณะคล้ายกัน คือ ผิวของชั้นงานจะมีความด้าน สีของชั้นงานจะออกเป็นสีเหลืองไข่ ซึ่งเป็นผลจากการมี  $\text{TiO}_2$  ผสมในเคลือบ ซึ่งเมื่อเทียบกับชั้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิก สูตรที่ 4 ซึ่งไม่มีส่วนผสมของ  $\text{TiO}_2$  จะเห็นได้ว่าสีของชั้นงานจะออกเป็นสีขาว แต่ผิวของชั้นงานยังคงมีความด้าน เนื่องจาก  $\text{Al}_2\text{O}_3$  เป็นวัตถุดิบทนไฟสูง

(3) ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์สารผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสในเคลือบแก้ว-เซรามิก

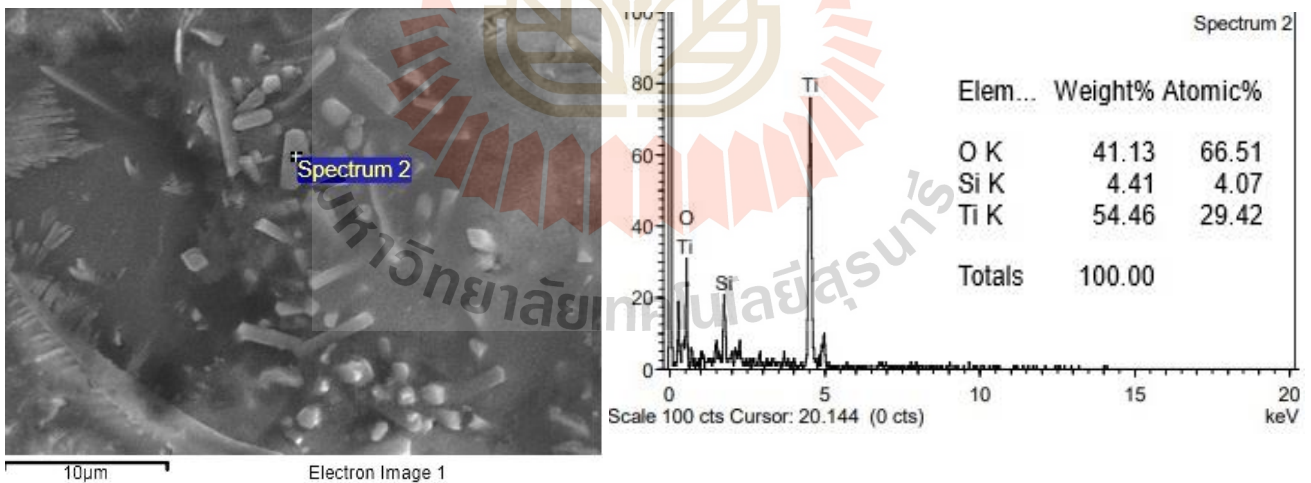
จากตารางที่ 4.7 ชั้นงานเคลือบสูตรที่ 2 และ 3 ผิวของชั้นงานเคลือบมีลักษณะคล้ายกัน กล่าวคือมีความด้านและมีสีเหลืองไข่ ทั้งที่ไม่มี และ มีการแคลไซน์สารผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  ขณะที่ชั้นงานเคลือบที่แคลไซน์สารผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  ก่อนนำไปผสมและเผาเคลือบอีกครั้งที่ ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  ผิวของชั้นงานเคลือบจะมีความมันเงามากกว่าชั้นงานอื่น และสีของชั้นงานมีความเข้มมากกว่าเช่นกัน

#### 4.2.6 ผลจากการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคและธาตุองค์ประกอบของเคลือบแก้ว-เซรามิกหลังเผา

(1) ผลของอุณหภูมิการเผา 1100°C และ 1200°C ต่อโครงสร้างทางจุลภาคของเคลือบแก้ว-เซรามิก

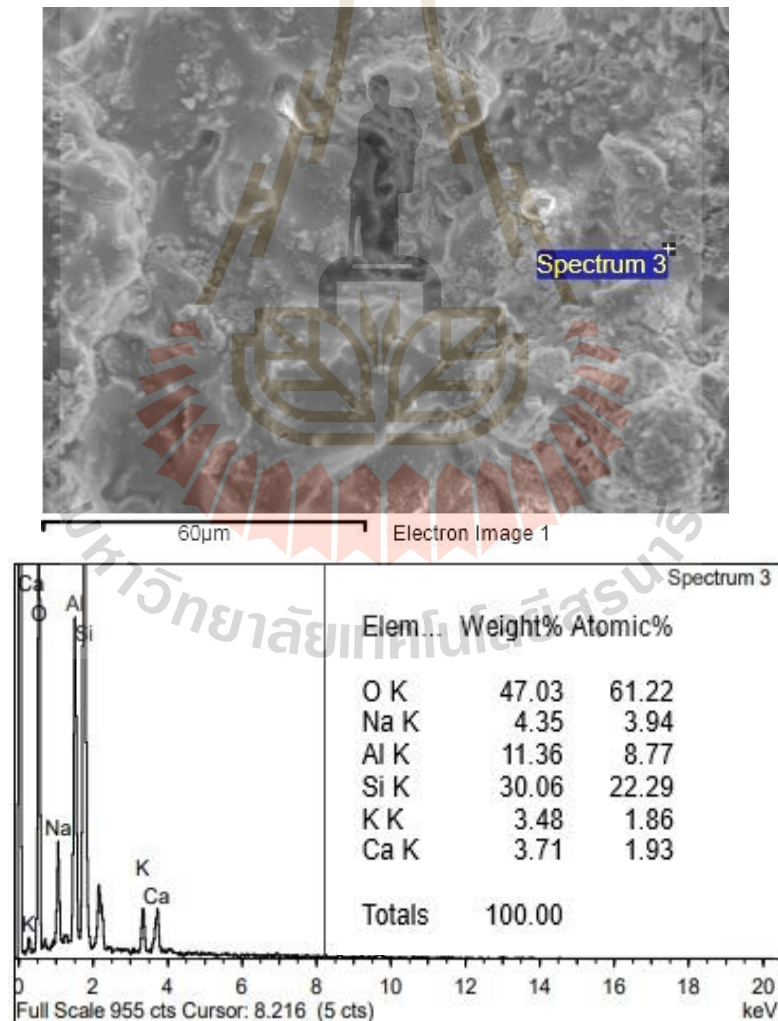


รูปที่ 4.7 SEM-EDX สูตรที่ 1 100%TiO<sub>2</sub> เเผาที่ 1100°C

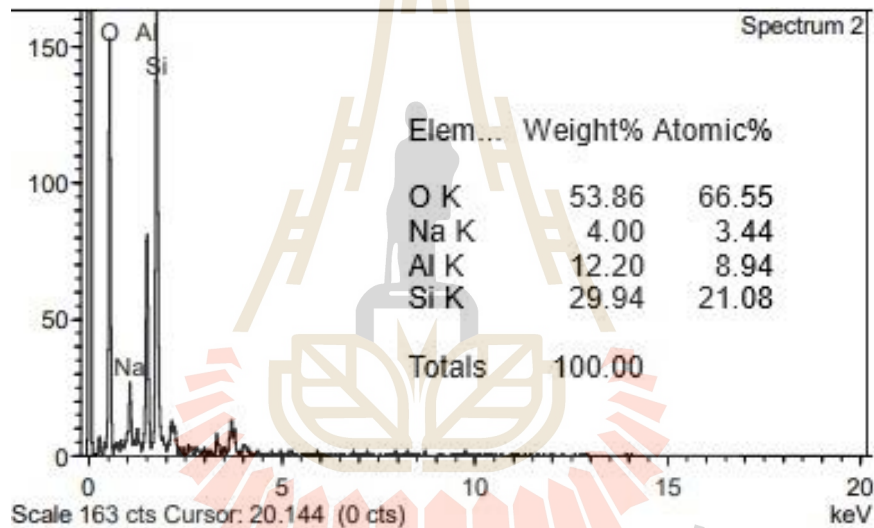
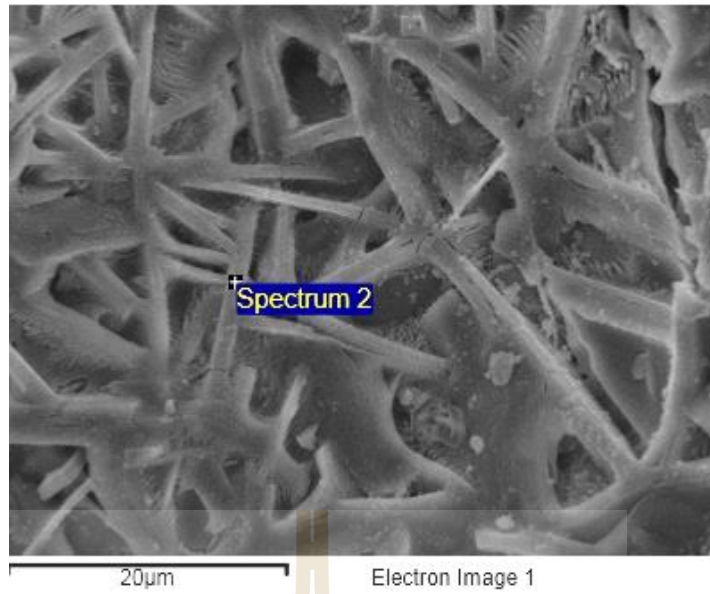


รูปที่ 4.8 SEM-EDX สูตรที่ 1 100%TiO<sub>2</sub> เเผาที่ 1200°C

จากรูปที่ 4.7 ชิ้นงานเคลือบที่ไม่มีการเติม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  หลังเผาที่อุณหภูมิ  $1100^\circ\text{C}$  ทำให้พบผลึกที่มีรูปร่างเป็นแท่งเข็มขนาดเล็กกระจายสม่ำเสมอในชิ้นงาน ซึ่งหลังจากการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิค EDX พบว่า มีองค์ประกอบของ Ti มากกว่า 40 %wt และพบผลึกที่เป็นอนุภาคทรงกลมเกาะกันเป็นกลุ่ม เมื่อวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิค EDX พบว่า มีองค์ประกอบของ Ti Si Al และ Ca เมื่อเทียบกับบริเวณอื่นๆ ซึ่งพบเพียงธาตุ Si, Ca, K และ Al แต่เมื่อเผาสูงขึ้นที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  ในรูปที่ 4.8 ทำให้เนื้อแก้วเกิดการหลอมแล้วทับผลึกที่เป็นรูปร่างจึงทำให้เห็นรูปร่างผลึกไม่ชัดเจน แต่เมื่อวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิค EDX พบว่า มีองค์ประกอบของ Ti มากกว่า 50 %wt เมื่อเทียบกับบริเวณอื่นๆ ซึ่งพบเพียงธาตุ Si Al K Na และ Mg ซึ่งให้เห็นว่าผลึกแท่งเหล่านี้เป็นผลึกในรูปสารประกอบของ  $\text{TiO}_2$



รูปที่ 4.9 SEM-EDX สูตรที่ 4 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  เผาที่  $1100^\circ\text{C}$

