

## บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 แก้ว (glass)

แก้วเป็นวัสดุที่ใช้งานแพร่หลายในปัจจุบัน เนื่องจากแก้วเป็นวัสดุมีความโปร่งใสและมีความคงทนต่อสารเคมีเหมาะกับการใช้งานประเภทต่างๆ ความใสของแก้วเกิดจากการที่แก้วเป็นของแข็งที่ไม่เป็นผลึก เนื่องจากในกระบวนการหลอมแก้วแล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วเกินกว่าที่จะตกผลึก แก้วสามารถเตรียมได้หลายวิธี ในระหว่างการหลอมวัตถุดิบ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมี และโครงสร้าง จะทำให้เกิดฟองอากาศ ที่ต้องกำจัดออกไป โดยในผลิตภัณฑ์เชิงพาณิชย์ที่ต้องการการขึ้นรูปทรงที่เฉพาะ จะมีการใช้กระบวนการทางความร้อนเข้าช่วย เพื่อกำจัดความเค้น (Stress) ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว แก้วสามารถแบ่งได้หลายแบบ เช่น แบ่งตามกรรมวิธีการผลิต แบ่งตามองค์ประกอบทางเคมี หรือลักษณะการใช้งาน โดยส่วนใหญ่แบ่งตามองค์ประกอบทางเคมีได้ดังนี้

#### 2.1.1 แก้วโซดาไลม์

แก้วโซดาไลม์ (Soda - lime glasses) เป็นแก้วที่มีองค์ประกอบหลักคือ ททราย (71-75% โดยน้ำหนัก) โซเดียมออกไซด์ ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ได้จากโซดาแอสหรือโซเดียมคาร์บอเนตปริมาณ 12-16% โดยน้ำหนัก) และแคลเซียมออกไซด์ อยู่ในปริมาณค่อนข้างมาก ซึ่งอาจมีการเติมวัตถุดิบอื่นเข้าไปเพื่อเพิ่มสมบัติที่เฉพาะ เช่น สารให้สี ในบางครั้งอาจมีการแทนแคลเซียมด้วยแมกนีเซียมโดยใช้โดโลไมต์แทนหินปูน หรือแทนที่โซเดียมด้วยโปแทสเซียม

แก้วโซดาไลม์มีราคาถูก หลอมง่ายใช้ทำขวดน้ำและบรรจุภัณฑ์ต่างๆ ทั้งชนิดใสและมีสี และใช้ทำกระจกแผ่น กระจกหน้าต่าง ซึ่งสามารถนำไปทำกระจกันภัยหรือที่เรียกว่า Safety Glass กระจกกันกระสุนหรือเรียกว่า Bullet Proof Glass ปริมาณของแอลคาไลด์ที่สูงมากในแก้ว ทำให้จุดหลอมเหลวของแก้วลดต่ำลง แต่จะเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (thermal expansion coefficient,  $\alpha$ ) ขึ้นประมาณ 20 เท่า จาก  $\sim 0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  ถึง  $9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  ซึ่งแก้วโซดาไลม์เป็นแก้วชนิด soft glass (แก้วที่มีค่า  $\alpha$  ต่ำกว่า  $6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  จะเรียกว่า hard glass) เพราะมีค่า thermal expansion สูง ความต้านทานต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลันย่อมมีค่าน้อย<sup>(1)</sup>

แก้วประเภทนี้มีความแข็งแรงและทนทานต่อการใช้งานทั่วๆ ไป แต่ความทนทานต่อสภาพกรด-ด่างนั้นยังไม่ดีนัก ถ้านำแก้วนี้ไปบรรจุสารที่มีความเป็นกรดมากเกินไป สารเหล่านี้จะทำ

ปฏิกิริยากับแก้ว โดยจะเกิดการแลกเปลี่ยนไฮโดรเจนไอออน ( $H^+$ ) ในกรด กับแอลคาไลน์-ไอออนในแก้วที่บริเวณผิวสัมผัส ปฏิกิริยานี้ทำให้เกิดการละลายของแก้ว ซึ่งจะปรากฏเป็นรอยฝ้า ที่บริเวณนั้นๆ ในกรณีที่สารซึ่งสัมผัสกับแก้วมีความเป็นด่างสูง ไฮดรอกไซด์ไอออน ( $OH^-$ ) ในสารจะทำลายโครงสร้างของซิลิกาในแก้ว และทำให้แก้วเกิดการละลายอย่างรุนแรงในบริเวณที่สารสัมผัสกับแก้ว จะมีฟิล์มสีขาวปรากฏบนผิวแก้ว<sup>[2]</sup>

### 2.1.2 แก้วบอโรซิลิเกต

บอโรซิลิเกต (Borosilicate glass) เป็นแก้วอีกชนิดหนึ่งที่มีส่วนผสมของโบรอนออกไซด์อย่างน้อย 5 % ซึ่งโบรอนออกไซด์ทำให้แก้วสามารถทนต่อการเปลี่ยนแปลงความร้อนและทนต่อการกัดกร่อนพวกสารเคมีได้ดี ดังนั้นแก้วชนิดนี้จึงนิยมใช้ผลิตอุปกรณ์ในห้องปฏิบัติการ เนื่องจากมีอัตราการขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำ สามารถนำมาใช้ทำกล้องโทรทรรศน์ กล้องทางไกลหรือเลนส์ที่มีความแม่นยำสูง ซึ่งผิวหน้าของเลนส์จะเรียบมากสำหรับการมองภาพที่ชัดเจน ข้อดีของแก้วบอโรซิลิเกตได้แก่สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ดี ผิวเรียบ ไม่มีรูพรุนบริเวณผิว โปร่งใส เจือต่อปฏิกิริยา (no catalytic effect) และไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม

