

การพัฒนาความใสของแก้วด้วยกระบวนการฟอกสีโดยใช้เออร์เบียมออกไซด์
และซีลีเนียม



นายจักรพงษ์ คุ้มทรัพย์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีการศึกษา 2559

**DEVELOPMENT OF TRANSPARENCY OF GLASS VIA
DECOLORIZING PROCESS BY USING
ERBIUM OXIDE AND SELENIUM**



**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the
Degree of Master of Engineering in Ceramic Engineering**

Suranaree University of Technology

Academic Year 2016

การพัฒนาความใสของแก้วด้วยกระบวนการฟอกลีโดยใช้เออร์เบียมออกไซด์
และซีลีเนียม

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

(ผศ. ดร.สุขเกษม วัชรมัธยมกุล)

ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร.อนูรัตน์ ภูวานคำ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)

(ดร.อนุชา วรรณก้อน)

กรรมการ

(รศ. ดร.สุทิน ภูเขาเรืองรอง)

กรรมการ

(ผศ. ดร.สุคเขตต์ พจน์ประไพ)

กรรมการ

(ศ. ดร.ชูกิจ ลิ้มปีจ่านงค์)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและนวัตกรรม

(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชำนิประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

จักรพงษ์ คุ่มทรัพย์ : การพัฒนาความใสของแก้วด้วยกระบวนการฟอกสีโดยใช้เออร์เบียม ออกไซด์และซีลีเนียม (DEVELOPMENT OF TRANSPARENCY OF GLASS VIA DECOLORIZING PROCESS BY USING ERBIUM OXIDE AND SELENIUM)
อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนุรัตน์ ภูวานคำ, 87 หน้า

ทรายแก้ว (Silica sand) จัดเป็นวัตถุดิบหลักที่สำคัญในอุตสาหกรรมผลิตแก้วใส (Flint glass) ชนิดต่างๆ และคุณภาพของทรายแก้วถูกแบ่งตามปริมาณสารมลทิน (Impurity) ที่เจือปนอยู่ อันได้แก่ เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ซึ่งเป็นสารมลทินที่ส่งผลต่อคุณภาพสีของผลิตภัณฑ์แก้วใส โดยทั่วไปทรายแก้วที่เหมาะสมกับกระบวนการผลิตแก้วใสต้องมีค่าเหล็กออกไซด์ปนเปื้อนน้อยกว่าร้อยละ 0.025 โดยน้ำหนัก แต่สำหรับทรายไทยจัดเป็นทรายแก้วที่มีคุณภาพต่ำจะมีค่าเหล็กออกไซด์อยู่มากกว่าร้อยละ 0.040 โดยน้ำหนัก จึงมีความจำเป็นต้องนำเข้าทรายแก้วจากต่างประเทศ เพื่อใช้สำหรับอุตสาหกรรมผลิตแก้วใสในประเทศไทย เพื่อลดการนำเข้าทรายแก้วจากต่างประเทศ และกระบวนการฟอกสี (Decolorization) ที่มีประสิทธิภาพจึงเป็นสิ่งจำเป็น วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือ การพัฒนากระบวนการฟอกสีแก้วเพื่อปรับปรุงความขาวใสของแก้วใส เพื่อให้สามารถนำทรายแก้วในประเทศไทยที่มีคุณภาพต่ำมาใช้ทดแทนการนำเข้าทรายแก้วจากต่างประเทศให้ได้มากที่สุด

โดยการใช้สารเออร์เบียมออกไซด์ (Er_2O_3) และซีลีเนียม (Se) รวมถึงการควบคุมสถานะรีดอกซ์ (Fe^{2+}/Fe_{total}) และค่าเลขรีดอกซ์ (R) สามารถใช้ทรายแก้วไทยผลิตแก้วใสคุณภาพดีได้ ซึ่งสามารถใช้ทรายแก้วไทยแทนที่ทรายแก้วนำเข้าจากต่างประเทศได้สูงถึงร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ตลอดจนปริมาณที่เหมาะสมของสารฟอกสีคือ เออร์เบียมออกไซด์ร้อยละ 0.020 และ ซีลีเนียมร้อยละ 0.0015 โดยน้ำหนัก รวมถึงสภาวะเหมาะสมของสถานะรีดอกซ์ และเลข รีดอกซ์ที่น้อยกว่า 0.10 และ 15 ตามลำดับ นอกจากนี้ผลการทดลองนี้ยังพบอีกว่าสีเขียวของแก้วใสสามารถถูกฟอกสีให้ขาวด้วยสารเออร์เบียมออกไซด์และซีลีเนียมในช่วงสีที่กว้างมากขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นการใช้ปริภูมิสี (Color space diagram) ช่วยให้การประมาณสูตรวัตถุดิบ (Batch) เพื่อใช้สำหรับฟอกสีแก้วให้มีความถูกต้องแม่นยำมากขึ้น

สาขาวิชา วิศวกรรมเซรามิก
ปีการศึกษา 2559

ลายมือชื่อนักศึกษา _____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม _____

JAGKAPONG KUMSAP : DEVELOPMENT OF TRANSPARENCY OF
GLASS VIA DECOLORIZING PROCESS BY USING ERBIUM OXIDE
AND SELENIUM. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. ANURAT
POOWANCUM, Ph.D., 87 PP.

PHYSICAL DECOLORIZATION/ERBIUM OXIDE/REDOX STATES/COLOR
SPACE DIAGRAM

Silica-sand is a major raw material used in the flint-glass industrials. Quality of silica-sand is classified by the quantity of an impurity, i.e., iron oxide (Fe_2O_3), which has an effect on the color of the flint-glass. Silica-sand for the flint-glass industry must be contaminated by iron oxide lower than 0.02 % by weight. The Thai silica-sand is a low quality silica-sand, because it contains an iron oxide over 0.04 % by weight. Therefore, the import silica-sand is required for the Thai flint-glass industrial. To reduce the import silica-sand, the effective decolorizing process is required. The objective of this research is to develop the decolorizing process for improving the transparency of the flint-glass as produced from the Thai silica-sand mixed with the import silica-sand.

By using erbium oxide (Er_2O_3) and selenium (Se) as the decolorizing agents, as well as, controlling the redox state ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio) and the redox number, the high quality flint-glass from the Thai silica-sand is produced. The import silica-sand is replaced by the Thai silica-sand up to 50 % by weight. The optimum amount of dopant erbium oxide and selenium is 0.02 % and 0.0015 % by weight, respectively. As well as, the optimum redox states and the redox number are less than 0.10 and 15,

respectively. In addition, the result of this research shows that the green color of the flint glass is decolorized by erbium oxide and selenium in the wide range. Furthermore, the batch design is more accurate by using the developed color vector diagram.



School of Ceramic Engineering

Academic Year 2016

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____

Co-Advisor's Signature _____

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างดียิ่ง ทั้งด้านวิชาการ และด้านงานวิจัย จากผู้มีพระคุณทุกท่าน ดังต่อไปนี้

คุณบุญมี คู่มีทรัพย์ และคุณโอพิศ ไกรยสิทธิ์ บิดา มารดา ผู้ให้การดูแล เลี้ยงดู สนับสนุน และเปิดโอกาสทางการศึกษาตลอดมา อีกทั้งยังมีญาติมิตร ที่คอยสั่งสอน อบรม เลี้ยงดู และสนับสนุนทางการศึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนูรัตน์ ภูวานคำ อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ดร.อนุชา วรรณก้อน นักวิจัย ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ให้โอกาสทางการศึกษาให้คำปรึกษา คำแนะนำ พร้อมทั้งช่วยแก้ปัญหา และให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมทั้งช่วยตรวจทานผลงานวิจัยที่ได้นำเสนอในงานประชุมวิชาการและวิทยานิพนธ์เล่มนี้

คณาจารย์ทุกท่านในสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความเมตตาและให้ความรู้กับผู้วิจัยมาโดยตลอด รวมทั้งครูอาจารย์ในอดีตทุกท่าน ที่สั่งสอน อบรม และให้ความรู้กับผู้วิจัย

คุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและประสานงานทางด้านเอกสารตลอดระยะเวลาที่ศึกษา รวมทั้งเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้คำแนะนำและช่วยอำนวยความสะดวกทางด้านเครื่องมือวิจัย

ขอขอบคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้เปิดโอกาสทางการศึกษา และให้การช่วยเหลือทางด้านเครื่องมือและอุปกรณ์วิทยาศาสตร์

ขอขอบคุณ โรงงานแก้วปราการ จำกัด และโรงงานบางกอก คริสตัล จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์และสนับสนุนทางด้านวัตถุดิบ และอุปกรณ์ที่จำเป็นต่องานวิจัยครั้งนี้

สำหรับคุณประโยชน์อันใดที่เกิดจากงานวิจัยในครั้งนี้ ย่อมเป็นผลมาจากความกรุณาของทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งผู้ช่วยเหลือ และให้กำลังใจที่มีได้เอื้อนาม จนผู้วิจัยสามารถดำเนินการวิจัยจนสำเร็จลุล่วงได้ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

จักรพงษ์ คู่มีทรัพย์

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ญ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
2 ปรัชญ่วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 บทนำ	4
2.2 แก้วและการเกิดแก้ว (Glass and glass formation)	4
2.2.1 องค์ประกอบของแก้ว	7
2.3 การเกิดสีในแก้ว (Coloring in glass)	10
2.3.1 ผลของโครงสร้างของแก้ว (Glass structure)	10
2.3.2 ผลของสารแต่งสี (Coloring agents)	11
2.3.3 การเกิดสีเขียวในแก้วเนื่องจากการเจือปนของเหล็กออกไซด์ในวัตถุดิบ	12
2.4 การฟอกสีแก้วด้วยวิธีทางกายภาพ(Physical decolorization)	15
2.4.1 ปริภูมิสี (Color space diagram)	16
2.4.2 การประมาณปริมาณสารฟอกสี (Color compensation strategy)	16
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	17

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.5.1	การใช้แมงกานีสออกไซด์ในการฟอกสีแก้ว	18
2.5.2	สารฟอกสีโลหะซีลีเนียม	19
2.5.3	สารฟอกสีเออร์เบียมออกไซด์	23
3	วิธีการดำเนินการวิจัย	25
3.1	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	25
3.2	วิธีการทดลอง	26
3.2.1	การหลอมแก้วตัวอย่าง	27
3.2.2	การเตรียมแก้วตัวอย่างและการใช้เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer	28
3.2.3	การเตรียมตัวอย่างและการใช้เครื่อง XRF Spectrometer	29
3.2.4	การตรวจสอบค่าเลขรีดอกซ์ (Redox number, R)	30
3.2.5	การตรวจสอบหาเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของเหล็ก 2+ และ 3+	33
3.2.6	การตรวจสอบหาความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง	34
3.2.7	การตรวจสอบหาเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของเหล็กรวม (% Fe _{total})	34
3.3	ตารางสูตรการทดลองที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก	35
3.4	ตารางสูตรการทดลองที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี	35
3.5	สรุปตารางสูตรและสภาวะรีดอกซ์ที่ทดลอง	36
4	ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล	39
4.1	การศึกษาค่าองค์ประกอบทางเคมีของแก้วตัวอย่าง	39
4.1.1	องค์ประกอบทางเคมีของทรายเวียดนาม	39
4.1.2	องค์ประกอบทางเคมีของทรายไทย	39
4.1.3	องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ใช้ทรายเวียดนามร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก	40
4.1.4	องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามในปริมาณร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก	41

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.5	องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี (Color vectors)	42
4.2	ความสามารถในการส่องผ่านของแสง (Light transmission) ในแก้ว	44
4.2.1	แก้วที่ใช้ทรายเวียดนามร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก	45
4.2.2	แก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนาม ในปริมาณร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก	48
4.2.3	แก้วสำหรับสร้างเวกเตอร์สี (Color vectors)	52
4.3	สถานะรีดอกซ์ (Redox states) ของแก้ว	54
4.4	การศึกษาคุณภาพสี (Color properties) ของแก้ว	58
4.4.1	คุณภาพสีของแก้วที่ใช้ทรายเวียดนามร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก	58
4.4.2	คุณภาพสีแก้วของแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก	60
4.4.3	คุณภาพสีของแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี (Color vectors)	62
5	บทสรุป	67
5.1	สรุปผลการทดลอง	67
5.2	ข้อเสนอแนะ	68
	รายการอ้างอิง	69
	ภาคผนวก	
	ภาคผนวก ก. ตัวอย่างผลการศึกษาเรื่องฟองละเอียดในแก้ว	71
	ภาคผนวก ข. ตัวอย่างผลการศึกษาเรื่องค่าดัชนีการหักเหของแสงในแก้ว	73
	ภาคผนวก ค. เอกสาร COA ผลวิเคราะห์ห้องปฏิบัติการของสารเคมีที่ใช้	74
	ภาคผนวก ง. บทความวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างการศึกษา	81
	ประวัติผู้เขียน	87

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	การจัดเรียงตัวของอะตอมของซิลิกาแบบออสันฐาน (a) และแบบผลึก (b)..... 5
2.2	ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเย็นตัวต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของวัสดุ..... 7
2.3	การเกิด Non-bridging oxygens ในแก้วอันเป็นผลมาจากการเติมอะตอมของโซเดียมเข้าไปในโครงสร้างของแก้ว..... 9
2.4	ตำแหน่งอะตอมของแคลเซียมในโครงสร้างของแก้ว..... 9
2.5	กลไกการมองเห็นสีในวัตถุต่างๆ..... 10
2.6	ผลของอุณหภูมิในการหลอมต่อแก้วที่มีเหล็กออกไซด์ที่ความยาวคลื่นต่างๆ..... 14
2.7	แผนภูมิคู่สีสมบูรณ์ของกระบวนการฟอกสีทางฟิสิกส์..... 15
2.8	ปริภูมิสี (Color Space Diagram)..... 16
2.9	การใช้หลักการของเวกเตอร์สีในการคำนวณปริมาณสารฟอกสี..... 17
2.10	ความสัมพันธ์ของ การสูญเสียสีที่นิยมกับการสูญเสียซัลเฟอร์ ที่สภาวะต่างๆ..... 20
2.11	กราฟการปลดปล่อยสีที่นิยม ระหว่างสารประกอบซิลิโนเนียม และ ซิงค์ซิลิโนท์..... 22
3.1	ขั้นตอนและวิธีการทดลองของงานวิจัย..... 27
3.2	การทดสอบน้ำแก้วหลอมลงในแบบสแตนเลส (Stainless)..... 28
3.3	เครื่องและอุปกรณ์ของยูวี-วิสิเบิล สเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer)..... 29
3.4	เครื่องและอุปกรณ์ของเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปคโตรมิเตอร์ (XRF spectrometer)..... 30
4.1	กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณทรายไทยที่ใช้แทนที่ กับค่าเหล็กออกไซด์..... 42
4.2	สเปกตรัม (Spectrum) ของแก้วที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ErS, ErB, ErN, Er15, Er30, Er5B และ Er5C แสดงค่าการส่องผ่านของแสงและความยาวคลื่นตามลำดับ..... 45
4.3	กราฟความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง และเลขรีด็อกซ์ของแก้ว ตัวอย่างที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์ ที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร..... 46

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.4 กราฟความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง และเลขรีดอกซ์ของแก้วตัวอย่างที่ใช้ทรายเวียคนาม 100 เปอร์เซ็นต์ ที่ความยาวคลื่น 1050 นาโนเมตร	46
4.5 สเปกตรัม (Spectrum) ของแก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียคนาม ในปริมาณร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก โดย 70VE-ES5, 70VE-ESB, 70VE-ES15N, 50VE-ES5, 50VE-ESB และ 50VE-ES15N แสดง ค่าการส่องผ่านของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ.....	48
4.6 กราฟความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง และเลขรีดอกซ์ของแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก ที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร	50
4.7 กราฟความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง และเลขรีดอกซ์ของแก้วที่ใช้ ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก ที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร	50
4.8 กราฟความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง และเลขรีดอกซ์ของแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก ที่ความยาวคลื่น 1050 นาโนเมตร	51
4.9 สเปกตรัม (Spectrum) ของแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี โดย Er30, Er100, Er300, FeSe5, FeSe10, FeSe30 และ Blank แสดงค่าการส่องผ่านของแสง ที่ความยาวคลื่นต่างๆ.....	52
4.10 สเปกตรัม (Spectrum) ของแก้วที่ได้จากการประมาณสีของเวกเตอร์สี โดย RC 100/10, RC 200/15 และ Blank แสดงค่าการส่องผ่านของแสง ที่ความยาวคลื่นต่างๆ.....	54
4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเลขรีดอกซ์ต่อค่าสถานะรีดอกซ์และ ปริมาณไอออนเหล็ก Fe ²⁺ ของแก้วที่ใช้ทรายเวียคนาม 100 เปอร์เซ็นต์.....	56
4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเลขรีดอกซ์ ต่อค่าสถานะรีดอกซ์และ ปริมาณไอออนเหล็ก Fe ²⁺ ของแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก.....	57

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13 ผลค่าสี a^* และ b^* โดยแก้วสูตร Er5C, Er5B, Er15, ErN, ErS, ErB, Er30 และ Ref. บนปริภูมิสี (Color space diagram) ที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซนต์.....	59
4.14 ผลค่าสี a^* และ b^* โดยแก้วสูตร 70Er 5, 70ES B, 70ES 15N, 50ES 5, 50ES B, 50ES 15N, Ref.1 และ Ref.2 บนปริภูมิสี (Color space diagram) ที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก.....	61
4.15 ผลค่าสี a^* และ b^* โดยแก้วสูตร Er 30, Er 100, Er 300, FeSe 5, FeSe 10 และ FeSe 30 ที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี.....	63
4.16 การประมาณสีบนปริภูมิสี (Color space diagram) โดยใช้หลักการของเวกเตอร์.....	65
4.17 ผลค่า a^* และ b^* ของสูตรแก้ว Blank, RC 100/10 และ RC 200/15 จากการประมาณสีบนปริภูมิสี โดยใช้หลักการของเวกเตอร์.....	66

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1	องค์ประกอบทางเคมีและราคาโดยประมาณของทรายจากแหล่งต่างๆ.....1
2.1	ความแตกต่างระหว่างการจัดเรียงตัวของอะตอมในรูปผลึกกับอสัณฐาน.....5
2.2	ความสัมพันธ์ของโลหะออกไซด์และสภาพบรรยากาศในการหลอมที่ให้สีในแก้ว.....12
2.3	ความสัมพันธ์ของสัดส่วนไอออนเหล็ก $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ และอุณหภูมิการหลอมที่แตกต่างกัน.....15
2.4	ผล CIE L*a*b* ของแก้วตัวอย่างที่เติมแมงกานีสออกไซด์ (MnO ₂).....18
3.1	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....25
3.2	ส่วนผสมแก้วที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์ มาคำนวณค่าเลขรีดอกซ์ (R).....31
3.3	ค่ามาตรฐาน List of standardized redox factors ของ Raw materials ต่างๆ.....32
3.4	การคำนวณค่าเลขรีดอกซ์ (R) ของสูตรแก้ว 0Er-5.....32
3.5	ส่วนผสมแก้วที่ผสมทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก ที่คำนวณค่าเลขรีดอกซ์ (R).....35
3.6	ส่วนผสมแก้วที่นำมาสร้างเวกเตอร์สี (Color vectors).....36
3.7	ส่วนผสมของแก้วเพื่อใช้ทดสอบค่าเวกเตอร์สี.....36
3.8	สรุปตัวแปรและสภาวะรีดอกซ์ที่ใช้ทั้งหมดในการทดลอง.....37
4.1	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของทรายเวียดนาม.....39
4.2	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของทรายไทย.....39
4.3	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์.....40
4.4	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ผสมทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก.....41
4.5	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี (Color vectors).....43
4.6	ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วทดสอบการใช้เวกเตอร์สี.....44
4.7	ค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง (Absorption density) ของแก้วสูตรทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์.....47
4.8	ค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง (Absorption density) ของแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก.....52

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.9	ค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงของแก้วที่สร้างเวกเตอร์สี (Color vectors).....53
4.10	สถานะรีดอกซ์ (Redox states) ของแก้วที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์.....55
4.11	สถานะรีดอกซ์ (Redox states) ของแก้ว ที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก.....57
4.12	สถานะรีดอกซ์ของแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี (Color vectors).....58
4.13	ค่า $L^*a^*b^*$ ของสีแก้วที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก.....60
4.14	ค่า $L^*a^*b^*$ ของสีแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก.....62
4.15	ค่า $L^*a^*b^*$ ของสีแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี (Color vectors).....64
4.16	ค่า $L^*a^*b^*$ ของสีแก้วที่ทวนสอบการประมาณจากเวกเตอร์สี.....66

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาปัญหา

ทรายแก้ว (Silica sand) เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในอุตสาหกรรมแก้วชนิดต่างๆ ไม่ว่าจะเป็น อุตสาหกรรมกระจก อุตสาหกรรมภาชนะบรรจุเครื่องดื่ม อุตสาหกรรมแก้วสำหรับเครื่องใช้บนโต๊ะอาหาร และ อุตสาหกรรมผลิตหลอดไฟฟ้า เป็นต้น โดยทั่วไปคุณภาพของทรายแก้วสำหรับใช้ใน อุตสาหกรรมแก้วจะถูกแบ่งกลุ่มตามปริมาณสารมลทิน (Impurity) ที่มีอยู่ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเหล็ก ออกไซด์ (Fe_2O_3) ซึ่งเป็นสารมลทินที่ส่งผลกระทบต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์มากที่สุด ในอุตสาหกรรมแก้ว ใส (Flint glass) ทรายแก้วที่สามารถนำมาใช้ในการผลิตเชิงอุตสาหกรรมโดยไม่ส่งผลกระทบต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์ต้องมีมลทินที่เป็นเหล็กออกไซด์น้อยกว่าร้อยละ 0.0200 โดยน้ำหนัก แต่ แหล่งทรายแก้วในประเทศไทยส่วนใหญ่มีค่าเหล็กออกไซด์มากกว่าร้อยละ 0.0400 โดยน้ำหนัก ดัง แสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 องค์ประกอบทางเคมีและราคาโดยประมาณของทรายจากแหล่งต่างๆ*

แหล่งวัตถุดิบ	องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละ โดยน้ำหนัก)				ราคาโดยประมาณ (บาท/ตัน)
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	อื่นๆ	
จังหวัดระยอง	99.262	0.304	0.046	0.270	750
ประเทศเวียดนาม	99.810	0.052	0.009	0.080	1,750
ประเทศกัมพูชา	99.661	0.087	0.015	0.163	1,550

* ข้อมูลจากบริษัท แก้วปราการ จำกัด (ปี 2558)

จากผลการสำรวจของกรมทรัพยากรธรณี ที่ดำเนินการมาตั้งแต่ปี 2505 ถึงปี พ.ศ. 2540 พบว่ามีแหล่งแร่ทรายแก้วในประเทศไทยจำนวน 21 แหล่ง โดยกระจุกกระจายอยู่ตามภาคต่างๆ มี ปริมาณสำรองทุกแหล่งประมาณ 51.227 ล้านเมตริกตัน ได้แก่ ชายฝั่งทะเลภาคใต้ 14 แหล่ง รวม เป็นปริมาณสำรอง 28.607 ล้านเมตริกตัน ชายฝั่งทะเลภาคตะวันออก 4 แหล่ง รวมเป็นปริมาณ 11.420 ล้านเมตริกตัน และ ภาคตะวันออกเฉียงเหนือ 3 แหล่ง รวมปริมาณสำรอง 11.200 ล้าน

เมตริกตัน แม้จะมีปริมาณสำรองสูง แต่ทรายแก้วที่มีคุณภาพเหมาะกับกลุ่มอุตสาหกรรมผลิต ภาชนะแก้วใส มีน้อยกว่าร้อยละ 20 ของปริมาณสำรองทั้งหมด จวบจนปัจจุบันปริมาณความ ต้องการทรายแก้วคุณภาพดีที่เพิ่มสูงขึ้น และปริมาณทรายแก้วสำรองที่ลดลงส่งผลให้เกิดวิกฤติการ ขาดแคลนทรายแก้วสำหรับอุตสาหกรรมผลิตภาชนะแก้วใส

จากเหตุผลดังกล่าวส่งผลให้ผู้ประกอบการส่วนใหญ่ จำเป็นต้องนำเข้าทรายแก้วจาก ต่างประเทศเพื่อใช้ผลิตสินค้าให้ได้คุณภาพตามที่ตลาดต้องการ ส่งผลให้ต้นทุนของวัตถุดิบที่ใช้ใน การผลิตเพิ่มมากขึ้น ด้วยสภาวะการแข่งขันทางการค้าที่รุนแรงในปัจจุบันประกอบกับสภาวะ เศรษฐกิจโลกที่ซบเซา และแนวโน้มของยอดขายและการส่งออกที่ลดลง ทำให้ผู้ประกอบการไม่ สามารถเพิ่มราคาขายได้แม้ต้นทุนวัตถุดิบจะเพิ่มสูงขึ้นก็ตาม สถานการณ์ดังกล่าวชี้ให้เห็นว่า ผู้ประกอบการของอุตสาหกรรมแก้วในประเทศไทยกำลังเสียเปรียบด้านการแข่งขันกับประเทศ คู่แข่ง และหากไม่มีการแก้ไข ปัญหาดังกล่าวจะทวีความรุนแรงมากขึ้นอย่างไม่อาจหลีกเลี่ยงได้

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายในการพัฒนากระบวนการฟอกสีแก้วใสโดยใช้สารเออร์เบียม ออกไซด์ร่วมกับซีลีเนียม เพื่อให้สามารถนำทรายแก้วที่มีอยู่ในประเทศ (จังหวัดระยอง) มาใช้ให้ ได้มากที่สุด เพื่อลดการนำเข้าวัตถุดิบจากต่างประเทศและเพื่อเพิ่มขีดความสามารถในการแข่งขัน ทางการค้าให้กับภาคอุตสาหกรรมแก้วของประเทศไทยทั้งในปัจจุบันและอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 พัฒนากระบวนการฟอกสีแก้วใสโดยใช้สารเติมแต่งเออร์เบียมออกไซด์ (Er_2O_3) ร่วมกับซีลีเนียม (Se) เพื่อให้กระบวนการผลิตแก้วสามารถใช้ทรายแก้วในประเทศทดแทนการใช้ วัตถุดิบที่นำเข้าจากต่างประเทศ โดยไม่ทำให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลง

1.2.2 หาสัดส่วนและปริมาณที่เหมาะสมสำหรับการใช้สารเออร์เบียมออกไซด์ (Er_2O_3) ร่วมกับซีลีเนียม (Se) เพื่อฟอกสีแก้วที่ใช้ทรายแก้วในประเทศเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิต

1.2.3 พัฒนารูปแบบการควบคุมการฟอกสีแก้วด้วยปริภูมิสี (Color space diagram) โดยใช้ เออร์เบียมออกไซด์ (Er_2O_3) ร่วมกับซีลีเนียม (Se) เป็นสารฟอกสี

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาสมบัติทางแสงของแก้วเมื่อใช้ทรายไทยผสมกับทรายต่างประเทศ

1.3.2 ศึกษากระบวนการฟอกสีที่มีปริมาณค่าเหล็กในเนื้อแก้วมากกว่าร้อยละ 0.0200 โดย น้ำหนัก

1.3.3 ศึกษาผลกระทบของสารเคมี เช่น สารรีฟายนิง (Refining), สารออกซิไดซ์ซึ่ง (Oxidizing) และสารรีดิวซ์ซึ่ง (Reducing) ที่ส่งผลต่อคุณภาพสีแก้วเมื่อเติมสารเออร์เบียมออกไซด์

1.3.4 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเนื้อแก้วด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence, XRF) คุณภาพสีแก้วด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนคลื่นแสง ยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (UV-VIS spectrophotometer)

1.3.5 ศึกษาปริมาณที่เหมาะสมของอัตราส่วนสารฟอสฟอรัสระหว่างเออร์เบียมออกไซด์ และ ซิลิเนียมสำหรับแก้วที่มีค่าเหล็กออกไซด์สูง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 โรงงานภาคอุตสาหกรรมสามารถลดค่าใช้จ่ายด้านวัตถุดิบ แต่ยังคงคุณภาพสีของแก้ว คงที่หรือไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก

1.4.2 สามารถนำทรายแก้วในประเทศมาใช้ได้ในอัตราส่วนที่เพิ่มมากขึ้น

1.4.3 ทำให้ทราบปริมาณที่เหมาะสมของสารฟอสฟอรัสระหว่างเออร์เบียมออกไซด์ และ ซิลิเนียมในแก้วที่มีค่าเหล็กออกไซด์แตกต่างกันได้

1.4.4 เกิดองค์ความรู้เกี่ยวกับสมบัติทางแสงของสารเออร์เบียมออกไซด์ที่เติมในสูตร วัตถุดิบของอุตสาหกรรมแก้ว

1.4.5 สามารถตีพิมพ์งานวิจัย เพื่อเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมผลิตแก้วใส

บทที่ 2

ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

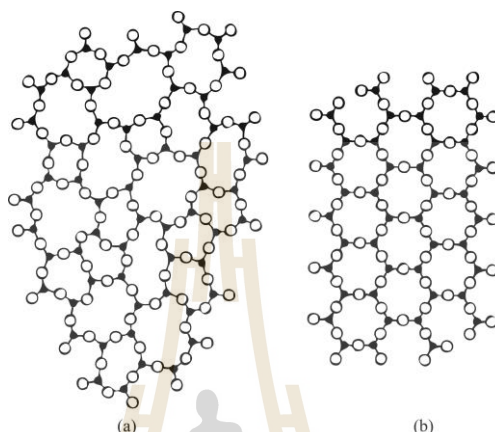
2.1 บทนำ

ปัญหาหลักอย่างหนึ่งในการผลิตผลิตภัณฑ์แก้วใสคือในผลิตภัณฑ์มักจะมีมลทินเป็นเหล็กออกไซด์ปนมาด้วยเสมอ ซึ่งปริมาณในการปนเปื้อนจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของแหล่งวัตถุดิบและกระบวนการผลิต ปัจจุบันอุตสาหกรรมผลิตแก้วใสในประเทศมีความจำเป็นต้องนำเข้าทรายแก้วจากต่างประเทศเนื่องจากคุณภาพของทรายแก้วภายในประเทศไม่เหมาะสมกับการผลิต เนื่องจากมีการเจือปนของเหล็กสูงเกินกว่ามาตรฐานที่สามารถนำมาใช้ในการผลิตได้ เหล็กออกไซด์ที่เจือปนอยู่ในผลิตภัณฑ์จะส่งผลให้เกิดสีเขียวในแก้วจนทำให้ความใส ความมันวาวและความโปร่งแสงของแก้วลดลง ดังนั้นในกระบวนการผลิตแก้วใสจึงต้องมีกระบวนการฟอกสี (Decolorization) เพื่อลดสีเขียวและเพิ่มความใสให้กับแก้ว ด้วยการควบคุมสภาวะรีดอกซ์ (Redox states) ให้เหมาะสม ร่วมกับการใช้สารฟอกสี ปัจจุบันสารฟอกสีที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมผลิตแก้วใสคือ ซีลีเนียม (Se) อย่างไรก็ตามปัญหาหลักสำคัญของการใช้ซีลีเนียมในการฟอกสีคือ (1) มีการระเหยตัวสูงในกระบวนการหลอมทำให้คาดคะเนปริมาณที่ใช้ยาก (2) มีหลายสถานะออกซิเดชันทำให้สีของแก้วที่ได้ไม่คงที่ และ (3) เป็นวัตถุดิบที่มีราคาแพง แต่ล่าสุดสารฟอกสีที่กำลังเป็นที่สนใจในโรงงานอุตสาหกรรมคือ สารเออร์เบียมออกไซด์ (Er_2O_3) ซึ่งมีสมบัติในการฟอกสีแก้วชนิดหนึ่ง และเป็นสารฟอกสีที่มีเสถียรภาพมากกว่าซีลีเนียม อีกทั้งยังมีราคาที่ถูกลงกว่า ดังนั้นหากสามารถนำเออร์เบียมออกไซด์มาใช้ร่วมกับซีลีเนียมในการฟอกสีได้ จะสามารถส่งผลให้กระบวนการฟอกสีมีต้นทุนที่ถูกลง และหากสามารถฟอกสีทรายที่มีการเจือปนของเหล็กออกไซด์ในปริมาณสูงได้ จะทำให้สามารถนำทรายแก้วในประเทศมาใช้ในการผลิตได้มากขึ้น อันจะส่งผลให้ต้นทุนการผลิตลดลงและเพิ่มความได้เปรียบในการแข่งขันให้กับภาคอุตสาหกรรมการผลิตแก้วภายในประเทศ

2.2 แก้วและการเกิดแก้ว (Glass and glass formation)

แก้วคือวัสดุที่อยู่ในรูปอสัณฐาน (Amorphous) เกิดจากการหลอมวัตถุดิบแล้วทำให้เย็นลงโดยปราศจากผลึก (Non-crystalline) ความแตกต่างระหว่างวัสดุที่อยู่ในรูปผลึกกับวัสดุที่อยู่ในรูป