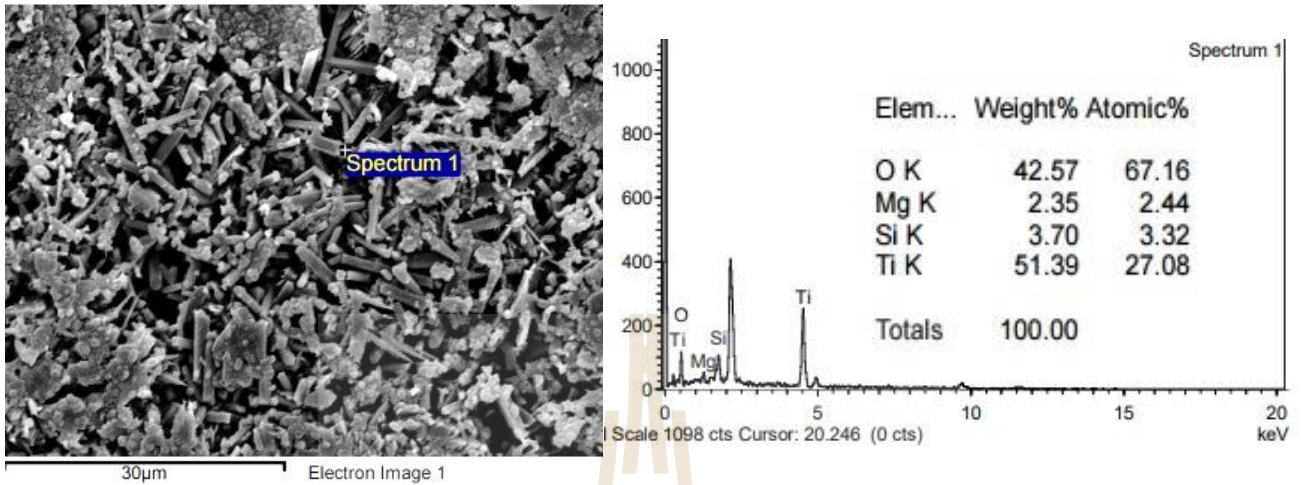


รูปที่ 4.10 SEM-EDX สูตรที่ 4 100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  เเผาที่ 1200°C

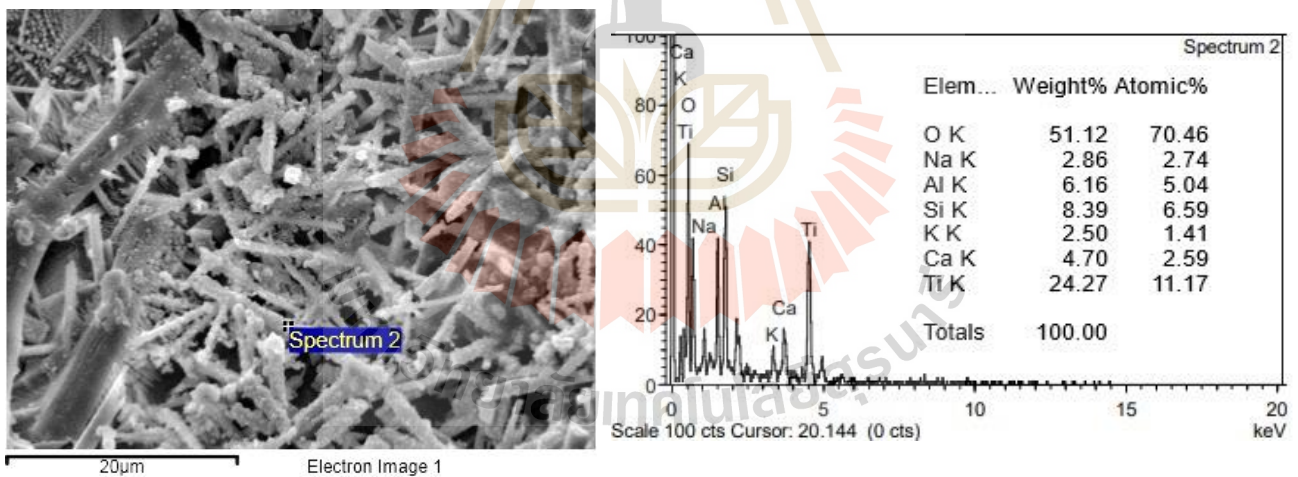
จากรูปที่ 4.9 ชิ้นงานเคลือบที่ไม่มีการเติม  $\text{TiO}_2$  หลังเผาที่อุณหภูมิ 1100°C พบผลึกที่มีรูปร่างไม่แน่นอน และไม่พบผลึกรูปแท่ง ซึ่งหลังจากวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุ Si Al Ca และ K เทียบกับบริเวณใกล้เคียงซึ่งพบเป็นธาตุ Si Al Ca และ K แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นไป 1200°C ในรูปที่ 4.10 ทำให้พบผลึกรูปร่างเป็นร่างแหขนาดใหญ่ที่เชื่อมติดกัน ซึ่งหลังจากวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุ Si, Al และ Na เมื่อเทียบกับบริเวณพื้นที่อื่นพบธาตุ Si Al Na K และ Ca เหมือนกันแต่มีลักษณะผลึกที่ไม่เหมือนกัน



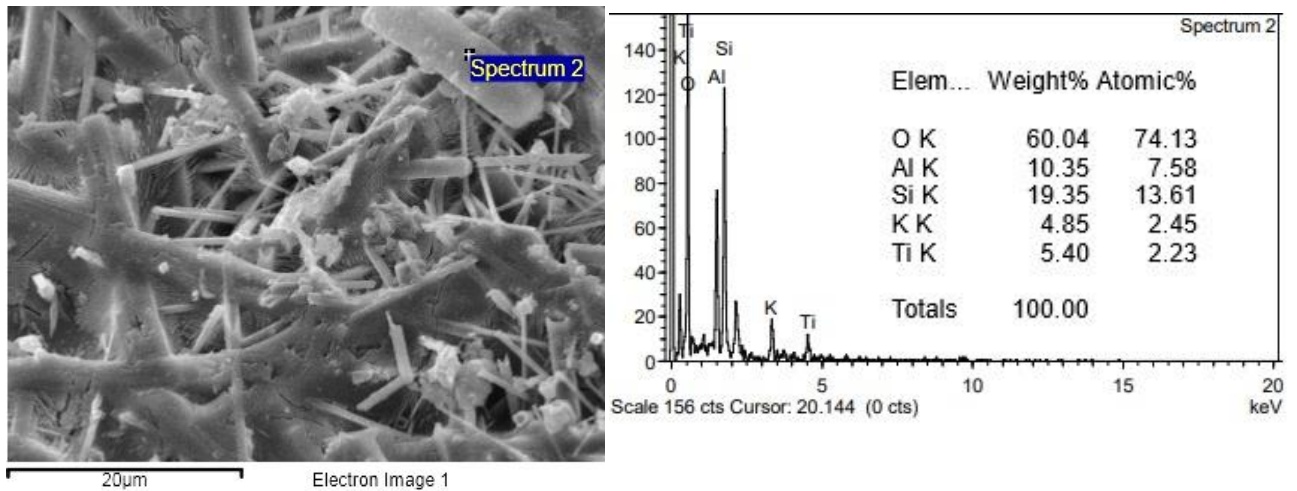
(2) ผลของอัตราส่วนระหว่าง  $\text{TiO}_2$  ต่อ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในของเคลือบแก้ว-เซรามิกเผาที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$



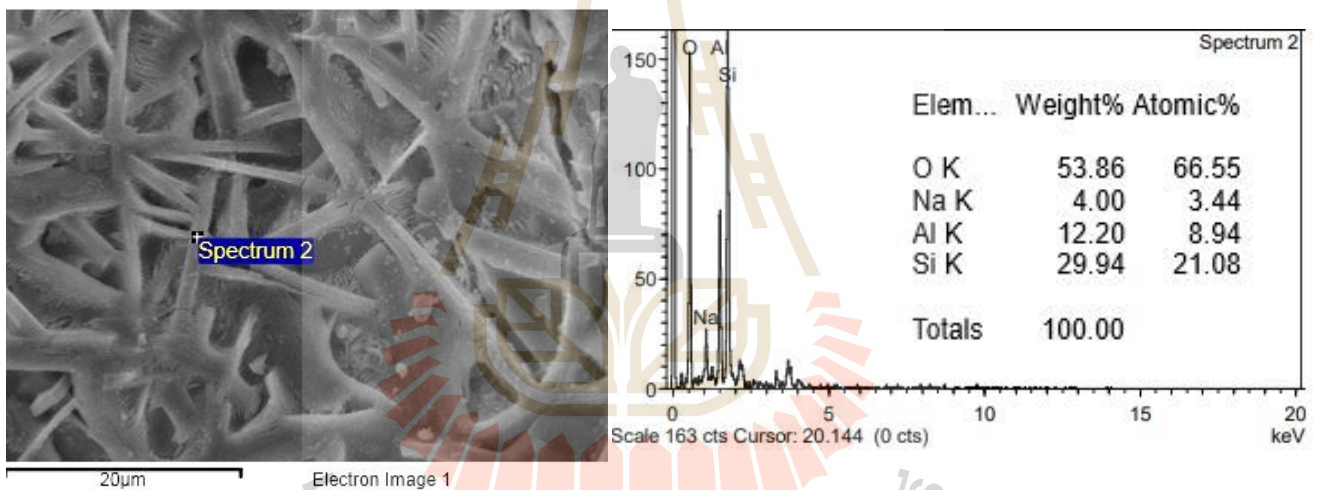
รูปที่ 4.11 SEM-EDX สูตรที่ 1  $100\%\text{TiO}_2$  เผาที่  $1200^\circ\text{C}$



รูปที่ 4.12 SEM-EDX สูตรที่ 2  $52\%\text{TiO}_2 + 48\%\text{Al}_2\text{O}_3$  เผาที่  $1200^\circ\text{C}$



รูปที่ 4.13 SEM-EDX สูตรที่ 3 48%TiO<sub>2</sub> + 52%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เผาที่ 1200°C



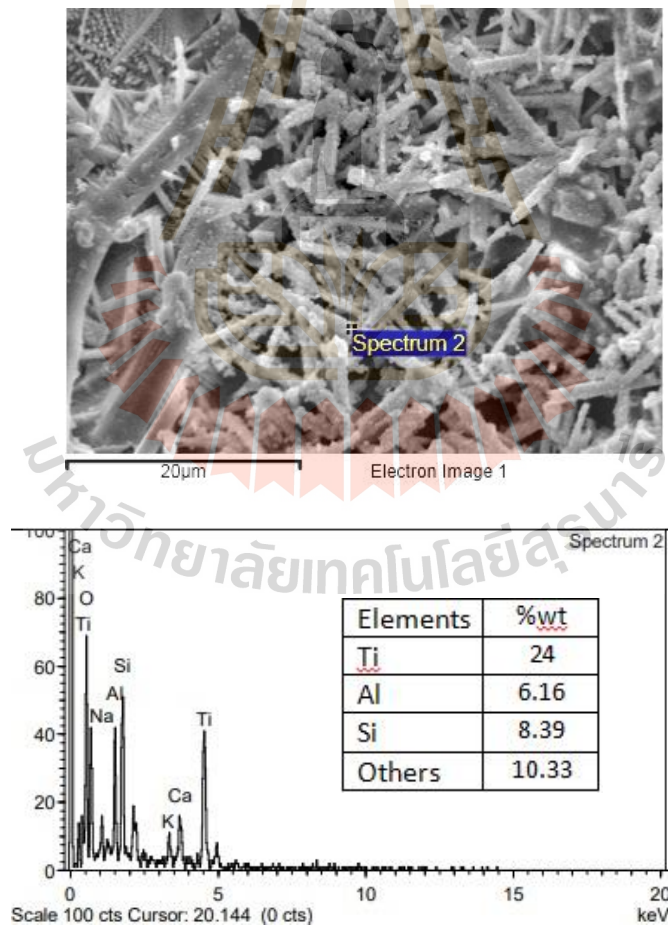
รูปที่ 4.14 SEM-EDX สูตรที่ 4 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เผาที่ 1200°C

ชิ้นงานเคลือบเคลือบแก้ว-เซรามิกที่มีการเติมส่วนผสมระหว่าง TiO<sub>2</sub> ต่อ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เผาที่อุณหภูมิ 1200°C จากรูปที่ 4.11 ชิ้นงานเคลือบสูตรที่ 1 (100% TiO<sub>2</sub>) พบว่าเกิดผลึกรูปร่างลักษณะเป็นแท่ง ซึ่งเมื่อวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิค EDX พบว่า มีองค์ประกอบของ Ti มากกว่า 50 %wt ขณะที่ชิ้นงานเคลือบสูตรที่ 2 (52%TiO<sub>2</sub> + 48% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ในรูปที่ 4.12 พบผลึกที่มีรูปร่างลักษณะเป็นแท่ง ที่มีองค์ประกอบของ Ti มากกว่า 60 %wt เช่นกันเมื่อเทียบกับบริเวณอื่นพบเพียงธาตุ Si Al Ca K Na ในรูปที่ 4.13 ชิ้นงานสูตรที่ 3 (48% TiO<sub>2</sub> + 52%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) พบผลึกที่มีรูปร่าง