### 2.1.3 แก้วตะกั่ว

แก้วตะกั่ว (Lead glass) เป็นแก้วที่มีซิลิกาประมาณร้อยละ 54-65 โดยมวล ซึ่งเป็นปริมาณที่น้อยกว่าแก้วโซดาไลม์ รวมทั้งมีออกไซด์ของตะกั่วกับโพแทสเซียมอยู่มากกว่าร้อยละ 24 โดยน้ำหนัก เป็นแก้วที่มีดัชนีหักเหสูงกว่าแก้วชนิดอื่น ทำให้มีประกายแวววาวสวยงาม และสามารถแกะสลักเป็นลวดลายต่างๆ ได้ ใช้ทำเครื่องแก้วที่มีราคาแพง

### 2.1.4 แก้วโอปอล

แก้วโอปอล (Opal glass) เป็นแก้วที่มีการเติมสารบางตัว เช่น โซเดียมฟลูออไรด์ หรือแคลเซียมฟลูออไรด์ ทำให้มีการตกผลึก หรือการแยกเฟสขึ้นในเนื้อแก้ว ทำให้แก้วชนิดนี้มีความขุ่นหรือโปร่งแสง ความขุ่นของแก้วโอปอลจากการแยกเฟส จะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับองค์ประกอบหลายอย่างได้แก่ ค่าดัชนีการหักเหของแก้วทั้งสองเฟส ถ้าขุ่นมากดัชนีการหักเหก็จะมากด้วย ปริมาณการแยกเฟส ถ้าปริมาณมากแก้วก็จะขุ่นมากและขนาดและการกระจายของเฟสน้อย ถ้าขนาดและปริมาณการกระจายตัวสูง แก้วก็จะขุ่นมาก

### 2.1.5 แก้วอลูมิเนียมซิลิเกต

แก้วอลูมิเนียมซิลิเกต (Alumino silicate glass) มีอลูมินาและซิลิกาเป็นส่วนผสมหลัก มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวความร้อนต่ำ และมีจุดอ่อนตัวของแก้ว (Softening point) สูง พอที่จะป้องกันการเสียรูปทรงเมื่อทำการอบ เพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้แก่ผลิตภัณฑ์

### 2.1.6 แก้วอัลคาไลน์เอิร์ท อลูมิเนียมซิลิเกต

แก้วอัลคาไลน์เอิร์ทอะลูมิเนียมซิลิเกต (alkaline earth alumino silicate) มีส่วนผสมของออกไซด์ในกลุ่ม อัลคาไลน์เอิร์ท เช่นเดียวกับโซดาไลม์ เช่น แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และแบเรียมออกไซด์ (BaO) ทำให้ค่าดัชนีหักเหของแสงใกล้เคียงกับแก้วตะกั่ว แต่ผลิตง่ายกว่า และมีความทนทานต่อสารที่มีความเป็นกรด-ด่างมากกว่าแก้วตะกั่วเล็กน้อย

### 2.1.7 กลาสเซรามิก

กลาสเซรามิก (glass ceramics) เป็นแก้วที่ผสมผสานแก้วและผลึกเซรามิกเข้าด้วยกัน โดยการควบคุมส่วนผสมและกระบวนการตกผลึกในแก้ว การผลิตกลาสเซรามิก นั้นใช้วิธีหลอมและขึ้นรูปเช่นเดียวกับการทำแก้วทั่วไป แต่ต้องเพิ่มกระบวนการทางความร้อนเพื่อให้เกิดผลึกที่มีขนาดเล็ก มีการกระจายตัวมีขนาดสม่ำเสมอ ต้องมีปริมาณผลึกมากกว่า 50% โดยปริมาตร โดยต้องควบคุมชนิดของโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของผลึก ขนาดของผลึก และส่วนผสมของแก้วที่เหลืออยู่ (residual-glassy phase) การผลิตวัสดุกลาสเซรามิกนี้ในขั้นตอนแรกจะทำการหลอมแก้วที่อุณหภูมิสูงโดยใช้วัตถุดิบที่มีองค์ประกอบทางเคมีที่เหมาะสม แก้วที่ได้มีลักษณะใสและเป็นวัสดุอสัณฐาน (amorphous) จากนั้นนำแก้วที่ได้ไปผ่านกระบวนการควบคุมการให้ความร้อน ซึ่งแก้วจะมีการตกผลึกเซรามิกออกมาโดยผ่านกระบวนการเกิดนิวเคลียส (nucleation) ซึ่งมีลักษณะการเกิดได้สองแบบแรกเป็นการเกิดนิวเคลียสโดยการเกาะของกลุ่มอะตอมภายในเนื้อแก้วโดยปราศจากตัวช่วยเรียกว่า homogeneous nucleation และแบบที่สองเรียกว่า heterogeneous nucleation เป็นการเกิดนิวเคลียสโดยที่มีตัวช่วยลดพลังงานพื้นผิวเช่น ฟองอากาศภายในเนื้อแก้วหรือตัวช่วยการเกิดนิวเคลียส (nucleating agent) เช่นไทเทเนียมไดออกไซด์ ฟอสฟอรัสเพนตะออกไซด์และแคลเซียมฟลูออไรด์ กลาสเซรามิกโดยทั่วไปนั้นกระบวนการเกิดนิวเคลียสจะเกิดแบบ heterogeneous nucleation โดยอาจจะเกิดการแยกวัฏภาคภายในเนื้อแก้ว (glass-in-glass phase separation) หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบแก้วในบริเวณใกล้เคียงกันที่เรียกว่า Spinodal decomposition หลังจากขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสแล้วนั้นก็จะเป็นการเติบโตของผลึก (growth) บนนิวเคลียส โดยที่ขนาดและประเภทของผลึกจะถูกควบคุมโดยกระบวนการให้ความร้อนซึ่งประกอบไปด้วยอุณหภูมิ เวลา และอัตราเร็วในการให้ความร้อนและการเย็นตัวกับ