อสัณฐานคือการจัดเรียงตัวของอะตอม ภายในวัสดุที่อยู่ในรูปผลึกอะตอมจะมีการจัดเรียงตัวกัน อย่างเป็นระเบียบและมีสมมาตร แต่การจัดเรียงตัวของอะตอมในรูปอสัณฐานจะเป็นไปอย่างไร ระเบียบ รูปที่ 2.1 แสดงความแตกต่างระหว่างโครงสร้างอะตอมของผลึกซิลิกา กับซิลิกาที่อยู่ใน รูปอสัณฐาน และตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างผลึกกับอสัณฐาน



รูปที่ 2.1 การจัดเรียงตัวของอะตอมของซิลิกาแบบอสัณฐาน (a) และแบบผลึก (b)
(Boch et al., 2007)

ตารางที่ 2.1 ความแตกต่างระหว่างการจัดเรียงตัวของอะตอมในรูปผลึกกับอสัณฐาน

Crystalline	Amorphous
3- dimensional network	3- dimensional network
An order system (เรียงตัวเป็นระเบียบ)	Disordered (ไม่เป็นระเบียบ)
Periodic and symmetrical system	Not Periodic and not symmetrical system
Long-range order*	Short-range order**

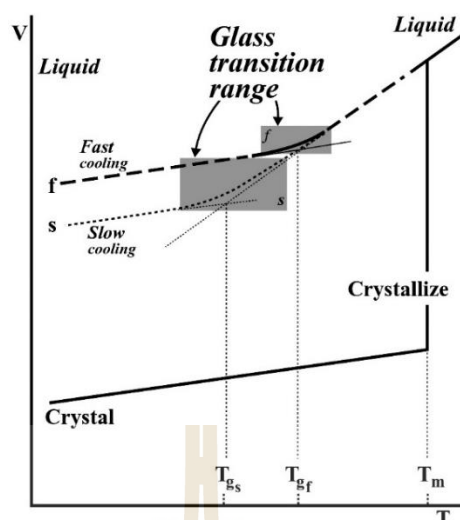
* อะตอมใน โครงสร้างมีการเรียงตัวซ้ำกัน ไปเรื่อยๆ อย่างเป็นระเบียบ

** อะตอมใน โครงสร้างเรียงตัวไม่ซ้ำกันและไม่เป็นระเบียบ

โดยทั่วไปของเหลวเมื่อทำให้เย็นตัวผ่านจุดหลอมเหลวจะเกิดผลึกด้วยกระบวนการหลัก 2 กระบวนการ คือ กระบวนการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการโตของนิวเคลียส (Growth) จนกลายเป็นผลึก กระบวนการทั้งสอง เป็นกระบวนการที่ต้องใช้เวลา หากอัตราการเย็นตัว (Cooling rate) ของของเหลวเร็วกว่าเวลาที่ต้องการใช้สำหรับกระบวนการดังกล่าวผลึกจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ เช่น หากน้ำถูกลดอุณหภูมิอย่างช้าๆ ผ่านจุดหลอมเหลว น้ำจะเปลี่ยนสถานะจาก

ของเหลวเป็นผลึกของน้ำแข็ง ในทางกลับกันหากทำให้น้ำเย็นตัวด้วยอัตราที่เร็วพอ น้ำจะคงสภาพเป็นของเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเยือกแข็ง เนื่องจากการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจนทำให้กระบวนการเกิดผลึกเกิดขึ้นไม่ทัน สภาวะที่สารคงสถานะเป็นของเหลว ณ อุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวนี้เรียกว่า ของเหลวเย็นยิ่งยวด หรือ ซูเปอร์คูลลิกวิด (Supercooled liquid) หากลดอุณหภูมิลงไปเรื่อยๆ น้ำจะกลายสภาพเป็นของแข็งที่ไม่มีผลึก ปรากฏการณ์ดังกล่าวมีลักษณะคล้ายกับการเกิดแก้ว ซึ่งสามารถเตรียมได้จากการหลอมวัสดุคืบให้อยู่ในสถานะของเหลว จากนั้นทำให้น้ำเย็นตัวอย่างรวดเร็วเพื่อไม่ให้เกิดผลึกและกลายเป็นแก้วในที่สุด

รูปที่ 2.2 แสดงอัตราการเย็นตัวของวัสดุต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาตร วัสดุทั่วไปเมื่อถูกทำให้เย็นตัวลงจากสภาวะหลอมละลายอย่างช้าๆ ส่งผลให้โครงสร้างของอะตอมเกิดการเปลี่ยนแปลง จนถึงอุณหภูมิหลอมละลาย (Melting temperature; T_m) ของเหลวจะเกิดการตกผลึกเมื่ออุณหภูมิลดลงไปเรื่อยๆ ในที่สุดของเหลวก็จะกลายเป็นของแข็งที่มีผลึก วัสดุที่มีรูปผลึกจะมีจุดหลอมเหลวที่ชัดเจน การเปลี่ยนแปลงสภาวะจากของเหลวเป็นของแข็งส่งผลให้ปริมาตรเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว แต่หากของเหลวถูกทำให้น้ำเย็นตัวอย่างรวดเร็วและถูกทำให้อยู่ในสภาวะซูเปอร์คูลลิกวิด โครงสร้างของของเหลวจะจัดเรียงตัวกันใหม่โดยพลังงานที่สะสมภายในจะไม่ลดลงทันที เนื่องจากการจัดเรียงตัวที่ไม่ต่อเนื่องในโครงสร้าง เมื่ออุณหภูมิลดลงความหนาแน่นของของเหลวจะเพิ่มขึ้น เป็นผลให้อะตอมในโครงสร้างไม่สามารถยับยั้งเพื่อจัดเรียงตัวใหม่ได้ ทำให้อะตอมจะไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ (ถูกตรึงให้อยู่กับที่) จนมีสภาพเป็นของแข็งที่ไม่มีผลึก สิ่งหนึ่งที่แก้วแตกต่างจากของแข็งโดยทั่วไปคือแก้วไม่มีจุดหลอมเหลวที่ชัดเจนเหมือนกับของแข็งอย่างอื่น สมบัติต่างๆ ของแก้วโน้มเอียงไปทางของเหลวมากกว่าของแข็ง อุณหภูมิที่แก้วเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลวถูกเรียกว่า อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิกลาสทรานซิชันของแก้วจะไม่คงที่ขึ้นอยู่กับอัตราการเย็นตัวของน้ำแก้ว หากอัตราการเย็นตัวของน้ำแก้วช้า อะตอมในโครงสร้างจะมีเวลาจัดเรียงตัวและคายพลังงานที่สะสมอยู่ได้มาก ทำให้ได้แก้วที่มีความหนาแน่นมากกว่าการใช้อัตราการเย็นตัวที่เร็ว นอกจากนี้ อัตราการเย็นตัวที่ต่างกันยังส่งผลให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชันของแก้วต่างกัน หากใช้อัตราการเย็นตัวที่ช้าจะส่งผลให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชันของแก้วต่ำกว่าการใช้อัตราการเย็นตัวที่เร็ว



รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเย็นตัวต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของวัสดุ
(Carter et al., 2007)

เมื่อให้ความร้อนแก่แก้วอีกครั้ง (Reheated) ความหนืดของแก้วจะลดลงจนแก้วอ่อนตัวพอที่จะเกิดการไหล ความสามารถในการควบคุมความหนืดของแก้วด้วยการควบคุมอุณหภูมิอย่างระมัดระวังเป็นหัวใจหลักของการขึ้นรูปแก้ว แก้วอาจทำให้เกิดการตกผลึกภายในเนื้อได้ด้วย การนำไปผ่านกระบวนการทางความร้อน (Heat treatment) ภายหลังจากขึ้นรูป แก้วที่มีผลึกภายในจะมีสมบัติพิเศษ เช่น มีความแข็งแรงสูง ทนการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลันได้ดี แก้วที่มีผลึกภายในเรียกว่า กลาสเซรามิก (Glass ceramics)

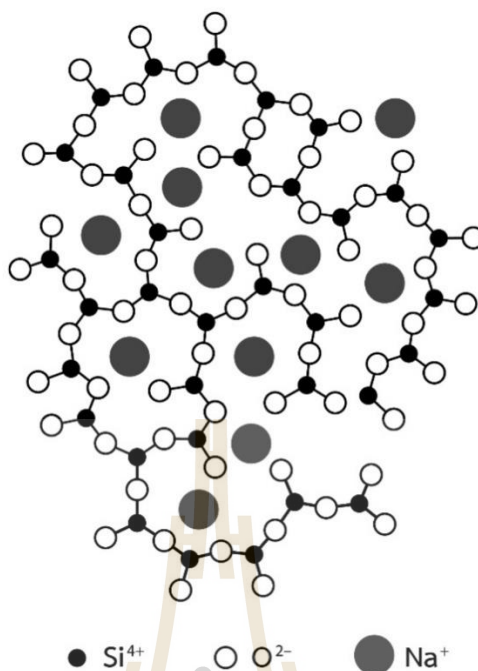
2.2.1 องค์ประกอบของแก้ว

แก้วส่วนใหญ่ผลิตจากซิลิกา (SiO_2) และซิลิกาบริสุทธิ์สามารถผลิตให้เป็นแก้วได้โดยการหลอมที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 1700 องศาเซลเซียส แล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว แต่เนื่องจากอุณหภูมิในการหลอมเป็นอุณหภูมิที่สูงมาก ประกอบกับแก้วที่ได้เป็นแก้วที่มีการขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำมาก ดังนั้น แก้วดังกล่าวจึงถูกนำไปใช้ในงานเฉพาะทางเท่านั้น แก้วที่ใช้โดยทั่วไปจึงมีการเติมวัตถุดิบอื่นเพื่อทำให้อุณหภูมิในการผลิตแก้วต่ำลง โดยวัตถุดิบที่เป็นองค์ประกอบหลักที่สำคัญประกอบด้วย 3 ส่วน ได้แก่ (1) วัตถุดิบในกลุ่มที่สามารถเปลี่ยนสภาพเป็นแก้วได้ตามคำพังเรียกว่า “Glass network former” (2) วัตถุดิบในกลุ่มที่ทำหน้าที่ลดจุดหลอมเหลวของแก้วเรียกว่า “Glass network modifier” และ (3) วัตถุดิบในกลุ่มที่ไม่สามารถเปลี่ยนสภาพเป็นแก้วได้ตามคำพัง

แต่สามารถเข้าไปแทรกตัวรวมอยู่ในโครงสร้างของแก้ว เรียกวัตถุคิบบกลุ่มนี้ว่า “Glass network co-former”

วัตถุคิบบในกลุ่มที่ (1) เป็นสารประกอบที่สามารถเปลี่ยนสภาพเป็นแก้วได้ตามคำพัง โดยไม่จำเป็นต้องมีสารประกอบอื่นช่วย ตัวอย่างของวัตถุคิบบในกลุ่มนี้ได้แก่ ซิลิกา (SiO_2) โบรอนออกไซด์ (B_2O_3) ฟอสฟอรัสออกไซด์ (P_2O_5) เจอร์เมเนียมออกไซด์ (GeO_2) อาร์เซนิกเพนเตออกไซด์ (As_2O_5) แอนติโมนีไตรออกไซด์ (Sb_2O_3) เทลลูริยมไดออกไซด์ (TeO_2) อาร์เซนิกไตรออกไซด์ (As_2O_3) เป็นต้น

วัตถุคิบบในกลุ่มที่ (2) ทำหน้าที่ลดจุดหลอมเหลวของแก้ว เมื่อเติมเข้าไปในส่วนผสมแล้วอะตอมหรือไอออนของวัตถุคิบบกลุ่มนี้จะเข้าไปแทรกตัวทำให้โครงสร้าง (Network) ของแก้วขาดจากกัน โดยส่วนใหญ่อะตอมของวัตถุคิบบกลุ่มนี้จะมีขนาดใหญ่กว่าวัตถุคิบบในกลุ่มแรก ส่งผลให้พันธะของแก้วอ่อนลง ทำให้จุดหลอมตัว ความหนืด และความคงทนต่อสารเคมีของแก้วลดลง วัตถุคิบบกลุ่มนี้ได้แก่ออกไซด์ของแอลคาไล (Alkali) หรือออกไซด์ของแอลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline earth) เช่น โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) โพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) แบเรียมออกไซด์ (BaO) สตรอนเชียมออกไซด์ (SrO) และตะกั่วออกไซด์ (PbO) เป็นต้น โซเดียมออกไซด์หรือแคลเซียมออกไซด์มีผลต่อโครงสร้างของแก้วต่างกัน โดยอะตอมของโซเดียมจะไปทำให้พันธะระหว่างซิลิกอนกับออกซิเจนขาดออกจากกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งลักษณะของพันธะแบบนี้เรียกว่า “Non-bridging oxygens (NBO)” ส่งผลให้แก้วละลายน้ำ ในขณะที่เมื่ออะตอมของแคลเซียมจะทำให้พันธะระหว่างซิลิกอนกับออกซิเจนขาดออกจากกัน แต่ไม่ทำให้เกิด Non-bridging oxygens ดังแสดงในรูปที่ 2.4 โครงสร้างของแก้วจึงยังคงอยู่ เป็นผลให้เมื่อเติมแคลเซียมออกไซด์ในแก้วจะทำให้แก้วมีความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และทำให้การละลายน้ำของแก้วลดลง จึงเป็นสาเหตุให้แก้วเกือบทุกชนิดต้องมีแคลเซียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ



รูปที่ 2.3 การเกิด Non-bridging oxygens ในแก้วอันเป็นผลมาจากการเติมอะตอมของโซเดียมเข้าไปในโครงสร้างของแก้ว (Eppler et al., 2000)

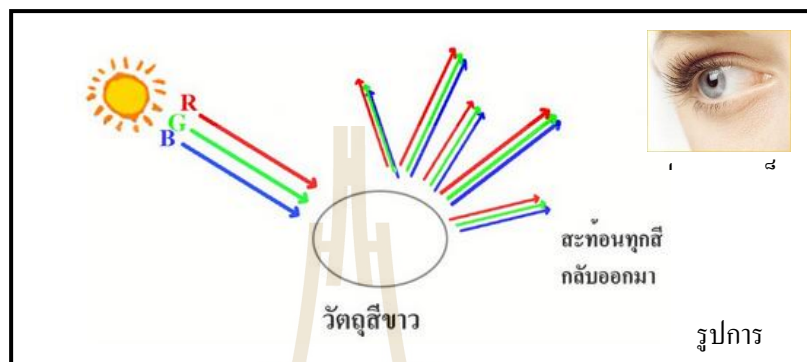


รูปที่ 2.4 ตำแหน่งอะตอมของแคลเซียมในโครงสร้างของแก้ว (Taylor et al., 1986)

วัตถุดิบในกลุ่มที่ (3) ไม่สามารถแปรสภาพเป็นแก้วได้ตามลำพัง แต่เมื่อเติมเข้าไปในโครงสร้างของแก้วแล้วสามารถเข้าไปแทรกตัวรวมเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างของแก้วได้สารเหล่านี้โดยส่วนใหญ่จะส่งผลให้แก้วมีความแข็งแรงมากขึ้น ทนต่อการกัดกร่อนทางเคมีได้ดีขึ้น

และทนการใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดี ตัวอย่างวัสดุคิบัในกุ่มนี้ไ้แก่ อะลูมินา (Al_2O_3) ตะกั่วออกไซด์ (PbO) ไททานีลไมโคออกไซด์ (TiO_2) และเซอร์โคเนีลไมโคออกไซด์ (ZrO_2) เป็นต้น

2.3 การเกิดสีในแก้ว



รูปที่ 2.5 กลไกการมองเห็นสีในวัตถุต่างๆ

สีที่เกิดขึ้นในแก้วเกิดจากความสามารถในการดูดซับแสงที่ต่างกันของแก้วจนแสงที่ส่องผ่านออกมาเข้าตาเราจึงเห็นเป็นสีนั้นได้ ในกรณีแก้วดูดซับแสงในทุกๆ ความยาวคลื่นที่ตกเข้ามากระทบได้ทั้งหมดจะส่งผลให้แก้วนั้นทึบเพราะไม่มีแสงส่องผ่าน (Transmission) ออกไปได้เลย แต่ถ้าแก้วดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นบางช่วงเอาไว้ และยอมให้แสงที่ความยาวคลื่นที่เหลือผ่านออกมา แก้วนั้นจะมีสีของความยาวคลื่นแสงที่ผ่านออกมา ดังรูปที่ 2.6 ยกตัวอย่างเช่น แก้วสีแดง จะดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 ถึง 600 นาโนเมตร เอาไว้แล้วจะปล่อยให้แสงที่ความยาวคลื่นมากกว่า 600 นาโนเมตร ผ่านออกไป ปัจจัยสำคัญที่ควบคุมความสามารถในการดูดกลืนแสงหรือส่องผ่านแสง มี 2 ประการได้แก่ โครงสร้างของแก้ว และ สารแต่งสี

2.3.1 ผลของโครงสร้างของแก้ว (Glass structure) ต่อการเกิดสีในแก้ว

เมื่อนำวัสดุคิบัที่มี ออกไซด์ ต่างๆ มาหลอมรวมกันเกิดเป็นโครงสร้างของเนื้อแก้ว ที่ประกอบไปด้วยพันธะออกซิเจน 2 ชนิด คือ Bridging oxygens (BOs) และ Non-bridging oxygens (NBOs) ที่มีสัดส่วนไม่แน่นอนขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุคิบัที่ใส่เข้าไป ในทางทฤษฎีความสัมพันธ์ระหว่างออกไซด์ในแก้วต่อโครงสร้างแก้วสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.1 (Duffy et al., 2002)

$$\Lambda_{cal} = X_A \Lambda_A + X_B \Lambda_B + \dots, \quad (2.1)$$

- เมื่อ Λ_{cal} = ค่า Glass basicity ของแก้ว
 $X_{(O)}$ = ค่า Molar proportions ของแต่ละออกไซด์ A, B และอื่นๆ ต่อค่าออกไซด์รวม
 $A_{(O)}$ = ค่าคงที่ Optical basicity ของแต่ละออกไซด์ A, B และอื่นๆ

เมื่อแสงตกกระทบกับแก้ว โครงสร้างของเนื้อแก้วจะส่งผลให้คลื่นแสงเกิดการหักเห (Refraction), ดูดกลืน (Absorption) และสะท้อน (Reflection) ออกมาในช่วงความยาวคลื่นที่ต่างกัน ความสามารถในการหักเห สะท้อน หรือดูดกลืนคลื่นแสงของแก้วแต่ละชนิดจะขึ้นอยู่กับค่ากลาสเบสิกซิตี (Glass basicity) ของแก้ว นอกจากนี้ค่าดังกล่าวยังส่งผลให้แก้วแต่ละชนิดมีสีที่ต่างกันด้วย จากงานวิจัยของ W. Thiemsorn et al. (2007) ซึ่งศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของแก้วโซดา-ไลม์ (Soda-lime glass) ต่อความสามารถในการดูดกลืนคลื่นแสงของแก้วพบว่า เมื่อปริมาณของโซเดียมออกไซด์ (Na_2O) เพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้ค่ากลาสเบสิกซิตี (Λ_{cal}) สูงขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากโซเดียมไอออน (Na^+) แทรกเข้าไปในโครงสร้างแก้วแล้วจะไปทำให้สัดส่วนของพันธะ NBO / (BO+NBO) ที่อยู่ภายในโครงสร้างแก้วเปลี่ยนแปลงไป จากนั้นเติมคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) เข้าไปในแก้วเพื่อทำให้เกิดสี ปรากฏว่าสีของแก้วที่ใช้ในการทดลองมีสีน้ำเงินเข้มขึ้นตามค่ากลาสเบสิกซิตี (Λ_{cal}) ที่เพิ่มขึ้น จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเมื่อโครงสร้างของแก้วเกิดการเปลี่ยนแปลงจะส่งผลให้ความสามารถในการดูดกลืนคลื่นแสงและสีของแก้วเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย

2.3.2 ผลของสารแต่งสี (Coloring agents)

สารแต่งสี คือ สารที่ถูกเติมเข้าไปในแก้วแล้วส่งผลให้แก้วเกิดสีต่างๆ สามารถแบ่งสารแต่งสีออกได้เป็น 2 กลุ่มหลัก ๆ ได้แก่ โลหะออกไซด์ (Metallic oxides) และ สารคอลลอยด์ให้สี (Colloidal colorants)

กลุ่มที่ (1) โลหะออกไซด์ (Metallic oxides) เป็นสารในกลุ่มของธาตุโลหะทรานซิชัน (Transition metals) และธาตุแรร์เอิร์ธ (Rare earth elements) ซึ่งมีความซับซ้อนของการให้สีในแก้วเพราะมีหลายสถานะออกซิเดชัน (Oxidation states) แล้วในแต่ละสถานะของธาตุเหล่านี้จะให้สีที่แตกต่างกันออกไป ตัวแปรหลักที่ทำให้สารแต่งสีกลุ่มนี้เกิดสีในแก้วที่ไม่คงที่ มาจากสภาพบรรยากาศ และอุณหภูมิของการหลอมเป็นปัจจัยที่ส่งผลรบกวนต่อการเกิดสีในแก้ว ดังตารางที่ 2.2 แสดงผลของสภาพบรรยากาศในการหลอมต่อการเกิดสีแก้วของโลหะออกไซด์ชนิดต่างๆ จากตารางจะพบว่าหากต้องการให้แก้วมีสีม่วงชมพู ต้องใช้สารแต่งสีของโลหะออกไซด์เป็นแมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) และโคบอลต์ออกไซด์ (CoO) ร่วมกับการปรับสภาวะบรรยากาศหรือสูตรวัตถุดิบในการหลอมให้มีบรรยากาศการหลอมเป็นแบบออกซิไดซ์ซึ่ง (Oxidizing) เป็นต้น

ตารางที่ 2.2 ความสัมพันธ์ของโลหะออกไซด์และสภาพบรรยากาศในการหลอมที่ให้สีในแก้ว

สีแก้ว	โลหะออกไซด์และสภาพบรรยากาศในการให้สี
Blue	CoO + CuO
Blue green	Fe ₂ O ₃ + CoO
Black	Fe ₂ O ₃ + MnO ₂ + NiO + CoO + CuO in oxidizing
Copper ruby	Cu ₂ O in reducing conditions
Rose violet	MnO ₂ + CoO in oxidizing conditions
Canary yellow	TiO ₂ + CeO ₂
Green	FeO in oxidizing conditions
Green-blue	FeO in reducing conditions

กลุ่มที่ (2) สารคอลลอยด์ให้สี (Colloidal colorants) คือ สารให้สีที่อยู่ในรูปของอนุภาคขนาดเล็กมาก โดยสารดังกล่าวมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 1000 อังสตรอม เป็นสารที่ไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา อย่างไรก็ตามอนุภาคนี้ประกอบไปด้วยหลายพันธะอะตอมที่มาจับกันจนเกิดเป็นโครงสร้างของอนุภาคขนาดเล็กที่ให้สีเฉพาะขึ้นอยู่กับขนาด และชนิดของอะตอมที่มาจับเป็นองค์ประกอบของคอลลอยด์ (Colloid) และคุณภาพสีที่ได้ของแก้วที่เติมสารแต่งสีชนิดนี้ ยังขึ้นกับกระบวนการอบให้ความร้อน (Heat treatment) อีกด้วย ส่วนอนุภาคคอลลอยด์ (Colloidal) ที่สำคัญๆ ที่นิยมใช้ในงานอุตสาหกรรมผลิตแก้วสี ได้แก่ ทอง (Au) , ทองแดง (Cu) และ แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) เป็นต้น

2.3.3 การเกิดสีเขียวในแก้วเนื่องจากการเจือปนของเหล็กออกไซด์ในวัตถุดิบ

เหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃) ที่ปนมากับวัตถุดิบที่มีคุณภาพต่ำ เช่น ทรายแก้ว และ โดโลไมต์ ส่งผลต่อคุณภาพและสมบัติทางแสงของแก้ว โดยเหล็กออกไซด์จะดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible region) ทำให้แก้วมีสีเขียว หากต้องการให้สีเขียวในแก้วหายไป จำเป็นต้องมีกระบวนการฟอกสี (Decolorization) เข้ามาช่วย การฟอกสีเขียวของแก้วอันมีสาเหตุมาจากวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตมีการปนเปื้อนเหล็กออกไซด์นั้นทำได้ยาก และมีความซับซ้อน ซึ่งต้องใช้ประสบการณ์ และความรู้ทางด้านเคมี-ฟิสิกส์ของสารเคมีและวัตถุดิบในกระบวนการผลิตแก้วที่อาจจะส่งผลต่อการเกิดสีในแก้วได้

สีเขียวที่พบในแก้วมีสาเหตุมาจากเหล็กออกไซด์ที่อยู่ในแก้วสามารถอยู่ได้ 2 สถานะ (States) นั่นคือ ไอออนเหล็กเฟอร์รัส (Fe²⁺) ที่ดูดกลืนคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่น 1050 นาโน

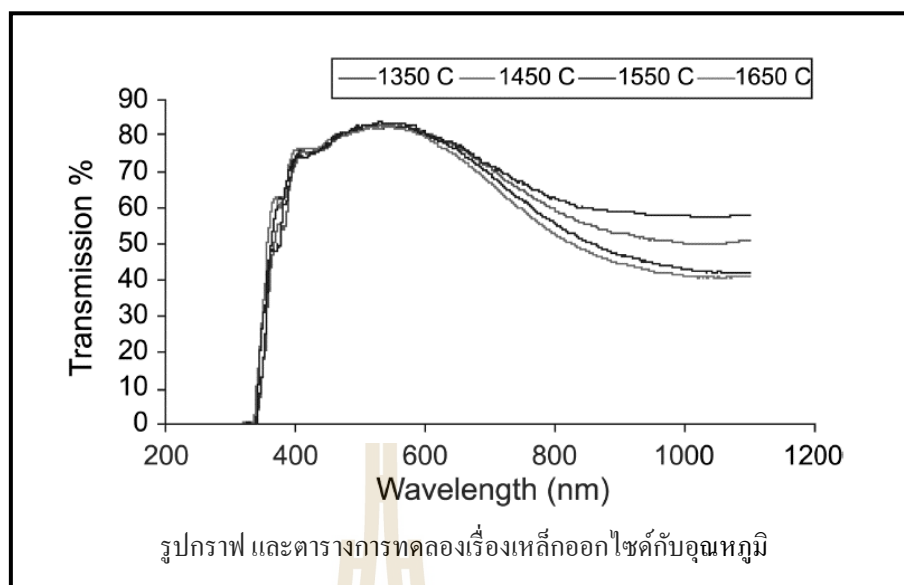
เมตร ทำให้เกิดสีเขียวอมน้ำเงินในแก้ว และไอออนเหล็กเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ที่ดูดกลืนคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร ทำให้เกิดสีเขียวอ่อนอมเหลืองในแก้ว ปฏิริยาของเหล็กออกไซด์ใน 2 สถานะนี้จะเกิดควบคู่กันไประหว่างกระบวนการหลอมแก้ว โดยสถานะของเหล็กออกไซด์ทั้งสองชนิดนี้จะขึ้นอยู่กับผลของสถานะรีดออกซ์ (Redox states) รวมถึงสารเคมีที่เติมเข้าไปในสูตรวัตถุดิบด้วย

สารเคมีกลุ่มหนึ่งที่มีความสำคัญในการควบคุมการเกิดสีเขียวเนื่องจากเหล็กออกไซด์ในแก้ว สารดังกล่าวคือสารในกลุ่มออกซิไดซ์ซึ่ง (Oxidizing agents) เช่น โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) และ โซเดียมไนเตรท (NaNO_3) สารในกลุ่มนี้มีหน้าที่ปลดปล่อยก๊าซออกซิเจน (O_2) ให้กับน้ำแก้วในกระบวนการหลอมและจะส่งผลให้ไอออนเหล็กเฟอร์รัส (Fe^{2+}) ออกซิไดซ์กลายเป็นไอออนเหล็กเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ตามสมการที่ 2.2



ปฏิริยาจะเปลี่ยนไปทางซ้ายมือ จะส่งผลให้สีแก้วเขียวอมน้ำเงินของเหล็กเฟอร์รัสค่อยๆ จางลงจนกลายเป็นสีเขียวอ่อนจนถึงสีเหลืองในรูปเหล็กเฟอร์ริก กระบวนการดังกล่าวข้างต้นนี้ถูกเรียกว่ากระบวนการฟอกสีแก้วทางเคมี

ในทางตรงกันข้ามคาร์บอน (C) จัดเป็นสารในกลุ่มรีดิวซ์ซึ่ง (Reducing agent) มีหน้าที่ดูดซับก๊าซออกซิเจน (O_2) ภายในน้ำแก้วหลอมชนิดหนึ่งที่มีผลรุนแรงมาก คาร์บอนจะส่งผลให้เกิดปฏิริยาผันกลับ โดยจะไปรีดิวซ์ไอออนเหล็กเฟอร์ริก (Fe^{3+}) เกิดเป็นไอออนเหล็กเฟอร์รัส (Fe^{2+}) จนทำให้สีแก้วกลับมาเขียวเข้มขึ้นเนื่องมาจากมีปริมาณของเหล็กเฟอร์รัสเพิ่มมากขึ้นในแก้ว



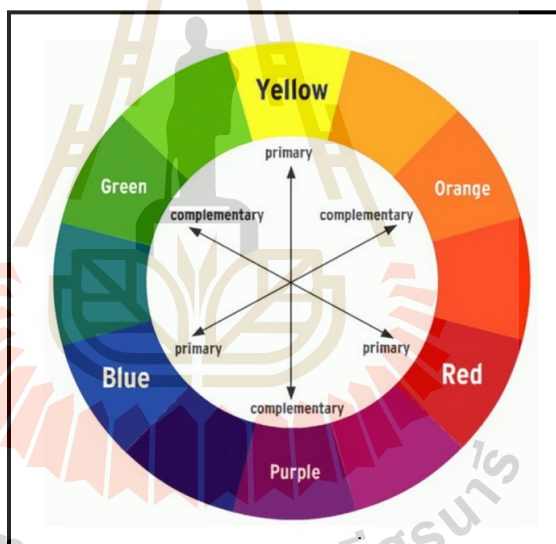
รูปที่ 2.6 ผลของอนุหภูมิในการหลอมต่อแก้วที่มีเหล็กออกไซด์ที่ความยาวคลื่นต่างๆ

นอกจากสารเคมีทั้ง 2 กลุ่มดังที่ได้กล่าวไปข้างต้นแล้วนั้น ปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลไม่น้อยไปกว่าการเติมสารเคมีดังกล่าวคือ อนุหภูมิที่ใช้ในการหลอมแก้ว Bahman and Behzad (2010) ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอนุหภูมิการหลอมที่เปลี่ยนแปลงกับสมบัติทางแสงของแก้ว และปริมาณไอออนของทั้งเหล็กเฟอร์ริกและเหล็กเฟอร์รัส ดังแสดงผลการทดลองในรูปที่ 2.7 จากรูปจะเห็นว่าเมื่ออนุหภูมิการหลอมแก้วเพิ่มสูงขึ้นการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 1050 นาโนเมตร จะเพิ่มมากขึ้น การดูดกลืนคลื่นแสง ณ ความยาวคลื่นดังกล่าวเป็นลักษณะการดูดกลืนแสงเฉพาะ (Specific absorption peak) ของเหล็กเฟอร์รัส ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับข้อมูลในตารางที่ 2.3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอนุหภูมิการหลอมแก้วจาก 1350 องศาเซลเซียส จนถึง 1650 องศาเซลเซียส ปริมาณของไอออนเหล็กเฟอร์รัส (Fe^{2+}) จะค่อยๆ เพิ่มสูงขึ้น ในทางกลับกันปริมาณไอออนเหล็กเฟอร์ริก (Fe^{3+}) จะค่อยๆ ลดลงตามลำดับ ดังนั้นจากการทดลองจึงสรุปได้ว่า การหลอมแก้วที่อนุหภูมิสูงจะส่งผลให้แก้วมีสีเขียวเข้มขึ้น

ตารางที่ 2.3 ความสัมพันธ์ของสัดส่วนไอออนเหล็ก $\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$ และอุณหภูมิการหลอมที่แตกต่างกัน