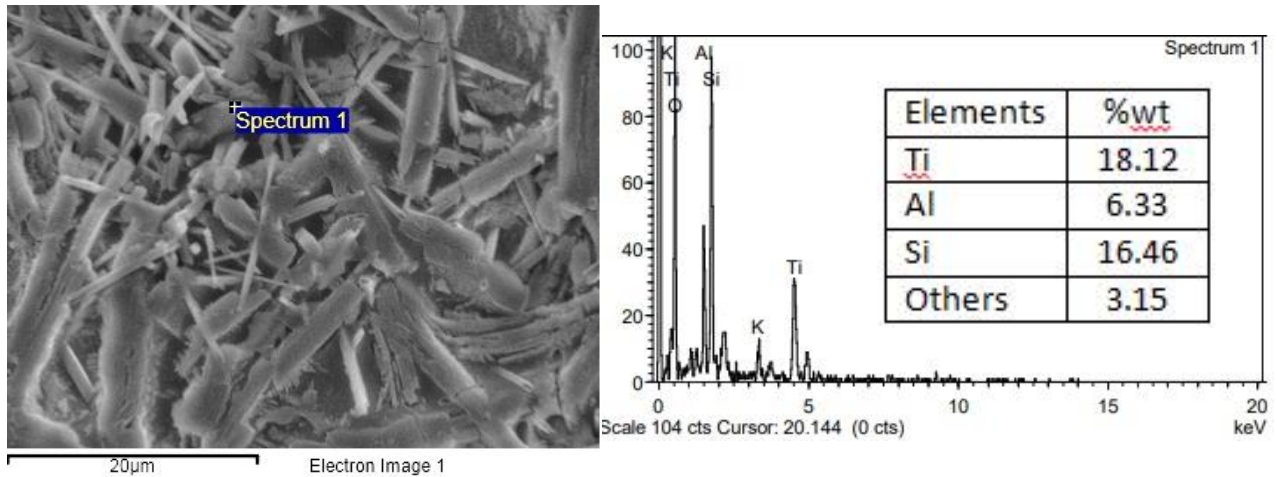


ลักษณะเป็นแท่งขนาดใหญ่เชื่อมต่อกันเป็นร่างแห ปะปนกับผลึกแท่งขนาดเล็ก ซึ่งมีความแตกต่างจากสูตร ที่ 1 และ 2 โดยเมื่อวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิค EDX พบว่า ผลึกแท่งใหญ่ดังกล่าวมีองค์ประกอบของ Ti เพียง 5% เมื่อเทียบกับบริเวณอื่น แต่มี Si Al K และ Na เป็นองค์ประกอบจำนวนมาก เช่นเดียวกับในชิ้นงานเคลือบสูตรที่ 4 (100%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) รูปที่ 4.14 พบผลึกรูปร่างเป็นแท่งขนาดใหญ่ยาวที่เชื่อมติดกันเป็นร่างแห ซึ่งหลังจากวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุ Si Al และ Na เมื่อเทียบกับบริเวณพื้นที่อื่นเช่นกัน จึงมีความเป็นไปได้ว่าผลึกแท่งขนาดใหญ่จะเกิดจากการรวมกันของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต ขณะที่ผลึกแท่งเข็มขนาดเล็กจะเป็นผลึกที่เกิดจากสารประกอบ  $\text{TiO}_2$

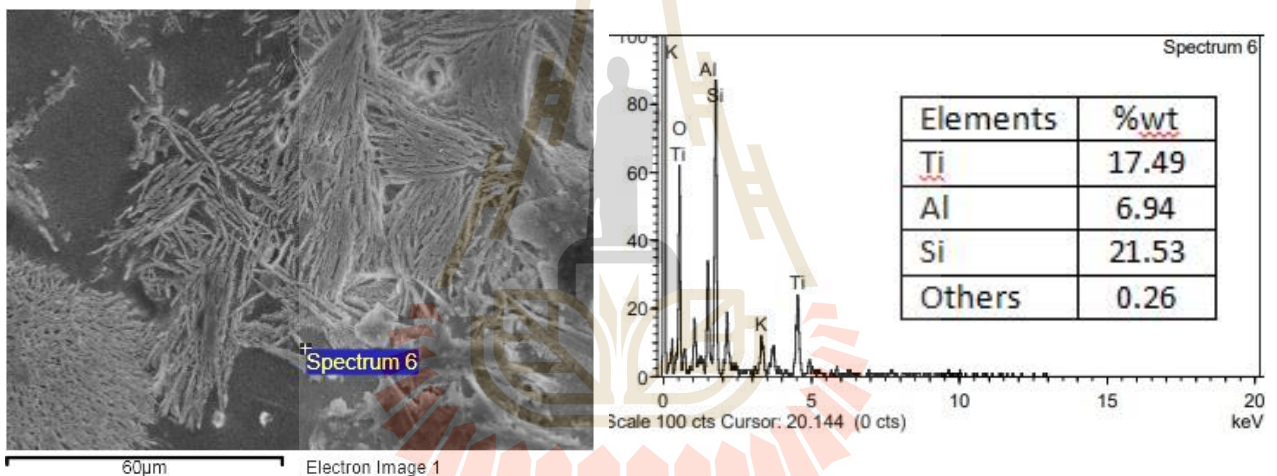
(3) ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์ผง  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อโครงสร้างทางจุลภาคของเคลือบแก้ว-เซรามิก



รูปที่ 4.15 SEM-EDX สูตรที่ 2  $52\%\text{TiO}_2 + 48\%\text{Al}_2\text{O}_3$  ไม่แคลไซน์



รูปที่ 4.16 SEM-EDX สูตรที่ 2  $52\%TiO_2 + 48\%Al_2O_3$  แคลไซน์ 700°C

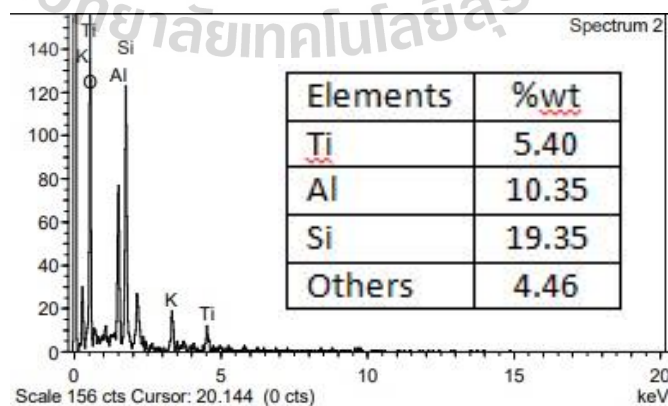
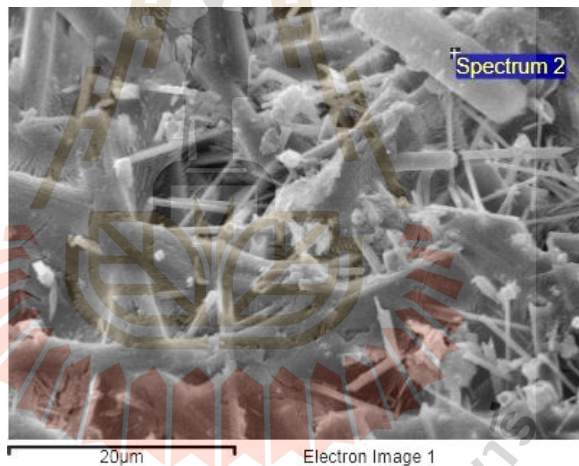


รูปที่ 4.17 SEM-EDX สูตรที่ 2  $52\%TiO_2 + 48\%Al_2O_3$  แคลไซน์ 1200°C

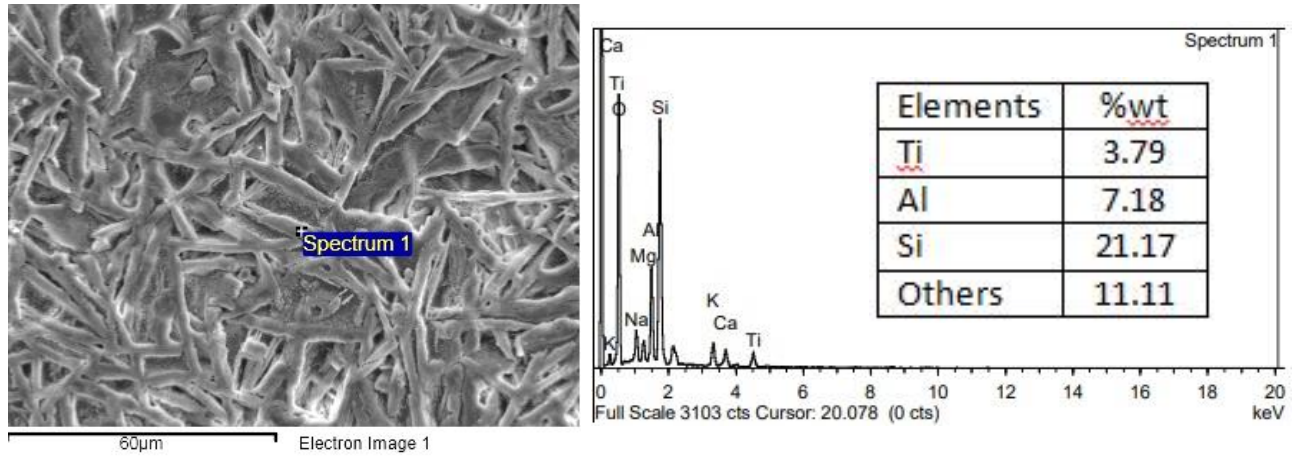
จากรูปที่ 4.15 – 4.17 เป็นชิ้นงานเคลือบสูตรที่ 2 ( $52\%TiO_2 + 48\%Al_2O_3$ ) โดยพบว่า การแคลไซน์ผง  $TiO_2/Al_2O_3$  ทำให้ผลึกที่พบมีขนาดเปลี่ยนไปจากเดิม และการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกัน ยังส่งผลให้ขนาดผลึกเปลี่ยนไป โดยพบว่า การแคลไซน์ที่ 700°C (รูปที่ 4.16) พบผลึกที่มีลักษณะเป็นแท่งขนาดใหญ่สานเป็นร่างแห มีปริมาตรของ Ti ลดลงเมื่อเทียบกับผลึกเข็มขนาดเล็กที่พบในชิ้นงานที่ไม่แคลไซน์ (รูปที่ 4.15) และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแคลไซน์เป็น 1200°C (รูปที่ 4.17) พบว่า ผลึกแท่งมีขนาดเล็กลงและเกาะกลุ่มคล้ายรวงข้าว เมื่อวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบ พบว่ามีองค์ประกอบของ

ธาตุ Ti ใกล้เคียงกับชิ้นงานแคลไซน์ที่ 700°C แต่ปริมาณ Si เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งมีความเป็นไปได้ว่าที่อุณหภูมิ 1200°C สูงพอที่จะทำให้ควอทซ์เริ่มเกิดการรวมตัวกับองค์ประกอบอื่นในเคลือบ ลักษณะการเปลี่ยนแปลงข้างต้นเกิดขึ้นเช่นเดียวกันกับที่พบในชิ้นงานเคลือบสูตรที่ 3 (48%TiO<sub>2</sub> + 52%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ในรูปที่ 4.18 – 4.20 อย่างไรก็ตามชิ้นงานในสูตรที่ 3 ซึ่งมีปริมาณของ TiO<sub>2</sub> น้อยกว่า หรืออีกนัยหนึ่ง มีปริมาณ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มากกว่า ในสูตรที่ 2 ทำให้ลักษณะผลึกที่พบเป็นแท่งขนาดใหญ่ และมีองค์ประกอบของกลุ่มอะลูมิเนียมซิลิเกตมากกว่าปริมาณ Ti ที่พบเพียง 3-5 % เท่านั้น