ขึ้นงานเพื่อเปลี่ยนจากวัสดุแก้วให้เป็นกลาสเซรามิก หลังจากการกำหนดสมบัติของกลาสเซรามิก โดยผ่านกระบวนการทางความร้อน กลาสเซรามิกจะมีความแข็งแรง ทนทานต่อสารเคมี และทนต่อการเปลี่ยนแปลงความร้อนอย่างฉับพลันได้ดีกว่าแก้วทั่วไป ผลิตภัณฑ์กลาสเซรามิกที่ใช้เป็นภาชนะบนโต๊ะอาหารซึ่งมีความทนทานต่อสารเคมี และมีความแข็งแรงมาก ได้แก่ ไพโรเซอรัม (pyroceram) ซึ่งมีอยู่ 2 ชนิด ชนิดแรก เป็นกลาสเซรามิกที่ประกอบด้วยผลึก 2 ชนิด คือ เนเฟลีน (nepheline) และเซลเซียส (celsian) ชนิดที่สองประกอบด้วยผลึกของคริสโตบาไลต์ (crystalite) และโปตัสเซียมฟลูออริชเตอไรต์ (potassium fluorichterite) ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีเป็น สายโซ่ซิลิเกต (chain silicate) และมีโครงสร้างจุลภาคแบบรูปเข็ม (acicular) หรือแท่ง (rod-like) ที่เกาะลึกลับกันซับซ้อน จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ชนิดนี้มีความแข็งแรงและแข็งแกร่งมาก ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อนของกลาสเซรามิก 2 ชนิดนี้มีค่าสูงประมาณ  $95 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  และ  $11.5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  ตามลำดับ จึงทำให้สามารถเลือกแก้วที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อร้อนต่ำกว่ามาเคลือบที่ผิวเพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับผลิตภัณฑ์ได้ง่าย

ข้อด้อยของภาชนะบนโต๊ะอาหารที่ทำจากกลาสเซรามิก มีราคาค่อนข้างแพง เนื่องจากต้องผ่านขั้นตอนการผลิตมากกว่าแก้วชนิดอื่น เช่น ต้องควบคุมกระบวนการความร้อนให้เกิดผลึกหลังการขึ้นรูป และต้องเคลือบผิวให้เงางาม นอกจากนี้อัตราการเสียหายขณะผ่านขั้นตอนต่าง ๆ นั้นก็มีมาก โดยเฉพาะการบิดเบี้ยวในขณะทำ การควบคุมให้เกิดผลึก ยิ่งไปกว่านั้นยังต้องเพิ่มขึ้นส่วน สำหรับรองรับผลิตภัณฑ์ขณะผ่านกระบวนการต่างๆ เหล่านี้ด้วย จึงทำให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์กลาสเซรามิกจะมีความแข็งแรงและทนทานกว่าผลิตภัณฑ์จากแก้วโซดาไลม์ และแก้วโพลลามาก

ลักษณะเด่นของวัสดุกลาสเซรามิกคือ มีขนาดของผลึกเซรามิกที่เล็กและสม่ำเสมอกระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ที่เป็นแก้ว เป็นวัสดุที่ปราศจากรูพรุนซึ่งทำให้มีสมบัติเชิงกลเช่นทนต่อแรงกระแทกและแรงอัดได้ดีกว่าเซรามิกและแก้วเดี่ยวๆ นอกจากนี้กลาสเซรามิกยังมีสมบัติอื่นๆที่ดีอีกด้วย เช่นทนต่อการกร่อนทางเคมี มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีในสภาวะความต่างศักย์สูง มีการขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำ มีความสามารถในการนำความร้อนที่ดี หรือในบางประเภทมีการตอบสนองต่อกระบวนการทางชีวภาพ ในส่วนของวัสดุติบเองก็สามารถใช้สารเคมีที่มีราคาถูก กระบวนการผลิตและขึ้นรูปก็ไม่ซับซ้อนมากเท่ากับการผลิตเซรามิกโดยทั่วไปเนื่องจากสามารถขึ้นรูปได้หลากหลายลักษณะโดยใช้เทคโนโลยีแก้วเช่น การเป่า การเคลือบแม่พิมพ์ การรีด การดึง ซึ่งเป็นกระบวนการอุตสาหกรรมที่รวดเร็วและต่อเนื่อง ในปัจจุบันโดยเฉพาะในประเทศที่พัฒนาแล้ว เช่นญี่ปุ่น สหรัฐอเมริกา และกลุ่มสหภาพยุโรป มีการนำวัสดุกลาสเซรามิกมาประยุกต์ใช้ในงานหลากหลายด้านเช่น ภาชนะทนความร้อน แผ่นรองให้ความร้อนของเตาหุงต้ม วัสดุทางการแพทย์

เช่น พันเทียม กระดูเทียมซึ่งมีการปรับปรุงสมบัติให้เข้ากับร่างกายได้ การนำมาใช้ในวงจรไฟฟ้า เช่น ฉนวน และแผ่นรองวงจรไฟฟ้า เป็นต้น

สมบัติของกลาสเซรามิกขึ้นอยู่กับโครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบของเฟสซึ่งได้รับการพัฒนามาแล้วในระหว่างผ่านกระบวนการผลิต ความสามารถในการควบคุมตัวแปรสองตัวดังกล่าวขึ้นอยู่กับ ระบบการทำ Heat treatment ที่ผ่านมา สมบัติบางอย่างเช่น ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนขึ้นอยู่กับธรรมชาติและปริมาณของเฟสที่ได้รับการปรับปรุงหลังจากกระบวนการ Heat treatment<sup>[2]</sup> กลาสเซรามิกดั้งเดิมเริ่มจากการทำ Heat treatment สองขั้นตอน ได้แก่ การเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึก ถึงแม้ว่าวิธีนี้จะเป็วิธีที่แพร่หลายแต่ก็มีข้อเสียหลายอย่าง ได้แก่ กระบวนการให้ความร้อนยากมากและมีราคาค่อนข้างแพง และอนุภาคบางตัวเคลื่อนที่ช้าทำให้จำเป็นต้องเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts) เช่น  $TiO_2$   $Cr_2O_3$  ในการกระตุ้นให้เกิดผลึก<sup>[3,4]</sup>

