

บทที่ 2

ความรู้พื้นฐาน ทฤษฎี การใช้งานและการตรวจวิเคราะห์เกี่ยวกับแก้ว

2.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับแก้ว

แก้วเป็นวัสดุแข็งโดยทั่วไปไม่มีรูปผลึก มีลักษณะโปร่งใส สามารถโค้งงอได้ แก้วเป็นสารเซรามิกส์ที่รู้จักกันแพร่หลายในปัจจุบัน สามารถนำไปใช้งานได้ครอบคลุมตามแขนงต่างๆ เช่น ทางด้านวิทยาศาสตร์ อุตสาหกรรม สถาปัตยกรรม โทรคมนาคม วิศวกรรมศาสตร์ ตลอดจนตามอาคารบ้านเรือน และยังมีแพร่หลายกว้างออกไปโดยไม่มีขีดจำกัด

ตามพจนานุกรม WEBSTER' S INTERNATIONAL กล่าวไว้ว่า แก้ว คือ วัสดุที่อยู่ในรูปของ AMORPHOUS ที่มีคุณสมบัติโปร่งใสและประกอบขึ้นจากซิลิกาเกต โบเรต ฟอสเฟต และอื่นๆ

TAYLOR W.C.[21] กล่าวว่า แก้ว คือ ของเหลวที่มีความเย็นตัววดยิ่ง (SUPER-COOLED LIQUID) ซึ่งมีส่วนประกอบเปลี่ยนแปลงได้ ตั้งแต่ออกไซด์ของซิลิกาเพียงอย่างเดียว ไปจนถึงการผสมออกไซด์ของธาตุอื่นๆกับออกไซด์ของซิลิกา

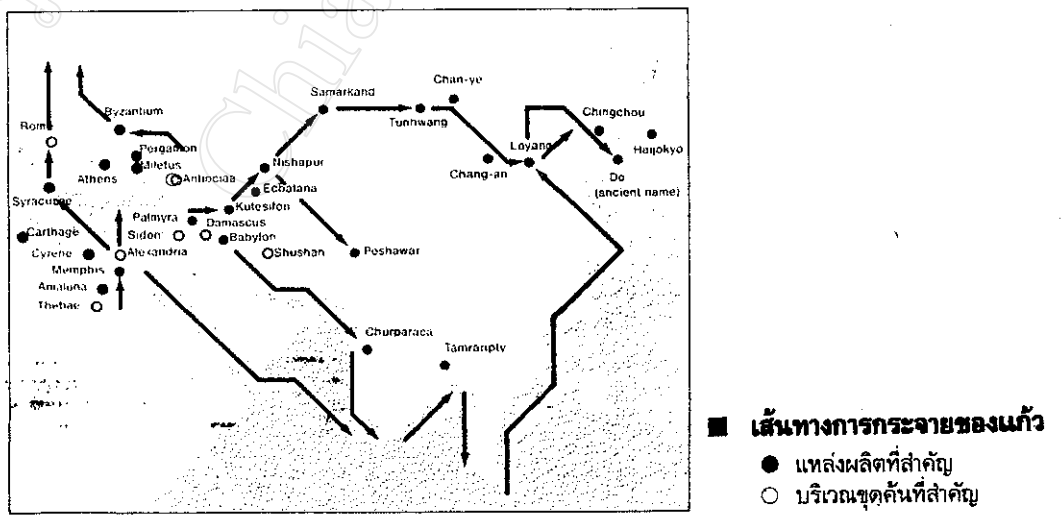
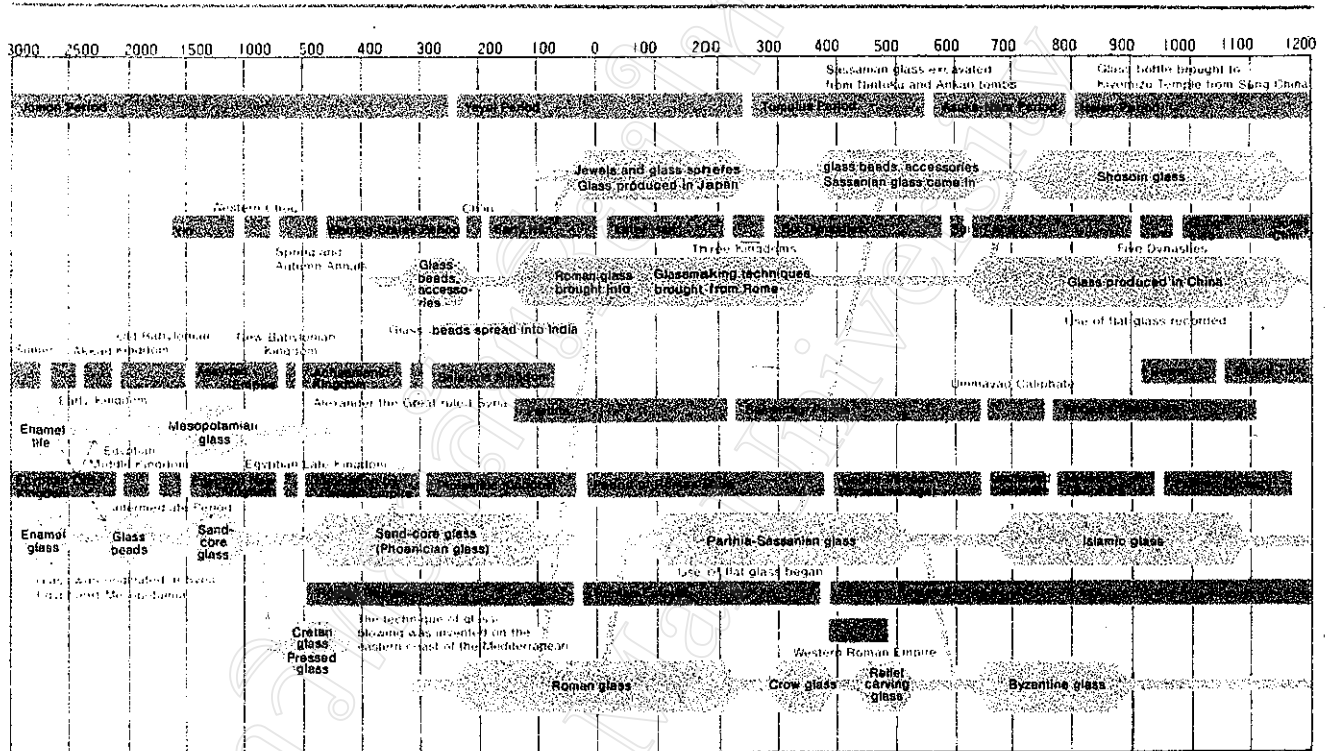
ความหมายของคำว่า แก้ว ในทางวิทยาศาสตร์ ซึ่งได้คิดค้นขึ้นในปี ค.ศ. 1945 โดย THE AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM) กล่าวว่า แก้ว คือ การนำวัสดุที่เป็นสารอนินทรีย์ต่างๆมาเผาให้ถึงจุดละลายที่อุณหภูมิสูง แล้วเกิดการเย็นตัวกลายเป็นของแข็งอย่างรวดเร็วโดยปราศจากการตกผลึก