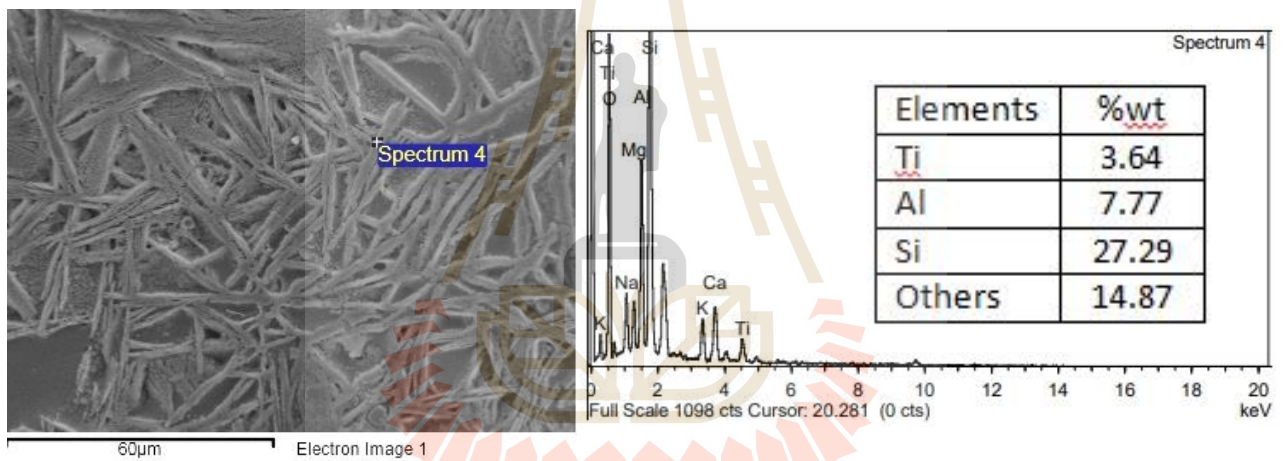
จากผลข้างต้นชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงขึ้นจะทำให้เกิดผลึกที่เล็กลงเมื่อเผาเคลือบ แก้ว-เซรามิก และเคลือบแก้ว-เซรามิกที่มีสัดส่วนของ TiO<sub>2</sub> น้อยกว่า 50% หรือมี Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มากกว่า 50% จะส่งผลอย่างชัดเจนในการเกิดผลึกแท่งขนาดใหญ่ ในกลุ่มของสารประกอบอะลูมิเนียมซิลิเกต ในทางกลับกัน Ti มากกว่า 50% หรือมี Al น้อยกว่า 50% จะเกิดผลึกแท่งเข็มขนาดเล็กในกลุ่มของสารประกอบ TiO<sub>2</sub>



รูปที่ 4.18 SEM-EDX สูตรที่ 3 48%TiO<sub>2</sub> + 52%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ไม่แคลไซน์



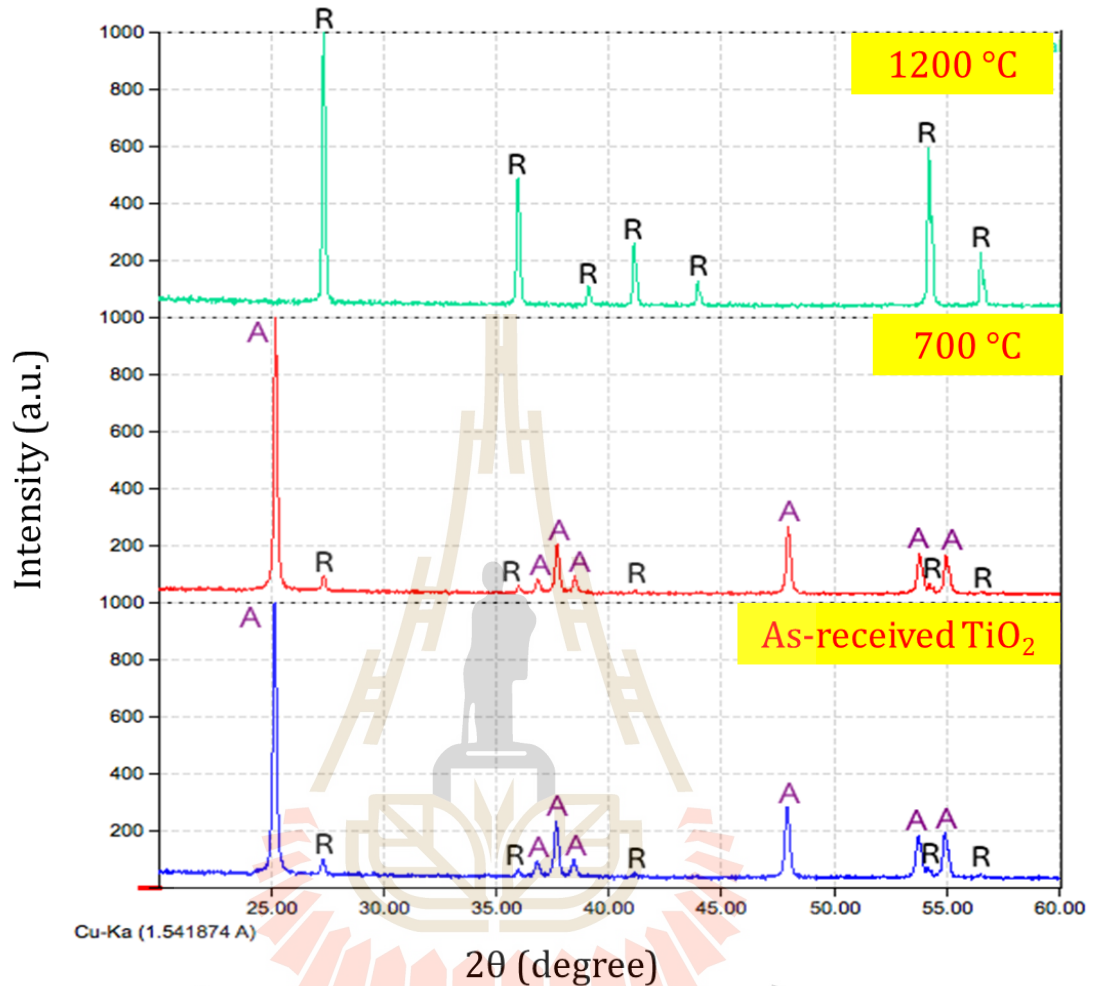
รูปที่ 4.19 SEM-EDX สูตรที่ 3 48%TiO<sub>2</sub> + 52%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แคลไซน์ 700°C



รูปที่ 4.20 SEM-EDX สูตรที่ 3 48%TiO<sub>2</sub> + 52%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แคลไซน์ 1200°C

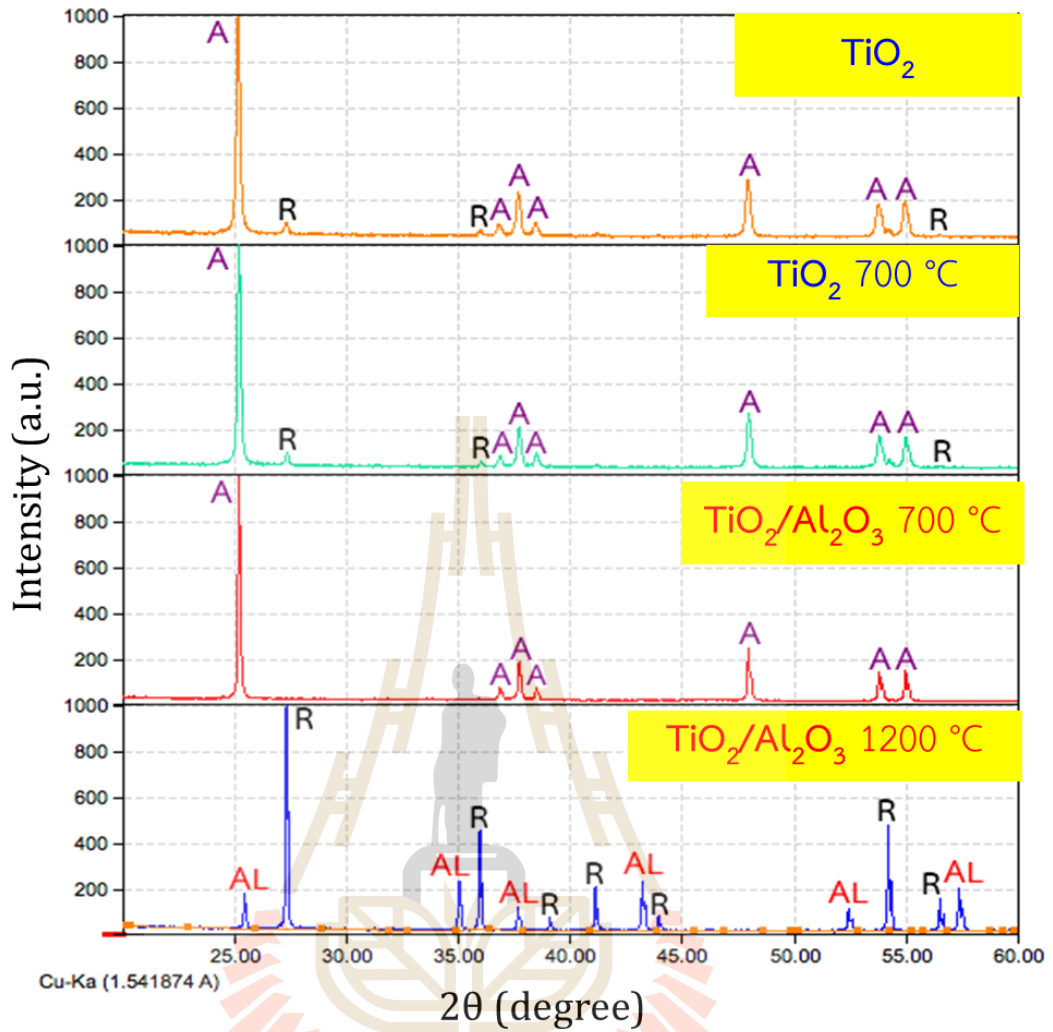


## 4.2.7 ผลจากการตรวจสอบองค์ประกอบเฟสเคลือบแก้ว-เซรามิกหลังเผา

(1) การเปลี่ยนแปลงเฟส (XRD) ของ  $\text{TiO}_2$  เคลือบที่อุณหภูมิ 700°C และ 1200°Cรูปที่ 4.21 XRD แสดงการเปลี่ยนแปลงเฟสของ  $\text{TiO}_2$  เคลือบที่อุณหภูมิ 700°C และ 1200°Cหมายเหตุ: R = Rutile  $\text{TiO}_2$ , A = Anatase  $\text{TiO}_2$ 

จากรูปที่ 4.21 แสดงการเปลี่ยนแปลงเฟสของ  $\text{TiO}_2$  เคลือบที่อุณหภูมิ 700°C และ 1200°C พบว่า  $\text{TiO}_2$  เริ่มต้นประกอบด้วยเฟส Rutile และ Anatase และเมื่อเคลือบที่ 700°C เฟสยังคงเดิม ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเริ่มต้น จนเมื่อเคลือบที่ 1200°C พบว่าเฟส Anatase ได้หายไปเหลือเพียงเฟส Rutile

(2) การเปลี่ยนแปลงเฟส (XRD) ของ  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C และ 1200°C