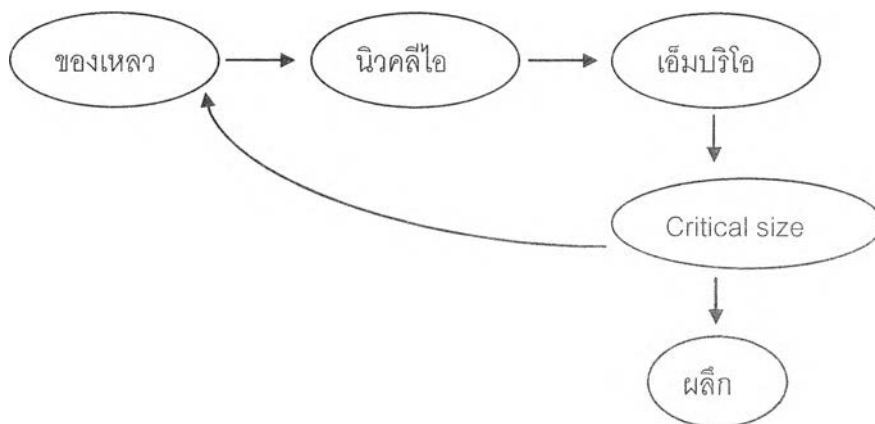
กลาสเซรามิกที่รู้จักกันดีที่สุดคือ คอร์ดีเรียไรต์ (Cordierite,  $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) และสปอดูมีน (Spodumene,  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ) ซึ่งมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนต่ำมากจนเกือบเป็นศูนย์หรือเกือบไม่ขยายตัวเลย จึงทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยฉับพลัน (thermal shock) ได้ดี จึงถูกนำมาผลิตเป็น วัสดุที่ต้องสัมผัสกับความร้อน เช่น ภาชนะหุงต้มอาหาร กระจกเตาอบ ประตูกันไฟ (fire doors) กลาสเซรามิกมีความแข็งแรงสูงกว่าแก้วทั่วไป จึงมีการนำมาใช้เป็นวัสดุตกแต่งอาคาร วัสดุทันตกรรม กระดูเทียม กลาสเซรามิกจำพวกไมก้าที่ผสมฟลูออรีน (fluorine-containing mica) สามารถนำมาเจาะตกแต่งได้โดยไม่แตกหักเสียหาย นอกจากนั้นแล้ว กลาสเซรามิกยังสามารถนำไปใช้งานด้านอื่นๆ อีกมากมาย เช่น กระจกป้องกันคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic windows) อุปกรณ์เก็บข้อมูล อุปกรณ์ที่ใช้ทางด้านแสง วัสดุทนไฟ รวมถึงผิวเคลือบที่ทนต่อการกัดกร่อน (corrosion-resistant coating)

## 2.2 การเกิดนิวเคลียส

การเปลี่ยนแปลงจากของเหลวเป็นของแข็งเกิดขึ้นได้โดยการกำเนิดนิวเคลียสที่เป็นของแข็งขึ้นมาก่อน จากกลุ่มของเหลวที่ถ่ายเทพลังงานออกไปหลายๆ กลุ่มทำให้นิวเคลียสมีขนาดโตขึ้นจนเป็นผลึกและเกรนในที่สุดเมื่อสิ้นสุดการแข็งตัว โดยกลไกการเกิดนิวเคลียสมีสองแบบ ได้แก่

### 2.2.1 กลไกการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์<sup>[5]</sup>

กลไกการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) เป็นกลไกที่เกิดขึ้นจากของเหลวหรือโลหะบริสุทธิ์ที่ต่ำกว่าอุณหภูมิจุดเยือกแข็งสมดุล (Equilibrium Freezing Temperature) ของของเหลวนั้นๆ จุดเล็กๆ ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการแข็งตัวจะถูกเรียกว่า นิวคลีไอ ซึ่งจะเกิดจากการเคลื่อนตัวช้าๆ ของอะตอมในของเหลว ทำให้เกิดพันธะระหว่างกันจนมีเสถียรภาพ เรียกขนาดที่เกิดขึ้นว่า ขนาดวิกฤต (Critical size) ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งสามารถเจริญเติบโตไปเป็นนิวเคลียส และเป็นผลึกต่อไป ส่วนขนาดของนิวคลีไอที่มีขนาดเล็กกว่าขนาดวิกฤตจะเรียกว่า เอ็มบริโอ (Embryo) ซึ่งมีความไม่เสถียรสูงสามารถละลายกลับไปเป็นของเหลวได้



รูปที่ 2.1 แผนภูมิแสดงการเกิดผลึก

โดยพลังงานที่เกี่ยวข้องกับกลไกในการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงาน 3 ชนิดคือ

(1) พลังงานอิสระเชิงปริมาตร (Volume or Bulk Free Energy,  $\Delta G_v$ ) ซึ่งพลังงานส่วนนี้จะออกมาเมื่อมีการแข็งตัวของของเหลว ซึ่งมีค่าเป็นลบ

$$\text{Bulk Free Energy} = -4/3\pi r^3 \times \Delta G_v \quad (2.1)$$

เมื่อ

$\Delta G_v$  = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระระหว่างของเหลวและของแข็งต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร