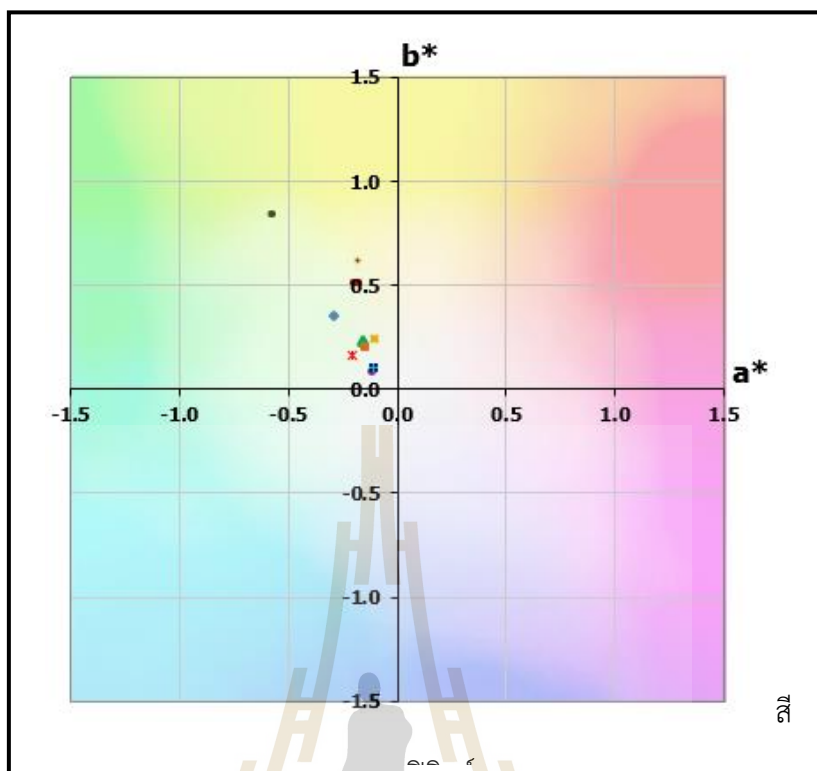
Sample (°C)	Fe^{3+} Wt%	Fe^{2+} Wt%	$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$
1350	0.93	0.12	0.13
1450	0.88	0.17	0.19
1550	0.82	0.23	0.28
1650	0.81	0.24	0.29

2.4 การฟอกสีแก้วด้วยวิธีทางกายภาพ (Physical Decolorization)



รูปที่ 2.7 แผนภูมิคู่สีสมบูรณ์ของกระบวนการฟอกสีทางฟิสิกส์

คือการกลบสีโดยใช้หลักการผสมคู่สีเพื่อให้เกิดสีสมบูรณ์ (Complementary color) หรือสีขาวใสจนทำให้แก้วที่เติมสารฟอกสีชนิดนี้เข้าไปสามารถส่องผ่านแสงได้ทุกๆ ความยาวคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) ตัวอย่างเช่น แก้วที่มีสีเขียวอมน้ำเงินต้องเติมสารฟอกสีที่ให้สีแดงอมชมพูลงไป เพื่อไปกลบสีเขียวอมน้ำเงินจนได้แก้วสีขาวใสดังแสดงในรูปที่ 2.8 อย่างไรก็ตามความใสของแก้วที่ฟอกสีด้วยวิธีทางกายภาพนี้ จะไม่สว่างใสเหมือนกับแก้วที่ไม่มีการเติมสารฟอกสีใดๆ เลย



รูปที่ 2.8 ปริภูมิสี (Color Space Diagram)

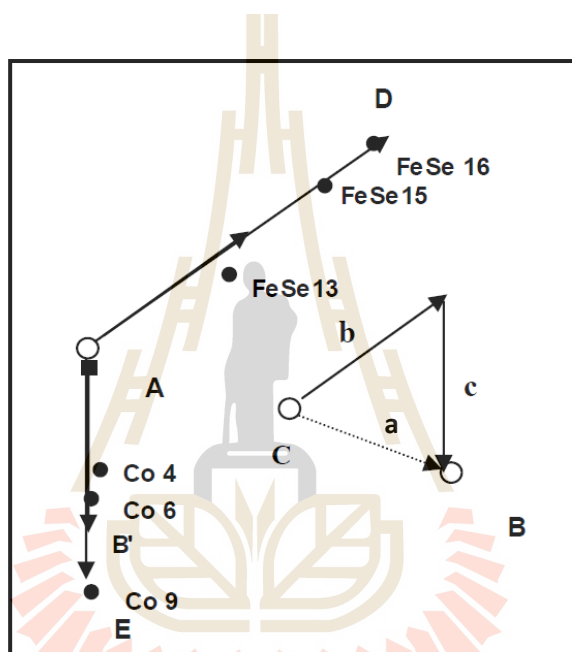
2.4.1 ปริภูมิสี (Color space diagram)

ปริภูมิสีถูกสร้างขึ้นจากค่าสีที่วัดได้เครื่อง UV-VIS และนำค่ามาพล็อตตามแกน X คือ a^* (แทนสีแดง-เขียว) และแกน Y คือ b^* (แทนสีเหลือง-น้ำเงิน) เพื่อใช้ประโยชน์ในการหาดำแหน่ง และสถานะของสีว่าอยู่ในโซนไหน และจะต้องปรับค่าสีของแก้วไปในทิศทางใดให้ใสขึ้นใกล้จุดกำเนิดสีขาว ที่ตำแหน่ง (0,0) โดยปกติจะนิยมใช้กันแพร่หลายในโรงงานอุตสาหกรรมแก้วและเซรามิก ดังรูปที่ 2.9

2.4.2 การประมาณปริมาณสารฟอกสี (Color compensation strategy)

เป็นเทคนิคใหม่ที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อมาใช้ควบคุมค่าสีแก้วให้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานของโรงงานที่กำหนด โดยใช้หลักการสร้างเวกเตอร์สี (Color vector) บนปริภูมิสี Color space diagram ดังรูปที่ 2.10 ซึ่งในรูปจะเห็นว่ามีเส้นเวกเตอร์สีอยู่ 2 เส้น คือ เวกเตอร์สี “AD” ของเฟอร์สซีลีไนด์ (FeSe) ที่ได้จากการวัดค่าคุณภาพสีในตำแหน่ง (a^* และ b^*) ของสูตรแก้วที่ค่อยๆ เพิ่มปริมาณความเข้มข้นของซีลีเนียมเข้าไป และในส่วนเวกเตอร์สี “AE” ของโคบอลต์ (Co)

ก็สร้างขึ้นมามีลักษณะวิธีเดียวกัน ดังนั้นถ้าเราต้องการที่จะควบคุมสีแก้วเขียวในตำแหน่งจุด “A” ผ่านกระบวนการฟอกสีให้เข้าใกล้ตำแหน่ง “C” (จุดกำเนิดสีขาว) มากที่สุด เพราะฉะนั้นจึงต้องประมาณปริมาณสีโดยจำลองเวกเตอร์สีใหม่ตำแหน่ง “B” หรือเส้นเวกเตอร์สี “a” (เส้นประ) ที่เกิดจากการรวมตัวกันของเส้นเวกเตอร์สี “b” กับเส้นเวกเตอร์สี “c” โดยมีจุดเริ่มต้นที่ตำแหน่ง “C” และปลายหัวลูกศรไปบรรจบที่ตำแหน่ง “B” นั่นเอง หรือสรุปง่ายๆ คือเราต้องใช้ปริมาณของเฟอร์รัสซิลิไซด์ จำนวน “b” หน่วย และต้องใช้ปริมาณของโคบอลต์ จำนวน “c” หน่วย จึงจะสามารถฟอกสีเขียวของแก้ว “A” ได้พอดี



รูปที่ 2.9 การใช้หลักการของเวกเตอร์สีในการคำนวณปริมาณสารฟอกสี

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ตลอดระยะเวลาหลายสิบปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษากระบวนการฟอกสีแก้วกันอย่างแพร่หลายทั้งในงานวิจัย และในเชิงภาคอุตสาหกรรม ดังได้กล่าวในเบื้องต้นแล้ว แต่กระบวนการฟอกสีที่มีความสำคัญกระบวนการหนึ่งคือการฟอกสีด้วยวิธีทางกายภาพ และสารฟอกสีที่นิยมใช้งานในปัจจุบันมีหลายชนิด โดยประกอบด้วย แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2), โลหะซีลีเนียม (Se), สารประกอบซีลีเนียม (Selenium compound) และเออร์เบียมออกไซด์ (Er_2O_3)

2.5.1 การใช้แมงกานีสออกไซด์ในการฟอกสีแก้ว

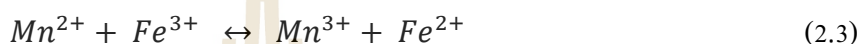
ในกระบวนการฟอกสีแก้วด้วยวิธีทางกายภาพ แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) เป็นสารชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ในการฟอกสีของแก้วตั้งแต่ยุคอียิปต์โบราณ โดย N. Srisittipokakun (2011) และคณะทำการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงและการให้สีของสารแมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) ในแก้วโซดาไลม์ซิลิเกต (Soda-lime-silicate glass) และ โซดาไลม์บอเรต (Soda-lime-borate glass) ด้วยการเติมแมงกานีสออกไซด์เข้าไปในช่วงร้อยละ 0.00 ถึง 0.50 โมล และทำการหลอมแก้วด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียสของแก้วโซดาไลม์ซิลิเกต และ 900 องศาเซลเซียสของแก้วโซดาไลม์บอเรต เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าความหนาแน่นของแก้วและค่าดัชนีหักเหของแสง (Refractive index) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของแมงกานีสออกไซด์เพิ่มขึ้น และเมื่อวัดค่าสีโดยใช้ระบบ $L^*a^*b^*$ color ยังพบว่าแมงกานีสออกไซด์ให้สีแดง (ค่า a^*) เข้มมากขึ้นตามปริมาณที่เติมเข้าไปในแก้วด้วย ดังแสดงในตารางที่ 2.4 แต่การเพิ่มแมงกานีสออกไซด์ยังส่งผลทำให้ค่าความสว่างของแก้ว (ค่า L^*) ที่ได้ลดลง

ตารางที่ 2.4 ผล CIE $L^*a^*b^*$ ของแก้วตัวอย่างที่เติมแมงกานีสออกไซด์ (MnO_2)

Concentration of MnO_2 (mol%)	Soda-lime-silicate			Soda-lime-borate		
	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
0.00	88.9247	-0.1455	1.3944	69.6470	0.6359	5.3907
0.10	79.7234	7.9651	1.0758	17.0557	8.8693	12.4255
0.20	66.0706	16.6776	0.9830	29.2288	19.2043	23.2772
0.30	61.3341	21.5880	0.0194	5.3643	14.3048	8.0738
0.40	49.8286	26.6743	0.1481	8.4447	21.9918	13.3664
0.50	42.3934	29.7320	-0.4715	1.9794	8.6053	3.4305

ต่อมา Bahman and Behzad (2011) ได้ศึกษาผลกระทบของการเติมสารแมงกานีสออกไซด์ที่มีต่อ Oxidation states ของไอออนเหล็กในสูตรแก้วโซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate glass) ซึ่ง Bahman and Behzad (2011) ได้ทดลองเพิ่มปริมาณของแมงกานีสออกไซด์ในช่วงร้อยละ 0.0-1.5 โมลเปอร์เซ็นต์ และทำการหลอมแก้วที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลาชั่วโมงครึ่ง จากนั้นนำชิ้นตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องอุปกรณ์ ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (UV-Vis spectroscopy) เพื่อวัดสมบัติทางแสง และทำการหาค่าประกอบทางเคมีของไอออน

เหล็กเฟอร์รัส (Fe^{2+}) และเหล็กเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ด้วยวิธีวิเคราะห์ (Wet chemical analysis) จากผลการทดลองพบว่า การดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 1050 นาโนเมตร ลดลงเรื่อยๆ ตามปริมาณของการเติมสารแมงกานีสออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นและลดต่ำสุดที่ปริมาณร้อยละ 1.5 โมลเปอร์เซ็นต์ และปริมาณแมงกานีสออกไซด์ดังกล่าวส่งผลให้สัดส่วนของไอออนเหล็ก ($\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}}$) ลดต่ำลงจนเป็นศูนย์ จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถสรุปความสัมพันธ์ของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแมงกานีสไอออนและเหล็กไอออนที่อยู่ในแก้วได้ดังสมการที่ 2.3

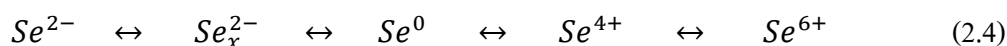


จากสมการที่ 2.3 จะพบว่าแมงกานีสไอออน (Mn^{3+}) สามารถออกซิไดซ์ไอออนเหล็กเฟอร์รัส (Fe^{2+}) ได้ดี ส่งผลให้แก้วสีเขียวเข้มที่เกิดจากไอออนเหล็กเฟอร์รัส ลดลงจนเป็นสีเขียวอ่อนเหลืองในรูปของไอออนเหล็กเฟอร์ริก

แม้แมงกานีสออกไซด์ (MnO_2) จะให้สีแดงอมม่วงเข้มซึ่งสามารถฟอกสีเขียวของแก้วได้ดี แต่ก็ไม่สามารถใช้งานได้ในทุกๆ สภาพ กล่าวคือ แมงกานีสออกไซด์จะกลบสีเขียวของแก้วได้ดีในสถานะออกซิเดชันเท่านั้นและข้อจำกัดอีกประการหนึ่งในการใช้แมงกานีสออกไซด์เพื่อฟอกสีในแก้วคือ แก้วที่ผ่านการฟอกสีจะหมองคล้ำไม่ใสเมื่อใช้งานไปนานๆ เนื่องจากเมื่อแก้วถูกแสงแดดกระทบแล้วแมงกานีสไอออน (Mn^{2+}) จะปลดปล่อยอิเล็กตรอนจนกลับไปเป็นแมงกานีสไอออน (Mn^{3+}) ซึ่งให้สีม่วงแดง ปรากฏการณ์ดังกล่าวถูกเรียกว่าโซลาร์ไรท์ซิง (Solarizing) วิธีแก้ไขปัญหากล่าวนี้เนื่องจากการใช้แมงกานีสออกไซด์นี้ สามารถทำได้โดยการเติมสารรีดิวซ์ซิง (Reducing agents) จำพวกแอนติโมนีไอออน (Sb^{3+}) และซีเรียมไอออน (Ce^{4+}) เข้าไปในส่วนผสมของแก้ว

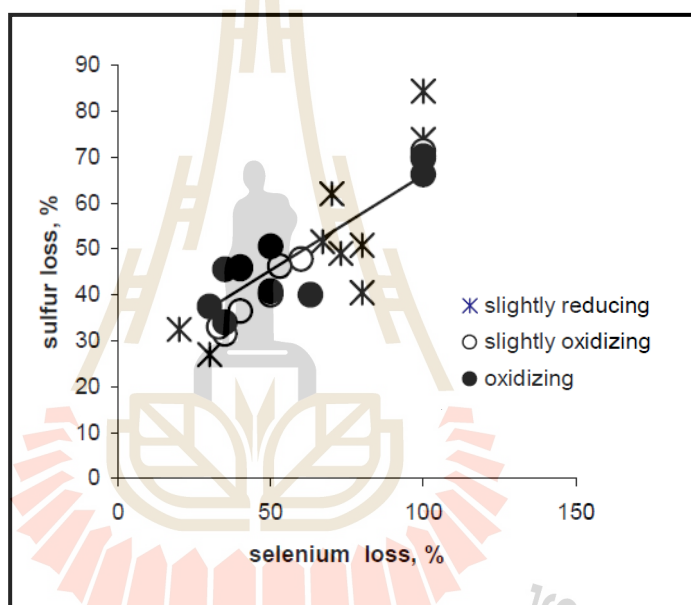
2.5.2 สารฟอกสีโลหะซีลีเนียม

ซีลีเนียม (Se) จัดเป็นธาตุโลหะที่มีการระเหยตัวสูงที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300 องศาเซลเซียสขึ้นไป มีลักษณะเป็นผงสีดำละเอียดที่ขนาด 100 เมช มีใช้งานแพร่หลายในหลายอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอุตสาหกรรมการผลิตแก้ว ปฏิกิริยาการเกิดสีในแก้วของโลหะซีลีเนียมค่อนข้างซับซ้อน เนื่องจากซีลีเนียมมีหลายสถานะออกซิเดชัน (Oxidation states) โดยแต่ละสถานะจะให้สีที่แตกต่างกันดังแสดงในสมการที่ 2.4



Colorless *Brown* *Pink* *Colorless* *Colorless*

จากสมการที่ 2.4 (T. Jitwatcharakomol , 2005) จะพบว่าซีลีเนียมจะให้สีในแก้วได้เพียงแค่สองสถานะออกซิเดชันเท่านั้น แต่ที่นักเทคโนโลยีแก้วให้ความสนใจและศึกษากันมากจะอยู่ในรูปของ โพลีซีลีไนด์ (Polyselenide, Se_x^{2-}) สถานะดังกล่าวเมื่อรวมตัวกับเหล็กไอออนแล้วจะให้สีแดงเข้มอมน้ำตาล มีชื่อเรียกว่าเฟอร์รัสซีลีไนด์ (Ferrous selenide, FeSe) แต่เฟอร์รัสซีลีไนด์จะเกิดได้ภายใต้สภาวะรีดิวซ์ซึ่งอ่อนๆ เท่านั้น



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ของการสูญเสียซีลีเนียมกับการสูญเสียซัลเฟอร์ ที่สภาวะต่างๆ

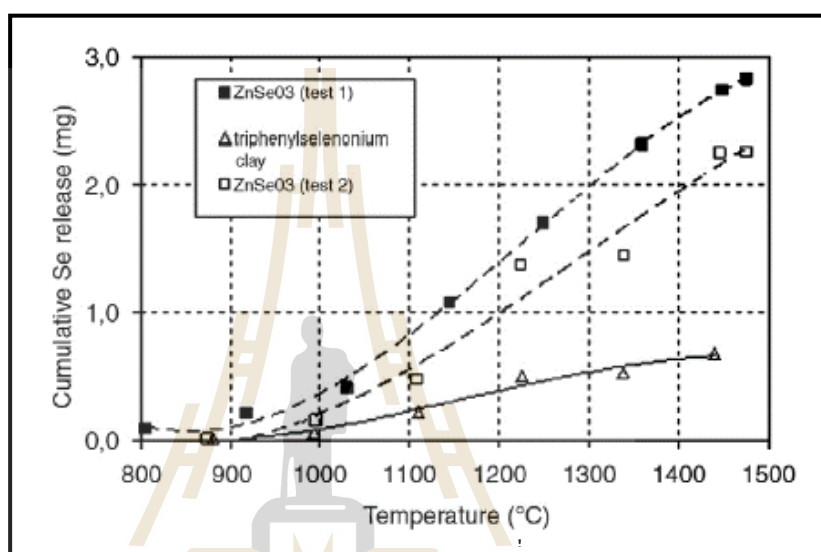
การฟอกสีในอุตสาหกรรมแก้วใสในปัจจุบันให้ความสนใจกับการใช้สารโลหะซีลีเนียม (Se) ที่ให้สีแดงอมชมพูร่วมกับสารโคบอลต์ (Co) ที่ให้สีฟ้า การใช้สารสองชนิดรวมกันจะสามารถกลบสีเขียวของแก้วได้ในช่วงที่กว้างขึ้น ตั้งแต่ช่วงสีของเหล็กเฟอร์รัสออกไซด์ (FeO) ที่ให้สีเขียวเข้มอมฟ้า จนถึงช่วงสีของเหล็กเฟอร์ริกออกไซด์ (Fe₂O₃) ที่ให้สีเขียวอ่อนอมเหลือง T. Jitwatcharakomol (2005) ทำการศึกษาปฏิกิริยาเคมีของสารซีลีเนียมในกระบวนการหลอมแก้วและนำไปใช้ในการควบคุมสีของแก้วใส (Flint glass) โดยการเติมสารซีลีเนียมที่ความเข้มข้นต่างๆ เข้าไปในสูตรแก้วโซดาไลม์ซีลีเกต และมีการปรับสภาวะรีดอกซ์ (Redox condition) เป็น 3 ช่วงคือรีดักชันอ่อนๆ (Slightly reduction), ออกซิเดชันอ่อนๆ

(Slightly oxidation) และ ออกซิเดชัน (Oxidation) โดยทำการหลอมแก้วที่อุณหภูมิ 1480 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างแก้วที่ผ่านกระบวนการขัดแต่งผิวแล้วไปวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) และองค์ประกอบทางเคมีของแก้วด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray fluorescence spectrometer) พบว่าซีลีเนียมเกิดการระเหยตัวได้สูงมากกว่า ร้อยละ 90 หากมีการเติมสารซัลเฟตเกินกว่าร้อยละ 0.4 โดยน้ำหนัก จากรูปที่ 2.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสูญเสียซัลเฟอร์ และการสูญเสียซีลีเนียมในสภาวะรีดอกซ์ที่แตกต่างกัน ผลจากกราฟแสดงให้เห็นว่า เมื่อเติมปริมาณซัลเฟตมากขึ้น ทำให้การสูญเสียซัลเฟอร์เพิ่มสูงขึ้น จะไปส่งผลกระทบต่อกระบวนการสูญเสียซีลีเนียมที่เพิ่มขึ้นตามไปด้วย และยังพบว่าสารฟอกสีที่สำคัญในกระบวนการฟอกสีแก้วที่มีค่าเหล็กออกไซด์สูงๆ นั่นคือ เฟอร์สซีลีไนด์ (FeSe) โดยเกิดจากการรวมตัวของเฟอร์สไอออน (Fe^{2+}) ทำปฏิกิริยากับซีลีเนียมไอออน (Se^{2-}) ที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งเฟอร์สซีลีไนด์นี้เป็นสารที่มีอิทธิพลต่อการฟอกสีในการผลิตแก้วของโรงงานอุตสาหกรรมเพราะให้สีแดงเข้ม น้ำตาล และมีความเสถียรมากกว่าโลหะซีลีเนียม

H. Müller-Simon (2002) ทำการศึกษาการระเหยของซีลีเนียม 2 ชนิด ได้แก่ โลหะซีลีเนียม (Se) และ ซิงก์ซีลีไนด์ ($ZnSeO_3$) ที่ถูกเติมลงไปในการหลอมแก้วเพื่อปรับสีแก้วให้ใสขึ้น หลังจากนั้นนำแก้วที่ผลิตได้ไปวัดปริมาณซีลีเนียมที่เหลืออยู่เทียบกับปริมาณซีลีเนียมที่ใส่เข้าไปตอนต้น ผลการทดลองพบว่าหลังการหลอม เนื้อแก้วมีซีลีเนียมเหลืออยู่เพียง 1 ในล้านส่วนเท่านั้น เนื่องจากซีลีเนียมเกิดการระเหยระหว่างกระบวนการหลอมแก้วเกือบ 100 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ H. Müller-Simon ยังพบว่าสารฟอกสีทั้ง 2 ชนิดให้ผลในการฟอกสีแก้วไม่แตกต่างกันมากนัก กล่าวคือสารทั้งสองมีประสิทธิภาพในการกลบสีเขียวของแก้วได้ใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามจากการวิจัยของ H. Müller-Simon ได้ให้ข้อสรุปว่า สารฟอกสีที่มีผลมากต่อกระบวนการผลิตแก้วใสคือ เฟอร์สซีลีไนด์ (FeSe) ซึ่งเกิดขึ้นได้เองตามกระบวนการหลอมแก้วที่มีเหล็กออกไซด์และสารโลหะซีลีเนียมที่อุณหภูมิสูง

ปัจจุบันสารฟอกสีอีกกลุ่มหนึ่งที่กำลังเป็นที่สนใจ คือ สารฟอกสีในกลุ่มของสารประกอบซีลีเนียม (Selenium compound) เช่น ซิงก์ซีลีไนด์ ($ZnSeO_3$) และ โซเดียมซีลีไนด์ (Na_2SeO_3) มีนักวิจัยหลายคนทำการศึกษาผลของสารดังกล่าวต่อการฟอกสีของแก้ว โดย K. Timmer (2010) ทำการศึกษาเปรียบเทียบผลของการฟอกสีแก้วใส ระหว่างสารประกอบซีลีเนียมที่สังเคราะห์ได้จากดินชนิดหนึ่งที่ถูกเรียกว่าเกลือไตรอะริลซีลีโนเนียม (TriarylSelenonium Salts) กับสารซิงก์ซีลีไนด์ ($ZnSeO_3$) ทดลองวัดปริมาณการระเหยออกมาของซีลีเนียมออกไซด์ (SeO_2) ใน

เตาหลอมไฟฟ้าที่ออกแบบมาพิเศษที่อุณหภูมิแตกต่างกัน จากผลการทดลองในรูปที่ 2.12 พบว่า สารประกอบเกลือไตรอะซิลิโคนเนียมช่วยลดการระเหยของซีลีเนียมลงได้ร้อยละ 75 โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับสารซิงก์ซีลีไนด์ และอัตราการระเหยของสารประกอบทั้ง 2 ชนิดนี้จะสูงขึ้นในช่วง อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ถึง 1200 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามแม้สารประกอบซีลีโคนเนียมจะ ให้ผลดีกว่าแต่ก็มีผลกระทบทำให้น้ำแก้วเกิดฟองอากาศ (Foam) ได้เช่นกัน



รูปที่ 2.11 กราฟแสดงการปลดปล่อยซีลีเนียม ระหว่างสารประกอบซีลีโคนเนียม และ ซิงก์ซีลีไนด์

H. M. Simon และ P. Griebenow (2008) ศึกษาเปรียบเทียบการระเหยของสารฟอสฟอรัส ของซิงก์ซีลีไนด์ ($ZnSeO_3$), แคลเซียมซีลีไนด์ ($CaSeO_3$) และ โลหะซีลีเนียม (Se) ในเตาหลอมผลิตภัณฑ์แก้วใสนขนาดใหญ่ 200 ตันต่อวัน ที่ใช้เชื้อเพลิงเป็นก๊าซธรรมชาติ (NG) และเตาเป็นแบบรังผึ้งอยู่ด้านหลังห้องหลอม (End-fired furnace) จากการศึกษาพบว่าโลหะซีลีเนียมมีการระเหยตัวสูงมากเมื่อเทียบกับสารประกอบซีลีเนียมที่สภาวะการหลอมและอุณหภูมิเดียวกัน แต่แคลเซียมซีลีไนด์มีการระเหยของซีลีเนียมน้อยที่สุด รองลงมาเป็นสารซิงก์ซีลีไนด์ แม้ว่าสารประกอบของซีลีเนียมกลุ่มนี้จะช่วยลดปัญหาการระเหยของซีลีเนียมลงได้มากแต่ยังไม่ได้รับความนิยมมากนักในการนำมาใช้ในระดับอุตสาหกรรม เพราะสารในกลุ่มดังกล่าวต้องผ่านกระบวนการสังเคราะห์ที่ซับซ้อนจึงทำให้มีราคาแพง และยังไม่มีความชัดเจนว่าจะสามารถลดค่าใช้จ่ายได้จริงในการผลิตเชิงอุตสาหกรรม

2.5.3 สารฟอสเฟออร์เบียมออกไซด์

เออร์เบียมออกไซด์ (Er_2O_3) จัดเป็นสารฟอสเฟออร์เบียมออกไซด์ทางฟิสิกส์อีกชนิดหนึ่งที่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง แม้จะเป็นธาตุในกลุ่มหายาก (Rare earth) และมีราคาค่อนข้างสูงก็ตาม แต่ด้วยคุณลักษณะที่ดีกว่าสารฟอสเฟออร์เบียมออกไซด์อื่น ๆ กล่าวคือ เป็นสารที่ให้สีชมพูสวยและสม่ำเสมอที่มีความเสถียรในสภาพบรรยากาศในการหลอม และเกิดการระเหยได้น้อยหรือไม่เกิดการระเหยเลย จุดเด่นที่สำคัญประการหนึ่งของเออร์เบียมออกไซด์ คือ เป็นสารที่ช่วยปรับปรุงสมบัติทางแสงของเนื้อแก้วให้ดีขึ้น โดย W. Kaewwiset (2010) ได้ทำการ ศึกษาสมบัติทางแสงของสารเออร์เบียมออกไซด์ในแก้วโซดาไลม์ซิลิเกต (Soda-lime-silicate glass) โดยการเติมสารเออร์เบียมออกไซด์เข้าไปในแก้วช่วงร้อยละ 0.00-0.50 โมล ใส่เข้าหลอมชนิดพอร์ซเลน (Porcelain) ใช้อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่าความหนาแน่นของแก้วและค่าดัชนีการหักเหของแสง รวมทั้งสมบัติทางด้านแสงอื่นๆ เพิ่มขึ้นตามปริมาณร้อยละ โมลเปอร์เซ็นต์ ของเออร์เบียมออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อวัดค่าการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงความยาวคลื่น 300 ถึง 1100 นาโนเมตร พบว่าปรากฏพีคการดูดกลืนคลื่นแสง (Absorption peak) ขึ้นที่ค่าความยาวคลื่น 378, 488, 520, 653, 801 และ 975 นาโนเมตร กับแก้วที่เติมสารเออร์เบียมออกไซด์ และเมื่อเพิ่มปริมาณร้อยละ โมลของเออร์เบียมออกไซด์ (Er_2O_3) ขึ้นไปยิ่งส่งผลต่อค่าความเข้ม (Intensity) ของทั้ง 6 พีคให้เพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งพีคดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า สารเออร์เบียมออกไซด์มีการดูดกลืนแสงเฉพาะ (Specific absorption peak) ในความยาวคลื่นช่วงใดได้บ้าง และเกิดสีชมพูได้อย่างไร นอกจากนี้ผู้วิจัยยังพบว่าแก้วมีสีชมพูเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณเออร์เบียมออกไซด์เข้าไปในสูตรแก้วทดลอง

หลังจากนั้น W. Kaewwiset (2012) ได้ทำการพัฒนาการผลิตพลอยเทียมสีชมพูขึ้นมาจากการเติมสารเออร์เบียมออกไซด์ (Er_2O_3) ในแก้วโซดาไลม์ซิลิเกต เพื่อเป็นแนวทางในการขยายผลต่อกระบวนการผลิตจริงในภาคอุตสาหกรรมโดยการเติมเออร์เบียมออกไซด์เข้าไปในแก้วตัวอย่างตั้งแต่ร้อยละ 0-5 โมลเปอร์เซ็นต์ ผลการทดลองพบว่าสารเออร์เบียมออกไซด์มีส่วนช่วยให้เนื้อแก้วมีความแข็งขึ้นจนมีค่ามากกว่า 500 HV (ค่ามาตรฐานของ Quartz คือ 450 HV) เมื่อเติมเออร์เบียมออกไซด์ ที่ร้อยละ 1.0 โมลเปอร์เซ็นต์ และแข็งใกล้เคียงกับพลอยตามธรรมชาติ (Topaz) นอกจากนี้แก้วที่เตรียมได้ยังสามารถนำมาตัดเจียรระไนได้เหมือนกับพลอยจริงตามธรรมชาติ ซึ่งเป็นคุณลักษณะที่ดีของแก้วโซดาไลม์ชนิดนี้ และยังพบว่าหากเพิ่มปริมาณเออร์เบียมออกไซด์ในแก้วที่ปริมาณมากจะช่วยให้เนื้อแก้วมีสีชมพูใสสวยและมีค่าสะท้อนแสงมากขึ้น ซึ่งสมบัติทั้ง 2 ประการเป็นองค์ประกอบหลักของพลอยเทียมที่ดี และมีแนวโน้มที่จะสามารถผลิตในเชิงอุตสาหกรรมได้

S. Berneschi (2006) ทำการศึกษาสารเออร์เบียมออกไซด์ในแก้วโซดาไลต์ที่มีไอออนซิลิเกต โดยการเติมเออร์เบียมออกไซด์เข้าไปในแก้วร้อยละ 0.4 โมลเปอร์เซ็นต์ และจากนั้นจึงเพิ่มปริมาณอลูมินา (Al_2O_3) จากร้อยละ 1 ถึง 20 โมลเปอร์เซ็นต์ พบว่าเออร์เบียมออกไซด์ที่เติมเข้าไปในแก้วมีส่วนช่วยเพิ่มสมบัติทางแสงของแก้วให้ดีขึ้น และสูตรแก้วที่มีความโปร่งใส (Trasparency) มากที่สุดคือส่วนผสมที่มีอลูมินาร้อยละ 16.67 โมลเปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ S. Berneschi และคณะยังพบว่า การเติมเออร์เบียมไอออน (Er^{3+}) และอิตเทอร์เบียมไอออน (Yb^{3+}) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทางด้านการดูดกลืนและการส่องผ่านแสงได้ดีกว่าการเติมเออร์เบียมไอออน (Er^{3+}) เพียงอย่างเดียว และเหมาะที่จะนำมาทำเป็นตัวขยายสัญญาณในเครื่อง Amplifier

แม้จะมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการฟอกสีแก้วหลายหัวข้อ แต่ยังไม่พบงานวิจัยชิ้นใดที่สามารถพัฒนาวิธีการควบคุมการฟอกสีแก้วด้วยปริภูมิสี (Color space diagram) โดยใช้เออร์เบียมออกไซด์ร่วมกับซิลิเนียมเป็นสารฟอกสี ซึ่งผู้วิจัยคาดว่า การใช้เออร์เบียมออกไซด์ร่วมกับซิลิเนียมจะทำให้สามารถลดปริมาณการใช้ซิลิเนียมได้และยังสามารถฟอกสีแก้วในช่วงสีที่กว้างมากขึ้น อันเป็นผลให้สามารถใช้วิธีดังกล่าวฟอกสีแก้วที่ผลิตจากรายแก้วในประเทศที่มีเหล็กออกไซด์เป็นสารมลทินในปริมาณสูงได้ เป้าหมายของงานวิจัยนี้คือ พัฒนาระบวนการฟอกสีแก้ว (Decolorization of glass) เพื่อให้สามารถนำทรายแก้วที่มีอยู่ในประเทศมาใช้ในกระบวนการผลิตให้ได้มากที่สุดและทดแทนการนำเข้าวัตถุดิบจากต่างประเทศ เพื่อช่วยลดต้นทุนและเพิ่มขีดความสามารถในการแข่งขันทางการค้าให้กับภาคอุตสาหกรรมแก้วของประเทศไทย