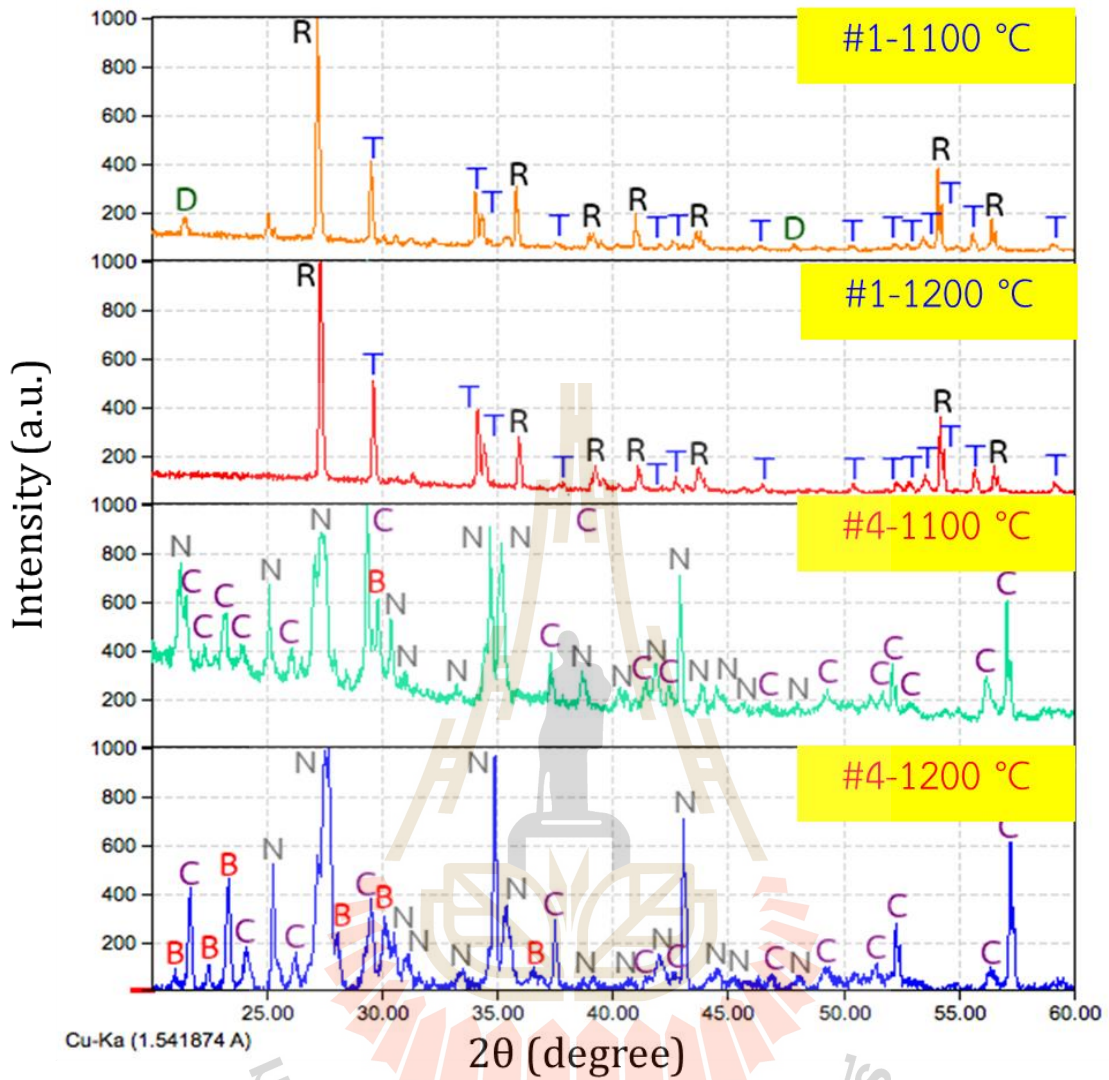


รูปที่ 4.22 XRD แสดงการเปลี่ยนแปลงเฟสของ  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C และ 1200°C

หมายเหตุ: R = Rutile  $\text{TiO}_2$ , A = Anatase  $\text{TiO}_2$ , AL =  $\text{Al}_2\text{O}_3$

จากรูปที่ 4.22 แสดงการเปลี่ยนแปลงเฟสของ  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C และ 1200°C พบว่า  $\text{TiO}_2$  หลังจากแคลไซน์ที่ 700°C ยังคงมีเฟส Rutile และ Anatase ดังเช่นก่อนการแคลไซน์ แต่เมื่อผสม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ใน  $\text{TiO}_2$  แล้วแคลไซน์ที่ 700°C พบว่าเหลือเพียงเฟส Anatase เพียงเฟสเดียว ซึ่งเป็นเฟสที่มีบทบาทต่อสมบัติโฟโตคาตาไลติก จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 1200°C พบว่ามีเฟสของ Anatase ทั้งหมดเปลี่ยนเป็น Rutile และพบร่วมกับเฟส  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในรูปคอร์ันดัม (Corundum)

## (3) ผลของอุณหภูมิการเผาต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของชิ้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิก



รูปที่ 4.23 XRD แสดงผลของอุณหภูมิการเผาต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสในเคลือบแก้ว-เซรามิก

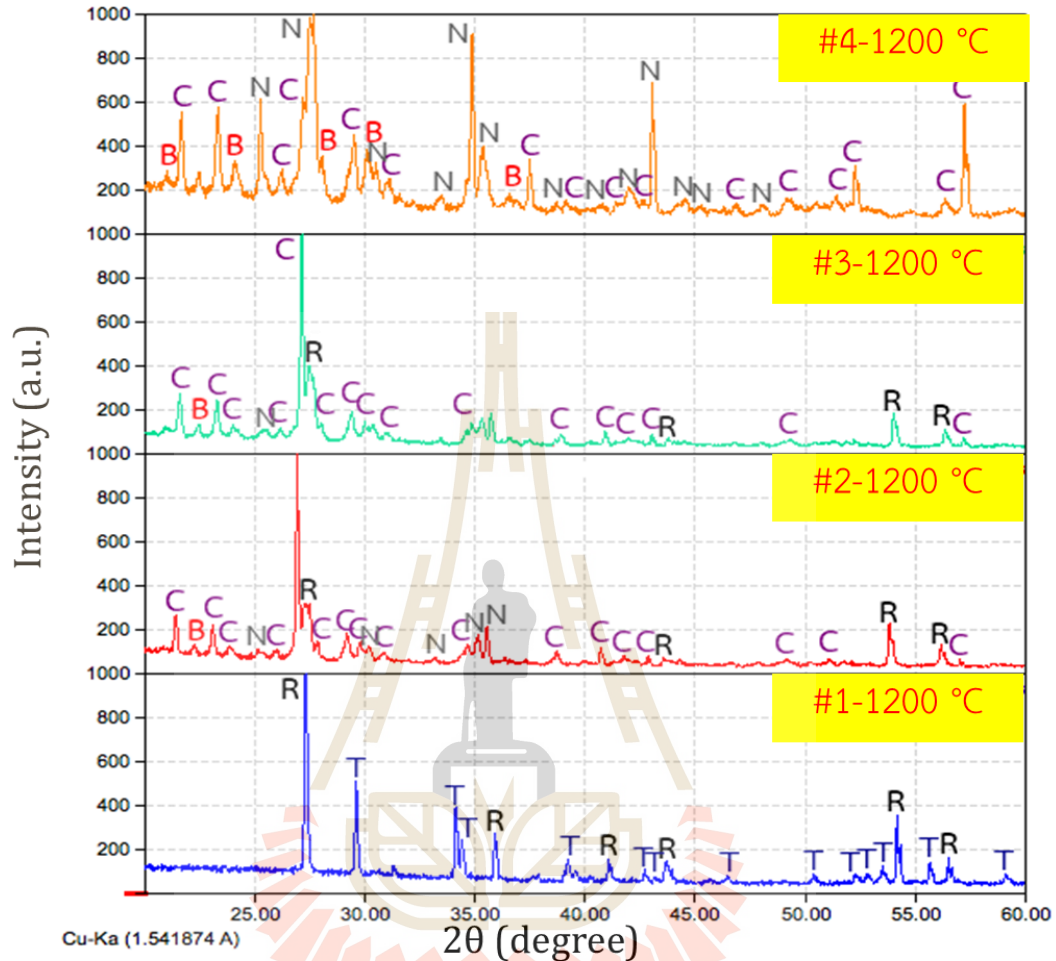
หมายเหตุ: T = Titanite  $\text{CaO}_5 \cdot \text{Si} \cdot \text{Ti}$ , D = Diopside  $(\text{Ca} \cdot \text{MgO}_6 \cdot \text{Si}_2)$ , R = Rutile  $(\text{TiO}_2)$ , C = Calcium Magnesium Silicate  $(\text{Ca}_{0.15} \cdot \text{Mg}_{1.85} \cdot \text{O}_6 \cdot \text{Si}_2)$ , N = Aluminum Sodium Silicate  $(\text{Al}_{1.55} \cdot \text{Na}_{1.55} \cdot \text{O}_4 \cdot \text{Si}_{0.45})$ , B = Aluminum Calcium Sodium Silicate  $(\text{Al}_{7.76} \cdot \text{Ca}_{3.44} \cdot \text{Na}_{0.56} \cdot \text{O}_{32} \cdot \text{Si}_{8.42})$



รูปที่ 4.23 แสดงผลของอุณหภูมิการเผาต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสในเคลือบแก้ว-เซรามิก ที่ไม่มีการผสม  $TiO_2/Al_2O_3$  พบว่าเคลือบ ในสูตรที่ 1 ซึ่งมีเพียง  $TiO_2$  เป็นองค์ประกอบหลัก พบเฟส Rutile Titanite Diopside ซึ่งเฟส Diopside หายไปเมื่อเผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$  ในขณะที่สูตรที่ 4 ที่ไม่มี  $TiO_2$  พบเฟส Calcium Magnesium Silicate และ Aluminum Sodium Silicate พร้อมด้วยเฟส Aluminum Calcium Sodium Silicate เมื่อเผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$



(4) ผลของสัดส่วน  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของชิ้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิกเผาที่  $1200^\circ\text{C}$



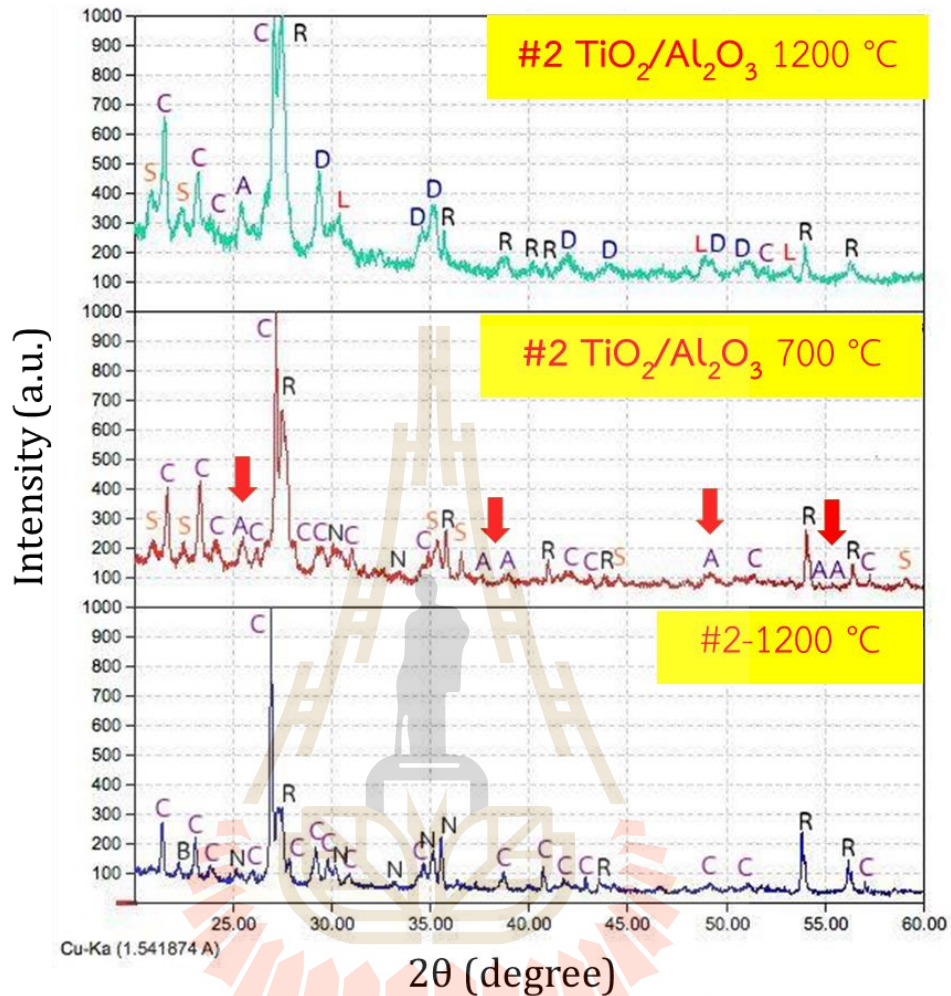
รูปที่ 4.24 XRD แสดงผลของสัดส่วน  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสในเคลือบแก้ว-เซรามิกเผาที่  $1200^\circ\text{C}$