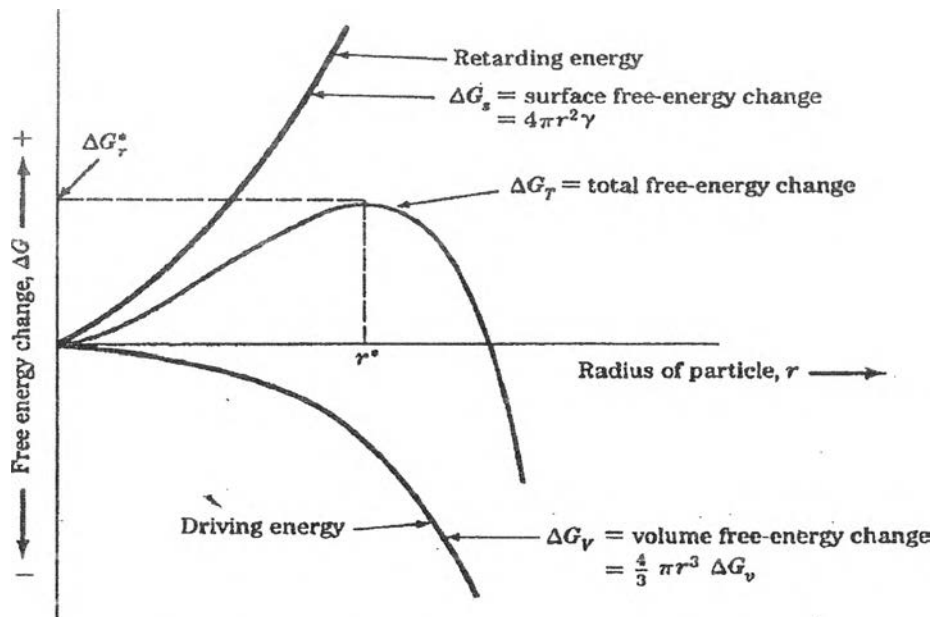
(2) พลังงานอิสระเชิงพื้นผิว (Surface Free Energy,  $\Delta G_s$ ) คือ พลังงานอิสระระหว่างผิวของนิวเคลียสกับของเหลวที่ล้อมรอบนิวเคลียส พลังงานจำนวนนี้ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้อะตอมบริเวณผิวของนิวเคลียสสลายตัวกลับไปหลอมเหลวใหม่ ดังนั้นพลังงานนี้จึงจะมีค่าเป็นบวก เพราะพลังงานงานนี้จะมีค่ามากกว่าพลังงานอิสระของของเหลว

$$\begin{aligned} \text{Surface Free Energy, } \Delta G_s &= \text{พื้นที่ผิวของรูปทรงกลมรัศมี } r \times \gamma \\ &= 4/3\pi r^2 \times \gamma \end{aligned} \quad (2.2)$$

เมื่อ  $\gamma$  = พลังงานอิสระเชิงพื้นผิว

(3) พลังงานที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงปริมาตรจากสภาพหลอมเหลวมาเป็นของแข็ง แต่เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรน้อยมาก(จึงไม่นำมาพิจารณา) เพราะฉะนั้น ผลรวมของพลังงานอิสระทั้งหมด ( $\Delta G_T$ ) จะมีค่าเท่ากับ

$$\Delta G_T = 4/3\pi r^2 \times \gamma + (-4/3\pi r^3 \times \Delta G_v) \quad (2.3)$$



รูปที่ 2.2 พลังงานอิสระที่เกิดการเปลี่ยนแปลงในระหว่างการเกิดนิวเคลียส [5]

ระบบสามารถเปลี่ยนแปลงได้ด้วยตัวเองตามธรรมชาติ (Spontaneously) จากสถานะที่มีพลังงานสูงไปต่ำ ดังรูปที่ 2.3 ในการทำให้ของเหลวบริสุทธิ์แข็งตัวนั้น ถ้าอนุภาคของแข็งมีขนาดเล็กกว่าขนาดวิกฤต (Critical Size) พลังงานของระบบจะลดต่ำลง ทำให้เอ็มบริโอไม่มีเสถียรภาพ

และสลายตัวหลอมเหลวได้อีก แต่ถ้าขนาดของอนุภาคของแข็งมีขนาดใหญ่มันก็จะโตขึ้น และกลายเป็นผลึก

ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดวิกฤตของนิวเคลียส พลังงานอิสระเชิงพื้นผิว และพลังงานอิสระเชิงปริมาตร สามารถหาได้โดยการหาอนุพันธ์ของสมการที่ 2.3 ซึ่งจะทำให้สามารถหาค่าขนาดวิกฤตของอนุภาคได้

$$d(\Delta G_T / dr) = 12/3\pi r^{*2} \times \Delta G_V + 8\pi r^* \gamma = 0 \quad (2.4)$$

$$r^* = -(2\gamma / \Delta G_V) \quad (2.5)$$

เมื่อ

$$\Delta G_V = \text{ค่าพลังงานอิสระรวมที่เปลี่ยนแปลง}$$

$$r = \text{รัศมีเอ็มบริโอหรือนิวเคลียส}$$

ค่า  $r^*$  คือ ค่ารัศมีวิกฤต (Critical Radius) ของนิวเคลียส กล่าวคือ ถ้านิวเคลียสที่เกิดขึ้นมีค่าน้อยกว่า  $r^*$  นิวเคลียสที่เกิดขึ้นจะไม่เสถียร จะสลายตัว และละลายกลับไปในของเหลว

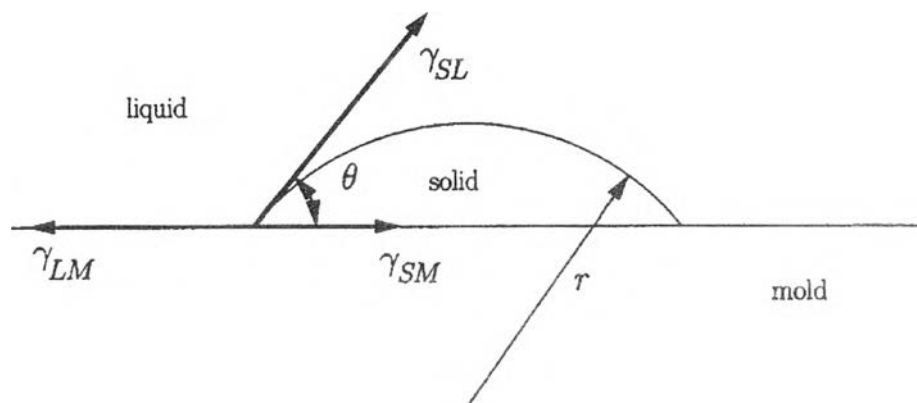
แต่ถ้า  $r$  มากกว่าแสดงว่า นิวเคลียสมีเสถียรภาพสามารถคงสภาพเป็นนิวเคลียสอยู่ได้ จากรูปที่ 2.3 แสดงให้เห็นว่า เมื่อ  $r > r^*$  ค่าพลังงานอิสระรวมที่เปลี่ยนแปลง (Net Free Energy,  $\Delta G_T$ ) เริ่มมีค่าลดลงจนเป็นศูนย์ ในช่วงนี้นิวเคลียสจะมีเสถียรภาพ แต่เมื่อค่า Net Free Energy มีค่าเป็นลบแสดงว่าการถ่ายเทพลังงานอิสระเชิงปริมาตรมีค่ามากขึ้น นั่นคือ นิวเคลียสเริ่มมีการขยายตัวมากขึ้น และเป็นผลึกต่อไป