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง วิเคราะห์และทดสอบแสดงในตารางที่ 3.1

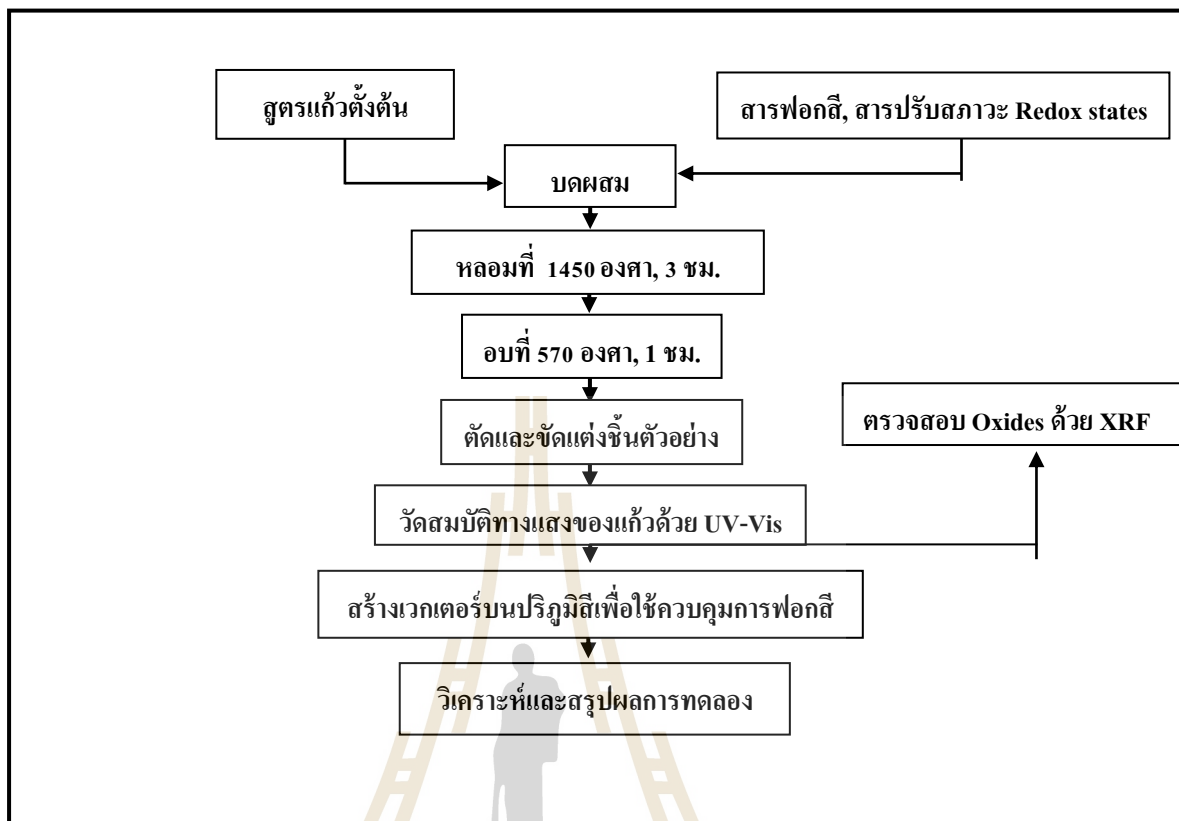
ตารางที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์	ผู้ผลิต	แบบ/รุ่น
1. High Temperature Furnace	บ. สมสิทธิ์ จำกัด	ทำในไทย Max. T=1700 °C
2. Annealing Furnace (570 °C)	บ. ศรีมูรติ จำกัด	ทำในไทย Max. T=1200 °C
3. Oven dryer (100 °C)	บ. SHARP	EO-60K
4. Screen sieve no. 50 mesh	บ. Retsch	AS-200
5. Electronic Balance	บ. AND	EK-3000 i
6. Cutting Machine	บ. Isomet	T 1000 precision
7. Grinding and Polishing	บ. Rocky	MP-2B
8. X-ray Fluorescence	บ. Bruker	S2-Ranger
9. UV-Vis Spectrophotometer	บ. Analytik jena AG	SPECORD®250
10. CNS Analyzer	บ. LECO	CNS-2000
11. Atomic Absorption	บ. Perkin-Elmer	
12. Abbe' refractometer	บ. ATAGO	1T

วัตถุดิบที่ใช้ได้จากโรงงานแก้วปรากร จำกัด ซึ่งมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับกระบวนการหลอมแก้วจริงในอุตสาหกรรมโดยผ่านกระบวนการตรวจสอบวัตถุดิบรับเข้าแล้วจากฝ่ายประกันคุณภาพ

3.2 วิธีการทดลอง

การทดลองนี้จะเริ่มจากการเตรียมวัตถุดิบและคำนวณสูตรการทดลองโดยนำวัตถุดิบหลักที่ใช้งานจริงในโรงงานอุตสาหกรรม (บริษัท แก้วปรากร จำกัด) ได้แก่ ทรายแก้ว (SiO_2), โดโลไมท์ ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) และ โซดาแอช (Na_2CO_3) เป็นต้น ไปวิเคราะห์หองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (XRF) จากนั้นนำผลที่ได้ไปคำนวณเป็นสูตรแก้วตั้งต้น (Base glass) แล้วเติมสาร ออกซิไดซ์ซิ่ง (Oxidizing) และรีดิวซ์ซิ่ง (Reducing) กับสารฟอกสี (Colorant) ชนิดต่างๆ โดยคำนวณด้วยหลักการซิมป์สัน (Simpson's concept) จากนั้นจึงบดผสมให้เข้ากับสูตรวัตถุดิบแก้วตั้งต้น แล้วใส่ลงในเบ้าหลอม (Alumina crucible) ก่อนนำไปหลอมที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นเทน้ำแก้วหลอมได้ลงบนแบบสแตนเลส (Stainless mold) ที่เตรียมให้ได้ความหนา 10 มิลลิเมตร และนำไปอบที่อุณหภูมิ 570 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนปล่อยให้ตัวอย่างแก้วเย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง นำชิ้นแก้วที่เตรียมได้ไปตัดตามขนาดที่ต้องการและขัดผิวชิ้นงานตัวอย่างให้เหมาะสมเพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ อันได้แก่องค์ประกอบทางเคมีของแก้วด้วยเครื่อง XRF, วัดค่าสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV-Vis spectrophotometer เพื่อตรวจสอบคุณภาพสีแก้ว และนำไปหาค่าการดูดกลืนคลื่นแสงของเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}), เฟอริกไอออน (Fe^{3+}) และ เออร์เบียมไอออน (Er^{3+}) จากนั้นนำค่าต่างๆ ที่ได้ไปคำนวณเพื่อสร้างเวกเตอร์สีของเออร์เบียมออกไซด์ (Er_2O_3) และ ซีลีเนียม (Se) บนปริภูมิสี (Color space diagram) จากนั้นจะทำการวิเคราะห์และสรุปผลการทดลองรายละเอียดการทดลองถูกสรุปไว้ในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนและวิธีการทดลองของงานวิจัย

จากรูปที่ 3.1 สามารถแบ่งเป็นขั้นตอนและวิธีการทดลองโดยละเอียด ดังนี้

3.2.1 การหลอมแก้วตัวอย่าง

3.2.1.1 นำวัตถุดิบที่ผ่านการผสมเรียบร้อยแล้วตามสูตรมาเทใส่ลงในเบ้าอลูมินา (Alumina crucible)

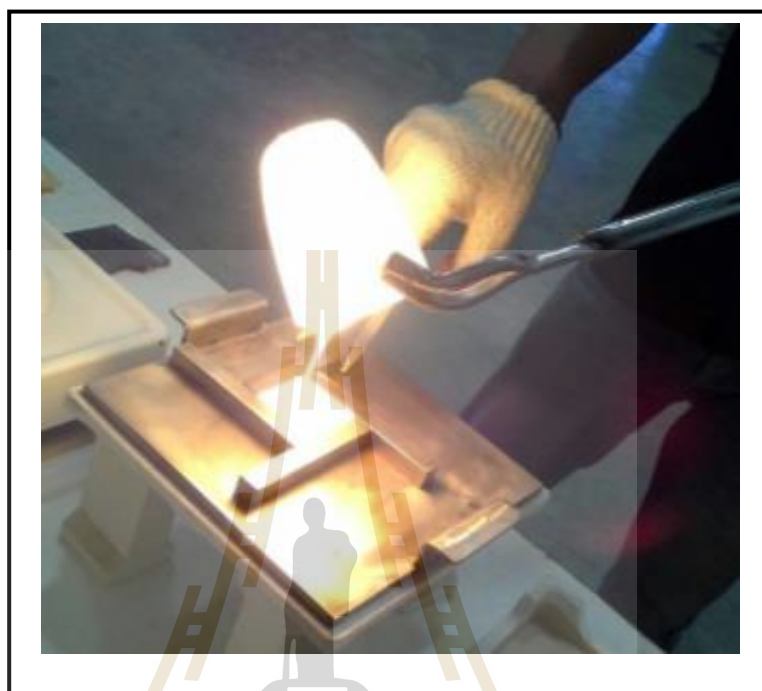
3.2.1.2 นำเบ้าหลอมที่มีวัตถุดิบ เข้าเตาอบที่ตั้งอุณหภูมิไว้ 570 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อลดการแตกร้าวของเบ้าหลอมจากการเปลี่ยนอุณหภูมิฉับพลัน

3.2.1.3 แล้วนำเบ้าที่ผ่านการอุ่นเข้าเตาหลอมที่ตั้งอุณหภูมิไว้ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงทันที

3.2.1.4 ครบกำหนดเวลานำเบ้าหลอมออกจากเตาโดยนำมาเทลงในแบบสแตนเลส (Stainless) ที่ขนาด 3x3 เซนติเมตร ความหนาประมาณ 10 มิลลิเมตร ตามรูปที่ 3.2

3.2.1.5 รีบนำชิ้นแก้วที่เทลงแบบแล้วเข้าเตาอบทันที โดยตั้งอุณหภูมิรอไว้ที่ 570 องศาเซลเซียส แช่ทิ้งไว้ภายในเตาอบเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และค่อยๆ ลดอุณหภูมิลงเพื่อคลาย

ความเครียดภายในเนื้อแก้ว จนถึงอุณหภูมิห้อง (ทิ้งไว้ข้ามคืน) จึงนำชิ้นแก้วไปผ่านกระบวนการต่อไป



รูปที่ 3.2 การทดสอบน้ำแก้วหลอมลงในแบบสแตนเลส (Stainless)

3.2.2 การเตรียมตัวอย่างแก้ว และการใช้เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer)

3.2.2.1 นำชิ้นงานแก้วที่ต้องการวิเคราะห์มาตัดด้วยเครื่องตัดแก้วให้มีขนาด 3x3x0.5 เซนติเมตร (กว้างxยาว xหนา) โดยประมาณให้ผิวหน้าทั้งสองด้านต้องได้ระนาบกัน

3.2.2.2 นำชิ้นงานจากข้อ 1 มาขัดให้เรียบและได้ระนาบด้วยเครื่องขัดแก้วโดยใช้ใบขัดเรียงตามลำดับดังนี้

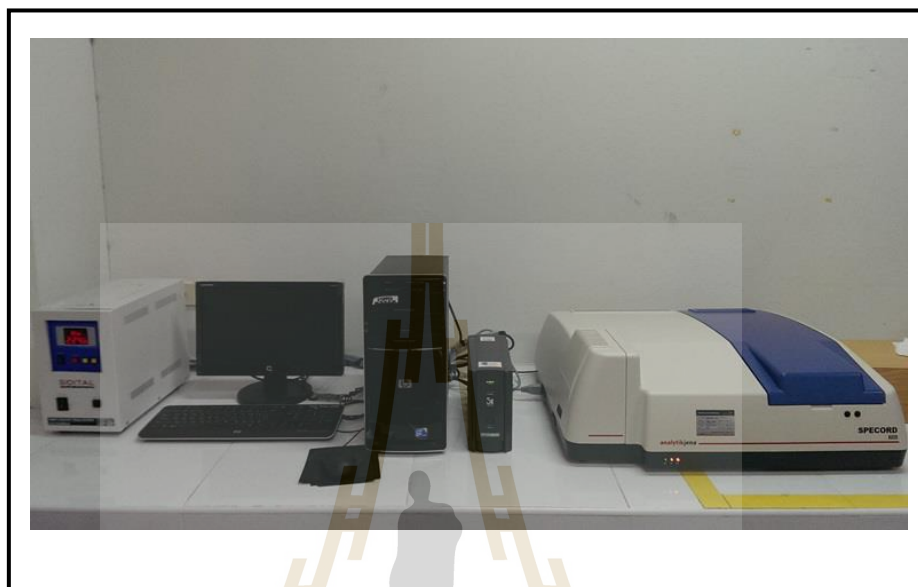
-ใบที่ 1 ความละเอียด 75 ไมครอน ขัดเพื่อเอาริ้วรอยหยาบหลังจากตัดให้ลดลง

-ใบที่ 2 ความละเอียด 45 ไมครอน ขัดเพื่อลบรอยขัดที่เกิดจากใบขัดหยาบให้ผิว

เรียบพร้อม สำหรับขัดผิวละเอียด

-ใบที่ 3 ความละเอียด 9 ไมครอน ขัดผิวละเอียดเพื่อให้ผิวแก้วพร้อมสำหรับขัดเงาหรือและลบรอยขนแมวบนผิวตัวอย่างแก้ว

-ใบที่ 4 เป็นใบผ้าสำหรับขัดเงา ใส่ในน้ำยาที่ผสมระหว่างซีเรียมออกไซด์ (Cerium Oxide, CeO₂) และน้ำ ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 เพื่อขัดให้ผิวเงาไม่มีริ้วรอยขนแมว



รูปที่ 3.3 เครื่องและอุปกรณ์ของยูวี-วิสิเบิล สเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer)

3.2.2.3 วัดความหนาชั้นแก้วตัวอย่างที่เตรียมไว้ด้วยไมโครมิเตอร์ (เพื่อใช้แทนค่าในการวิเคราะห์) แล้วนำชิ้นงานไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนคลื่นแสง ยูวี-วิสิเบิล สเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis รุ่น Specord 200) ที่ใช้ลำแสงแบบคู่ ที่ตั้งค่าการทำงานให้ทุก 5 นาโนเมตรต่อการเก็บข้อมูล 1 ครั้ง ทำซ้ำกันแบบนี้ 3 ครั้งเพื่อนำไปหาค่าเฉลี่ยของผลการวิเคราะห์ผ่านตารางเก็บข้อมูลในรูปแบบของโปรแกรม Excel ที่ได้ผูกสูตรการคำนวณค่าต่างๆ ไว้เรียบร้อยแล้ว ตามรูปที่ 3.3

3.2.3 การเตรียมตัวอย่างแก้ว และการใช้เครื่องวัดองค์ประกอบทางเคมี (XRF Spectrometer)

- 3.2.3.1 ชั่งตัวอย่างแก้วประมาณ 50 กรัม
- 3.2.3.2 นำตัวอย่างแก้วไปอบที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ประมาณ 5 นาที
- 3.2.3.3 ชั่งตัวอย่างแก้วที่อบแล้วประมาณ 20 กรัม ใส่เครื่องบด ตั้งเวลา 40 นาที
- 3.2.3.4 นำตัวอย่างที่บดแล้วใส่ถุงซิปล็อก
- 3.2.3.5 ชั่งตัวอย่างที่บดแล้วประมาณ 8 กรัมและแวกซ์ 2 กรัมใส่ขวดผสมเขย่า

ให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน

3.2.3.6 วางถ้วยอลูมิเนียมลงในเครื่องอัด เทตัวอย่างที่ผสมแล้วจากข้อ 5 ลงในถ้วย (Aluminum cup) ที่วางไว้แล้วอัดตัวอย่างให้แน่นและผิวหน้าต้องเรียบ ไม่มีรอยแตก

3.2.3.7 นำตัวอย่างที่ผ่านการอัดแล้วเข้าเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray fluorescence) แบบจําแนกชั้นของพลังงาน (EDX) สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วได้อย่างละเอียดในช่วง 100 เปอร์เซ็นต์ จนถึงระดับ 0.0050 เปอร์เซ็นต์ ที่ตั้งโปรแกรมให้วัดค่าร้อยละออกไซด์ที่เป็นองค์ประกอบ (Oxide compositions) ต่างๆ ไว้เรียบร้อยแล้ว ซึ่งใช้เวลาประมาณ 20 นาที ตามรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 เครื่องและอุปกรณ์ของเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (XRF spectrometer)

3.2.4 การตรวจสอบค่าเลขรีดอกซ์ (Redox number, R)

ในช่วงการทดลองแรกจะเน้นการศึกษาสถานะรีดอกซ์ (Redox states) ที่มีผลกับการให้สีในแก้วของสารเออร์เบียมออกไซด์ที่เติมในสูตรวัตถุดิบที่ใช้ทรายเวียคนาม 100 เปอร์เซ็นต์ แบ่งออกเป็น 9 สูตรตามตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ส่วนผสมของสารเคมีละเอียดที่ใช้ปรับสภาวะรีดออกซ์ของสูตรแก้วที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์ เพื่อมาคำนวณค่าเลขรีดออกซ์ (R)

Glass batch	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	Sb ₂ O ₃	Carbon	Er ₂ O ₃	(R)
0E-2.5	0.21	0.00	0.00	0.00	0.01	2.5
0E-10	0.21	0.62	0.05	0.00	0.01	10.0
0E-5	0.72	0.62	0.03	0.09	0.00	5.0
0E-5	0.72	0.62	0.03	0.09	0.01	5.0
0E-15N	0.46	0.62	0.05	0.00	0.01	15.0
0E-15	0.72	0.20	0.00	0.00	0.01	15.0
0E-20	0.72	0.62	0.03	0.00	0.00	20.0
0E-20	0.72	0.62	0.03	0.00	0.01	20.0
0E-30	0.85	1.25	0.06	0.00	0.01	30.0

รายละเอียดตัวอย่างการคำนวณเลขรีดออกซ์ (Redox number, R) จากสมการที่ 3.1 ได้ดังนี้

$$R = \sum (R_i \cdot m_i^*) \quad (3.1)$$

โดยที่ R_i คือ ค่ามาตรฐาน (Standardized redox factors) ของสารเคมีที่ใช้ปรับสถานะรีดออกซ์ ตามตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 List of standardized redox factors ของวัตถุดิบ (Raw materials) ต่างๆ

Raw materials	Chemical formula	R _i per 2000 kg. sand
Coal (carbon)	C: 100, 85, 65 %	-6.70, -5.70, -4.40
Iron sulfide	FeS	-1.60
Pyrite	FeS ₂	-1.20
Calumite®	Multicomp. slag	-0.073
Iron red	Fe ₂ O ₃	+0.25
Chili saltpeter	NaNO ₃	+0.32
Sodium sulfate	Na ₂ SO ₄	+0.67

ตารางที่ 3.3 List of standardized redox factors ของวัตถุดิบ (Raw materials) ต่างๆ (ต่อ)

Raw materials	Chemical formula	R_i per 2000 kg. sand
Calcium anhydrite	CaSO ₄	+0.70
Arsenic	As ₂ O ₃	+0.93
Manganese oxide	MnO ₂	+1.09

นำค่า R_i ที่ทราบค่าจากตารางที่ 3.3 มาคูณกับปริมาณของวัตถุดิบใน 1 batch การผสมที่เทียบกับน้ำหนักทราย 2000 กก. ได้ตามตารางที่ 3.4 (เป็นตัวอย่างของสูตร 0E-5)

ตารางที่ 3.4 การคำนวณค่าเลขรีดอกซ์ (R) ของสูตรแก้ว 0E-5

วัตถุดิบ	m_i	m_i^*	R_i	$R_i \times m_i^*$
Sand	63.84	2000.0	-0.0005	-1.0
Soda ash	19.42	608.4	0.000	0.0
Dolomite	19.15	599.9	-0.002	-1.2
Alumina	0.59	18.5	0.000	0.0
Sodium sulfate	0.72	22.6	+0.670	15.1
Sodium nitrate	0.62	19.4	+0.320	6.2
Antimony	0.03	0.9	+0.730	0.7
Carbon	0.09	2.8	-5.300	-14.9
Fe ₂ O ₃ in glass	0.019	0.6	+0.25	0.2
SUM	104.46		Redox no.	5.0

โดยที่ m_i^* คือ ปริมาณวัตถุดิบ m_i ที่เทียบต่อทราย 2000 กก. (น้ำหนักแห้ง)

จะเห็นว่าค่าจากการคำนวณเลขรีดอกซ์ (R) ของสูตรแก้ว “0E-5” ในตารางที่ 3.4 มีค่า 5 ซึ่งในการทดลองสูตรแก้วทั้งหมดต้องทำการคำนวณค่าเลขรีดอกซ์ก่อนที่จะนำเข้าสู่กระบวนการหลอมเพื่อให้มั่นใจว่าสภาวะรีดอกซ์ที่ได้จะเป็นไปตามที่กำหนดและก็สอดคล้องกับวิธีของการผลิตแก้วใสในโรงงานอุตสาหกรรมด้วย

3.2.5 การตรวจสอบหาเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของเหล็ก 2+ และ 3+

เนื่องจากปริมาณเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) และ เฟอริกไอออน (Fe^{3+}) ไม่สามารถทราบปริมาณได้จากเครื่องวัด XRF ดังนั้นในงานวิจัยนี้เพื่อให้สะดวก และเหมาะสมกับสภาพการใช้งานจริงของภาคอุตสาหกรรมผลิตแก้ว จึงหาค่าเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้น (% Concentration) ของเหล็กไอออนของ Fe^{2+} และ Fe^{3+} จากผลการทดลองที่ได้จากสเปกตรัม (Spectrum) ของเครื่อง UV-Vis spectrophotometer จากสมการที่ 3.2 (ตามกฎ Lambert-Beer's Law) ได้ดังนี้

$$E = \varepsilon * c * d = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.2)$$

โดยที่ E คือค่าการดูดกลืนคลื่นแสง (Extinction)

ε คือค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนคลื่นแสงของไอออน (Extinction coefficients)

C คือความเข้มข้นของไอออนที่ให้สีในเนื้อแก้ว (Colorant concentration)

d คือความหนาของชิ้นแก้วตัวอย่างทดสอบ (Sample thickness)

เพราะฉะนั้นจากสมการที่ 3.2 เราสามารถหาปริมาณความเข้มข้นของไอออนของธาตุที่ให้สีต่างๆ เมื่อทราบค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนคลื่นแสงของไอออนที่ความยาวคลื่น (Wavelength) หลัก ที่ต้องการได้ในสมการที่ 3.3 และ 3.4 (T. Jitwatchakomol, 2005)

$$E_{380} = 1.27 * c_{Fe^{3+}} * d \quad (3.3)$$

จากสมการที่ 3.3 จะเห็นว่าที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร จะเป็นจุดที่นำมาคำนวณหาค่า $\%C_{Fe^{3+}}$

$$E_{1050} = 9.10 * c_{Fe^{2+}} * d \quad (3.4)$$

จากสมการที่ 3.4 จะเห็นว่าที่ความยาวคลื่น 1050 นาโนเมตร จะเป็นจุดที่นำมาคำนวณหาค่า $\%C_{Fe^{2+}}$ ได้เป็นสมการที่ 3.5

$$c_{Fe^{2+}} = E_{1050} / (9.10 * d) \quad (3.5)$$

3.2.6 การตรวจสอบหาความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง (Absorption density, cm^{-1})

โดยปกติแล้วแสงส่วนใหญ่จะส่องผ่านแก้วได้ตามค่าเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง และมีแสงเพียงบางส่วนเท่านั้นที่ถูกดูดกลืน (Absorbed) ไว้ภายในโครงสร้างของเนื้อแก้วส่งผลให้สีแก้วมีลักษณะทึบ และไม่มันวาว ในกรณีของแก้วที่มีปริมาณสารให้สีจำพวกโลหะหรือออกไซด์ที่มีค่าการดูดกลืนคลื่นแสงเฉพาะ (Characteristic absorption peak) ในช่วงความยาวคลื่นของแสงที่ตาเรามองเห็น (Visible light) ยิ่งจะส่งผลให้การดูดกลืนคลื่นแสงสูงมากขึ้นไปด้วย ตามสมการที่ 3.6

$$\text{Absorption density} = A/d \quad (3.6)$$

โดยที่ A คือค่าการดูดกลืนคลื่นแสงในเนื้อแก้ว (Absorbance)

d คือค่าความหนาของชิ้นแก้วตัวอย่างทดสอบ (Sample thickness)

3.2.7 การตรวจสอบหาเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของเหล็กรวม (% Fe_{total})

จากหัวข้อที่ 3.2.5 แม้เราจะทราบความสัมพันธ์ของค่าการดูดกลืนคลื่นแสง และค่าไอออนเหล็ก Fe^{3+} กับ Fe^{2+} รวมในเนื้อแก้วในสมการที่ 3.5 แต่ก็ยังมีความคลาดเคลื่อนถ้านำมาใช้ในกรณีที่สูตรแก้วผสมทรายไทย (จ. ระยอง) ในปริมาณสูงๆ เพราะในทรายไทยสิ่งปนเปื้อนนอกจากเหล็กออกไซด์ แล้วยังมีโลหะออกไซด์ของสารให้สีอยู่หลายชนิดปนอยู่ เช่น โครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) ที่ให้สีเขียวเข้มมากกว่าเหล็กออกไซด์หลายเท่าซึ่งโลหะออกไซด์ให้สีเหล่านี้จะไปรบกวนต่อค่าการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วง 380 ถึง 750 นาโนเมตรได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงหาเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของเหล็กรวมจากผลวิเคราะห์ค่าเปอร์เซ็นต์เหล็กออกไซด์ (% Fe_2O_3) ที่ได้จากเครื่อง XRF spectrometer ดังแสดงในสมการที่ 3.7

$$\% \text{Fe}_{\text{total}} = (0.699) * (\% \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (3.7)$$

*โดยค่าคงที่ 0.699 ได้มาจากการคำนวณปริมาณของไอออนเหล็กรวมภายในเหล็กออกไซด์ 1 โมล

3.3 ตารางสูตรการทดลองที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก

จะมุ่งเน้นการทดลองใช้สารคูตีเออร์เบียมออกไซด์และซีลีเนียมฟอกสีเขียวของแก้วที่มีเหล็กออกไซด์ปนเปื้อนมากขึ้นเมื่อผสมทรายไทยเข้าไปในสูตรแก้วตั้งแต่ร้อยละ 30 (ใช้รหัส 30ES) จนถึงร้อยละ 50 (ใช้รหัส 50ES) โดยกำหนดสถานะรีดอกซ์ ที่ดีที่สุดของผลการทดลองที่ได้ในช่วงแรกที่มีค่าเหล็กต่ำสุดเป็นการต่อยอดเพื่อพัฒนากระบวนการฟอกสีเขียวในช่วงที่มีค่าเหล็กมากกว่าร้อยละ 0.020 โดยน้ำหนัก และหาสัดส่วนที่เหมาะสมของปริมาณสารฟอกสีทั้ง 2 ชนิด ในช่วงค่าเหล็กต่างๆ ได้ ตามตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 ส่วนผสมแก้วที่ผสมทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนักที่คำนวณเลขรีดอกซ์ (R)

แก้วตัวอย่าง	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	Sb ₂ O ₃	Carbon	Er ₂ O ₃	Selenium	(R)
30ES-5	0.46	0.62	0.05	0.06	0.005	0.001	5.0
30ES'-15	0.46	0.62	0.05	0.00	0.00	0.00	15.0
30ES-15	0.46	0.62	0.05	0.00	0.005	0.001	15.0
50ES-5	0.46	0.62	0.05	0.06	0.005	0.001	5.0
50ES'-15	0.46	0.62	0.05	0.00	0.00	0.00	15.0
50ES-15	0.46	0.62	0.05	0.00	0.005	0.001	15.0

*หมายเหตุ ในสูตร 30ES จะมีทรายไทยแทนที่อยู่ร้อยละ 30 คิดเป็น 19.15 กรัม และสูตร 50ES จะมีทรายไทยแทนที่อยู่ร้อยละ 50 คิดเป็น 31.92 กรัม โดยคิดจากน้ำหนักแห้งทรายรวม 63.84 กรัม

3.4 ตารางสูตรการทดลองสร้างเวกเตอร์สี (Color vectors)

ศึกษาขยายผลการทดลองจากข้อมูลที่ได้ เพื่อนำมาสร้างเวกเตอร์สีของสารเออร์เบียมออกไซด์ และซีลีเนียม ที่อยู่ในรูปของเฟอร์รัสซีลีไนด์ (Ferrous selenide ,FeSe) เป็นต้น โดยทำสูตรส่วนผสมวัตถุดิบขึ้นมาในแต่ละเวกเตอร์สี ตามตารางที่ 3.6 ซึ่งมีสูตรแก้วพื้นฐานมาจากการใช้ทรายไทยต่อทรายเวียดนาม คือร้อยละ 50 ต่อ 50 โดยน้ำหนัก จึงส่งผลให้สูตรแก้วตัวอย่าง (A) ที่เราสนใจจะฟอกสีเขียวให้ใสขึ้นนั้นมีค่าเหล็กออกไซด์อยู่ร้อยละ 0.0285 โดยน้ำหนัก (ที่ได้จากผลวิเคราะห์ของเครื่อง XRF) ตรงตามวัตถุประสงค์ของงานวิจัยในข้อที่ 2 และ 3 หลังจากที่ได้เส้นเวกเตอร์สีของเออร์เบียมออกไซด์ และเฟอร์รัสซีลีไนด์แล้ว จะใช้เทคนิคการสร้างเวกเตอร์สีเพื่อใช้

ประมาณการสารแต่งสีที่ต้องใช้ในการฟอกสีได้และทำการหลอมสูตรแก้วที่ได้จากการคำนวณ (B) ซ้ำอีกครั้งเพื่อเป็นการทวนสอบว่าคุณภาพสีที่ได้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน ตรงตามค่าเวกเตอร์สีที่ได้คำนวณไว้ก่อนหน้านี้หรือไม่ตามตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 ส่วนผสมแก้วที่นำมาสร้างเวกเตอร์สี (Color vectors)

แก้วตัวอย่าง	เออร์เบียมออกไซด์ (%)	ซีลีเนียม (%)
Blank (A)	0.0000	0.0000
FeSe 5	0.0000	0.0005
FeSe 10	0.0000	0.0010
FeSe 30	0.0000	0.0030
Er 30	0.0030	0.0000
Er 100	0.0100	0.0000
Er 300	0.0300	0.0000

ในตารางที่ 3.6 และ 3.7 จะควบคุมสถานะรีดอกซ์ โดยใช้ค่าเลขรีดอกซ์ อยู่ที่ 15 และเลือกใช้สารออกซิไดซ์ซึ่ง (Oxidizing) และสารรีดิวซ์ซึ่ง (Reducing) ทั้ง 3 ชนิด คือ โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4), โซเดียมไนเตรท (NaNO_3) และแอนติโมนีไตรออกไซด์ (Sb_2O_3) จะให้ประสิทธิภาพในการฟอกสีมากที่สุด (จากผลการทดลองในช่วงแรก)

ตารางที่ 3.7 ส่วนผสมของแก้วเพื่อใช้ทดสอบค่าเวกเตอร์สี

แก้วตัวอย่าง	เออร์เบียมออกไซด์ (%)	ซีลีเนียม (%)
RC 100/10	0.0100	0.0010
RC 200/15	0.0200	0.0015

3.5 สรุปตารางสูตรและการควบคุมสภาวะรีดอกซ์ที่ทดลอง

เพื่อให้เข้าใจง่ายขึ้นจึงขออธิบายสรุปสูตรต่างๆ ที่ใช้ในการทดลองและการควบคุมสภาวะรีดอกซ์เพื่อใช้ในการศึกษากระบวนการฟอกสีในงานวิจัยนี้ ดังแสดงในตารางที่ 3.8

ตารางที่ 3.8 สรุปตัวแปรและการควบคุมสภาวะรีดอกซ์ที่ใช้ทั้งหมดในการทดลอง

แก้วตัวอย่าง	ทรายที่ใช้ (%)		สารฟอกสีที่ใช้ (%)		เลขรีดอกซ์
	เวียดนาม	ไทย	เออร์เปียม	ซีลีเนียม	
0E'-5	100	-	-	-	5
0E-5	100	-	0.010	-	5
0E-15N	100	-	0.010	-	15
0E-15	100	-	0.010	-	15
0E'-20	100	-	-	-	20
0E-20	100	-	0.010	-	20
0E-30	100	-	0.010	-	30
30ES-5	70	30	0.005	0.001	5
30ES'-15	70	30	-	-	15
30ES-15	70	30	0.005	0.001	15
50ES-5	50	50	0.005	0.001	5
50ES'-15	50	50	-	-	15
50ES-15	50	50	0.005	0.001	15
FeSe 5	50	50	-	0.0005	15
FeSe 10	50	50	-	0.0010	15
FeSe 30	50	50	-	0.0030	15
Er 30	50	50	0.0030	-	15
Er 100	50	50	0.0100	-	15
Er 300	50	50	0.0300	-	15