หมายเหตุ: T = Titanite  $\text{CaO}_5 \cdot \text{Si} \cdot \text{Ti}$ , R = Rutile ( $\text{TiO}_2$ ), C = Calcium Magnesium Silicate ( $\text{Ca}_{0.15} \cdot \text{Mg}_{1.85} \cdot \text{O}_6 \cdot \text{Si}_2$ ), N = Aluminum Sodium Silicate ( $\text{Al}_{1.55} \cdot \text{Na}_{1.55} \cdot \text{O}_4 \cdot \text{Si}_{0.45}$ ), B = Aluminum Calcium Sodium Silicate ( $\text{Al}_{7.76} \cdot \text{Ca}_{3.44} \cdot \text{Na}_{0.56} \cdot \text{O}_{32} \cdot \text{Si}_{8.42}$ )

จากรูปที่ 4.24 แสดงผลของสัดส่วน  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อการเปลี่ยนเฟสในเคลือบแก้ว-เซรามิก  
เผาที่  $1200^\circ\text{C}$  จะพบเฟส Rutile และ Titanite ในเคลือบสูตรที่ 1 ซึ่งไม่มี  $\text{Al}_2\text{O}_3$  แต่หลังจากเติม  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ลงในเคลือบสูตรที่ 2 และ 3 พบว่าเกิดเฟส Rutile น้อยลง และพบเฟสของ Calcium  
Magnesium Silicate Aluminum Sodium Silicate และ Aluminum Calcium Sodium Silicate  
และเมื่อแทนสัดส่วน  $\text{TiO}_2$  ทั้งหมดด้วย  $\text{Al}_2\text{O}_3$  พบว่า มีเฟสของ Calcium Magnesium Silicate และ  
Aluminum Sodium Silicate และ Aluminum Calcium Sodium Silicate

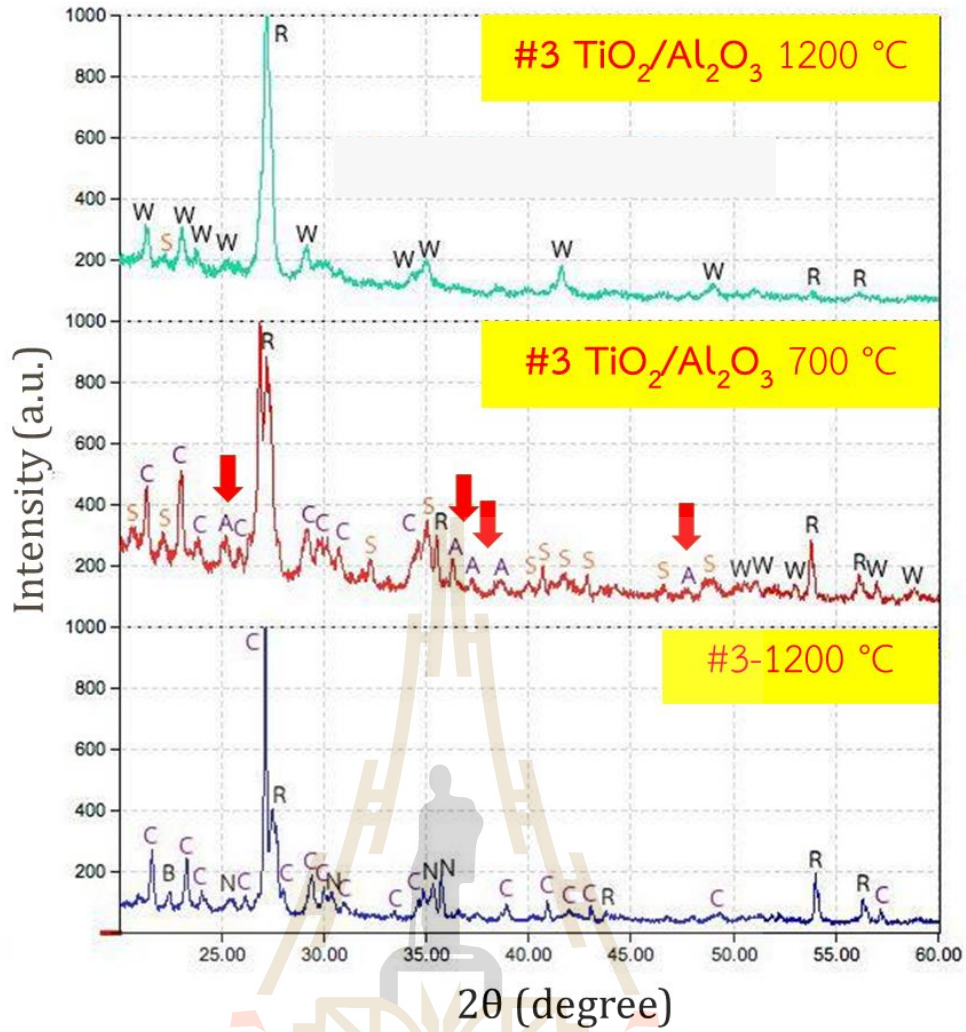


(5) ผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟส (XRD) ของชิ้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิกเผาที่  $1200^\circ\text{C}$



รูปที่ 4.25 XRD แสดงผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของชิ้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิก สูตรที่ 2 เผาที่  $1200^\circ\text{C}$

หมายเหตุ: T = Titanite  $\text{CaO}_5 \cdot \text{Si} \cdot \text{Ti}$ , D = Diopside  $(\text{Ca} \cdot \text{MgO}_6 \cdot \text{Si}_2)$ , A = Anatase  $\text{TiO}_2$ , R = Rutile  $(\text{TiO}_2)$ , C = Calcium Magnesium Silicate  $(\text{Ca}_{0.15} \cdot \text{Mg}_{1.85} \cdot \text{O}_6 \cdot \text{Si}_2)$ , N = Aluminum Sodium Silicate  $(\text{Al}_{1.55} \cdot \text{Na}_{1.55} \cdot \text{O}_4 \cdot \text{Si}_{0.45})$ , B = Aluminum Calcium Sodium Silicate  $(\text{Al}_{7.76} \cdot \text{Ca}_{3.44} \cdot \text{Na}_{0.56} \cdot \text{O}_{32} \cdot \text{Si}_{8.42})$ , S = Aluminum Calcium Silicate  $(\text{Al} \cdot \text{Ca}_{0.5} \cdot \text{O}_4 \cdot \text{Si})$



รูปที่ 4.26 XRD แสดงผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของ  
ชิ้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิก สูตรที่ 3 เเผาที่  $1200^\circ\text{C}$

หมายเหตุ: T = Titanite  $\text{CaO}_5 \cdot \text{Si} \cdot \text{Ti}$ , R = Rutile ( $\text{TiO}_2$ ), C = Calcium Magnesium Silicate ( $\text{Ca}_{0.15} \cdot \text{Mg}_{1.85} \cdot \text{O}_6 \cdot \text{Si}_2$ ), N = Aluminum Sodium Silicate ( $\text{Al}_{1.55} \cdot \text{Na}_{1.55} \cdot \text{O}_4 \cdot \text{Si}_{0.45}$ ), B = Aluminum Calcium Sodium Silicate ( $\text{Al}_{7.76} \cdot \text{Ca}_{3.44} \cdot \text{Na}_{0.56} \cdot \text{O}_{32} \cdot \text{Si}_{8.42}$ ), S = Aluminum Calcium Silicate ( $\text{Al} \cdot \text{Ca}_{0.5} \cdot \text{O}_4 \cdot \text{Si}$ ), W = Wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ )

จากรูปที่ 4.25 และ 4.26 แสดงผลของอุณหภูมิในการแคลไซน์  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของชิ้นงานเคลือบแก้ว-เซรามิก สูตรที่ 2 และ 3 เเผาที่  $1200^\circ\text{C}$  เมื่อผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่แคลไซน์ที่  $700^\circ\text{C}$  ก่อนนำมาผสมในสูตรเคลือบ พบว่าเคลือบหลังเผาเกิดเฟส Anatase รวมอยู่กับเฟสของ Calcium Magnesium Silicate รวมทั้งเฟส Rutile และ Aluminum Calcium Silicate แต่เมื่อแคลไซน์สารผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่  $1200^\circ\text{C}$  ก่อนนำมาผสมในสูตรเคลือบ พบเฟส Calcium Magnesium Silicate Diopside Rutile และ Aluminum Calcium Silicate

จากข้างต้นกล่าวได้ว่า ในการผสม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  กับ  $\text{TiO}_2$  การเกิดเฟส Rutile  $\text{TiO}_2$  จะพบน้อยลงเมื่อสัดส่วน  $\text{Al}_2\text{O}_3$  เพิ่มขึ้น การเผาแคลไซน์สารผสม  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่  $700^\circ\text{C}$  ก่อนใช้เป็นส่วนผสมในเคลือบแก้ว-เซรามิก สามารถขัดขวางการเกิดเฟส Rutile  $\text{TiO}_2$  ในระหว่างการเผาเคลือบได้อย่างสมบูรณ์ และยังสามารถขัดขวางการเปลี่ยนเฟส Anatase  $\text{TiO}_2$  ไปเป็น Rutile  $\text{TiO}_2$  ในเคลือบแก้วเซรามิกหลังเผาที่  $1200^\circ\text{C}$  โดยไม่มีผลต่อเฟสอื่นๆที่เกิดจากใช้เศษแก้วในการทำเคลือบแก้ว-เซรามิก