## 2.2.2 กลไกการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์

กลไกการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous nucleation) ในทางปฏิบัติ homogeneous nucleation จะเกิดขึ้นได้ค่อนข้างยาก ตัวอย่างเช่นในกรณีที่ทำให้ของเหลว (บริสุทธิ์) หรือสารละลาย กลายเป็นหยดเล็กๆ จนไม่มี heterogeneous nucleation sites (ผนังภาชนะหรือผงขนาดเล็ก) ส่วนมาก heterogeneous nucleation จะเกิดขึ้นก่อนเนื่องจากการที่มีผงขนาดเล็กปนอยู่ในของเหลวหรือสารละลายหรือการที่มีผนังภาชนะเข้ามาเกี่ยวข้อง ซึ่งอนุภาคของผงขนาดเล็กหรือผนังภาชนะทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสเทียมให้กับของเหลวซึ่งนิวเคลียสเทียมนี้เรียกว่า Heterogeneous Nucleation หรือบางกรณีเรียกว่า Nucleation Catalysts หรือ Nucleants



พื้นผิวเหล่านี้จะทำให้พลังงานพื้นผิว (Surface energy) ลดต่ำลง จากรูปข้างล่าง แสดงถึงการเกิดนิวเคลียสบนผนังภาชนะ โดยนิวเคลียสมีปริมาตรเป็นส่วนหนึ่งของทรงกลมรัศมี  $r$  และมีมุมสัมผัส (contact angle)  $\theta$  มุมนี้หาได้จากการดุลพลังงานพื้นผิว<sup>[6]</sup> แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.3 การเกิดนิวเคลียสบนผนังภาชนะ<sup>[5]</sup>

โดยตัวแปรที่มีบทบาทสำคัญที่ทำให้เกิดการแข็งตัวในลักษณะ Heterogeneous Nucleation ประกอบไปด้วย

(1) Free energy ระหว่างผิวของ Solid Particle กับของเหลว แสดงดังสมการที่ 2.6

$$\Delta G_r = (1/3) \times [\Upsilon_1 A_1 + \Upsilon_2 A_2] \quad (2.6)$$

เมื่อ

$A_1$  = พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่าง Solid particle กับ liquid phase

$A_2$  = พื้นที่ผิวระหว่าง Solid particle ที่เป็นนิวเคลียสกับของเหลวที่

แข็งตัวแล้ว

$\Upsilon_1$  = ความตึงผิว (Surface tension) ที่บริเวณผิวระหว่างนิวเคลียส

และของเหลว

$\Upsilon_2$  = ความตึงผิวระหว่างนิวเคลียสและของเหลวที่แข็งตัวแล้ว

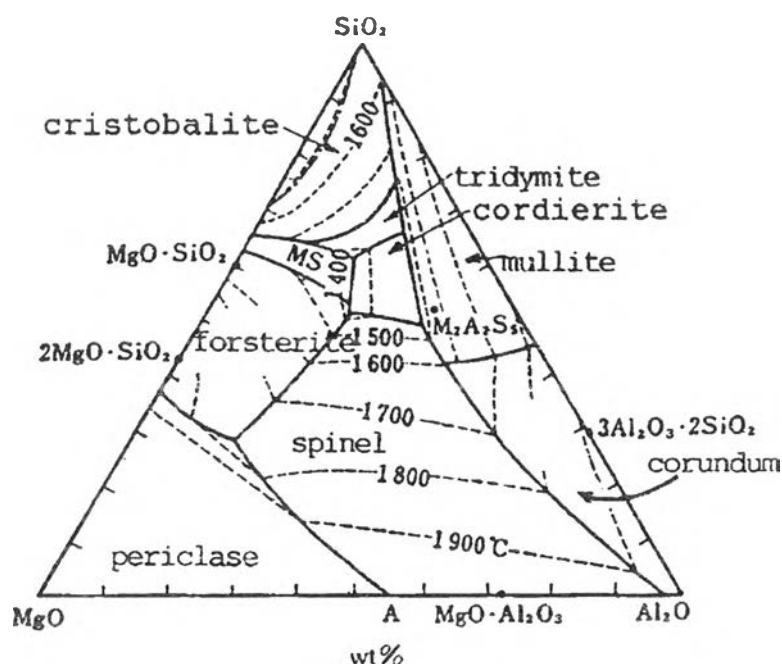
ในกรณีนี้ค่า  $\Delta G_T$  ของ Heterogeneous <  $\Delta G_T$  ของ Homogeneous Nucleation การแข็งตัวในลักษณะนิวเคลียสเทียมจะยิ่งเกิดได้ง่าย

(2) Crystallographic Structure มีบทบาทที่สำคัญประการหนึ่ง เพราะถ้า Solid Particle กับของเหลวมีระบบที่คล้ายกัน (identical) การจับตัวของอะตอมของของเหลวบน Crystal Lattice ของนิวเคลียสจะกระทำได้ง่าย ในกรณีเช่นนี้การเกิดการแข็งตัวของของเหลวก็ไม่จำเป็นต้องขึ้นอยู่กับค่ารัศมีวิกฤต (Critical Radius) ของนิวเคลียส และค่า Degree of Super Cooling มีค่าเพียงเล็กน้อย การขยายตัวของนิวเคลียสก็จะเกิดขึ้นได้