โดยวิธีการตั้งรหัสของสูตรจะมีดังต่อไปนี้ หมายเลขตัวแรกหน้าสุด คือ 0, 30 และ 50 แสดงปริมาณของการใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนาม, ตัวอักษรภาษาอังกฤษแสดงชนิดของสารฟอกสี คือ E ใช้แทนการเติมเออร์เปียมออกไซด์ และ S ใช้แทนการเติมซีลีเนียม และตัวเลขหลังสุด

แทนค่าเลขรีดอกซ์ที่สนใจในการทดลองสูตรแก้ว โดยมุ่งเน้นหัวข้อวัตถุประสงค์ของการวิจัยเป็นหลัก เช่น ในกลุ่มสูตร “E” นำหน้าจะมุ่งเน้นศึกษาการให้สีของสารเออร์เบียมออกไซด์ที่สภาวะค่ารีดอกซ์ที่แตกต่างกัน ตั้งแต่ค่าเลขรีดอกซ์ 5 จนถึง 30 ในกลุ่มสูตร “30ES” และ “50ES” จะศึกษากระบวนการฟอกสีเขียวในแก้วเมื่อแทนที่ทรายเวียคนามด้วยทรายไทยที่ร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก ซึ่งทำการเติมสารฟอกสีร่วมกันทั้งสารเออร์เบียมออกไซด์และซีลีเนียม และทำการควบคุมค่าเลขรีดอกซ์ให้เหมาะสมไปด้วย และในกลุ่มสูตรท้ายสูตร “FeSe” และ “Er” เป็นการศึกษาวัตถุประสงค์ในหัวข้อสุดท้าย คือการประยุกต์ใช้ปริภูมิสีเพื่อช่วยในกระบวนการฟอกสีเขียวในแก้ว ผ่านการสร้างเวกเตอร์สีของทั้งสารเฟอร์รัสซีลีไนด์ (FeSe) และ เออร์เบียมออกไซด์ (Er) นั่นเอง



บทที่ 4

ผลการศึกษาและการวิเคราะห์ผล

4.1 การศึกษาค่าองค์ประกอบทางเคมีของแก้วตัวอย่าง (Oxide Compositions)

4.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของทรายเวียดนาม

ผลการทดสอบตัวอย่างทรายเวียดนามมาเพื่อทำการหาค่าร้อยละของออกไซด์ ด้วยเครื่อง XRF แสดงในตารางที่ 4.1 จากผลการวิเคราะห์จะเห็นว่าทรายเวียดนามมีความบริสุทธิ์สูง เพราะมีซิลิกา (SiO_2) มากกว่าร้อยละ 99.5 โดยน้ำหนัก แต่มีค่าเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ต่ำมาก น้อยกว่าร้อยละ 0.0150 โดยน้ำหนัก จึงจัดเป็นวัตถุดิบหลักที่ดีเหมาะสมกับอุตสาหกรรมผลิตแก้วใสคุณภาพสูง จำพวกภาชนะแก้วบนโต๊ะอาหาร (Tableware glasses)

ตารางที่ 4.1 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของทรายเวียดนาม

ตัวอย่าง	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Cr_2O_3	LOI
VE	99.68	0.019	0.055	0.0114	0.005	0.015	0.012	0.008	0.0004	0.132

4.1.2 องค์ประกอบทางเคมีของทรายไทย

ผลการทดสอบตัวอย่างทรายไทยมาเพื่อทำการหาค่าร้อยละของออกไซด์ (%Oxide compositions) ด้วยเครื่อง XRF แสดงในตารางที่ 4.2 จะเห็นว่าทรายไทยมีปริมาณ ซิลิกา (SiO_2) ต่ำกว่าทรายเวียดนามอยู่ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก แต่มีค่าเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) สูงมากกว่าร้อยละ 0.040 โดยน้ำหนัก จึงจัดเป็นทรายคุณภาพต่ำ และไม่เหมาะที่จะนำมาเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตภาชนะแก้วใส ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องใช้กระบวนการฟอกสีแก้วเข้ามาช่วยปรับปรุงคุณภาพสี

ตารางที่ 4.2 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของทรายไทย

ตัวอย่าง	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Cr_2O_3	LOI
TH	99.11	0.023	0.442	0.0430	0.016	0.012	0.149	0.043	0.0018	0.187

4.1.3 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

หลังจากที่ผ่านกระบวนการหลอมเรียบร้อยแล้ว และไม่มีฟองอากาศจนแก้วใสเป็นเนื้อเดียวกัน จึงนำชิ้นตัวอย่างแก้ว ไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ด้วยเครื่อง เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) สำหรับแก้วที่ใช้ทรายเวียดนามร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก แสดงในตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าองค์ประกอบทางเคมีของแก้วประกอบไปด้วยซิลิกา (SiO_2) ร้อยละ 70 - 72 โดยน้ำหนัก โซเดียมออกไซด์ (Na_2O) ร้อยละ 14-16 โดยน้ำหนัก และ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) รวมกับแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ร้อยละ 11-13 โดยน้ำหนัก และมีมลทินของเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) เล็กน้อยร้อยละ 0.0170 โดยน้ำหนัก ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก้วตัวอย่างมีองค์ประกอบทางเคมีอยู่ในกลุ่มของแก้วโซดาไลม์ (Soda-lime-glass) และจัดเป็นแก้วที่มีคุณภาพสูงในด้านความขาวใส ทุกตัวอย่างมีองค์ประกอบทางเคมีที่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากเป็นส่วนผสมในชุด (Batch) เดียวกัน สิ่งที่แตกต่างกันในแต่ละตัวอย่างคือปริมาณสารที่ใช้ในการควบคุมค่าเลขรีดอกซ์ (R) ตามตารางที่ 3.2 โดยรหัส 0E'-5, 0E-5, 0E-15N, 0E-15, 0E'-20, 0E-20, และ 0E-30 แสดงตัวอย่างแก้วที่มีค่าเลขรีดอกซ์ เป็น 5, 5, 15, 15, 20, 20 และ 30 ตามลำดับ และมีองค์ประกอบทางเคมีตามตารางที่ 4.3 ในส่วนของแก้วสูตร 0E-2.5 และ 0E-10 ที่มีค่าเลขรีดอกซ์ เป็น 2.5 และ 10 มีปริมาณฟองละเอียดมาก จึงไม่สามารถนำมาวัดสมบัติทางเคมีและทางแสงได้ แต่ได้เพิ่มเติมเนื้อหาของสูตรทั้งสองนี้ไว้ในภาคผนวกแล้ว

ตารางที่ 4.3 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ใช้ทรายเวียดนามร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก

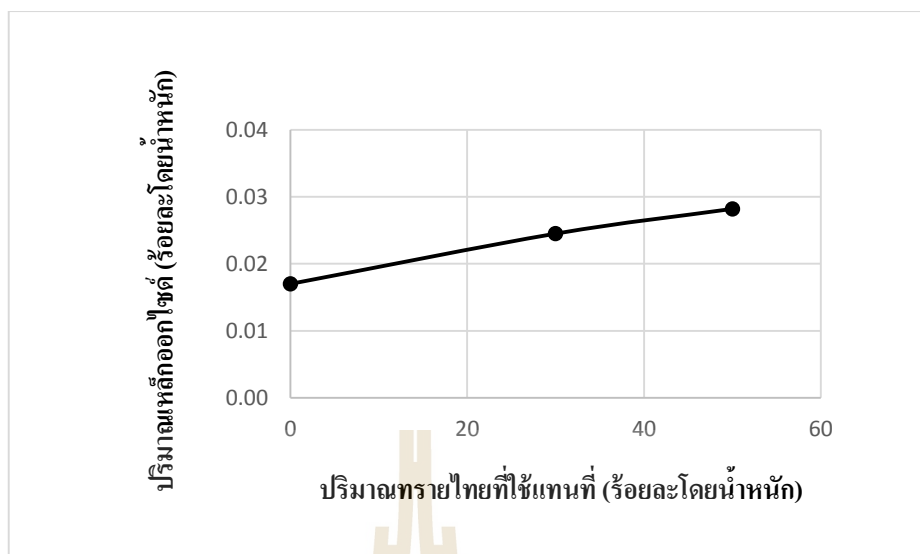
แก้วตัวอย่าง	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Er_2O_3	Fe_2O_3	SO_3
0E'-5	71.61	14.96	7.52	4.06	1.36	0.000	0.0173	0.220
0E-5	71.47	15.12	7.48	4.13	1.43	0.010	0.0162	0.219
0E-15N	71.39	15.21	7.50	4.20	1.26	0.010	0.0168	0.224
0E-15	71.65	15.09	7.38	4.11	1.47	0.010	0.0171	0.237
0E'-20	71.58	15.07	7.41	4.09	1.53	0.000	0.0175	0.242
0E-20	71.51	15.38	7.34	4.14	1.29	0.010	0.0169	0.248
0E-30	71.49	15.32	7.39	4.08	1.58	0.010	0.0164	0.260

4.1.4 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามในปริมาณร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.4 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ผสมทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก

แก้วตัวอย่าง	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃
30ES-5	71.49	15.13	7.53	4.14	1.39	0.005	0.0238	0.205
30ES'-15	71.61	15.10	7.46	4.10	1.41	0.000	0.0250	0.217
30ES-15	71.54	15.09	7.47	4.09	1.46	0.005	0.0245	0.224
50ES-5	71.28	15.13	7.49	4.17	1.62	0.005	0.0288	0.230
50ES'-15	71.37	14.89	7.58	4.24	1.60	0.000	0.0276	0.216
50ES-15	71.45	14.94	7.37	4.18	1.53	0.005	0.0280	0.221

องค์ประกอบทางเคมีของแก้วหลังจากผสมทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก จากการวิเคราะห์โดย XRF แสดงในตารางที่ 4.4 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วตัวอย่างตามสูตร 30ES-5, 30ES'-15, 30ES-15, 50ES-5, 50ES'-15 และ 50ES-15 ซึ่งแก้วทั้งหมดมีออกไซด์สอดคล้องตามเกณฑ์มาตรฐานของแก้วโซดาไลม์ (T. Jitwatcharakomol, 2005) โดยมีเปอร์เซ็นต์ออกไซด์หลักๆ เช่น ซิลิกา, โซเดียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์มีค่าใกล้เคียงกัน และอยู่ในช่วงที่ควบคุมคือไม่เกิน ± 5 เปอร์เซ็นต์ แม้แทนที่ทรายไทยเข้าไปในจำนวนที่ไม่เท่ากันก็ตาม ยกเว้นปริมาณเหล็กออกไซด์ในแก้วที่มีปริมาณเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของทรายไทยที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในกราฟที่ 4.1 เมื่อแทนที่ทรายเวียดนามด้วยทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้ปริมาณเหล็กออกไซด์ในเนื้อแก้วเพิ่มขึ้นร้อยละ 0.0075 และ 0.0112 โดยน้ำหนักตามลำดับ



รูปที่ 4.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณทรายไทยที่ใช้แทนที่ทรายเวียดนาม กับปริมาณค่าเหล็กออกไซด์ในเนื้อแก้ว

สาเหตุที่ทำให้แก้วมีปริมาณเหล็กออกไซด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากทรายไทยมีเหล็กออกไซด์เจือปนอยู่ในปริมาณมาก (ร้อยละ 0.0430 โดยน้ำหนัก) ซึ่งมีปริมาณสูงกว่ามาตรฐานการใช้ในการผลิตภาชนะแก้วใส ส่วนผลต่างของซิลิกา (SiO_2) ที่อยู่ในแก้วมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณทั้งหมดของซิลิกา ซึ่งไม่เป็นนัยยะ และไม่มีผลต่อโครงสร้างแก้วที่เปลี่ยนแปลง (W. Thiemsorn, 2007) และไม่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการฟอกสีของแก้ว

4.1.5 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี (Color vectors)

ในองค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ถูกนำมาหลอมเป็นแก้วตัวอย่าง เพื่อใช้ศึกษาปริภูมิสี (Color space diagram) ผ่านการสร้างเวกเตอร์สีเออร์เบียมออกไซด์ (Erbium oxide vector) ใช้สัญลักษณ์ “Er” และเวกเตอร์สีซีลีเนียม (Selenium vector) แต่เวกเตอร์สีซีลีเนียม จะอยู่ในสารประกอบของเฟอร์รัสซีลีไนด์ (Ferrous selenide) ใช้สัญลักษณ์ “FeSe” เป็นการพัฒนาเพื่อศึกษากระบวนการฟอกสีแก้วที่มีค่าเหล็กสูง จากสูตรวัตถุดิบที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนาม

ตารางที่ 4.5 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี (Color vectors)

แก้วตัวอย่าง	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃
Glass (A)	71.37	15.49	7.08	4.14	1.60	0.000	0.0276	0.216
FeSe 5	71.29	15.44	7.18	4.11	1.71	0.000	0.0269	0.209
FeSe 10	71.14	15.41	7.04	4.04	1.81	0.000	0.0278	0.223
FeSe 30	71.23	15.53	6.98	4.18	1.71	0.000	0.0275	0.218
Er 30	71.26	15.58	7.01	4.10	2.04	0.003	0.0281	0.212
Er 100	71.19	15.50	6.97	4.04	2.10	0.010	0.0279	0.220
Er 300	71.12	15.48	7.05	4.10	1.90	0.030	0.0270	0.208

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี แสดงในตารางที่ 4.5 จะเห็นว่าองค์ประกอบออกไซด์หลัก เช่น ซิลิกา, โซเดียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ของแก้วทุกตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกัน และอยู่ในมาตรฐานของโรงงานผลิตแก้วใส โดยมีเหล็กออกไซด์เจือปนอยู่ในเนื้อแก้วเฉลี่ยร้อยละ 0.0275 โดยน้ำหนัก ซึ่งใกล้เคียงกับสูตรแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก ของผลการทดลองก่อนหน้านี้ ส่วนปริมาณของเออร์เบียมออกไซด์ มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณที่ใส่เข้าไปในสูตรวัตถุดิบจากร้อยละ 0.0030 จนถึง 0.0300 โดยน้ำหนัก ซึ่งสอดคล้องกับการคำนวณส่วนผสมก่อนการหลอมแก้ว แต่สำหรับปริมาณของซีลีเนียมมีน้อยมากที่หลงเหลือในแก้ว คาดว่าน่าจะมีน้อยกว่าร้อยละ 0.0010 โดยน้ำหนัก ซึ่งเครื่อง XRF ไม่สามารถวัดได้ แต่ในการวิจัยนี้จะขอวัดปริมาณค่าสีแดงที่เพิ่มขึ้น และมีความสอดคล้องกับปริมาณการเติมซีลีเนียม จึงขออธิบายในหัวข้อถัดไป (ผลวิเคราะห์คุณภาพสีแก้ว)

และเมื่อนำแก้วตัวอย่างที่ได้จากการคำนวณบนปริภูมิสีมาหลอมซ้ำเพื่อทดสอบการใช้งานเวกเตอร์สีในหัวข้อที่ผ่านมา พบว่าองค์ประกอบทางเคมีของแก้วมีความใกล้เคียงกันทั้งหมด และค่าเหล็กออกไซด์ในเนื้อแก้วเฉลี่ยร้อยละ 0.0277 โดยน้ำหนัก และปริมาณเออร์เบียมออกไซด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.010 ถึง 0.020 โดยน้ำหนัก ตามปริมาณที่คำนวณไว้แต่ในส่วนของซีลีเนียมไม่สามารถตรวจวัดได้ซึ่งมีปริมาณน้อยมา ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วที่ทวนสอบการใช้วงเตอร์สี

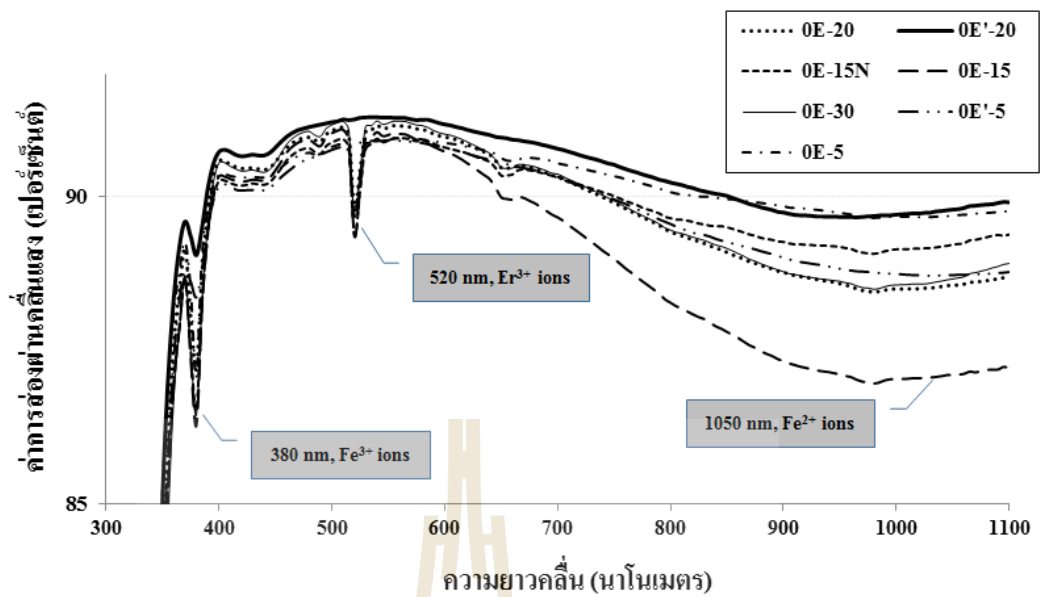
แก้วตัวอย่าง	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃
RC 100/10	71.67	15.19	7.27	4.18	1.53	0.010	0.0280	0.211
RC 200/15	71.45	15.12	7.11	4.16	1.76	0.020	0.0274	0.207

สรุปจากผลการวิเคราะห์แก้วตัวอย่างทั้งหมดด้วยเครื่อง XRF ในหัวข้อที่ 4.1 จะเห็นว่าองค์ประกอบหลักโดยรวมของออกไซด์ที่มีในแก้วสอดคล้องจัดเป็นแก้วโซดา-ไลม์ในอุตสาหกรรมและใกล้เคียงกันทุกสูตร ยกเว้นปริมาณของเหล็กออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณทรายไทยที่ใช้มากขึ้นนั่นเอง จากนั้นจึงนำแก้วตัวอย่างทั้งหมดไปวิเคราะห์สมบัติทางแสงต่อไป

4.2 ความสามารถในการส่องผ่านของแสง (Light transmission) ในแก้ว

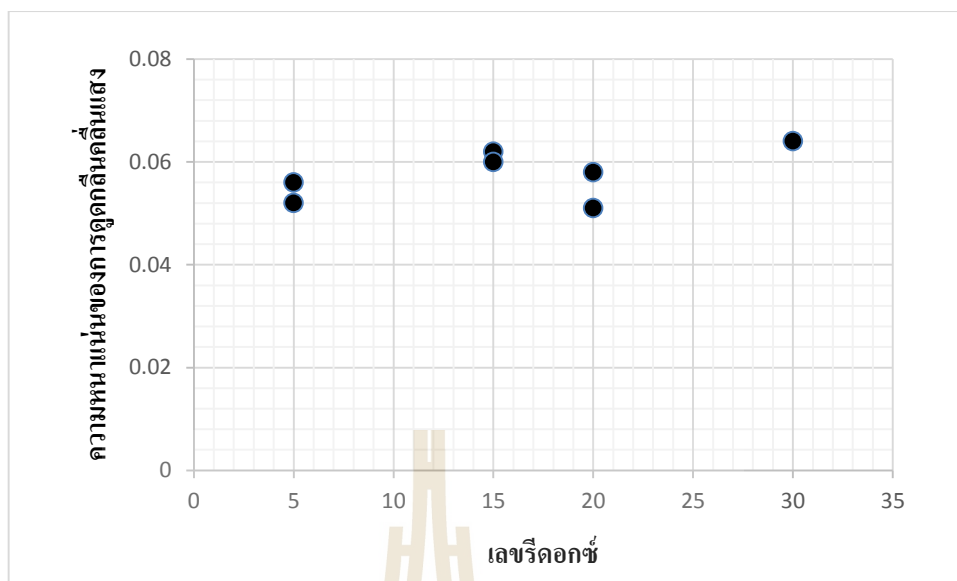
ความสามารถในการส่องผ่านของแสงในแก้วตัวอย่างสามารถตรวจสอบได้ด้วยอุปกรณ์ ยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 300-1100 นาโนเมตร ซึ่งเป็นความยาวคลื่นในช่วงของรังสียูวี จนถึงแสงสีขาว เกือบจะใกล้อินฟราเรด ที่ส่องทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนไว้ในวัตถุนิตต่างๆ ผลที่ได้จะแสดงออกมาในรูปความสัมพันธ์ของค่าการส่องผ่านของแสงและความยาวคลื่น (Wavelength) หรือที่เรียกว่าสเปกตรัม (Spectrum) ส่วนผสมของแก้วที่มีการแทนที่ทรายไทยด้วยทรายเวียดนามร้อยละ 0, 30 และ 50 โดยน้ำหนัก ถูกทำการทดสอบค่าการส่องผ่าน โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.2.1 สูตรแก้วที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์

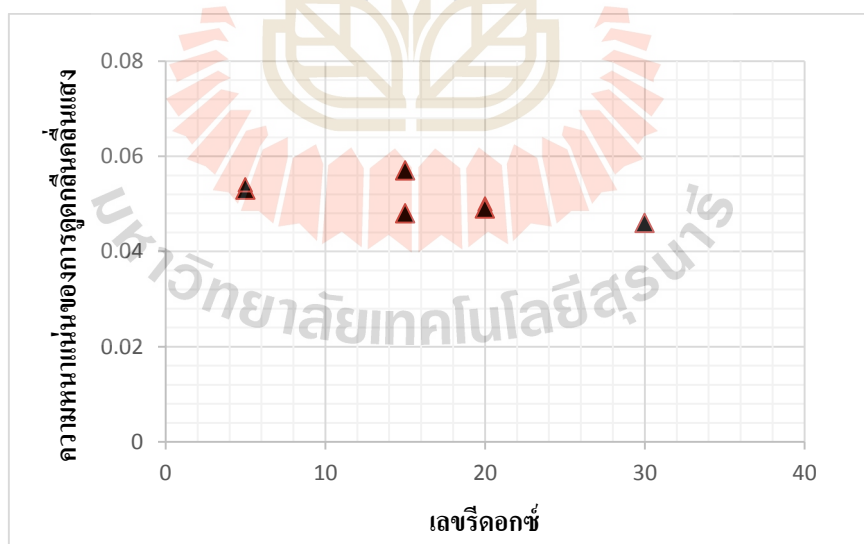


รูปที่ 4.2 สเปกตรัม (Spectrum) ของแก้วที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของแก้ว ตัวอย่างสูตร 0E-20, 0E'-20, 0E-15N, 0E-15, 0E-30, 0E'-5 และ 0E-5 แสดงค่าการส่องผ่านของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ

ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 นาโนเมตร จนถึง 750 นาโนเมตร ของแสงสีขาวที่ตาเรามองเห็น (Visible region) ค่าการส่องผ่านแสง (Transmission) ในแก้วมีค่ามากกว่าร้อยละ 90 ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ตัวเลขดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าแสงสามารถส่องผ่านเนื้อแก้วได้ดี เนื่องจากเนื้อแก้วมีความโปร่งใสมากเพราะมีปริมาณเหล็กออกไซด์เจือปนอยู่ในปริมาณน้อย และพีค (Peaks) การดูดกลืนคลื่นแสง ณ ความยาวคลื่น 380, 520 และ 1050 นาโนเมตร เกิดจากการดูดกลืนคลื่นแสงของไอออนของสารให้สี Fe^{3+} , Er^{3+} และ Fe^{2+} ตามลำดับ ตัวอย่างแก้วทั้งหมดแสดงพีคที่ 380, 520 และ 1050 นาโนเมตร ยกเว้นแก้วที่ไม่ได้เติมเออร์เบียมออกไซด์ (สูตร 0E'-5 และ 0E'-20) จะไม่ปรากฏพีคการดูดกลืนคลื่นแสง (Absorption peak) ที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร ความแตกต่างของพีคการดูดกลืนคลื่นแสงมีความเกี่ยวข้องกับเลขรีดอกซ์ (R) ที่ต่างกัน เนื่องจากเลขรีดอกซ์ส่งผลกระทบต่อทั้งโครงสร้างของเนื้อแก้ว และสถานะออกซิเดชัน (Oxidation states) ของไอออนสารให้สีให้เปลี่ยนแปลงไป จึงทำให้แก้วที่มีเลขรีดอกซ์ต่างกันมีความสามารถในการดูดกลืนคลื่นแสงที่ต่างกันไปด้วย



รูปที่ 4.3 กราฟความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง (วงกลม) ที่เลขรีดอกซ์ต่าง ๆ ของแก้วตัวอย่างที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์ ที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร



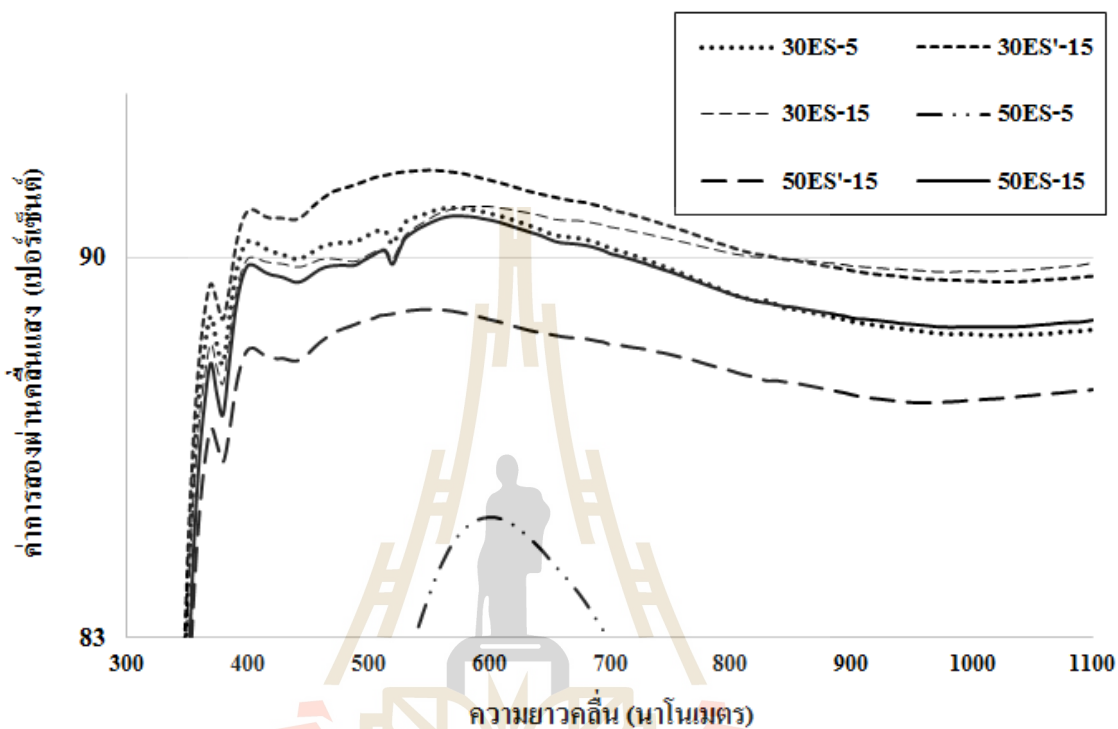
รูปที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง (สามเหลี่ยม) ที่เลขรีดอกซ์ต่าง ๆ ของแก้วตัวอย่างที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์ ที่ความยาวคลื่น 1050 นาโนเมตร

ตารางที่ 4.7 และรูปที่ 4.3-4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง (Absorption density) ของแก้วกับเลขรีดอกซ์ (R) ที่แตกต่างกัน ความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง เป็นค่าที่แสดงให้เห็นถึงปริมาณการดูดกลืนคลื่นแสงของแก้วที่ความหนาของชิ้นงานเท่าๆ กัน เมื่อค่าเลขรีดอกซ์เปลี่ยนแปลงจะส่งผลต่อค่าการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 380 และ 1050 นาโนเมตรอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งความยาวคลื่นดังกล่าวเป็นความยาวคลื่นเฉพาะ (Characteristic wavelength) ของเหล็กเฟอริกไอออน (Fe^{3+}) และเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) ตามลำดับ เมื่อเพิ่มเลขรีดอกซ์ให้สูงขึ้น โดยการเพิ่มสารออกซิไดซ์ซึ่ง (Oxidizing agent) จะส่งผลให้เหล็กในรูปเฟอร์รัสไอออน ถูกออกซิไดซ์เป็นเฟอริกไอออน จึงทำให้ค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงของแก้วที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตรมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 1050 นาโนเมตรมีแนวโน้มลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ โดยพิจารณาความแตกต่างระหว่างเลขรีดอกซ์จาก 5 เป็น 30 ของสูตร “0E-5” และ “0E-30” ที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร ค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงมีการเปลี่ยนแปลงจาก 0.056 cm^{-1} เป็น 0.064 cm^{-1} และที่ความยาวคลื่น 1050 นาโนเมตร ค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงมีการเปลี่ยนแปลงจาก 0.054 cm^{-1} เป็น 0.046 cm^{-1} อย่างไรก็ตามค่าเลขรีดอกซ์ไม่ส่งผลต่อความยาวคลื่นที่ 520 นาโนเมตร เนื่องจากความยาวคลื่นดังกล่าวเป็นลักษณะความยาวคลื่นเฉพาะของเออร์เบียมไอออน และ ค่าเลขรีดอกซ์ไม่ส่งผลต่อสถานะออกซิเดชันของเออร์เบียมไอออน เพราะเออร์เบียมไอออน มีค่าสถานะออกซิเดชันเดียวคือ +3

ตารางที่ 4.7 ค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงของแก้วที่ใช้ทรายเวียดนามร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก

ตัวอย่าง	เลขรีดอกซ์	ความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง (cm^{-1}) band		
		$\lambda_{380\text{ nm}}$	$\lambda_{520\text{ nm}}$	$\lambda_{1050\text{ nm}}$
0E'-5	5	0.052	0.041	0.053
0E-5	5	0.056	0.048	0.054
0E-15N	15	0.062	0.046	0.048
0E-15	15	0.060	0.051	0.057
0E'-20	20	0.051	0.040	0.049
0E-20	20	0.058	0.048	0.050
0E-30	30	0.064	0.047	0.046

4.2.2 แก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามในปริมาณร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก

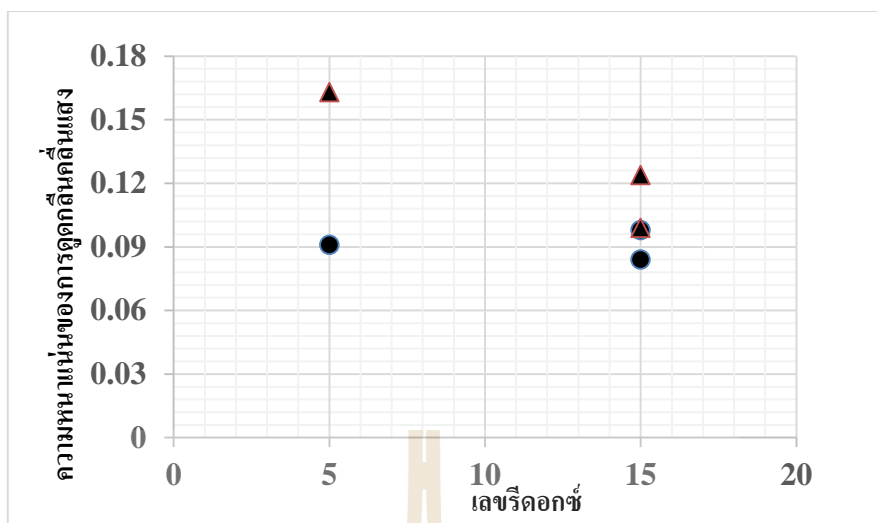


รูปที่ 4.5 สเปกตรัม (Spectrum) ของแก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามในปริมาณร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก โดย 30ES-5, 30ES'-15, 30ES-15, 50ES-5, 50ES'-15 และ 50ES-15 แสดงค่าการส่องผ่านของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ

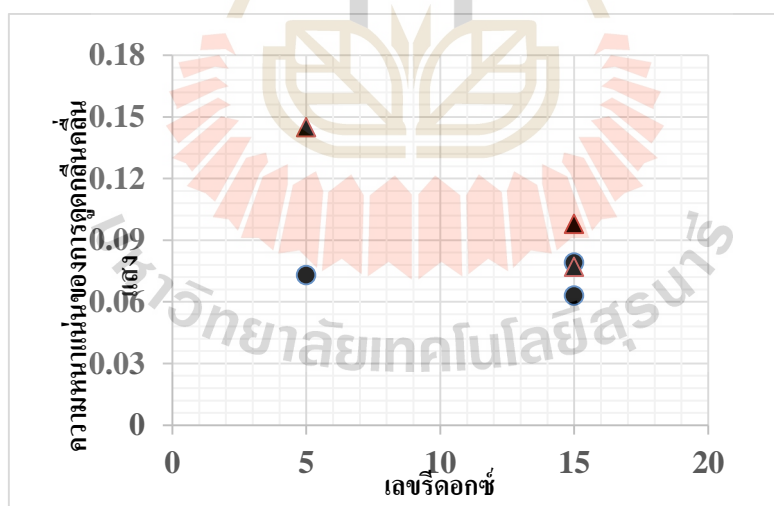
เมื่อทำการผสมทรายไทยที่มีคุณภาพต่ำเข้าไปเพิ่มขึ้นในสูตรแก้ว แล้วนำชิ้นงานตัวอย่างไปวิเคราะห์สมบัติทางแสง ดังแสดงในรูปที่ 4.5 จะเห็นว่าความสามารถในการส่องผ่านของแสงในแก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามในปริมาณร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก กรณีค่าการส่องผ่านของแสงในแก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามร้อยละ 30 โดยน้ำหนักมีค่าสูงกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ แต่ในขณะที่แก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามร้อยละ 50 โดยน้ำหนักมีค่าการส่องผ่านของแสงน้อยกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากเมื่อเพิ่มการแทนที่ทรายไทยด้วยทรายเวียดนามส่งผลให้ปริมาณการเจือปนของเหล็กออกไซด์ในเนื้อแก้วเพิ่มสูงขึ้นจึงส่งผลต่อความสามารถในการส่องผ่านของแสงลดลงตามไปด้วยแต่ก็ยังคงขึ้นอยู่กับสภาพการผลิตให้

เหมาะสมด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าเลขรีด็อกซ์ส่งผลต่อความสามารถในการส่องผ่านของแสงอย่างเห็นได้ชัดจน ยกตัวอย่างแก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียตนามร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก และมีเลขรีด็อกซ์เท่ากับ 5 คือสูตร “50ES-5” มีค่าการส่องผ่านของแสงที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ โดยมีค่าเท่ากับ 86 เปอร์เซ็นต์ และต่ำกว่ามาตรฐานแก้วใสในอุตสาหกรรม

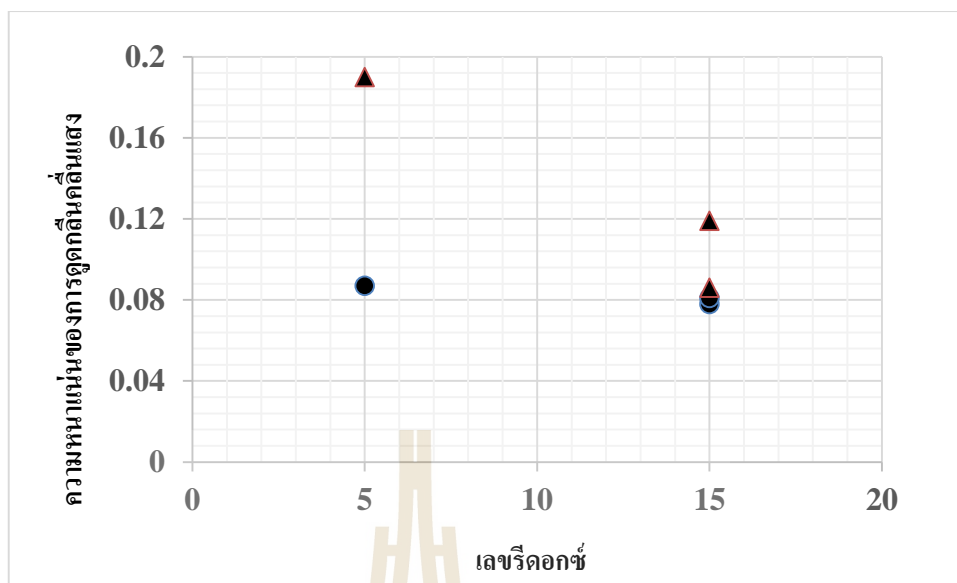
พิศการดูคลื่นคลื่นแสงที่แสดงความยาวคลื่นเฉพาะของไอออน Fe^{3+} , Er^{3+} และ Fe^{2+} สามารถตรวจพบได้ในแก้วตัวอย่าง ดังแสดงในตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.6-4.8 จากผลการทดลองพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงของแก้วตัวอย่างกับเลขรีด็อกซ์ที่แตกต่างกัน จากส่วนสูตรที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียตนามร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก (กลุ่มสูตร 50ES) เลขรีด็อกซ์ที่มีค่าสูงจะส่งผลให้ค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงลดต่ำลงมากอย่างเห็นได้ชัด แต่ค่าเลขรีด็อกซ์ที่เปลี่ยนแปลงกลับไม่ส่งผลมากนักต่อแก้วตัวอย่างที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียตนามร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก (กลุ่มสูตร 30ES) ดังแสดงในรูปที่ 4.6, 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ ในกรณีของสูตรแก้ว (50ES-5) ที่มีเลขรีด็อกซ์เท่ากับ 5 และมีปริมาณเหล็กออกไซด์ในเนื้อแก้วสูง อาจจะทำให้เกิดสารประกอบให้สีเฟอร์รัสซีลีไนต์ ($FeSe$) ขึ้นได้ (T.Jitwatcharakomol, 2005) โดยมีการดูดกลืนคลื่นแสงที่สูงในช่วงความยาวคลื่น 450 ถึง 550 นาโนเมตร ส่งผลให้แสงส่องผ่านได้น้อยกว่าสูตร “50ES-15” ที่มีเลขรีด็อกซ์เท่ากับ 15 จึงทำให้แสงส่องผ่านในแก้วได้น้อย และมีค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงสูงตลอดช่วงความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น (Visible light)



รูปที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลีนแสง และเลขรีดออกซ์ของแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก ที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร (จุดวงกลมคือสูตรที่ผสมทรายไทยร้อยละ 30 และจุดสามเหลี่ยมคือสูตรที่ผสมทรายไทยร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก)



รูปที่ 4.7 กราฟความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลีนแสง และเลขรีดออกซ์ของแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก ที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร (จุดวงกลมคือสูตรที่ผสมทรายไทยร้อยละ 30 และจุดสามเหลี่ยมคือสูตรที่ผสมทรายไทยร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก)



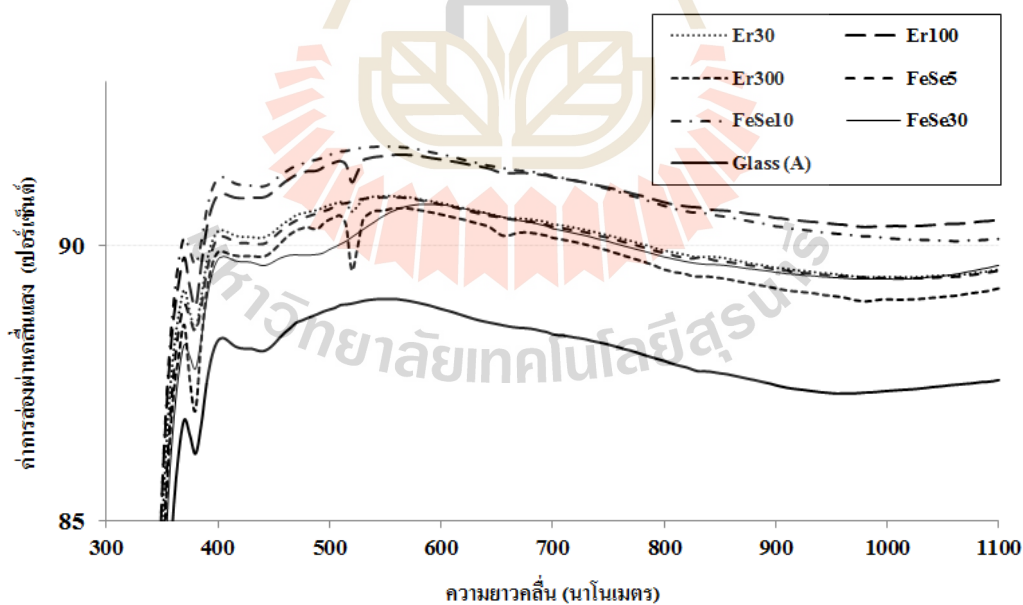
รูปที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์ของค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลิ่นแสง และเลขรีดออกซ์ของแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก ที่ความยาวคลื่น 1050 นาโนเมตร (จุดวงกลมคือสูตรที่ผสมทรายไทยร้อยละ 30 และจุดสามเหลี่ยมคือสูตรที่ผสมทรายไทยร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก)

และเมื่อนำแก้วตัวอย่างที่มีสภาวะรีดออกซ์แตกต่างกันมาคำนวณค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลิ่นแสงจากสมการที่ 3.6 และแสดงผลตามตารางที่ 4.8 จะเห็นว่าค่าการดูดกลืนคลิ่นแสงของแก้วเกือบทุกตัวอย่างมีค่าสูงเกินกว่า 0.080 cm^{-1} ที่ความยาวคลื่น 380 และ 1050 นาโนเมตร ตามลำดับ เนื่องจากปริมาณเฟอร์ริกไอออน (Fe^{3+}) และเฟอร์รัสไอออน (Fe^{2+}) มีอยู่ในแก้วปริมาณมากเพราะมาจากการแทนที่ของทรายไทยที่มีค่าเหล็กออกไซด์เจือปนสูง จึงทำให้การส่องผ่านของแสงได้น้อยกว่าสูตรแก้วที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซ็นต์ และโดยปกติแล้วค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลิ่นแสงตามมาตรฐานแก้วใสควรจะมีค่าน้อยกว่า 0.100 cm^{-1} ในความยาวคลื่นช่วงแสงสีขาวที่มองเห็น

ตารางที่ 4.8 ค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง ของแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก

ตัวอย่าง	เลขปริดออกซ์	ความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง (cm^{-1})		
		$\lambda_{380 \text{ nm}}$	$\lambda_{520 \text{ nm}}$	$\lambda_{1050 \text{ nm}}$
30ES-5	5	0.091	0.073	0.087
30ES'-15	15	0.084	0.063	0.078
30ES-15	15	0.098	0.079	0.081
50ES- 5	5	0.163	0.145	0.190
50ES'-15	15	0.124	0.098	0.119
50ES-15	15	0.099	0.077	0.086

4.2.3 แก้วสำหรับสร้างเวกเตอร์สี (Color vector)



รูปที่ 4.9 สเปกตรัม (Spectrum) ของแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี โดย Er30, Er100, Er300, FeSe5, FeSe10, FeSe30 และ Glass (A) แสดงแก้วที่ค่าการส่องผ่านของแสงและความยาวคลื่นตามลำดับ

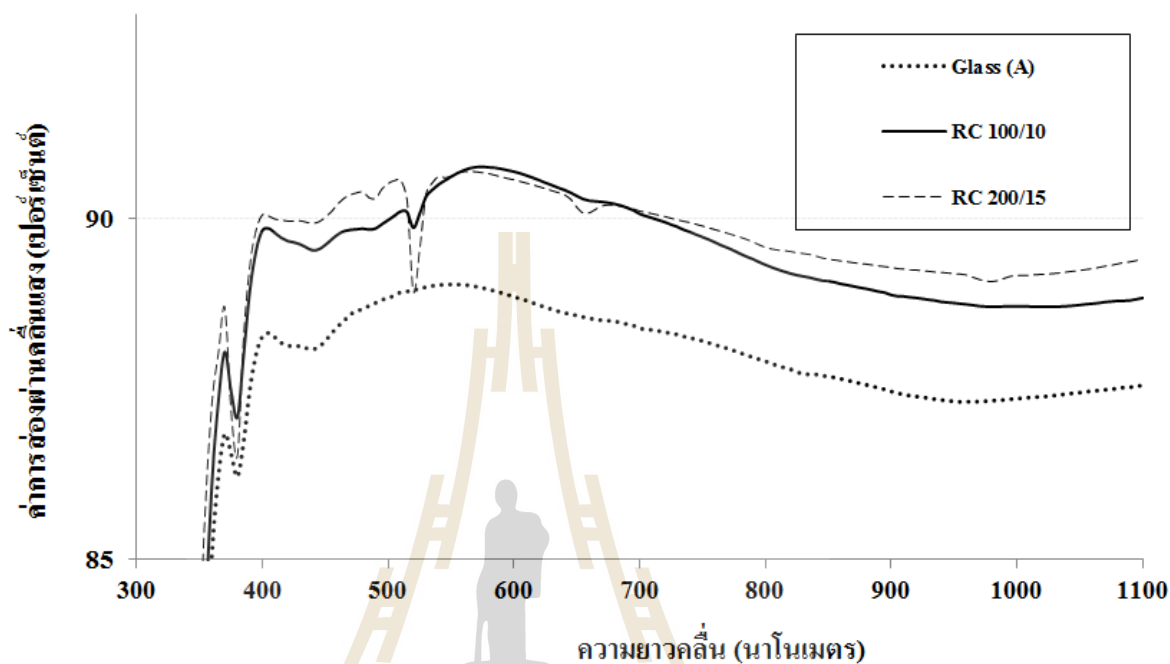
แก้วทั้งหมดมีค่าการส่องผ่านของแสงในแก้วมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ยกเว้นแก้วที่ไม่ได้ใส่สารฟอกสี ดังแสดงในรูปที่ 4.9 นอกจากนี้จากภาพจะพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเออร์เบียมออกไซด์ จะส่งผลให้พีคของการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตรเด่นชัดมากขึ้น ในขณะที่เมื่อการเพิ่มปริมาณซีลีเนียม จะส่งผลให้เกิดช่วงกว้างของพีคการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงความยาวคลื่น 480 ถึง 510 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงการดูดกลืนคลื่นแสงเฉพาะของสารประกอบให้สีแดงแกมน้ำตาลของสารเฟอร์สซีลีไนด์ ที่กล่าวมาแล้วในตอนต้น

ตารางที่ 4.9 ค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงของแก้วที่สร้างเวกเตอร์สี (Color vectors)

ตัวอย่าง	เลขรีดออกซ์	ความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง (cm^{-1})		
		$\lambda_{380 \text{ nm}}$	$\lambda_{520 \text{ nm}}$	$\lambda_{1050 \text{ nm}}$
Glass (A)	15	0.128	0.098	0.115
FeSe 5	15	0.121	0.093	0.110
FeSe 10	15	0.117	0.098	0.105
FeSe 30	15	0.126	0.100	0.108
Er 30	15	0.128	0.105	0.113
Er 100	15	0.126	0.109	0.109
Er 300	15	0.133	0.114	0.111

เมื่อนำสูตรแก้วที่ผสมทรายไทยร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก และควบคุมเลขรีดออกซ์เท่ากับ 15 แล้วทำการคำนวณหาความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสง ที่ความยาวคลื่นเฉพาะดังตารางที่ 4.9 จะพบว่าค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตรมีความแตกต่างกันเล็กน้อย เป็นผลมาจากการดูดกลืนคลื่นแสงของเฟอร์ริกไอออน และ ค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร ก็ให้ผลเหมือนกันแต่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของเออร์เบียมออกไซด์ แต่สำหรับสูตรแก้วที่ใช้ซีลีเนียมมีการเปลี่ยนแปลงค่าที่ความยาวคลื่นในช่วงนี้เช่นเดียวกันเพราะได้รับอิทธิพลจากสารประกอบเฟอร์สซีลีไนด์ตามที่ได้อธิบายไว้หัวข้อที่แล้ว สำหรับค่าความหนาแน่นของการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความ

ยาวคลื่น 1050 นาโนเมตร มีความแตกต่างกันไม่มาก เพราะในตัวอย่างแก้วทั้งหมดมีปริมาณของเฟอร์รัสไอออนในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.10 สเปกตรัม (Spectrum) ของแก้วที่ได้จากการประมาณสีของเวกเตอร์สี โดย RC 100/10, RC 200/15 และ Glass (A) แสดงค่าการส่องผ่านของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ

เมื่อนำแก้วที่ทราบค่าปริมาณสารฟอกสีผ่านเวกเตอร์สีที่สร้างขึ้นไปทดสอบหลอมซ้ำในสภาวะการหลอมแบบเดิม ดังแสดงในรูปที่ 4.10 จะเห็นว่าแก้วที่ไม่ได้เติมสารฟอกสี มีค่าการส่องผ่านของแสงน้อยกว่าร้อยละ 90 และเมื่อเพิ่มปริมาณเออร์เบียมออกไซด์ในเนื้อแก้วพบว่าเกิดการดูดกลืนคลื่นแสง ที่ความยาวคลื่น 520 นาโนเมตร สามารถตรวจพบได้อย่างชัดเจน และแก้วทั้งหมดยังสามารถตรวจพบพีการดูดกลืนคลื่นแสง ที่ความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากการเจือปนของเฟอร์ริกไอออน ในเนื้อแก้ว

4.3 สถานะรีดอกซ์ (Redox states) ของแก้ว

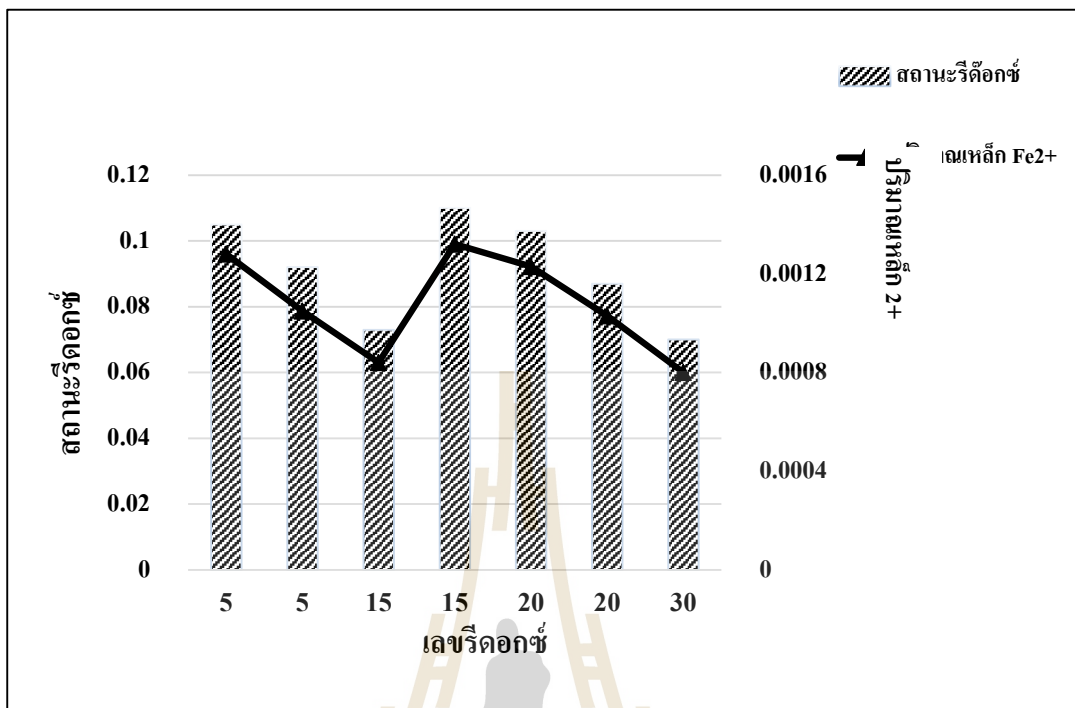
โดยทั่วไปในอุตสาหกรรมแก้วสถานะรีดอกซ์ ($\frac{Fe_{2+}}{Fe_{total}}$) ของแก้วที่อยู่ในสภาวะหลอมเหลว จะถูกรายงานออกมาในรูปของปริมาณของเฟอร์รัสไอออน (Fe_{2+}) ที่หาได้จากการดูดกลืนคลื่นแสงที่ความยาวคลื่น 1050 นาโนเมตร เทียบกับไอออนรวมของเหล็กทั้งหมดที่หาได้

จากผลวิเคราะห์ปริมาณเหล็กออกไซด์ (Fe_{total}) ที่เหลืออยู่ภายในเนื้อแก้ว สถานะรีดอกซ์มีความเชื่อมโยงโดยตรงกับเลขรีดอกซ์ ดังที่อธิบายในหัวข้อที่ผ่านมา และส่งผลต่อค่าการดูดกลืนคลื่นแสงของเฟอร์ริกไอออน และ เฟอร์รัสไอออน ที่ความยาวคลื่น 380 และ 1050 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยตารางที่ 4.10 แสดงสัดส่วนระหว่าง ปริมาณเฟอร์รัสไอออน ต่อ ปริมาณไอออนของเหล็กรวมที่มีในเนื้อแก้ว

ตารางที่ 4.10 สถานะรีดอกซ์ (Redox states) ของแก้วตัวอย่างที่ใช้ทรายเวียตนาม 100 เปอร์เซ็นต์

ตัวอย่าง	เลขรีดอกซ์	ปริมาณเหล็ก 2+ (%)	ปริมาณเหล็กรวม (%)	สถานะรีดอกซ์
0E'-5	5	0.00128	0.0121	0.105
0E-5	5	0.00105	0.0114	0.092
0E-15N	15	0.00084	0.0117	0.073
0E-15	15	0.00132	0.0120	0.110
0E'-20	20	0.00123	0.0122	0.103
0E-20	20	0.00103	0.0118	0.087
0E-30	30	0.00080	0.0115	0.070

จากตารางที่ 4.10 พบว่าในส่วนไอออนของเหล็กทั้งหมดในเนื้อแก้วมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 0.00118 ± 0.00030 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งปริมาณดังกล่าวจัดอยู่ในกลุ่มแก้วที่มีการเจือปนของเหล็กในปริมาณต่ำ และเป็นแก้วคุณภาพสูง จากรูปที่ 4.11 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มค่าเลขรีดอกซ์ ส่งผลให้ปริมาณเฟอร์รัสไอออน และสถานะรีดอกซ์ในแก้วลดต่ำลงจากค่า 0.092 เป็น 0.070 เนื่องจากการเพิ่มเลขรีดอกซ์โดยการเพิ่มสารออกซิไดซ์ซึ่ง (Oxidizing agents) จะส่งผลให้เฟอร์รัสไอออนกลายเป็นเฟอร์ริกไอออนมากขึ้น อย่างไรก็ตามแก้วที่มีปริมาณเหล็กรวมใกล้เคียงกันแต่ถ้าปรับสภาวะรีดอกซ์ได้เหมาะสม เช่น แก้วตัวอย่างที่เติมสารร้อยละ 0.46 โซเดียมซัลเฟต, 0.62 โซเดียมไนเตรท และ 0.05 แอนติโมนีไตรออกไซด์ โดยน้ำหนัก (สูตร 0E-15N) แม้จะมีค่าเลขรีดอกซ์ไม่สูงแต่กลับพบว่าแก้วตัวอย่างดังกล่าวมีปริมาณเฟอร์รัสไอออนน้อยและมีสถานะรีดอกซ์ในแก้วลดต่ำลงมาก ปรัชญาการดังกล่าวเกิดขึ้นเนื่องจากการปรับเลขรีดอกซ์นั้นมีการใช้สารออกซิไดซ์ซึ่ง หลายชนิดร่วมกันซึ่งได้แก่โซเดียมซัลเฟต, โซเดียมไนเตรท และ แอนติโมนีไตรออกไซด์

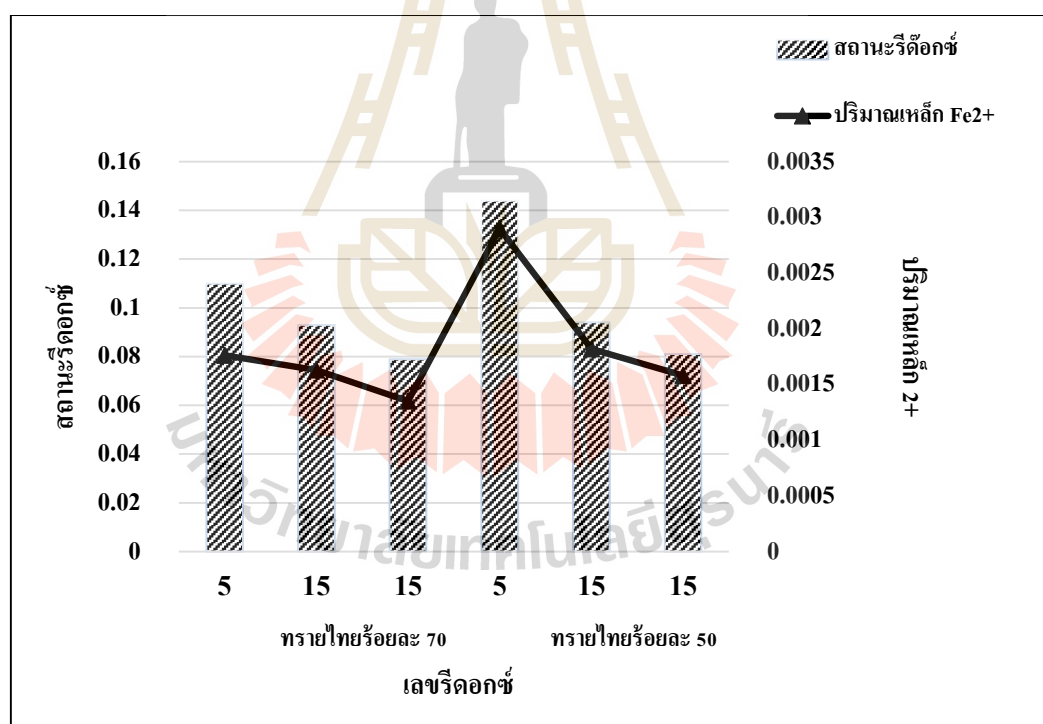


รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเลขรีดอกซ์ ต่อค่าสถานะรีดอกซ์และปริมาณเฟอร์รัสไอออน ของแก้วที่ใช้ทรายเวียคนาม 100 เปอร์เซ็นต์ (กราฟแท่งคือค่าสถานะรีดอกซ์ และ เส้นสีดำคือปริมาณเหล็ก 2+)

เมื่อแทนที่ทรายเวียคนามด้วยทรายไทยในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นพบว่าผลของเลขรีดอกซ์ต่อแนวโน้มของปริมาณเฟอร์รัสไอออน และสถานะรีดอกซ์ในแก้วยังคงเดิม กล่าวคือ เมื่อเพิ่มเลขรีดอกซ์แล้วพบว่าปริมาณเฟอร์รัสไอออน และสถานะรีดอกซ์มีค่าลดต่ำลง ดังแสดงในตารางที่ 4.11 และ รูปที่ 4.12 แม้การแทนที่ทรายเวียคนามด้วยทรายไทยจะส่งผลให้การเจือปนของเหล็กออกไซด์มีค่ามากกว่ามาตรฐานการผลิตแก้วใส แต่ด้วยการควบคุมเลขรีดอกซ์ พบว่าสามารถลดปริมาณเฟอร์รัสไอออน ซึ่งส่งผลให้สีเขียวในแก้วลดลงได้ จนสถานะรีดอกซ์มีค่าใกล้เคียงกับการใช้ทรายเวียคนาม 100 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก คือค่าสัดส่วน $\left(\frac{Fe_{2+}}{Fe_{total}}\right)$ น้อยกว่า 0.10 ตามมาตรฐานแก้วใส

ตารางที่ 4.11 สถานะรีดอกซ์ ของแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก

ตัวอย่าง	เลขรีดอกซ์	ปริมาณเหล็ก 2+ (%)	ปริมาณเหล็กรวม (%)	สถานะรีดอกซ์
30ES-5	5	0.00176	0.0166	0.110
30ES'-15	15	0.00163	0.0175	0.093
30ES-15	15	0.00135	0.0171	0.079
50ES- 5	5	0.00290	0.0202	0.144
50ES'-15	15	0.00182	0.0193	0.094
50ES-15	15	0.00158	0.0196	0.081



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าเลขรีดอกซ์ ต่อค่าสถานะรีดอกซ์และปริมาณเฟอร์รัสไอออน ของแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก (กราฟแท่งคือค่าสถานะรีดอกซ์ และ เส้นสีดำคือปริมาณเหล็ก 2+)

ในการสร้างปริภูมิสีได้เลือกใช้แก้วที่มีการแทนที่ทรายเวียดนามด้วยทรายไทยร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก และควบคุมค่าเลขรีดอกซ์ให้คงที่ที่ 15 จึงส่งผลให้ในทุกตัวอย่างมีปริมาณเหล็ก

ออกไซด์ที่อยู่ในรูปของเฟอร์สไอออน ในปริมาณใกล้เคียงกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.12 โดยมีปริมาณเฟอร์สไอออน เฉลี่ยเท่ากับร้อยละ 0.00176 ± 0.00006 โดยน้ำหนัก และมีสถานะรีดอกซ์เฉลี่ยเท่ากับ 0.091 ± 0.003 ซึ่งอยู่ในมาตรฐานที่ดีของแก้วใส

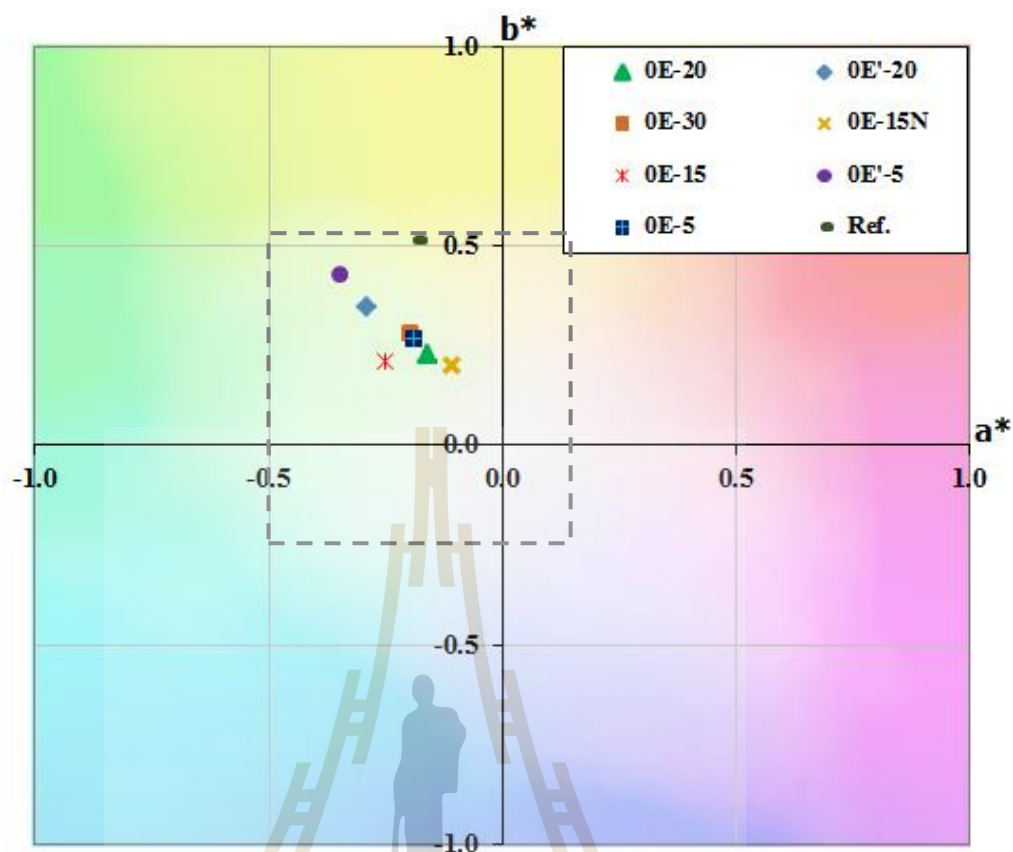
ตารางที่ 4.12 สถานะรีดอกซ์ของแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี (Color vectors)

ตัวอย่าง	เลขรี	ปริมาณเหล็ก 2+ (%)	ปริมาณเหล็กรวม (%)	สถานะรีดอกซ์
Glass (A)	15	0.00185	0.0191	0.097
FeSe 5	15	0.00171	0.0188	0.090
FeSe 10	15	0.00181	0.0195	0.093
FeSe 30	15	0.00173	0.0193	0.089
Er 30	15	0.00179	0.0197	0.091
Er 100	15	0.00168	0.0196	0.086
Er 300	15	0.00175	0.0189	0.092

4.4 การศึกษาคุณภาพสี (Color properties) ของแก้ว

นอกจากเครื่องยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) จะแสดงค่าความสามารถในการส่องผ่านของแสงได้แล้ว เครื่องนี้ยังสามารถแสดงค่าคุณภาพสีของเนื้อแก้วได้อีกด้วยโดยแสดงออกมาในรูปของ L^* , a^* และ b^* ซึ่งเป็นค่าที่แสดงถึง ความสว่าง-ความทึบแสง (ค่า L^*), ค่าสีแดง-เขียว (ค่า a^*) และค่าสีเหลือง-น้ำเงิน (ค่า b^*) ตามลำดับ ในการศึกษาคุณภาพสีของแก้วในงานวิจัยนี้จะพิจารณาเฉพาะค่าในแกน a^* และแกน b^* เท่านั้นเพื่อใช้ในการสร้างแกนของปริภูมิสีสำหรับควบคุมกระบวนการฟอกสีของแก้วตัวอย่างให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