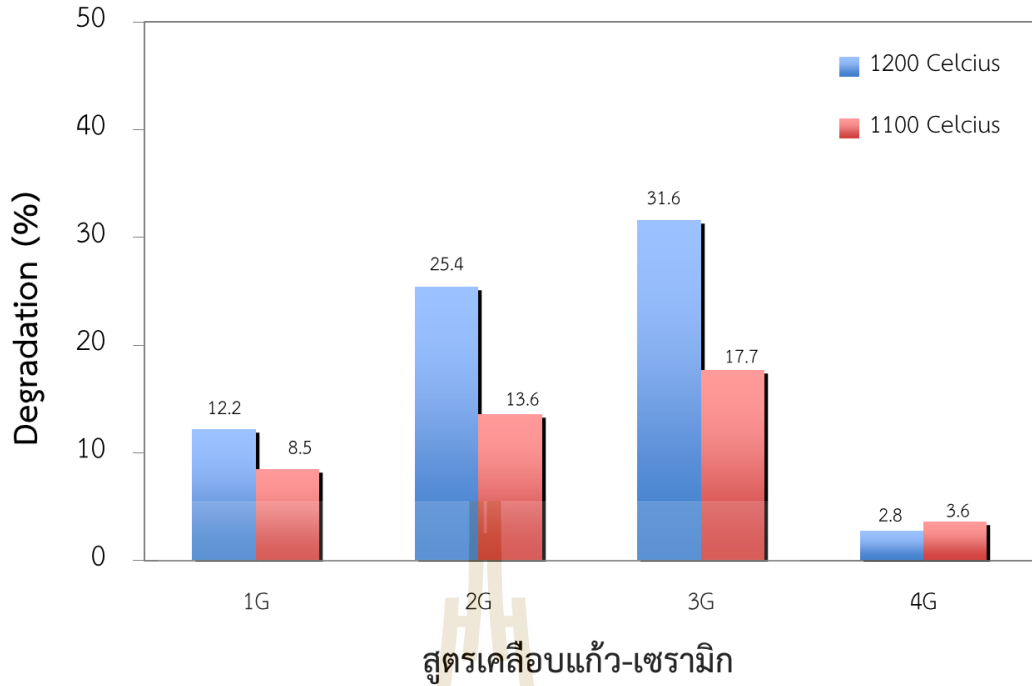


#### 4.2.8 ผลจากการตรวจสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว-เซรามิก

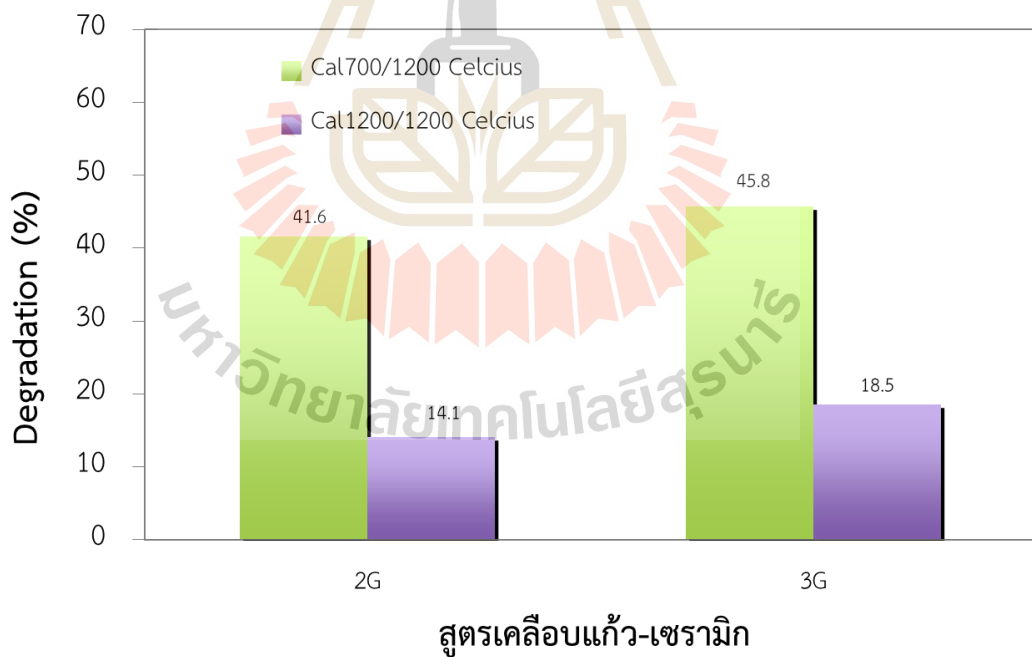
ตารางที่ 4.8 แสดงค่า Absorbance (A) และปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลูที่ เวลา 60 นาที หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว-เซรามิก

เผาที่ 1100°C					
เคลือบ	A0	At	At/A0	1-(At/A0)	%Degradation
1G	3.015	2.759	0.915	0.085	8.5
2G	3.015	2.606	0.864	0.136	13.6
3G	3.015	2.482	0.823	0.177	17.7
4G	3.015	2.901	0.962	0.038	3.8
เผาที่ 1200°C					
เคลือบ	A0	At	At/A0	1-(At/A0)	%Degradation
1G	2.060	1.809	0.878	0.122	12.2
2G	1.960	1.462	0.746	0.254	25.4
3G	2.060	1.409	0.684	0.316	31.6
4G	2.060	2.003	0.972	0.028	2.8
แคลไซน์ 700 °C เผาที่ 1200 °C					
เคลือบ	A0	At	At/A0	1-(At/A0)	%Degradation
2G	1.890	1.103	0.584	0.416	41.6
3G	1.890	1.025	0.542	0.458	45.8
แคลไซน์ 1200 °C เผาที่ 1200 °C					
เคลือบ	A0	At	At/A0	1-(At/A0)	%Degradation
2G	3.032	2.605	0.859	0.141	14.08
3G	3.032	2.470	0.815	0.185	18.54





รูปที่ 4.27 กราฟแสดงค่าปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู ที่เวลา 60 นาที หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว-เซรามิกทั้ง 4 สูตร



รูปที่ 4.28 กราฟแสดงค่าปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู ที่เวลา 60 นาที หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว-เซรามิกจากอนุกรมแคลไซน์  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ต่างกัน

ตารางที่ 4.8 แสดงค่า Absorbance (A) และปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว - เซรามิก ทั้ง 4 สูตร ที่เวลา 60 นาที ซึ่งเป็นเวลาที่เห็นผลการสลายสูงสุดจากการทดลองในตอนเคลือบพริต สามารถสรุปได้ดังกราฟรูปที่ 4.27 และ 4.28

จากรูปที่ 4.27 แสดงค่าปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู ที่เวลา 60 นาที หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว-เซรามิกทั้ง 4 สูตร จะเห็นได้ว่าการสลายตัวของเมทิลีนบลูพบมากในเคลือบที่มี  $TiO_2/Al_2O_3$  ผสมอยู่ นั่นคือในเคลือบสูตรที่ 2 และ 3 เช่นเดียวกับในเคลือบพริตในการทดลองตอนต้น นอกจากนี้ยังพบว่าเคลือบแก้ว-เซรามิก เผาที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$  จะส่งผลต่อการสลายตัวของเมทิลีนบลูได้มากกว่า เคลือบแก้ว-เซรามิก เผาที่อุณหภูมิ  $1100^{\circ}C$  ซึ่งสอดคล้องกับเฟสที่ได้ในรูปที่ 4.23 โดยปริมาณการสลายสูงสุดพบในเคลือบสูตรที่ 3 ในปริมาณ 32% จากการทดสอบต่อเนื่อง 60 นาที รองลงมาเป็นเคลือบสูตรที่ 2 ซึ่งพบว่าสามารถสลายสารเมทิลีนบลูอยู่ที่ประมาณ 25% ขณะที่เคลือบสูตรที่ 1 มีการสลายของเมทิลีนบลู ประมาณ 12% และสุดท้ายคือ เคลือบสูตรที่ 4 ซึ่งไม่มี  $TiO_2$  ผสมอยู่เลย พบว่ามีการสลายตัวน้อยมาก ประมาณ 2.8% และเป็นไปได้ว่าจะเป็นการสลายอันเกิดจากการการฉายแสงมากกว่าการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคาตาไลติก

จากรูปที่ 4.28 แสดงค่าปริมาณการสลาย (% Degradation) ของเมทิลีนบลู ที่เวลา 60 นาที หลังทดสอบสมบัติโฟโตคาตาไลติกของเคลือบแก้ว-เซรามิกจากอุณหภูมิแคลไซน์  $TiO_2/Al_2O_3$  ที่ต่างกัน และเผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$  โดยเป็นการเปรียบเทียบในสูตรที่มี  $TiO_2/Al_2O_3$  ผสมอยู่ นั่นคือในเคลือบสูตรที่ 2 และ 3 จะเห็นได้ว่าการสลายตัวของเมทิลีนบลูพบมาก ในเคลือบแก้ว-เซรามิก ที่แคลไซน์  $TiO_2/Al_2O_3$  ที่อุณหภูมิ  $700^{\circ}C$  ก่อนการเผาเคลือบ โดยปริมาณการสลายเมทิลีนบลู ในเคลือบสูตรที่ 2 และ 3 ที่ผสม  $TiO_2/Al_2O_3$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $700^{\circ}C$  พบอยู่ในช่วง 42-46% จากการทดสอบต่อเนื่อง 60 นาที ในขณะที่ในเคลือบทั้ง 2 สูตร ที่ผสม  $TiO_2/Al_2O_3$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$  ก่อนทำการเผาเคลือบ พบว่ามีปริมาณการสลายเมทิลีนบลูอยู่ที่ ประมาณ 14-19% ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการแคลไซน์  $TiO_2/Al_2O_3$  ที่อุณหภูมิ  $700^{\circ}C$  ก่อนการเผาเคลือบ สามารถขัดขวางการเกิดเฟส Rutile  $TiO_2$  ในระหว่างการเผาเคลือบได้อย่างสมบูรณ์ และยังสามารถขัดขวางการเปลี่ยนเฟส Anatase  $TiO_2$  ไปเป็น Rutile  $TiO_2$  ในเคลือบแก้ว-เซรามิกเมื่อเผาที่  $1200^{\circ}C$  ดังแสดงในรูปที่ 4.25

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

- 5.1 ในการเตรียมเคลือบแก้ว-เซรามิกที่สามารถทำความสะอาดผิวตัวเองได้สำหรับกระเบื้องเซรามิก แบบเผาเร็ว การเติมสารเร่งปฏิกิริยา  $TiO_2$  เพียงอย่างเดียว ไม่มีการเติม  $Al_2O_3$  เป็นองค์ประกอบในเคลือบฟrit และเคลือบแก้ว-เซรามิก  $TiO_2$  จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจาก Anatase ไปเป็น Rutile ทั้งหมดหลังจากเผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$  ซึ่งจะทำให้สมบัติโฟโตคาตาไลติกต่ำมาก
- 5.2 การเติมสารผสม  $TiO_2/Al_2O_3$  ในสัดส่วน 52/48 จนถึง 48/52 โดยน้ำหนัก ในเคลือบฟrit ไม่พบการมีเฟสเดี่ยวของ Rutile  $TiO_2$  แยกออกมา แต่  $TiO_2$  จะรวมตัวกับ BaO ในฟrit เกิดสารประกอบ Barium Titanium oxide ( $BaTiO_x$ ) ซึ่งเป็นเฟสที่มีความสามารถด้านโฟโตคาตาไลติกได้ดีกว่าเฟส Rutile  $TiO_2$
- 5.3 การเติมสารผสม  $TiO_2/Al_2O_3$  ในเคลือบแก้ว-เซรามิก การเกิดเฟส Rutile  $TiO_2$  จะพบน้อยลง เมื่อสัดส่วน  $Al_2O_3$  เพิ่มขึ้น การเผาแคลไซน์สารผสม  $TiO_2/Al_2O_3$  ที่  $700^{\circ}C$  ก่อนใช้จะสามารถขัดขวางการเกิดเฟส Rutile  $TiO_2$  ในระหว่างการเผาเคลือบได้อย่างสมบูรณ์ และยังสามารถขัดขวางการเปลี่ยนเฟส Anatase  $TiO_2$  ไปเป็น Rutile  $TiO_2$  ในเคลือบแก้วเซรามิกหลังเผาที่  $1200^{\circ}C$  โดยไม่มีผลต่อเฟสอื่นๆที่เกิดจากใช้เศษแก้วในการทำเคลือบแก้ว-เซรามิก
- 5.4 เคลือบฟritผสม  $TiO_2/Al_2O_3$  เผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $1200^{\circ}C$  พบปริมาณการสลายเมทิลีนบลู กว่า 44% จากการทดสอบต่อเนื่อง 60 นาที ขณะที่เคลือบแก้ว-เซรามิก พบปริมาณการสลายเมทิลีนบลูที่ประมาณ 32% แต่หลังการผสม  $TiO_2/Al_2O_3$  แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $700^{\circ}C$  ก่อนการเผาเคลือบ พบว่าการสลายเมทิลีนบลูเพิ่มขึ้นมาอยู่ในช่วง 42-46% จากการทดสอบต่อเนื่อง 60 นาที ซึ่งเป็นผลมาจากการแคลไซน์  $TiO_2/Al_2O_3$  ที่อุณหภูมิ  $700^{\circ}C$  ก่อนการเผาเคลือบ สามารถขัดขวางการเกิดเฟส Rutile  $TiO_2$  ในระหว่างการเผาเคลือบได้อย่างสมบูรณ์ และยังสามารถขัดขวางการเปลี่ยนเฟส Anatase  $TiO_2$  ไปเป็น Rutile  $TiO_2$  ในเคลือบแก้ว-เซรามิก