แก้วนั้นมีอยู่ 2 ประเภท คือ แก้วที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ ซึ่งเป็นแก้วที่เกิดจากออกไซด์ของธาตุในหมู่ที่ 5 และ 6 ในตารางธาตุ และแก้วที่มนุษย์ผลิตขึ้นโดยอาศัยวิธีการทางวิทยาศาสตร์ซึ่งเป็นภูมิปัญญาของมนุษยชาติที่ได้จากการสังเกตและวิเคราะห์ปรากฏการณ์ทางธรรมชาติ คือ การเกิดฟ้าผ่าลงบนพื้นทราย ทำให้เกิด fulgurites ที่มีลักษณะเป็นหลอดเล็กๆเหมือนแก้ว และ/หรือ ภูเขาไฟระเบิด ทำให้เกิดลาวาและหิน obsidian ที่มีลักษณะเหมือนแก้ว

2.1.1 ประวัติของการใช้แก้ว [22,23,24]

เป็นไปได้ว่าเมื่อประมาณ 77,000 ปีมาแล้ว มนุษย์สมัยโบราณได้ค้นพบชิ้นส่วนแก้วที่เกิดจากภูเขาไฟระเบิดและนำมาใช้ทำเป็นเครื่องมือ เครื่องใช้ต่างๆ ต่อมา ได้รู้จักการทำแก้วขึ้นใช้เองเป็นครั้งแรกในแถบตะวันออกกลางเมื่อประมาณ 4,000 ปี โดยชาวอียิปต์และซีเรีย ได้เริ่มทำลูกปัดแก้ว (Glass Beads) เครื่องประดับอาภรณ์ (Ornaments) และขวดเล็กๆ ชาวโรมันได้นำช่างทำแก้วจากอียิปต์ไปยังอิตาลีเมื่อประมาณ 100 ปีก่อนคริสตกาล ต่อมาในราวปี ค.ศ. 500 ได้มีการประดิษฐ์หลอดเป่าแก้ว (Blow tube) หลังจากอารยธรรมของอาณาจักรโรมันเสื่อมสลายลง การทำแก้วหลายแห่งในยุโรปได้สลายตัวตามไปด้วย ในสมัยกลาง แก้วได้ถูกนำกลับมาใช้ในการตกแต่ง ประดับประดาในโบสถ์ต่างๆ โดยการทำเป็นโมเสกส์ (Mosaics) และแก้วสี (Stained Glass) นำมาปะติดรวมกันเป็นรูปภาพตามเรื่องราวจากคัมภีร์ศาสนาคริสต์ ในสมัยนั้นแก้วชนิดที่ดีที่สุดสำหรับใช้ในการประดับหน้าต่างโบสถ์ เป็นแก้วที่ทำมาจากแคว้นนอร์ม็องดีและลอเรน (Normandy and Lorraine) แหล่งศูนย์กลางการทำแก้วค่อยๆ เคลื่อนย้ายมาอยู่ที่เวนิสเป็นลำดับ เป็นเวลานานนับศตวรรษที่ชาวเวนิสได้พัฒนาแบบการตกแต่งประดับประดาแก้วที่เป็นเอกลักษณ์ของตนเอง มีการใช้แก้วสีใหม่ๆ และแก้วกระจกเงา (Mirror) แก้วของชาวเวนิสเป็นที่ยอมรับว่าเป็นแก้วชนิดที่ดีที่สุดในโลกติดต่อกันเป็นเวลา 300-400 ปี ตราบจนถึงศตวรรษที่ 17 ความลับและฝีมือในการทำแก้วของชาวเวนิสได้เริ่มแพร่เข้าสู่ยุโรปตอนเหนือ และในระหว่างศตวรรษนี้เองที่โบฮีเมีย ฝรั่งเศส อังกฤษและเนเธอร์แลนด์ สามารถผลิตแก้วที่มีความสวยงามออกมามากมาย ฝรั่งเศสได้พัฒนาการทำแก้วแผ่นเรียบแบบ Plate Glass อังกฤษค้นพบวิธีการทำแก้วผสมตะกั่ว (Lead Glass) โดย George Ravenscroft ซึ่งเป็นการเริ่มต้นสู่ยุคของการเจียระไน การแกะลวดลายลงบนแก้วเจียระไน และการทำแก้วทึบแสงบิเคเกลียว เป็นต้น

รูปที่ 2.1 แสดงถึงลำดับความเก่าแก่ของแก้ว [24]

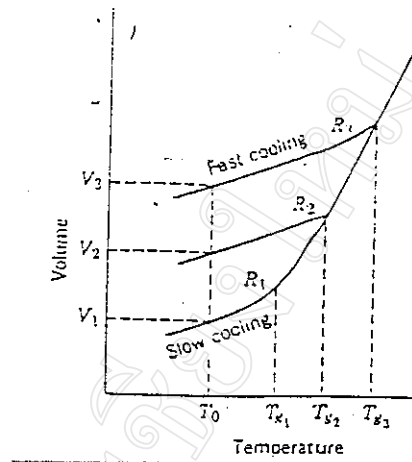


รูปที่ 2.2 แสดงถึงเส้นทางการกระจายของแก้ว [24]

2.1.2 คุณสมบัติของแก้ว

แก้วถึงแม้ว่าจะมีส่วนประกอบทางเคมีที่แตกต่างกันหลายชนิดแก้วทั้งหมดจะมีคุณสมบัติโดยทั่วไปที่เหมือนกัน นั่นคือ แข็ง ยึดหยุ่นอย่างสมบูรณ์ เปราะ ไม่นำไฟฟ้า และเสถียรทางเคมีที่อุณหภูมิปกติ โครงสร้างภายในของแก้ว (ที่มีการเรียงตัวของโมเลกุลที่ไม่เป็นระเบียบ) จะเหมือนกับของเหลว แต่โครงสร้างภายนอกของแก้วจะแสดงสมบัติเป็นของแข็ง นั่นคือ แข็งและแกร่ง (Hardness/Rigidity) ดังนั้น บางครั้งจึงเรียกแก้วว่าเป็น Amorphous Solid หรือเป็น Supercooled Liquid แก้วจะไม่แสดงจุดหลอมเหลวที่แน่นอนเหมือนกับสารที่เป็นผลึก (Crystalline Material) เมื่อให้ความร้อน มันจะค่อยๆอ่อนตัวเป็นของเหลว และเมื่อเย็นตัว มันจะแข็งตัวจนกลายเป็นของแข็ง คุณสมบัติที่ผิดปกตินี้ เนื่องจากพันธะทางเคมีระหว่างอะตอมภายในแก้วไม่ได้เป็นชนิดเดียวกันทั้งหมด ดังนั้นจึงไม่มีอุณหภูมิที่จะระบุได้ และด้วยเหตุที่แก้วไม่มีจุดหลอมเหลวที่แน่นอน จึงทำให้พฤติกรรมต่างๆของแก้วจะถูกอธิบายในเทอมของความหนืด (Viscosity) หรือความต้านทานการไหล (Resistance of Flow)