ในทางปฏิบัติเราสามารถควบคุมขนาดของเกรน หรือลดขนาดของเกรนของโลหะต่างๆ ให้เล็กลงได้โดยการผสมผงแข็งเล็กๆ ลงไปในของเหลวก่อนที่จะปล่อยให้แข็งตัวในแบบหล่อ เช่นการหล่อแบบของโลหะหลอมเหลว ดังที่ปรากฏในกรณีของเหล็กหล่อคุณภาพสูง ใช้วิธีผสมผงเฟอร์โรซิลิคอน ลงในเบ้าเหล็กหลอมเหลว และคนให้เข้ากันก่อนเทเหล็กหล่อแบบหล่อ เรียกรวมวิธีนี้ว่า inoculants ซึ่งเป็นวิธีทำให้เหล็กหล่อมีเกรนละเอียด เหล็กหล่อจะมีความต้านทานแรงดึงสูงกว่าการหลอมเหล็ก และปล่อยให้เหล็กหล่อเย็นตัวโดยธรรมชาติ

### 2.3 เซรามิกคอร์เดียไรต์

คอร์เดียไรต์เป็นวัสดุประกอบจำพวก แมกนีเซียม อะลูมินาและซิลิกา ดังแสดงในเฟสไดอะแกรมดังรูปที่ 2.4 โดยมีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ  $2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$  ซึ่งค้นพบโดยนักธรณีวิทยาชาวฝรั่งเศสชื่อ Pierre Louis Antoine Cordier (1777 -1861) คอร์เดียไรต์ในธรรมชาติ นั้นเป็นแร่ที่หายากมาก ดังนั้นคอร์เดียไรต์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมนั้นจะถูกสังเคราะห์ขึ้นมาจากวัตถุดิบต่างๆ เช่น ดินดำ ดินขาว ทัลค์และอะลูมินา<sup>[7]</sup>



รูปที่ 2.4 เฟสไดอะแกรมของเซรามิก คอร์เดียไรต์<sup>[8]</sup>

เซรามิกคอร์เดียไรต์เป็นวัสดุที่มีสมบัติโดดเด่นหลายอย่างเช่นค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ ( $\sim 1.5 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  ที่อุณหภูมิห้องถึง  $500^\circ\text{C}$ )<sup>[9]</sup> ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำ (4-6), ค่าความต้านทานการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างเฉียบพลันสูงและค่าความต้านทานไฟฟ้าสูง ( $> 10^{14} \Omega$ ) ซึ่งสมบัติดังกล่าวเหมาะสมที่จะนำไปทำผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น วัสดุทนไฟ พื้นและผนังภายในเตาไมโครเวฟ และหม้อสำหรับปรุงอาหารตั้งเตาบนเปลวไฟโดยตรง ซึ่งจะแบ่งประเภทผลิตภัณฑ์ของ Cordierite ได้ดังนี้

### 2.3.1 ผลิตภัณฑ์วัสดุทนไฟชนิดคอร์เดียไรต์

สมบัติที่ต้องการของผลิตภัณฑ์ชนิดนี้ต้องการการหดตัว (Shrinkage) และการทรุดตัว (Sagging) ต่ำหรือเท่ากับศูนย์ โดยไม่คำนึงถึงการดูดซึมน้ำ (water absorption) ว่าสูงหรือไม่ว่าจะสูงหรือไม่

วิธีการผลิตด้วยการเตรียม Cordierite เป็น Cordierite powder ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการทำผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิประมาณ  $1400^\circ\text{C}$  แล้วจึงนำ Cordierite powder ผสมกับ Binder นำมาขึ้นรูปด้วยวิธี Press, Jiggering หรือ extrusion แล้วนำมาเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิที่เตรียม Cordierite powder เพื่อให้ผลิตภัณฑ์มีการหดตัว (Shrinkage) และการทรุดตัว (Sagging) ต่ำ

ดังนั้นการผลิตด้วยวิธีการนี้จะทำผลิตภัณฑ์ Cordierite ประเภทที่ต้องการขนาดและรูปร่างที่แน่นอนจึงเหมาะที่จะนำไปทำผลิตภัณฑ์ Kiln furniture, แผ่นรองเตาประเภท Mullite-Cordierite และเซรามิกรวงผึ้งคอร์เดียไรต์ (Cordierite honeycom ceramic)

### 2.3.2 ผลิตภัณฑ์คอร์เดียไรต์ชนิดเคลือบ

สมบัติที่ต้องการของผลิตภัณฑ์ชนิดนี้คือการดูดซึมน้ำ (Water absorption) ต่ำเพื่อให้ผิวผลิตภัณฑ์ดูดซึมน้ำต่ำ ถ้าภายในผลิตภัณฑ์มีความชื้นการนำผลิตภัณฑ์ไปใช้งานที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลันจะทำให้ผลิตภัณฑ์แตกได้

วิธีการผลิตโดยผสมส่วนประกอบที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าผลิตภัณฑ์ Cordierite วัสดุทนไฟ แต่ยังคงอยู่นอก Cordierite boundary โดยผสมส่วนผสมและนำมาขึ้นรูปแล้วจึงนำไปเคลือบและเผาที่อุณหภูมิ  $1250^\circ\text{C}$  ถึง  $1300^\circ\text{C}$

ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีผิวที่ดูดซึมน้ำต่ำเหมาะกับการทำผลิตภัณฑ์หม้อสำหรับปรุงอาหารตั้งเตาบนเปลวไฟโดยตรง (Stove top) ผนังภายในเตาไมโครเวฟ ผลิตภัณฑ์สามารถทำความสะอาดได้ง่ายหลังใช้งานที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลัน แต่ปัญหาการผลิตผลิตภัณฑ์

ประเภทนี้คือ มีช่วงอุณหภูมิการสุกตัวแคบ (Narrow firing range) คือถ้าต้องการเผาให้ผลิตภัณฑ์มีค่าการดูดซึมน้ำต่ำลงจะมีผลให้เกิดปัญหาการทรุดตัว (Sagging) สูงขึ้นในช่วงอุณหภูมิแคบ