## เอกสารอ้างอิงงานวิจัย

1. S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, "Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177, 396–428 (2015).
2. K. Murugan, R. Subasri, T.N. Rao, A.S. Gandhi, B.S. Murty, "Synthesis, characterization and demonstration of self-cleaning TiO<sub>2</sub> coatings on glass and glazed ceramic tiles", *Progress in Organic Coatings*, 76, 1756–1760 (2013).
3. W. Shen, C. Zhang, Q. Li, W. Zhang, L. Cao, J. Ye, "Preparation of titanium dioxide nano particle modified photocatalytic self-cleaning concrete", *Journal of Cleaner Production*, 87, 762-765 (2015).
4. V.B. Tezza, M. Scarpato, L.F.S. Oliveira, A.M. Bernardin, "Effect of firing temperature on the photocatalytic activity of anatase ceramic glazes" *Powder Technology*, 276, 60–65 (2015).
5. E. Celik, I. Keskin, I. Kayatekin, F. Azem, E. Özkan, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrate by sol-gel technique", *Materials Characterization*, 58, 349–357 (2007).
6. E. Barajas-Ledesma, M.L. Garcia-Benjume, I. Espitia-Cabrera, A. Bravo-Patino, F.J. Espinoza-Beltran, J. Mostaghimie, M.E. Contreras-Garcia, "Photocatalytic activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped TiO<sub>2</sub> thin films activated with visible light on the bacteria *Escherichia coli*", *Materials Science and Engineering B*, 174, 74–79 (2010).
7. E. Barajas-Ledesma, M.L. Garcia-Benjume, I. Espitia-Cabrera, M. Ortiz-Gutierrez, F.J. Espinoza-Beltran, J. Mostaghimie, M.E. Contreras-Garcia, "Determination of the band gap of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as a function of processing parameters", *Materials Science and Engineering B*, 174, 71–73 (2010).
8. Z. Strnad, *Glass-Ceramic Materials*, Elsevier Science Publishers Amsterdam 9
9. T. Manfredini, "Ceramic tile glazes: design, trends and application", in: 7 th Conference of the European Ceramic Society, 2031-2034 (2001).

10. S. Banijimali, "Preparation of glass-ceramic glazes for fast firing applications by  $\text{CaF}_2$  substitution with  $\text{B}_2\text{O}_3$  in the  $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system", *Ceramics International* 39, 8815-8822 (2013).
11. R. Casasola, J. Ma Rincon, M. Romero, "Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a review", *Journal of Materials Science* 47, 553-582 (2012).
12. K. Midtdal, B.P. Petter Jelle, "Self-cleaning glazing products: A state-of-the-art review and future research pathways", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 109, 126-141 (2013).
13. A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, " $\text{TiO}_2$  photocatalysis and related surface phenomena", *Surface Science Reports*, 63, 515-582 (2008).
14. ฉลาด บรรเทา และ ชูสิทธิ์ ศรีสุทธิกมล, "กระบวนการโฟโตแคตตาไลติก", (2548).
15. ชวิศร์ กรัณย์เมธากุล, "การปรับแต่งผิวหน้าของไททานเนียมไดออกไซด์เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง", *วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า พระนครเหนือ*, (2549).
16. K. Surekha, S. Sundararajan, "Self-cleaning glass" *Anti-Abrasive Nanocoatings*, Elsevier Ltd., South Africa (2015).
17. ดร. วรพงษ์ เทียมสอน, "กระเบื้องเซรามิก", *เซรามิกเพื่อการก่อสร้าง และเซรามิกเพื่องานเทคนิค, สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์* (2555).
18. D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation", *Journal of Materials Science*, 46, 855-874 (2011).
19. K.-N. P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, "Textural stability of titania-alumina composite membranes", *Journal of Materials Chemistry*, 3, 917-922 (1993).
20. R. Shirley, O.R. Inderwildi, M. Kraft, "Electronic and optical properties of aluminium-doped anatase and rutile  $\text{TiO}_2$  from ab initio calculations" *Cambridge Centre for Computational Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, United Kingdom* (2009).
21. M.K. Akhtar, S.E. Pratsinis, "Dopants in vapor-phase synthesis of titania powders", *Journal of the American Ceramic Society* 75, 3408-3416 (1992).



## ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จิรัชญา อายะวรรณ

การศึกษา/คุณวุฒิ : ปริญญาเอก : ปร.ด. วัสดุศาสตร์  
มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง, ประเทศไทย, 2556  
ปริญญาโท : วท.ม. วัสดุศาสตร์  
มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง, ประเทศไทย, 2551  
ปริญญาตรี : วท.บ. เคมีอุตสาหกรรม  
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, ประเทศไทย, 2548

ตำแหน่งปัจจุบัน : (ผู้ช่วยศาสตราจารย์) อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

ประวัติการทำงาน : 2558-ปัจจุบัน อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก  
สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
2556-2558 Postdoctoral Researcher, Department of  
Environmental  
Engineering Systems, Nagaoka University of  
Technology, Japan

### วารสารวิชาการระดับนานาชาติ:

1. S. Chaiyaput, S. Manandhar, S. Karki and **J. Ayawanna**, Characteristics of Cement Treated Soil: A Case Study from Soft Bangkok Clay and Red Soil of Nepal, *Lowland Technology International*, *Accepted* (2020).

2. S. Chaiyaput, D.T. Bergado and **J. Ayawanna**, Effect of Polymer and Portland Cement on Strengthen Crushed Rock for Pavement Base, **Lowland Technology International** Volume 21 (3) (2019), 134-142.
3. **Jiratchaya Ayawanna**, Namthip Kingnoi, Nattapol Laorodphan, Effect of bismuth oxide on crystallization and sealing behavior of barium borosilicate glass sealant for SOFCs, **Journal of Non-Crystalline Solids**, 509, (2019), 48-53.
4. **Jiratchaya Ayawanna**, Namthip Kingnoi, Nattapol Laorodphan, A feasibility study of egg shell-derived porous glass–ceramic orbital implants, **Materials Letters**, 241, (2019) 39-42.
5. **Jiratchaya Ayawanna**, Kazunori Sato, Photoelectrodeposition Effect of Lanthanum oxide-Modified Ceria Particles on The Removal of Lead (II) Ions from Water, **Catalysis Today**, Vol. 321-322, (2019) 128-134.
6. Namthip Kingnoi, **Jiratchaya Ayawanna** and Nattapol Laorodphan, Barium (Zinc) Borosilicate Sealing Glass and Joining Interface with YSZ electrolyte and Crofer22APU interconnect in SOFCs, **Solid State Phenomena**, Vol. 283, (2018) 72-77.
7. Malinee Meepho, Wansika Sirimongkol, **Jiratchaya Ayawanna**, Samaria-doped Ceria Nanopowders for Heavy Metal Removal from Aqueous Solution, **Material Chemistry and Physics**, Vol. 214, (2018) 56-65.
8. **Jiratchaya Ayawanna**, Photocatalytic Behavior of Gadolinia-Ceria Mixed Oxides for Lead (II) Ions Removal from Water, **Suranaree Journal of Science and Technology**, Vol. 24(1), (2017), 31-40.
9. Yaowapha Saisuk, **Jiratchaya Ayawanna**, Nattapol Laorodphan, Crystallization of BaO-ZnO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses: Effect of ZnO Content, Nucleation Temperature and Time, Full **Proceeding** of The 34<sup>th</sup> Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand, (2017), 170-174.
10. Nattapol Laorodphan, **Jiratchaya Ayawanna**, BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass-Ceramic SOFCs Sealant: Effect of ZnO additive, **Key Engineering Materials**, Vol. 751, (2017), 455-460.



**วารสารวิชาการระดับชาติ:**

1. Namthip Kingnoi, **Jiratchaya Ayawanna**, Jariya Chanet, Anutida Jansamoot, Areeya Kerdkla, Salisa Chaiyaput, Microstructure and strength behavior of mortars containing steel slag and waste sand, **The Journal of The Microscopy Society of Thailand, Accepted (2020).**
2. **Jiratchaya Ayawanna**, Namthip Kingnoi, Thanyapon Wanpen, Porous glass-ceramic orbital implants from eggshell, **The Journal of The Microscopy Society of Thailand, Accepted (2020).**

**ประชุมสัมมนาวิชาการระดับนานาชาติ:**

1. Prattana Kanthawong, **Jiratchaya Ayawanna**, Nattapol laorodphan, Effect of  $B_2O_3$  and  $SiO_2$  Ratio on the Properties and Sealing Behaviour of Glass Sealant for Solid Oxide Fuel Cell, 12th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC2020), Hyderabad International Convention Centre, Hyderabad, India, 3-7 February **2020.**
2. **Jiratchaya Ayawanna**, Namthip Kingnoi and Nattapol Laorodphan, "CALCIUM OXIDE AND STRONTIUM OXIDE CONTAINING BARIUM BOROSILICATE GLASS SEALANT FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS", 2019 8<sup>th</sup> International Conference on Engineering and Innovative Materials (ICEIM 2019) Tokyo Denki University, Tokyo, Japan 6-8 September **2019.**
3. **Jiratchaya Ayawanna**, Namthip Kingnoi and Nattapol Laorodphan, "Effect of  $Bi_2O_3$  on sealing interface of  $BaO-SiO_2-B_2O_3$  glass-ceramics in solid oxide fuel cells", The European Materials Research Society Spring Meeting 2018 (E-MRS 2018), Strasbourg, France, June 18-22, **2018.**
4. **Jiratchaya Ayawanna**, Kazunori Sato, "Photoelectrodeposition Effect of Modified Ceria Particles on The Removal of Lead (II) Ions from Water", The 2017 European Materials Research Society Spring Meeting and Exhibit (E-MRS 2017), Strasbourg, France, May 22-26, **2017.**
5. **Jiratchaya Ayawanna**, Nattapol Laorodphan, " $BaO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$  Glass-Ceramic SOFCs Sealant: Effect of ZnO additive", 9th International Conference on Materials Science and Technology (MSAT9), Bangkok, Thailand, December 14-15, **2016.**

6. **Jiratchaya Ayawanna**, Santichai Pansoongnern, Nantipat Pattanapeeradej, Kraiwut Wantanee, Nattapol Laorodphan, “BARIUM BORATE GLASS-CERAMICS FOR PLANAR SOFC SEALING APPLICATIONS” The 3rd International Congress on Advanced Materials (AM2016), Bangkok, Thailand, November 27-30, **2016**.

**ประชุมสัมมนาวิชาการระดับชาติ:**

1. J. Chanet, A. Jansamoot, A. Kerdkla, **J. Ayawanna**, N. Kingnoi, Microstructure and strength behavior of mortars containing steel slag and waste sand, The 37<sup>th</sup> Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand (MSAT37), Kantary Hotel, Nakhon Ratchasima, Thailand, 25–28 February **2020**.
2. T. Wanpen, N. Kingnoi, **J. Ayawanna**, Porous glass-ceramic orbital implants from eggshell, The 37<sup>th</sup> Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand (MSAT37), Kantary Hotel, Nakhon Ratchasima, Thailand, 25–28 February **2020**.
3. Namthip Kingnoi, **Jiratchaya Ayawanna** and Nattapol Laorodphan, Barium (Zinc) Borosilicate Sealing Glass and Joining Interface with YSZ electrolyte and Crofer22APU interconnect in SOFCs, The 35th Annual Conference of the Microscopy Society of Thailand (MSAT35), Mae Ping Hotel, Chiang Mai, Thailand, 30 January – 2 February **2018**.