4.4.1 คุณภาพสีของแก้วที่ใช้ทรายเวียดนามร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.13 ผลค่าสี a^* และ b^* โดยแก้วสูตร 0E-5, 0E'-5, 0E-15, 0E-15N, 0E-20, 0E'-20, 0E-30 และ Ref. บนปริภูมิสี (Color space diagram) ที่ใช้ทรายเวียดนาม 100 เปอร์เซนต์

รูปที่ 4.13 แสดงปริภูมิสีที่ใช้ในกระบวนการฟอกสีของแก้วซึ่งสร้างจากค่า a^* และ b^* ดังแสดงในตารางที่ 4.13 พิกัด (Coordinate) (0,0) แสดงจุดที่แก้วมีสีขาวและความใสสว่าง (Brightness) มากที่สุด เส้นปะแสดงบริเวณที่ความขาวและความใสของแก้วที่อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่สามารถผลิตเพื่อจำหน่ายได้ จากการทดลองพบว่าแก้วที่ใช้ทรายเวียดนามร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก ความขาวและความใสของตัวอย่างแก้วทั้งหมดผ่านตามเกณฑ์มาตรฐานสำหรับการผลิตเพื่อจำหน่าย อย่างไรก็ตามจากสูตร 0E-20, 0E-15N และ 0E-15 เมื่อมีการเติมสารเออร์เบียออกไซด์ และปรับค่าเลขรีดอกซ์ พบว่าตำแหน่งสีและความใสของแก้วเข้าใกล้พิกัด (0,0) มากขึ้น การเพิ่มค่าเลขรีดอกซ์ส่งผลให้แก้วมีความขาว และมีความใสเพิ่มขึ้น โดยสังเกตได้จากการที่พิกัดของแก้วเข้าใกล้พิกัด (0,0) มากกว่าการใช้เลขรีดอกซ์ต่ำๆ นอกจากนี้สูตร 0E-15N การใช้สารฟอกสีทางเคมี (Chemical decolorizer) ได้แก่ โซเดียมไนเตรท และแอนติโมนีไตรออกไซด์ สามารถช่วยปรับปรุงความขาวของแก้วได้ดีกว่าการใช้สารโซเดียมซัลเฟต เพียงอย่างเดียว

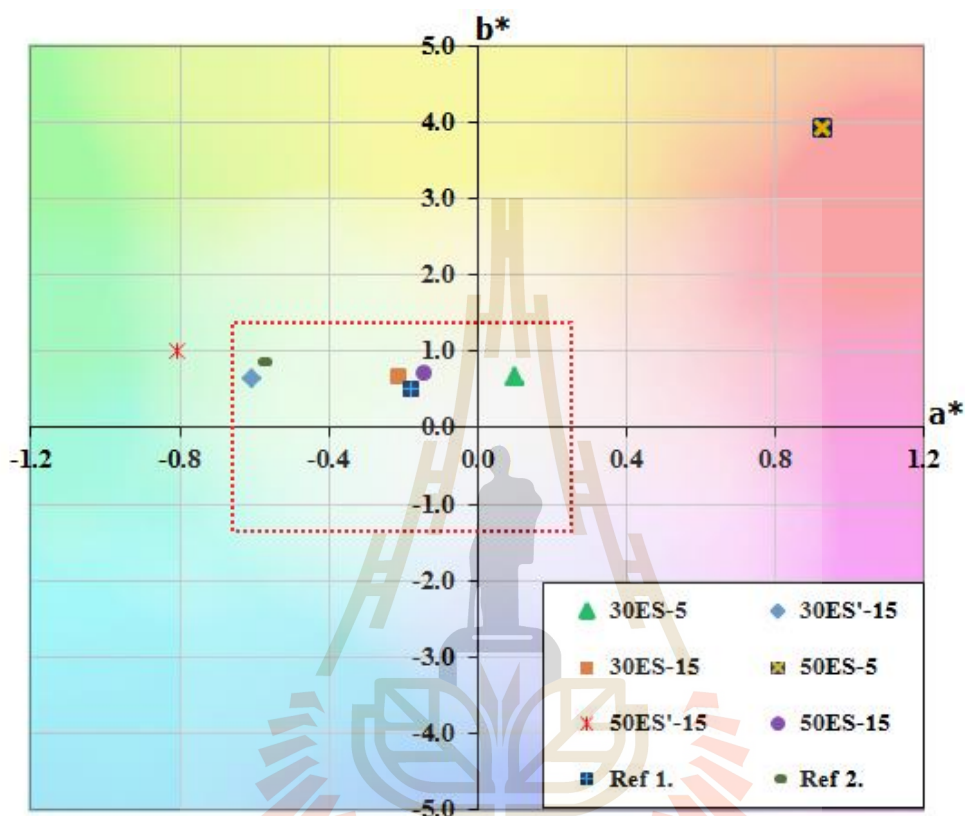
ตารางที่ 4.13 ค่า $L^*a^*b^*$ ของสีแก้วที่ใช้ทรายเวียดนามร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก

ตัวอย่าง	ค่าคุณภาพสี		
	L^*	a^*	b^*
0E'-5	96.1	-0.35	0.43
0E-5	96.2	-0.19	0.27
0E-15N	96.3	-0.11	0.20
0E-15	96.1	-0.25	0.21
0E'-20	96.3	-0.29	0.35
0E-20	96.3	-0.16	0.23
0E-30	96.5	-0.20	0.28
Ref.	95.3	-0.18	0.51

4.4.2 คุณภาพสีแก้วของแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก

รูปที่ 4.14 แสดงปริภูมิสีของแก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก ซึ่งรูปดังกล่าวสร้างจากข้อมูลในตารางที่ 4.14 เมื่อเพิ่มปริมาณการแทนที่ทรายเวียดนามด้วยทรายไทยแล้วพบว่าตำแหน่งความขาวและความใสของแก้วขยับไปทางแกน $-a^*$ และแกน $+b^*$ มากขึ้น แสดงให้เห็นว่าแก้วมีความเขียวเพิ่มขึ้นจนไปถึงเขียวอมฟ้าอ่อน สาเหตุมาจากการเพิ่มการแทนที่ทรายเวียดนามด้วยทรายไทยส่งผลให้การเจือปนของเหล็กออกไซด์ ในเนื้อแก้วมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามจากสูตร 30ES-15 และ 50ES-15 เมื่อเพิ่มค่าเลขรีดอกซ์ขึ้นส่งผลให้ความเขียวของแก้วมีแนวโน้มลดลงเนื่องจากการเพิ่มเลขรีดอกซ์ส่งผลให้เหล็กในรูปเฟอร์รัสไอออน ถูกออกซิไดซ์เปลี่ยนเป็นเฟอร์ริกไอออน ซึ่งเฟอร์ริกไอออนให้สีเขียวอ่อนเหลือง เมื่อสีเขียวเข้มของแก้วเริ่มจางลง สารฟอกสีอย่างเออร์เบียออกไซด์ และซีลีเนียมจะช่วยบังคับงานทำให้สีเขียวอ่อนของแก้วหายไปจนกลายเป็นสีแก้วใสขึ้นเรียก กระบวนการฟอกสีทางฟิสิกส์ (Physical decolorization) นอกจากนี้จากสูตร 30ES-15 และ 50ES-15 การลดค่าเลขรีดอกซ์ร่วมกับการใช้สารเออร์เบียออกไซด์ส่งผลให้แก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก มีความขาวและใสเพิ่มขึ้นจะอยู่ในเกณฑ์ มาตรฐานสำหรับการผลิตเพื่อจำหน่าย ยกเว้นแก้วจากสูตร 50ES-5 ที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามร้อยละ 50 และมีค่าเลขรีดอกซ์ต่ำกว่า 15 ซึ่งแก้ว

ดังกล่าวมีสีแดงอ่อนโดยมีค่าในแกน a^* บวกมากกว่า 0.5 ซึ่งเกินขอบเขตสีใส่ที่ควบคุมไม่ให้เกิน 0.4 และมีค่าความสว่าง L^* ลดลงเหลือ 89 เปอร์เซนต์ ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐานในการผลิตแก้วใส



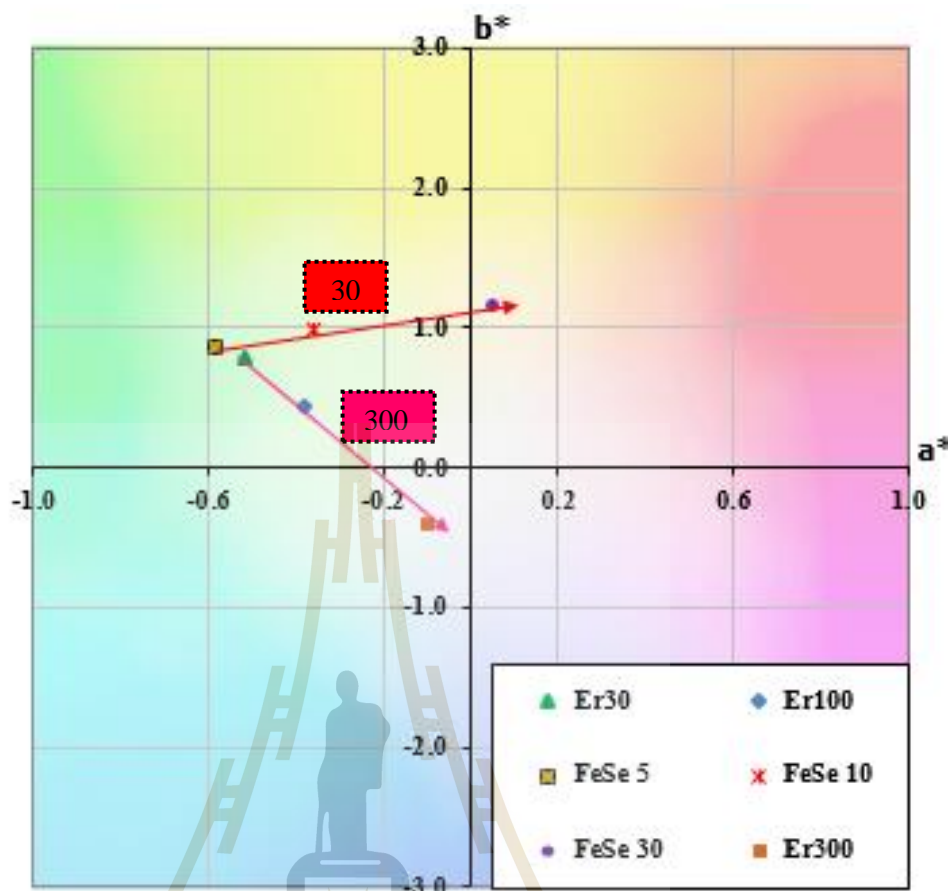
รูปที่ 4.14 ผลค่าสี a^* และ b^* โดยแก้วสูตร 30ES-5, 30ES'-15, 30ES-15, 50ES-5, 50ES'-15, 50ES-15, Ref.1 และ Ref.2 บนปริภูมิสี (Color space diagram) ที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4.14 ค่า $L^*a^*b^*$ ของสีแก้วที่ใช้ทรายไทยร้อยละ 30 และ 50 โดยน้ำหนัก

ตัวอย่าง	ค่าคุณภาพสี		
	L^*	a^*	b^*
30ES-5	95.8	0.10	0.69
30ES'-15	96.0	-0.51	0.64
30ES-15	95.9	-0.21	0.69
50ES- 5	89.1	0.93	3.92
50ES'-15	94.4	0.81	1.00
50ES-15	95.8	-0.41	0.72
Ref.1	95.3	-0.18	0.51
Ref.2	94.9	-0.58	0.84

4.4.3 คุณภาพสีของแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี (Color vectors)

เมื่อได้สถานะรีดอกซ์ ที่เหมาะสมของสูตรแก้วที่ผสมทรายไทยร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก คือต้องมีเลขรีดอกซ์ ที่ค่าเท่ากับ 15 จากผลการทดลองก่อนหน้านี้ จึงนำมาขยายผล โดยการนำไปสร้างเวกเตอร์สี ของสารฟอกสีทั้งเออร์เบียออกไซด์ และซีลีเนียม โดยการเพิ่ม ปริมาณของสารฟอกสีเออร์เบียออกไซด์จาก 30 ในล้านส่วน จนถึง 300 ในล้านส่วน และสำหรับ ซีลีเนียมก็เช่นเดียวกันคือเพิ่มปริมาณจาก 5 ในล้านส่วน จนถึง 30 ในล้านส่วน และเมื่อได้แก้ว ตัวอย่างจึงนำไปวัดคุณภาพสีด้วยเครื่อง UV-Vis และนำค่า a^* และ b^* มาใช้สร้างเป็นเวกเตอร์สี ดัง รูปที่ 4.15



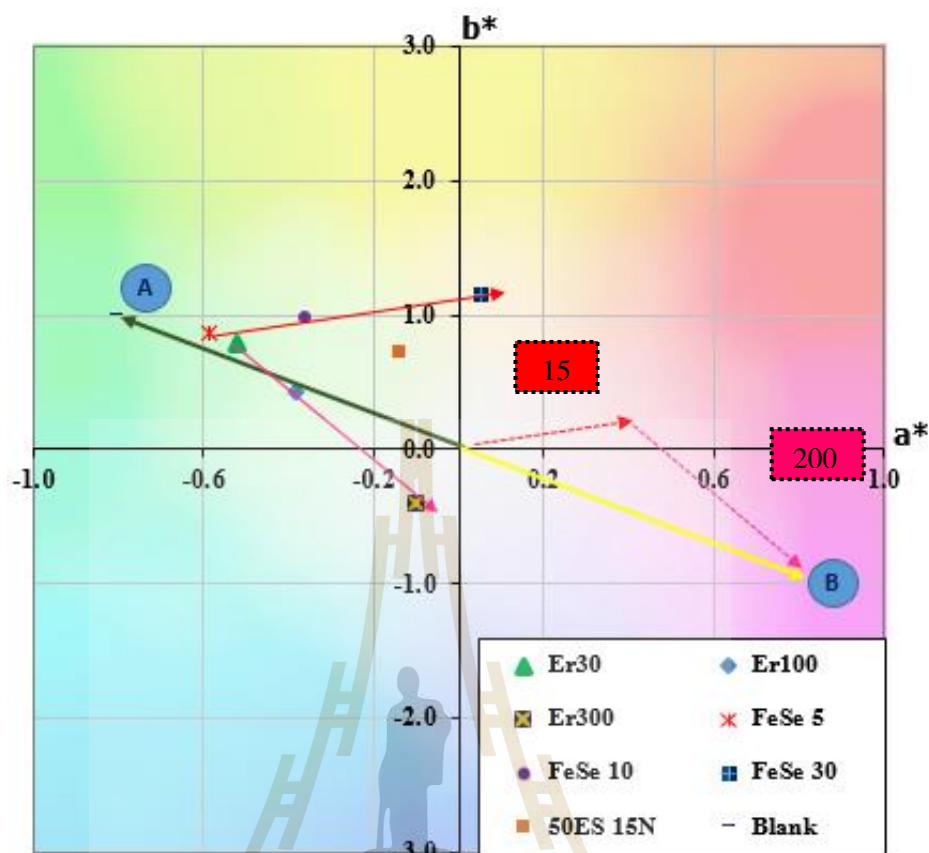
รูปที่ 4.15 ผลค่าสี a^* และ b^* โดยแก้วสูตร Er 30, Er 100, Er 300, FeSe 5, FeSe 10 และ FeSe 30 ที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี

รูปที่ 4.15 แสดงผลการสร้างเวกเตอร์สีจากผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.15 โดยเส้นสีชมพูและสีแดงแสดงเวกเตอร์สีของเออร์เบียมออกไซด์และเฟอร์สซีลีไนต์ ตามลำดับเวกเตอร์สีของเออร์เบียมออกไซด์มีขนาดเท่ากับ 300 หน่วย (หรือ 300 ในล้านส่วน) เกิดจากการเชื่อมต่อจุดที่มีพิกัดเป็น $(-0.52, 0.78)$, $(-0.38, 0.43)$ และ $(-0.10, -0.40)$ โดยหัวของเวกเตอร์ชี้ไปทางสีชมพู-น้ำเงินบนปริภูมิสี ในขณะที่เวกเตอร์สีของเฟอร์สซีลีไนต์มีขนาดเท่ากับ 30 หน่วย (หรือ 30 ในล้านส่วน) เกิดจากการเชื่อมต่อจุดที่มีพิกัดเป็น $(-0.59, 0.87)$, $(-0.36, 0.98)$ และ $(0.05, 1.16)$ โดยหัวของเวกเตอร์ชี้ไปทางสีแดง-ส้มแสดบนปริภูมิสี

ตารางที่ 4.15 ค่า $L^*a^*b^*$ ของสีแก้วที่ใช้สร้างเวกเตอร์สี (Color vectors)

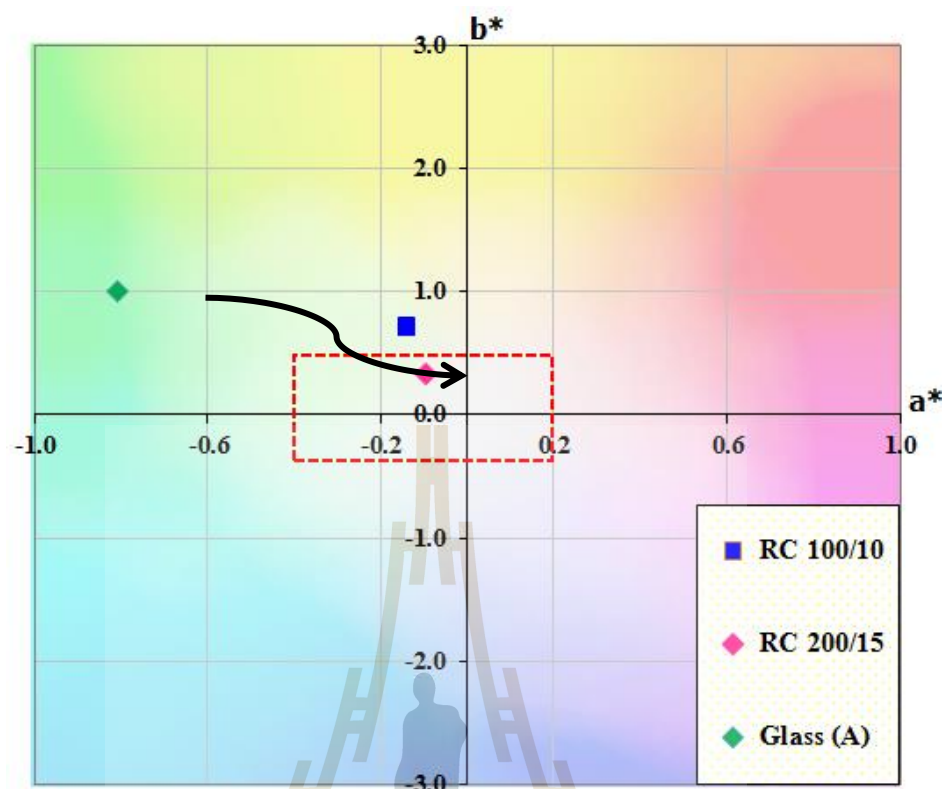
ตัวอย่าง	ค่าคุณภาพสี		
	L^*	a^*	b^*
FeSe 5	95.7	-0.59	0.87
FeSe 10	96.6	-0.36	0.98
FeSe 30	95.4	0.05	1.16
Er 30	95.6	-0.52	0.78
Er 100	96.4	-0.38	0.43
Er 300	95.7	-0.10	-0.40

รูปที่ 4.16 แสดงการหาปริมาณสารฟอกสี เออร์เบียมออกไซด์ และ ซิลิเนียม ที่ต้องใช้ในการฟอกสีแก้วที่ใช้ทรายไทยแทนที่ทรายเวียดนามร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก โดย จุด (A) แสดงตำแหน่งของแก้วที่ยังไม่ได้ใส่สารฟอกสีใดๆ จุด (B) แสดงตำแหน่งของเวกเตอร์สี ตรงที่มีขนาดเท่ากับจุด (A) แต่มีทิศทางตรงกันข้าม เมื่อรวมเวกเตอร์สีของจุด (A) และ (B) เข้าด้วยกันจะได้แก้วที่มีความขาวและความใสสูงสุดตามทฤษฎี คือ ตำแหน่งพิกัด (0,0) ส่วนเวกเตอร์ (B) เกิดจากการรวมกันเวกเตอร์สีของเออร์เบียมออกไซด์ (เส้นลูกศรประสีชมพู) กับเวกเตอร์สีของซิลิเนียม (เส้นลูกศรประสีแดง) โดยให้ขนาดและทิศทางของหัวลูกศรเส้นแรกต่อหางลูกศรของเวกเตอร์อีกเส้น ดังแสดงในรูปที่ 4.16 ขนาดของเวกเตอร์ทั้งสองแสดงปริมาณสารที่ต้องใช้ในการฟอกสีเพื่อให้ได้แก้วที่พิกัด (0,0) ซึ่งพบว่าต้องใช้สารซิลิเนียมและเออร์เบียมออกไซด์ในการฟอกสีเท่ากับ 15 ในล้านส่วน และ 200 ในล้านส่วน ตามลำดับ



รูปที่ 4.16 การประมาณสีบนปริภูมิสี (Color space diagram) โดยใช้หลักการของเวกเตอร์

หลังจากที่ได้ผลการประมาณจำนวนของสารฟอกสีทั้ง 2 ชนิดแล้ว จึงทำการทดสอบหาลอมซ้ำในสภาวะการหาลอมและอุณหภูมิเหมือนเดิม ดังแสดงในรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.16 โดยการใส่สารฟอกสีเออร์เบียมออกไซด์ 100 ในล้านส่วน และ ซีลีเนียม 10 ในล้านส่วน ส่งผลให้ได้สีแก้วอยู่ที่พิกัด $(-0.14, 0.72)$ ของปริภูมิสีในขณะที่การใส่สารฟอกสีเออร์เบียมออกไซด์ 200 ในล้านส่วน และ ซีลีเนียม 15 ในล้านส่วน ทำให้สีของแก้วอยู่ที่พิกัด $(-0.10, 0.33)$ ของปริภูมิสี ดังแสดงในรูปที่ 4.16 พิกัดของสีแก้วที่ใช้สารฟอกสีเออร์เบียมออกไซด์ 200 ในล้านส่วน และ ซีลีเนียม 15 ในล้านส่วน คลาดเคลื่อนไปจากพิกัด $(0, 0)$ ร้อยละ 25 ซึ่งมีสาเหตุมาจากซีลีเนียมบางส่วนเกิดการระเหยระหว่างกระบวนการฟอกสี อย่างไรก็ตามสีของแก้วที่ได้หลังการฟอกสีมีคุณภาพดีตรงตามมาตรฐานการผลิตแก้วใส



รูปที่ 4.17 ผลค่า a^* และ b^* ของสูตรแก้ว Glass (A), RC 100/10 และ RC 200/15 จากการประมาณสีบนปริภูมิสี โดยใช้หลักการของเวกเตอร์

ตารางที่ 4.16 ค่า $L^*a^*b^*$ ของสีแก้วที่ทวนสอบการประมาณจากเวกเตอร์สี

ตัวอย่าง	ค่าคุณภาพสี		
	L^*	a^*	b^*
Glass (A)	94.4	0.81	1.00
RC 100/10	95.8	-0.14	0.72
RC 200/15	95.7	-0.10	0.33

ผลจากงานวิจัยชิ้นนี้ทำให้สามารถใช้ทรายแก้วแทนที่ทรายเวียดนามได้สูงสุดร้อยละ 50 โดยน้ำหนักและสามารถคำนวณปริมาณสารฟอกสีที่ต้องใช้ได้แม่นยำสูงถึง 75 เปอร์เซ็นต์ ส่งผลให้ในกระบวนการผลิตแก้วสามารถลดปริมาณการใช้ทรายเวียดนามได้ปีละประมาณ 7800 ตัน

บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยชิ้นนี้ประสบความสำเร็จในการพัฒนากระบวนการฟอกสีแก้วโดยใช้สารเติมแต่งเออร์เบียมออกไซด์ (Er_2O_3) และซีลีเนียม (Se) ร่วมกับการใช้ปริภูมิสี (Color space diagram) และสถานะรีดอกซ์ (Redox states) ในการคำนวณหาปริมาณเออร์เบียมออกไซด์และซีลีเนียมที่เหมาะสมในกระบวนการฟอกสี เป็นผลให้กระบวนการผลิตแก้วสามารถใช้ทรายแก้วในประเทศทดแทนการนำเข้าวัตถุดิบจากต่างประเทศได้ งานวิจัยชิ้นนี้สามารถใช้ทรายไทยทดแทนทรายนำเข้าได้สูงสุดร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก โดยไม่ส่งผลกระทบต่อคุณภาพของผลิตภัณฑ์ ส่งผลให้อุตสาหกรรมสามารถลดต้นทุนการผลิตได้ร้อยละ 5 คิดเป็นมูลค่า 150 บาท/ตัน โดยประมาณ

จากงานวิจัยพบว่าการใช้เออร์เบียมออกไซด์เพียงอย่างเดียวสามารถฟอกสีเขียวของแก้วได้ หากแก้วมีเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) เจือปนอยู่น้อยกว่าร้อยละ 0.0180 โดยน้ำหนัก แก้วที่ผ่านการฟอกสีมีค่าความสว่างใสมากกว่าร้อยละ 95 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานผลิตภัณฑ์แก้วใส และจากการทดลองยังพบว่าสถานะรีดอกซ์ไม่ส่งผลกระทบต่อคุณภาพของสีของแก้วที่ฟอกสีโดยใช้เออร์เบียมออกไซด์เพียงอย่างเดียว เนื่องจากเออร์เบียมไอออนมีสถานะออกซิเดชันเพียงสถานะเดียวคือ $3+$

การใช้เออร์เบียมออกไซด์เพียงอย่างเดียวไม่สามารถฟอกสีแก้วได้หากทรายที่นำมาใช้ในการผลิตมีปริมาณเหล็กออกไซด์เจือปนอยู่มากกว่าร้อยละ 0.020 โดยน้ำหนัก กระบวนการฟอกสีแก้วดังกล่าวจำเป็นต้องใช้เออร์เบียมออกไซด์ร่วมกับซีลีเนียม พร้อมกับการควบคุมสถานะรีดอกซ์ให้เหมาะสม และจากการทดลองยังพบว่าสารโซเดียมซัลเฟต, โซเดียมไนเตรท และแอนติโมนีไตรออกไซด์ ในกระบวนการฟอกสีสามารถเปลี่ยนไอออนของเหล็กเฟอร์รัส (Fe^{2+}) เป็นเหล็กเฟอร์ริก (Fe^{3+}) ได้ดีกว่าการใช้โซเดียมซัลเฟตเพียงอย่างเดียว และส่งผลให้แก้วมีความสว่างใสมากขึ้น

จากการพัฒนาปริภูมิสี (Color space diagram) เพื่อใช้ควบคุมการฟอกสีแก้วพบว่าเวกเตอร์สีของเออร์เบียมออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละ 0.0200 โดยน้ำหนัก และเวกเตอร์สีของซีลีเนียมที่ปริมาณร้อยละ 0.0015 โดยน้ำหนัก สามารถฟอกสีเขียวของแก้วที่มีเหล็กออกไซด์อยู่ร้อยละ 0.0276 โดยน้ำหนัก ได้พอดี และหากใช้ข้อมูลจากปริภูมิสีที่พัฒนาขึ้นร่วมกับการควบคุมสถานะรี

ดอกซ์ให้มีค่าน้อยกว่า 0.10 จะทำให้กระบวนการฟอกสีมีประสิทธิภาพมากขึ้น และสามารถฟอกสี
แก้วที่ผลิตจากทรายไทยที่มีเหล็กออกไซด์เจือปนในปริมาณสูงได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ สามารถปรับปรุงและศึกษาขั้นตอนต่อไปได้ดังนี้

1. ทดสอบกับสูตรวัตถุดิบจริง กับเตาหลอมในโรงงานผลิตแก้วใสของภาคอุตสาหกรรม
2. ศึกษาสารเคมีที่ช่วยปรับปรุงสภาวะรีดอกซ์ของเหล็กออกไซด์ และไม่ส่งผลกระทบต่อ
สารฟอกสีเช่น โซเดียมซัลเฟตเมื่อใช้ในปริมาณที่ไม่เหมาะสม จะส่งผลต่อ
กระบวนการฟอกสีของสารซิลิเนียม เป็นต้น
3. ศึกษาการกระบวนการฟอกสีในแก้วของสารเออร์เบียมออกไซด์ กับสารให้สีชนิดอื่น ใน
สูตรแก้วที่มีค่าเหล็กออกไซด์สูงๆ



รายการอ้างอิง

- Tepiwan Jitwatcharakomol (2005), Optimization and Control of Selenium Chemistry and Color in Flint Glass Melts, 29 April 2005 : 10-17.
- รศ.ดร.สุธรรม ศรีหล่มสัก (พ.ศ.2542), “lecture วิชา Glass Production Technology”, สาขาวิศวกรรมเซรามิก, สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี, นครราชสีมา, 133-167
- Frederick T. Wallenberger and Paul A. Bingham, Fiber and Glass Technology : Energy-Friendly Compositions and Applications, Springer, 237-240.
- N. Srisittipokakun, K. Kirdsiri, J. Kaewkhaoi, C. Kedkaew and P. Limsuwan (2010), Absorption and Coloration of MnO₂ Doped in Soda-lime-silicate and Soda-lime-borate Glasses, Procedia Engineering , 8 : 261-265.
- Klaas Timmer, Hans van Limpt and Hartmut Fischer (2010), Selenium containing clays minerals as additive for the discoloration of glass, Applied Clay Science, 47 : 465-467.
- Hayo Müller-Simon and Peter Griebenow (2008), Behavior of zinc selenite, calcium selenite and metallic selenium as decolorizing agents in flint glass production, Advanced Materials Research, 39-40 : 541-546.
- H. Müller-Simon (2002), Investigations on selenium decolorization of industrially melted flint glasses, ESG conference, 2002 glass odessey 6th : A4-3.
- Weeranut Kaewwiset, Jakrapong Kaewknao and Pichet Limsuwan (2010), UV-Visible-NIR study of Er³⁺ doped in soda-lime-silicate glass, Asian Journal on Energy and Environment , 11 : 37-47
- Weeranut Kaewwiset, Kheamrutai Thamaphat, Jakrapong Kaewknao and Pichet Limsuwan (2012), Er³⁺ doped in soda-lime-silicate glass : Artificial pink gemstone , American Journal of Applied Sciences , 9 : 1769-1775.
- W. Kaewwiset, K. Thamaphat, J. Kaewknao and P. Limsuwan (2013), ESR and spectral studies of Er³⁺ ions in soda-lime-silicate glass, Physica B , 409 : 24-29.
- S. Berneschi, M. Bettinelli, M. Brenci, R. Calzolari, A. Chiasera, M. Ferrari (2006), Optical and spectroscopic properties of soda-lime-alumino-silicate glasses doped with Er³⁺ and/or Yb³⁺ , Optical Materials 28 (2006), 1271-1275.