### 2.3.3 ผลิตภัณฑ์คอร์เดียไรต์ ชนิดแก้วหรือกลาสเซรามิก

สมบัติที่ต้องการของผลิตภัณฑ์ชนิดนี้เหมือนผลิตภัณฑ์ Cordierite ชนิดเคลือบคือต้องการการดูดซึมน้ำต่ำที่สุด แต่ผลิตภัณฑ์ประเภทนี้จะไม่มีปัญหาเรื่อง Narrow firing range เพราะวัตถุดิบหลอมหมด วิธีการผลิตโดยผสมส่วนประกอบที่อยู่ใน Cordierite boundary เพราะสามารถหลอมได้ที่อุณหภูมิ 1500°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในอุตสาหกรรมแก้ว แล้วจึงมาขึ้นรูปด้วยวิธีการ Press หรือเป่า และนำไป Heat treatment เพื่อให้เกิด phase ของ  $\alpha$ -Cordierite

ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเหมาะสมที่จะนำไปทำผลิตภัณฑ์ภาชนะสำหรับปรุงอาหารตั้งเตาบนเปลวไฟโดยตรง (Stove top), ฉนวนภายในเตาไมโครเวฟ โดยไม่มีปัญหาในการผลิตเรื่อง Narrow firing range

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

มีงานวิจัยที่ทำการเตรียมกลาสเซรามิก เพื่อให้ได้สมบัติของแก้วหรือกลาสเซรามิกที่มีค่าความต้านทานการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลันสูง ดังเช่น การผลิตแก้วบอโรซิลิเกตจากการผสมวัตถุดิบหลักจำพวก ซิลิกา อะลูมินา โบรอน ( $B_2O_3$ ) และโซเดียม ( $Na_2O_3$ ) โดยแก้วที่ได้จะนำไปใช้ในห้องปฏิบัติการซึ่งต้องมีสมบัติในการต้านทานความเป็นกรดสูง และเนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ ( $3.25 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ )<sup>[10]</sup> ดังนั้นจึงอาจพัฒนาให้สามารถใช้กับเครื่องอบความร้อนสูงด้วยไอน้ำ (Autoclaves) ได้

H. Shao และคณะ<sup>[11]</sup> ทำการศึกษากลไกการเกิดผลึกของกลาสเซรามิกในระบบแมกนีเซียม อะลูมินา ซิลิเกต พบว่ากลาสเซรามิกในระบบนี้ดีคือ มีค่าความแข็งแรงทางกลดี (250 MPa) และมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ ( $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ) ซึ่งเหมาะที่จะนำไปใช้ในงานที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน

Z. Hou และคณะ<sup>[12]</sup> ทำการศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของกลาสเซรามิกในกลุ่ม ลิเธียม อะลูมินา ซิลิเกต โดยผลจากการศึกษาพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำที่ได้มีค่าต่ำมากจนเป็นศูนย์

Hua Shao และ คณะ<sup>[13]</sup> ยังได้ทำการสังเคราะห์คอร์เดียไรต์กลาสเซรามิกในระบบ  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  โดยมี  $TiO_2$  เป็น nucleating agent ในปริมาณ 5-10 wt% ทำให้เกิดเฟสคอร์เดียไรต์ได้เมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อนที่ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

V M. Fokin และ คณะ<sup>[14]</sup> ได้ทำการศึกษาปริมาณของ  $\text{TiO}_2$  ที่มีผลต่อการเกิดนิวเคลียสบริเวณผิวหน้าและเนื้อของกลาสเซรามิกพบว่า ปริมาณที่เหมาะสมของ  $\text{TiO}_2$  อยู่ที่ 8.1 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะทำให้เกิดนิวเคลียสทั้งที่ผิวและในเนื้อของกลาสเซรามิกโดยการเกิดนิวเคลียสทั้งสองที่เป็นแบบวิวิธพันธ์

A. K. Nandi <sup>[9]</sup> ได้ทำศึกษาผลของการใส่สารตัวเติมที่มีต่อกลาสเซรามิกในระบบแมกนีเซียม อะลูมิเนียม ซิลิเกต โดยจากการเติม  $\text{P}_2\text{O}_5$  และ  $\text{B}_2\text{O}_3$  พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ได้มีค่าเป็นลบ (negative expansion) เนื่องจากขนาดของแคทไอออนที่เติมลงไปมีขนาดเล็กกว่าช่องแลตทิซที่ว่าง ดังนั้นการที่จะให้ได้สูตรที่มีความค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ต่ำจะต้องควบคุมขนาดอะตอมของสารตัวเติม ซึ่งจะทำการศึกษาต่อไป

G-H. Chen และ คณะ<sup>[15]</sup> ได้ทำการศึกษาผลของซิงออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ซึ่งมีผลต่ออุณหภูมิในการหลอมและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนพบว่าค่าสามารถลดอุณหภูมิการเกิดเฟสคอร์เดียไรต์ได้ที่อุณหภูมิต่ำแต่ให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนค่อนข้างสูงเมื่อเปรียบเทียบกับสารตัวเติมตัวอื่น นอกจากนั้นยังมีการเติมสารตัวอื่นเช่น เจอร์เมเนียม โดย D. K. AGRAWAL และคณะ<sup>[16]</sup> ซึ่งใช้ เจอร์เมเนียมในการพัฒนาให้มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ

A.X. Lu และ คณะ<sup>[17]</sup> ทำการศึกษาผลของกระบวนการทางความร้อนของกลาสเซรามิกในระบบ  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  ที่มีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน โดยใช้ ฟอสฟอรัสเป็นตัวเร่งการเกิดนิวเคลียส ซึ่งจะกำหนดอุณหภูมิการทำ Heat treatment จากข้อมูลที่ได้จาก Differential thermal analysis (DTA) เพื่อกำหนดอุณหภูมิที่เกิดนิวเคลียสและการโตของผลึก ซึ่งพบว่า Nucleation temperature ใกล้เคียงกับ Glass Transition Temperature ( $T_g$ ) และ อุณหภูมิ Crystal growth กำหนดจาก Crystallization temperature และเพิ่มขึ้นเป็นลำดับขั้น