คุณสมบัติของแก้วสามารถเปลี่ยนแปลงได้ตามอุณหภูมิ สารที่เหมือนแก้ว (Glassy Material) หรือสารที่ไม่เป็นผลึก (Noncrystalline Material) จะไม่แข็งตัวในลักษณะที่เหมือนกับสารที่เป็นผลึก (Crystalline Material) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 สำหรับสารที่เป็นผลึก ค่าปริมาตรเฉพาะ (Specific Volume) จะลดลงอย่างต่อเนื่อง ณ อุณหภูมิ T_m (Melting Temperature) แต่สารที่เหมือนแก้ว ค่าปริมาตรเฉพาะ จะลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเทียบกับอุณหภูมิที่ลดลง โดยที่ความชันของเส้นกราฟจะค่อยๆลดลงอย่างต่อเนื่อง ณ จุดหนึ่งที่มีความชันของเส้นกราฟลดลง ด้วยความแตกต่างกันเล็กน้อย จุดดังกล่าวนี้ตรงกับอุณหภูมิ T_g (Glass Transition Temperature) ณ อุณหภูมิที่ต่ำกว่า T_g สารที่ไม่เป็นผลึก มีคุณสมบัติเหมือนแก้ว ส่วนที่อุณหภูมิที่สูงกว่า T_g สารดังกล่าวเป็นของเหลวที่มีความเย็นตัววดยิ่ง และกลายเป็นของเหลว ณ อุณหภูมิที่สูงขึ้นไปอีก



รูปที่ 2.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาตรเฉพาะเทียบกับอุณหภูมิของสารที่เป็นผลึก และสารที่ไม่เป็นผลึก [1,2,6,25,26]

2.1.3 การแบ่งชนิดของแก้วที่มีใช้งานอยู่ในปัจจุบัน

2.1.3.1 FUZED QUARTZ

ส่วนประกอบ : เกือบเป็น SiO_2 บริสุทธิ์

คุณสมบัติ : มีความแข็งแรงทางกลดี

มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำ

ระเหยเมื่อได้รับความร้อนที่สูงมาก

แสงอัลตราไวโอเลตทะลุผ่านได้

2.1.3.2 SOFT GLASS

ส่วนประกอบ : Soda, Potash หรือ Lime เพื่อทำเป็น flux

คุณสมบัติ : ละลายได้ในสารเคมี เช่น น้ำ

มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำ

2.1.3.3 BOROSILICATE GLASS

ส่วนประกอบ : มี Soda และ Potash น้อย ไม่มี Lime

คุณสมบัติ : มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำ

มีความต้านทานต่อสารเคมีสูง

Glass Type	Composition (wt%)						Characteristics and Applications
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Other	
Fused silica	>99.5						High melting temperature, very low coefficient of expansion (shock resistant)
96% Silica (Vycor)	96				4		Thermally shock and chemically resistant laboratoryware
Borosilicate (Pyrex)	81	3.5		2.5	13		Thermally shock and chemically resistant ovenware
Container (Soda-lime)	74	16	5	1		4MgO	Low melting temperature, easily worked, also durable
Fiber glass	55		16	15	10	4MgO	Easily drawn into fibers glass-resin composites
Optical flint	54	1				37PbO 8K ₂ O	High density and high index of refraction optical lenses
Glass-ceramics	70			18		4.5TiO ₂ 2.5Li ₂ O	Easily fabricated; strong; resists thermal shock ovenware

ตารางที่ 2.1 แสดงถึงส่วนประกอบและคุณสมบัติของแก้วบางอย่าง [9]