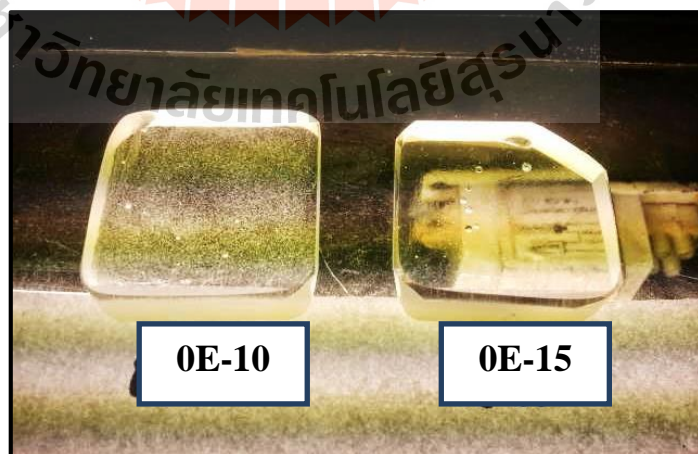
- Christina Stålhandske (2000), The impact of refining agents on glass colour, GLASTEKNISK TIDSKRIFT, nr 3, vol 55, 2000.
- Behzad Mehdikhani and Gholam Hossein Borhani (2013), Optical spectroscopy of sodium silicate glasses prepared with nano-and micro-sized iron oxide particles , Processing and Application of Ceramics , 7[3] : 117-121.
- Elias Oliveira Serqueira, Rodrigo Ferreira de Moraes and Noelio Oliveira Dantas (2013), Controlling the spectroscopic parameters of Er^{3+} -doped soda lime silicate glass by tuning the Er_2O_3 and Na_2O concentrations , Journal of Alloys and Compounds , 560 : 200-207.
- Kh. M. El-Badry, S. M. Abo-Naf, E. A. Saad, S. Y. Marzouk and M. Abd El-Fattah Marzouk (2010), Efficiency of Decolorizing Agents in the Production of Colorless Commercial Glasses from Municipal Glass Cullet Wastes , Glass Physics and Chemistry , Vol. 36, No. 2 : 190-198.
- P. Boch and J. C. Niepce, "Ceramic Materials," John Wiley & Sons, Great Britain (2007).
- C. Barry Carter and M. Grant Norton, "Ceramic Materials Science and Engineering," Springer, New York (2007).
- R. A. Eppler and D. R. Eppler, "Glazes and Glass Coatings," The American Ceramic Society, Ohio (2000).
- J. R. Taylor and A. C. Bull, "Ceramics Glaze Technology", Pergamon Press, New York (1986).
- W. Thiemsorn, K. Keowkamnerd and H. Hessenkemper (2007), Redox ratio and optical absorption of polyvalent ions in dustrial glasses. Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 5 : 1-9
- B. Mirhadi and B. Mehdikhani (2011), Effect of manganese oxide on redox iron in sodium silicate glasses, Journal of Optoelectronics and Advanced materials., Vol. 13, No. 10 : 1309-1312.
- V. C. Kress, I. S. E. Carmichael (1988), Stoichiometry of the iron oxidation reaction in silicate melts. American Mineralogist., Vol. 73 : 1267-1274.
- R. Klement, J. Kraxner and M. Liska (2009), Spectroscopic Analysis of Iron Doped Glasses with Composition Close to the E-Glass. Ceramic-Silikaty 53(3) : 180-183.
- B. M. Scalet, S. Slade and A. Kasper (2006), Selenium emissions from glass melting furnaces. Glass Technol. Eur. J. Glass Sci. Technol. 47(2) : 29-38.
- ผศ.ดร. เทพีวรรณ จิตรวัชรโกมล (พ.ศ. 2553), การประมาณปริมาณสารฟอกสีในแก้วโซดา ไลม์ซิลิกา. กรมวิทยาศาสตร์บริการ. กรุงเทพฯ : 1-7

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างผลการศึกษารื่องฟองละเอียดในแก้ว

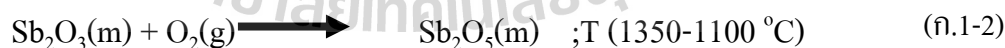
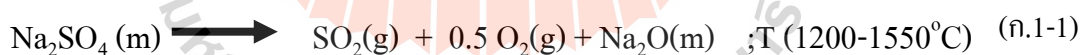
ก.1 การศึกษาค่าตำหนิฟองละเอียด (Seed) ของแก้วตัวอย่าง

การวัดฟองภายในเนื้อแก้วสามารถทำได้อย่างง่าย ๆ โดยการตัดแก้วให้ได้ขนาดตามต้องการ และนำไปชั่งน้ำหนักเทียบเป็นหน่วยกรัม จากนั้นนำไปเข้าสู่ตัวฟองที่มีแสงสว่างพอเหมาะ ค่าที่ได้จะอยู่ในรูป ของจำนวนเม็ดฟอง (Seed) ต่อน้ำหนักของแก้ว 100 กรัม โดยปกติฟองละเอียดจะมีขนาดเล็กกว่า 0.5 มม. ซึ่งจากส่วนผสมในแต่ละสูตรจะทำการเติมสารไล่ฟอง (Fining/Refining agents) เข้าไปด้วยทุกสูตรตาม แต่ ค่าเลขรีดอกซ์ (R) ที่ต้องการจะทดลอง โดยทำการหลอมที่อุณหภูมิและสภาวะเตาหลอมเดียวกัน ซึ่งผลที่ได้จะเห็นว่าสูตร 0E-15 และทุกๆ สูตรมีฟองละเอียดอยู่ในระดับปกติ แต่สูตร 0E-10 และ 0-E2.5 มีปริมาณฟองละเอียดมากกว่าปกติอย่างเห็นได้ชัดเจน จึงทำให้ทราบว่าขอบเขตและข้อจำกัดของการปรับสูตรในค่าเลขรีดอกซ์ที่น้อยที่สุดที่เป็นไปได้ และข้อจำกัดของสารเคมีที่ช่วยในการปรับค่าเลขรีดอกซ์มีผลต่อการไล่ฟองอากาศในน้ำแก้วหลอมด้วย ตามรูปที่ ก.1



รูปที่ ก.1 ปริมาณฟองละเอียดของแก้วสูตร 0E-10 และ 0E-15

โดยปกติฟองละเอียด เป็นตำหนิที่เกิดขึ้นได้ง่ายในเนื้อแก้ว และสารไล่ฟองที่ใช้กันอยู่จะมี โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4), โซเดียมไนเตรท (NaNO_3) และแอนติโมนีไตรออกไซด์ (Sb_2O_3) เป็นต้น แต่สารเหล่านี้ยังมีส่วนช่วยในการฟอกสีเขียวของแก้วได้ด้วย เพียงแต่ต้องเติมในปริมาณที่เหมาะสม และไม่กระทบต่อกระบวนการฟอกสีเช่น โซเดียมซัลเฟตจะไปทำปฏิกิริยากับซิลิเนียมทำให้สีแดงของซิลิเนียมลดลง (T. Jitwatcharakomol, 2005) ในงานวิจัยนี้จึงพยายามหาสัดส่วนของ ปริมาณสารไล่ฟองแต่ละชนิดให้เหมาะสมควบคู่กับยังคงสมบัติการไล่ฟองในแก้วที่ดีด้วย จากภาพที่ ก.1 จะเห็นว่าแก้วสูตร 0E-10 ที่มีค่าเลขรีดอกซ์ (R) เท่ากับ 10 จะมีฟองละเอียดเต็มทั่วชิ้นตัวอย่าง ซึ่งแตกต่างกับแก้วตัวอย่างสูตร 0E-15 ที่มีค่าเลขรีดอกซ์ เท่ากับ 15 กลับไม่มีฟองละเอียดน้อยมาก อย่างเห็นได้ชัดเจน ดังนั้นเองการเลือกใช้ชนิดและปริมาณของสารไล่ฟอง (Refining) มีความสำคัญด้วยเช่นกัน ส่วนกลไกการไล่ฟองในน้ำแก้วจะแบ่งเป็น 2 อย่างหลักๆ คือ (1) การใช้ ฟองใหญ่ของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ตามสมการที่ ก.1-1 ช่วยในการไล่ฟองเล็กๆ โดยการ ให้ฟองเล็กแพร่ (diffuse) เข้าไปรวมกับฟองใหญ่ จนทำให้มีแรงลอยตัวมาก พอที่จะเคลื่อนที่ขึ้นมา บนผิวน้ำแก้วได้เอง ซึ่งเป็นกระบวนการฟายนิง (Fining) ภายในห้องหลอม (Melting zone) และ (2) การที่ฟองยังหลงเหลือในน้ำแก้วได้ dissolve เข้าไปในน้ำแก้วขณะกำลังค่อยๆ เย็นตัวลง เรียก กระบวนการนี้ว่าดูดฟองกลับ (Re-absorbed) ภายในห้องแก้วใส (Refining zone) ตามสมการที่ ก.1-2 ดังนั้นการแก้ไขปัญหาเพื่อจะศึกษาสถานะรีดอกซ์ (Redox states) ที่มีค่าเลขรีดอกซ์ (R) ต่ำ เช่น 10 หรือ 5 ได้โดยยังคงสมบัติการไล่ฟองที่ดีคือใช้สารเคมีพวกคาร์บอน (C) เช่นสูตร 0E-5 ซึ่งจะ สามารถปรับค่าเลขรีดอกซ์ ให้ต่ำลงได้



ภาคผนวก ข

ตัวอย่างผลการศึกษารื่องค่าดัชนีหักเหของแสงในแก้ว

ข.1 การศึกษาค่าดัชนีหักเหทางแสง (Refractive index) ของแก้วตัวอย่าง

การหักเหแสงภายในแก้วสามารถวัดได้จากเครื่อง Abbe' refractometer วิธีคือนำแผ่นตัวอย่างแก้วขัดผิวตามขนาดที่ต้องการ และใช้สารละลาย Monobromonaphthalene หยดลงระหว่างผิวหน้าสัมผัสซึ่งงานกับเครื่องวัด โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็นหลอดโซเดียม (Sodium vapor) ค่าที่วัดได้ตามตารางที่ 5.1 จะเห็นว่าสูตรแก้วที่ใช้ทรายเวียดนามและใส่สารเออร์เบียมออกไซด์ (สูตร 0E-20) มีค่าดัชนีหักเหสูงกว่าแก้วที่ไม่ได้ใส่ (สูตร 0E'-20) เนื่องจากเออร์เบียมไอออน จะเข้าไปเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของเนื้อแก้วทำให้ค่ากลาสเบสิกซิตี (Δ_{cal}) สูงขึ้น และส่งผลให้ค่าดัชนีหักเหแสง (n) สูงขึ้นตามไปด้วย (W. Kaewwiset, 2010) ส่วนการเปลี่ยนแปลงเลขรีดอกซ์ ไม่ส่งผลมากนักต่อค่าดัชนีหักเหของแสงภายในเนื้อแก้ว

ตารางที่ ข.1 ค่าดัชนีหักเหของแสงในแก้วที่เติมเออร์เบียมออกไซด์และไม่เติม

แก้วตัวอย่าง	เลขรีดอกซ์ (R)	ค่าดัชนีหักเหของแสง (n)
0E'-5	5	1.512
0E-5	5	1.516
0E-15N	15	1.516
0E-15	15	1.515
0E'-20	20	1.511
0E-20	20	1.514
0E-30	30	1.517



ผลวิเคราะห์ COA ของสารเคมี ทั้ง 6 ชนิด
ตามไฟล์แนบ PDF. ผล COA

Kraihattakarn Co. Ltd
275/3 Rajprarop Road
Makkasan, Rajdhevi
Bangkok Thailand
Thailand
10400



CERTIFICATE OF ANALYSIS

SN PLUS CERTIFICATE NO:	20148 CA /	DATE OF ISSUE:	28/01/2015
----------------------------	------------	----------------	------------

CUSTOMER		SN PLUS UK LTD	
SPECIFICATION		SALES ORDER NO	SA20148
AGREEMENT NO		SALES ORDER DATE	26/01/15
ITEM REFERENCE		SN PLUS PART CODE	08.P3.316 /
P.ORDER NUMBER	PO580122001 /	SN PLUS SPECIFICATION	
P.ORDER DATE	26/01/15 /	BATCH/LOT NO:	D03216SE /
CALL-OFF PART		ASSAY NO	20-6599 /

DESCRIPTION OF MATERIAL: SELENIUM 99.9% POWDER -200# Wt: 1000kg
--

CONSTITUENT	FOUND	CONSTITUENT	FOUND
As	< 10 ppm		
Bi	16 ppm		
Cd	< 10 ppm		
Cu	< 10 ppm		
Fe	20 ppm		
Ni	< 10 ppm		
Pb	< 10 ppm		
Sb	16 ppm		
Sn	< 10 ppm		
Te	< 10 ppm		
Zn	< 10 ppm		

pp

CA 10b.2/0204

For and on behalf of SN Plus UK Ltd

Originator *llc*

UK: 1-4 Nielson Road . Finedon Road Industrial Estate . Wellingborough . Northants NN8 4PE
Tel +44 (0)1933 226766 . Fax +44 (0)1933 227814
Registered in England Number 244498
Registered Office: 1-4 Nielson Road, Finedon Road Industrial Estate, Wellingborough, Northants NN8 4PE



VKB Group Co., Ltd.

บริษัท วีเคบี กรุ๊ป จำกัด

1390/8 ซ.ชานเมือง 12 อ.ประสาธน์นครินทร์ แขวงดินแดง เขตดินแดง กรุงเทพฯ 10400
โทร. 02-6406354-5 แฟกซ์ 02-2474316

CERTIFICATE OF ANALYSIS

No: 16103551

PRODUCT:	Erbium oxide
-----------------	--------------

Technical Data

CHARACTERISTIC	UNIT	SPECIFICATION	ANALYSIS
Appearance	--	PINK	PINK
Er ₂ O ₃	%	≥ 99.5	99.6
Y ₂ O ₃	%	<0.01	0.008
La ₂ O ₃	%	<0.01	0.007
CeO ₂	%	<0.01	0.007
Fe ₂ O ₃	%	<0.005	0.003
SiO ₂	%	<0.01	0.009
Nd ₂ O ₃	%	<0.01	0.008
Sm ₂ O ₃	%	<0.01	0.007

0.002%

m. 0.15%

Rare earth oxide 0.037%

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



VKB Group Co.,Ltd.

บริษัท วีเคบี กรุ๊ป จำกัด

1390/8 ซ.ชานเมือง 12 อ.ประเวศบุรีรัมย์ แขวงดินแดง เขตดินแดง กรุงเทพฯ 10400
โทร. 02-6406354-5 แฟกซ์ 02-2474316

CERTIFICATE OF ANALYSIS

No: 16091122

PRODUCT:	Cerium Oxide
-----------------	--------------

Technical Data

CHARACTERISTIC	UNIT	SPECIFICATION	ANALYSIS
Appearance	--	Light yellow	Light yellow
CeO ₂	%	≥ 99.95	99.96
Nd ₂ O ₃	%	<0.01	0.008
Y ₂ O ₃	%	<0.005	0.003
La ₂ O ₃	%	<0.02	0.01
Fe ₂ O ₃	%	<0.01	0.007
Sm ₂ O ₃	%	<0.005	0.004

M ๐.๕๖%

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



LOXLEY PUBLIC COMPANY LIMITED

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Product: Sodium Sulphate Anhydrous
Batch No. 20160425
Under LSI2016-034

Date: April 25, 2016
Standard: GB/T6009-2003

Index	Standard Class I	Typical Results
Appearance:	White powder, Free-Flow	White powder, Free-Flow
Na ₂ SO ₄ (% ≧)	99.0-99.3	99.25
NaCl (% ≦)	0.12	0.03
Fe (% ≦)	0.002	0.0007
Ca ⁺⁺ , Mg ⁺⁺ (% ≦)	0.15	0.02
Na ₂ CO ₃ (% ≦)	0.10	0.02
PH Value (% ≦)	6.0-9.0	6.6
Bulk Density	1.2-1.4	1.26
Water Insoluble (% ≦)	0.05	0.012
Moisture (% ≦)	0.10	0.02
On #24 Retained (% ≦)	Nil	Nil
Whiteness(R457, % ≦)	80	85

Approved By

Quality Control Manager

He Zhi Jian

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Chemical Industry Dept., Loxley Public Co., Ltd.
 102 Na Ranong Rd., Klongtoey, Bangkok, THAILAND
 Phone + 66 2 348 8222-5 Fax+ 66 2 348 8228-9
 E-mail: chemical2@loxley.co.th, Website: www.loxley.co.th



24F Wanxiang Mansion, No.70 South Anju Road, Urumqi, Xinjiang, 830000
P.R.China 86-0991-4152189 Fax: 86-0991-4152301

产品名称 product: 粒状硝酸钠 prilled sodium nitrate 数量 quantity: 48 吨 tons

产品批号 batch: 201604002 生产日期 product date: 2016.04.16

分析日期 analyse date: 2016.04.16 报告日期 report date: 2016.04.17

粒径 Particle size: $\leq 1.3\text{mm}$ 75-85% $\geq 3\text{mm}$ 7-15% $\leq 1\text{mm}$ 3-15%

项 目 name	单 位 unit	国 标 national standard			检 测 值 checked result
		优 等 品 superior	一 级 品 First class	合 格 品 Acceptable class	
硝酸钠(NaNO ₂)的质量分数 Sodium nitrate content	%	99.7	99.3	98.5	99.00
水分的含量 Water content	%	1.0	1.5	2.6	0.10
不溶物的质量分数 Water-insoluble matter	%	0.03	0.06	---	0.018
氯化物(以Cl计)的质量分数(干基) Chlorides as NaCl	%	0.25	0.30	---	0.29
亚硝酸钠(NaNO ₂)的质量分数(干基) Sodium nitrite content	%	0.01	0.02	0.15	0.008
碳酸钠(Na ₂ CO ₃)的质量分数(干基) Sodium carbonate	%	0.05	0.10	---	0.015
硫酸钠(Na ₂ SO ₄)的质量分数(干基) Sodium sulfate	%	---	---	---	0.48
氧化钠(Na ₂ O)的质量分数(干基) Sodium Oxide	%	---	---	---	21.12
氧化钾(K ₂ O)的质量分数(干基) Potassium Oxide	%	---	---	---	0.010
三氧化硫(SO ₃)的质量分数(干基) Sulfur Trioxide	%	---	---	---	0.0005
铁 (Fe)的质量分数 Iron	%	0.005	---	---	0.002

检测方法 criterion of analysis: GB/T4553-2002

新疆硝石钾肥有限公司
XINJIANG NITRATE MINERALS CO., LTD.



SPECIFICATION

Product : Antimony trioxide

Grade : 99.5% Minimum

Physical Properties

Appearance	White powder
Average size of parts	0.6-1.2 um
Whiteness	95.0% MIN

Chemical Analysis

Sb_2O_3	99.5% MIN
PbO	0.08% MAX
As_2O_3	0.08% MAX
Fe_2O_3	0.006% MAX
CuO	0.006% MAX
Se	0.004% MAX
Moisture content	0.03% MAX

Packing: 25 Kg/bag

Origin: China

Application

FR Sb_2O_3 has good particle size distribution with low lead (Pb) content. It is good to be used as SYNETIST which work with halogen flame retardant in most of plastic material. It is also widely used in pigment as colorant.

Biesterfeld International (Thailand) Ltd.

P.B. Tower 1000/9 room no. 1000/15, 6th floor. Sukhumvit 71 rd. North Klongtan,
Wattana , Bangkok 10110 Tel +66 2 107 0455-6 Fax +66 2 713 3337
<http://www.biesterfeld-international.com>



ภาคผนวก ง

บทความวิชาการที่ได้รับการเผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

รายชื่อบทความวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างศึกษา

Kumsap, J., Poowancum, A., and Wannagon, A. (2016). **Redox Effect of Erbium Oxide Doped Industrial Soda-Lime Glasses by UV-VIS-NIR Study**. Key Engineering Materials. Vol. 702: 121-124



Redox Effects of Erbium Oxide Doped Industrial Soda-Lime Glasses by UV-VIS-NIR Study

Jakrapong Kumsap^{1, a*}, Anurut Poowancum^{1, b} and Anucha Wannagon^{2, c}

¹Suranaree University of Technology, Nakornratchasima, 30000, Thailand

²National Metal and Materials Technology Center, Klong Luang, Pathumthani, 12120, Thailand

*Email address : ^akunk_2003@hotmail.com, ^banurat@sut.ac.th, ^canuchaw@mtec.or.th

Keywords: Physical decolorization, Erbium oxide, Redox state and L*a*b* color space

Abstract. Redox states of soda lime glass melts have been widely studied by using variations of oxidizing and coloring agents. In physical decolorizing process, the clear white glassware can be obtained by controlling the suitable amount and type of both oxidizing and coloring agents in the batch formula. Erbium oxide (Er_2O_3) is interested in this study since it provides beautiful pink color and enhances optical properties of the glass. The aim of present work is to decolorized glasses by adjusting the redox number and using Er_2O_3 as a doping agent. The industrial soda-lime glasses were melted at 1450 °C for 3 hours and quenched in the air. Sodium sulfate (Na_2SO_4), Sodium nitrate (NaNO_3), Antimony trioxide (Sb_2O_3) and carbon were used as the oxidizing agents. The redox states were calculated and adjusted by using the Simpson's redox number concept. The oxide compositions of the glass samples were measured by XRF. The color of glass samples was examined by using UV-VIS spectrophotometer. The results show that by doping Er_2O_3 in glasses, the brightness of glasses is improved, and the glass color is located in the white zone of the color space diagram. The optimum glasses should have the ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ less than 0.10, and the redox number should not exceed 15. By using various kinds of oxidizing agent, the glass has more clear white color than using Na_2SO_4 alone.

Introduction

Study of oxidizing or reducing agents doped soda lime glass is important for determining and controlling the clear glass color. Normally, the oxidizing/reducing agents such as Na_2SO_4 , NaNO_3 , Sb_2O_3 and carbon are used for the industrial glass. The redox number for estimating the oxidizing or reducing effect of those additives in the glass batch can be calculated by using Simpson's concept. Consequently, the change in redox number directly relates to redox state which depends on glass composition and melting conditions.

Color in glass is occurred due to metal ions dissolved and their selective absorption or scattering of specific light wavelength. In batch composition, it is nearly impossible to avoid polyvalent transition metals as trace impurities introduced by raw materials and melting technique[1]. The decolorization normally performs by using decolorizing agents such as Mn_2O_3 , CoO and SeO_2 . Metal selenium has been used in glass industry for a long time to produce the clear white glasses[2]. However, there is two main problems which are 1) the high volatility of Se about 80-90% during melting and 2) Se has five oxidation states that causes the poor reproducibility of clear white glass in decolorizing process[3]. Nowadays, it is interesting for industries to use Er_2O_3 doped soda- lime glass because it contributes the more stable clear glass than dual complementary as Se-CoO [4,5]. This work was designed to study the redox states changes in glass samples and the effect of Er_2O_3 doping fixed as 0.01 wt% to find the optimum of redox conditions in decolorizing process.

Experimental

The soda-lime based glass was prepared for 100 g by using the industrial glass formula. The raw materials were silica sand, soda ash, dolomite and calcined alumina including chemical agents such

as Na_2SO_4 , NaNO_3 , Sb_2O_3 and carbon. As decolorizer, Er_2O_3 was doped in the range of 0.00-0.01 wt%. The redox number (R) determined by using the Simpson's concept, the glass batches and the additives are showed in Table 1. From each glass batch with different concentrations such as Er5B used consisted of 0.72 Na_2SO_4 : 0.62 NaNO_3 : 0.03 Sb_2O_3 : 0.09C in percent by weight for calculating to redox number equal 5 and other one are the similar.

Table 1 Glass batches with additives and calculated redox numbers.

Glass batch	Oxidizing/Reducing agent (wt%)				Erbium oxide	Redox no. (R)
	Na_2SO_4	NaNO_3	Sb_2O_3	Carbon		
Er5B	0.72	0.62	0.03	0.09	0.00	5
Er5C	0.72	0.62	0.03	0.09	0.01	5
ErN	0.46	0.62	0.05	0.00	0.01	15
Er15	0.72	0.20	0.00	0.00	0.01	15
ErB	0.72	0.62	0.03	0.00	0.00	20
ErS	0.72	0.62	0.03	0.00	0.01	20
Er30	0.85	1.25	0.06	0.00	0.01	30

The batch compositions were melted in air atmosphere within alumina crucible by using electrical furnace at 1450 °C. The glass samples were annealed at 570 °C for 1 hour before cooling down to room temperature. They were cut and grinded then finely polished to the dimensions required for chemical and optical analyses.

The oxide compositions in wt% of the prepared glass samples were measured by XRF analyzer (Burker, S8 Tiger). The transmission spectra of the glass samples in the UV-VIS-NIR range of wavelength from 300 to 1100 nm were obtained at room temperature by using a double beam UV-VIS spectrophotometer (Analytikjena, Specord 250). The concentration of Fe^{2+} was calculated from the extinction value (E) of absorption peak at 1050 nm and the amount of total iron (Fe_{total}) was determined from the XRF results. The ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ was calculated to indicate of redox state in glass samples [2]. Color of the glass sample was determined by evaluating the reflectance spectrum from the UV-VIS spectrophotometer and showed in term of the $L^*a^*b^*$ color system.

Results and discussion

The glass samples were successfully melted at 1450 °C homogeneously without bubbles. Table 2 shows the calculated redox number (R) and the oxides concentration of glass samples analyzed by XRF. They were similar in compositions because of using the same formula. However, the difference of iron oxide (Fe_2O_3), about ± 0.001 wt%, contained in the glass samples might come from silica sand and dolomite which slightly influence on the changes of green color of glass samples.

Table 2 The oxide compositions of glass samples from XRF.

Glass sample	Redox no. (R)	Mean concentration of oxide in wt% ($\pm 5\%$) by XRF							
		SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Er_2O_3	Fe_2O_3	SO_3
Er5B	5	71.61	14.96	7.52	4.06	1.36	0.000	0.0173	0.220
Er5C	5	71.47	15.12	7.48	4.13	1.43	0.010	0.0162	0.219
ErN	15	71.39	15.21	7.50	4.20	1.26	0.010	0.0168	0.224
Er15	15	71.65	15.09	7.38	4.11	1.47	0.010	0.0171	0.237
ErB	20	71.58	15.07	7.41	4.09	1.53	0.000	0.0175	0.242
ErS	20	71.51	15.38	7.34	4.14	1.29	0.010	0.0169	0.248
Er30	30	71.29	15.32	7.39	4.08	1.58	0.010	0.0164	0.260

Transmission spectra of the non-doped and doped Er_2O_3 glasses are showed in figure 1. The intensities of transmission of all glasses are higher than 90% in visible range and the brightness values are in standard of industrial glass. Doping of Er_2O_3 leads to strong absorption peaks appeared at about 520 nm on the visible spectrum. Fe^{3+} , Fe^{2+} ions indicate peaks at around 380 nm and 1050nm, respectively. The intensity of transmission peak at 1050 nm decreased very much due to the Fe^{2+} increasing when redox number decreased as been 15.

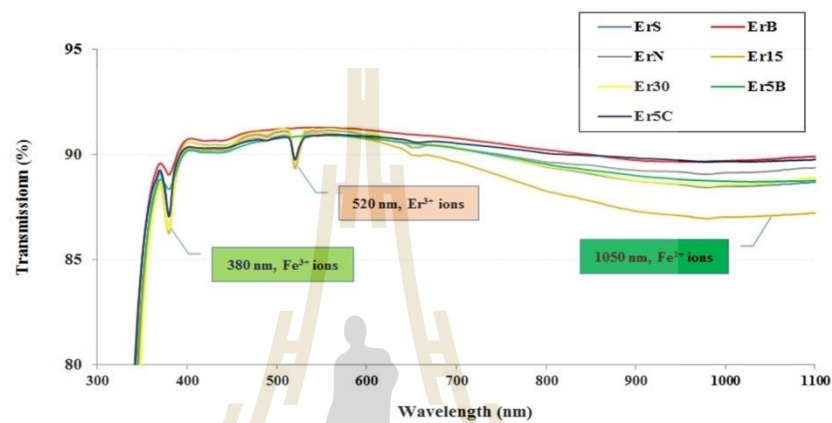


Fig. 1 UV-VIS-NIR spectra of the glass samples.

Table 3 shows the redox states in term of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ ratio which are 0.070-0.110 for redox number from 5 to 30. The redox state decreased by the increasing of redox number. It is assumed that Fe^{2+} was oxidized to Fe^{3+} during melting. In the case of Er_2O_3 doped glasses, there was no effect to the redox states change, because Er ions might dissolved in glass as only 3^+ oxidation state. The $L^*a^*b^*$ color space values show that all glass samples are located in the white zone referred to the industrial glass product standard. Thus, Er_2O_3 can be used in a physical decolorization of glass industry when raw materials contained iron contaminates. The results also indicated that although the calculated redox number is the same, the lower redox state will generated more clear white color in the glass.

Table 3 The redox ion concentrations, redox states of glass and $L^*a^*b^*$ color space values.

Glass sample	Redox no. (R)	Concentration		Redox state $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}}$	Color space value		
		$C_{\text{Fe}^{2+}}$	Fe total		L^*	a^*	b^*
Er5B	5	0.00128	0.0121	0.105	96.1	-0.35	0.43
Er5C	5	0.00105	0.0114	0.092	96.2	-0.19	0.27
ErN	15	0.00084	0.0117	0.073	96.4	-0.11	0.20
Er15	15	0.00132	0.0120	0.110	96.3	-0.25	0.21
ErB	20	0.00123	0.0122	0.103	96.3	-0.29	0.35
ErS	20	0.00103	0.0118	0.087	96.3	-0.16	0.23
Er30	30	0.00080	0.0115	0.070	96.3	-0.20	0.28

Conclusions

Industrial soda-lime glasses doping with Er_2O_3 were prepared by controlling the redox number 5-30 of the batch compositions. The UV-VIS-NIR absorption peaks of Fe^{3+} , Er^{3+} and Fe^{2+} ions existed at the maximum wavelengths as 380, 520 and 1050 nm, respectively. The green color due to iron oxides in the glass samples was successfully decreased when doping 0.01wt% Er_2O_3

with the appropriate oxidizing agents. The redox state was lower than redox number due to the using of mixed NaNO_3 and Sb_2O_3 instead of Na_2SO_4 alone. The results shows the optimum clear white glass can be obtained when the redox states ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}}$) is less than 0.10. Doping of Er_2O_3 has no effect to the change of redox state. The more clear white glass was obtained due to the physical decolorization.

Acknowledgements

This work was financially supported by Research and Researcher for Industry (RRI), The authors would like to thank the Department of Ceramic Engineering in Suranaree University of Technology (SUT), the Union Glass Co.,Ltd. and the Bangkok Crystal Co.,Ltd. for their instrument and facility supports.

References

- [1] D. Ehrt, M. Leister and A. Matthai, Redox Behaviour in Glass Forming Melts, Molten Salt Forum (1998), Vols. 5-6, pp. 547-554.
- [2] T. Jitwatcharakomol, Optimization and Control of Selenium Chemistry and Color in Flint Glass Melts, 29 April 2005, pp. 10-17.
- [3] H. Müller-Simon, Investigations on selenium decolorization of industrially melted flint glasses, ESG conference (2002), glass odessey 6th: A4-3.
- [4] W. Kaewwiset, J. Kaewknao and P. Limsuwan, UV-Visible-NIR study of Er^{3+} doped in soda-lime-silicate glass, Asian Journal on Energy and Environment (2010), 11, pp. 37-47.
- [5] W. Kaewwiset, K. Thamaphat, J. Kaewknao and P. Limsuwan, Er^{3+} doped in soda-lime-silicate glass: Artificial pink gemstone, American Journal of Applied Sciences (2012), 9, pp. 1769-1775.
- [6] H. Müller-Simon and P. Griebenow, Behavior of zinc selenite, calcium selenite and metallic selenium as decolorizing agents in flint glass production, Advanced Materials Research (2008), 39-40, pp. 541-546.

ประวัติผู้เขียน

นายจักรพงษ์ คุ้มทรัพย์ เกิดเมื่อวันศุกร์ที่ 29 มิถุนายน พ.ศ. 2522 ที่อำเภอจอมทอง จังหวัด กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับชั้นประถมศึกษาจากโรงเรียนพรานิลวัชระ ในปี พ.ศ. 2536 และเข้ารับการศึกษาคือในระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนต้น และมัธยมศึกษาตอนปลายที่โรงเรียน เจ้าพระยาวิทยาคม อำเภอยานนาวา จังหวัดกรุงเทพมหานคร ในปี พ.ศ. 2541 และเข้ารับการศึกษาคือในระดับอุดมศึกษาจนสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเซรามิก) ในปี พ.ศ. 2545 หลังจากสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีแล้วได้เข้าทำงานที่บริษัท ไทย อุตสาหกรรมเครื่องปั้นดินเผา จำกัด (Thai Ceramic Industry Co., Ltd.) จังหวัดสมุทรสาคร ในตำแหน่งรองหัวหน้าแผนกวิจัยและพัฒนา จากนั้นได้เข้าทำงานที่บริษัท อุตสาหกรรมทำเครื่องแก้ว ไทย จำกัด (Thai Glass Industries Pub., Co, Ltd.) จังหวัดกรุงเทพมหานคร ในตำแหน่งหัวหน้าแผนกเตาหลอมและวัตถุดิบ (ประจำกะ) และในปี พ.ศ. 2554 เข้าทำงานที่บริษัท แก้วปราการ จำกัด (Union Glass Co., Ltd.) จังหวัดสมุทรปราการ จวบจนปัจจุบัน ดำรงตำแหน่งที่ปรึกษาแผนกเตาหลอมและวัตถุดิบ และระหว่างปี พ.ศ. 2557 ได้ศึกษาต่อในระดับมหาบัณฑิต ที่สาขาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยได้รับทุนสนับสนุนจากโครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) นอกจากนี้ยังมีผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์และนำเสนอในงานประชุมวิชาการ โดยมีรายละเอียดปรากฏในภาคผนวก ง. และในเดือนกุมภาพันธ์ ปี พ.ศ. 2558 ได้ก่อตั้งบริษัท โกลด์ เฟอร์เนส คอนซัลแทนท์ จำกัด (Gold Furnace Consultant Co., Ltd.) ซึ่งดำเนินธุรกิจเกี่ยวกับให้คำปรึกษา ซ่อม และสร้างเตาเผา-เตาหลอมทุกประเภท ตลอดจนพัฒนาปรับปรุงการใช้พลังงานภายในกระบวนการผลิตอย่างมีประสิทธิภาพ โดยมุ่งเน้นที่จะให้ลูกค้าได้รับบริการที่ดี และมีคุณภาพที่สุด