2.1.3.4 LEAD GLASS

ส่วนประกอบ : Lead oxide ใช้แทน Soda เพื่อทำเป็น flux

คุณสมบัติ : เป็นแก้วที่สามารถทำให้เป็นรูปร่างได้ง่าย

2.1.3.5 ALUMINOSILICATE GLASS

ส่วนประกอบ : Silica 60% และ Aluminium ใช้ Lime เป็น flux

คุณสมบัติ : มีคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี

ทนทานต่ออุณหภูมิสูง

2.1.4 ส่วนผสมและปฏิกิริยาขั้นมูลฐานของแก้ว [1,2,3]

2.1.4.1 ทรายหรือทรายแก้ว (Glass Sand) เป็นตัวที่ทำให้เกิดแก้ว ประกอบด้วย SiO_2 เป็นหลัก

2.1.4.2 ตัวช่วยลดอุณหภูมิการหลอมแก้ว (Flux) ที่นิยมใช้กันมาก คือ Soda ash (Na_2CO_3) สารนี้เมื่อนำไปผสมกับทรายแก้วในอัตราส่วน 10-60 จะช่วยลดอุณหภูมิการหลอมลงมาเหลือเพียง $700-800^\circ\text{C}$ ทำให้ทรายหลอมตัวได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ยังมีสารประเภท Feldspar, Lead Oxide และ Boric Acid

2.1.4.3 เศษแก้ว (Cullet) เป็นส่วนผสมที่สำคัญอีกชนิดหนึ่ง โดยทำหน้าที่เป็น Flux ที่ดีเช่นเดียวกัน

2.1.4.4 ตัวฟอกสี (Decolorizing Agent) เช่น Selenium-Soda หรือ Cobalt-Soda เป็นต้น

2.1.4.5 ตัวไล่ฟอง เช่น As_2O_3 เป็นต้น ในการหลอมแก้วแต่ละครั้ง จะเกิดฟองขึ้นอย่างมากมาย เนื่องจากสารประกอบ Carbonate ซึ่งทำให้เกิดก๊าซ CO_2

2.1.4.6 Oxidizing Agent ช่วยในการเผาไหม้ในการทำปฏิกิริยาภายในเตาหลอม ช่วยในการทำให้เกิดสีและการทึบแสง

2.1.4.7 ตัวควบคุมความหนืดหรือการไหลของแก้ว ที่นิยมใช้ คือ Al_2O_3 ชนิดที่ประกอบด้วย Sodium (Na) หรือ Potassium (K)

2.1.5 แก้วสี [2,16]

แก้วสามารถทำให้เกิดสีได้ การเกิดสีของแก้วสามารถจำแนกได้ตามกระบวนการผลิตเป็น 2 วิธี คือ สีที่เกิดในเนื้อแก้ว และสีที่เกิดขึ้นจากการเคลือบสีลงไปบนเนื้อแก้ว สำหรับในที่นี้ จะเป็นการกล่าวถึงการเกิดสีในเนื้อแก้วเท่านั้น ซึ่งเกิดขึ้นได้จาก

2.1.5.1 สีที่เกิดจากการดูดกลืนแสง แสงที่ถูกดูดกลืนจะเป็นช่วงคลื่นใดช่วงคลื่นหนึ่ง โดยสารเคมีที่มีอยู่ในเนื้อแก้ว ทำหน้าที่เป็นสารที่ทำให้เกิดสี ซึ่งสารเหล่านี้จะเป็นออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน (Transition-metal Oxide) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในแถวแรก อาทิเช่น Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, และ Cu โดยที่สีที่เกิดขึ้นจากออกไซด์เหล่านี้สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท

สารอนินทรีย์ที่ใช้	สีที่ได้
เงิน	เหลือง
ทองแดงออกไซด์	เขียว น้ำเงิน
ผงทองคำ	แดงทับทิม
แคดเมียมซัลไฟด์	เหลือง
ผงซีลีเนียม	ชมพู แดง แดงน้ำตาล
ไครตาเนียมและซีลีเนียมออกไซด์	เหลือง
กำมะถัน	เหลืองอำพัน
กำมะถันและตะกั่วหรือเหล็ก	ดำเข้ม
นิกเกิลและโคบอลต์	ดำ
เหล็กออกไซด์	น้ำเงิน เขียว เหลือง
มังกานีสออกไซด์	ม่วง เหลืองอำพัน
โครเมียมออกไซด์	เขียว ส้ม
นิกเกิลออกไซด์และโคบอลต์	น้ำตาล ม่วง น้ำเงินเข้ม
มังกานีส	ชมพู
ยูเรเนียม	เหลือง
โคบอลต์ออกไซด์	น้ำเงินเข้ม

ตารางที่ 2.2 แสดงถึงสีที่เกิดขึ้นจากการเติมสารอนินทรีย์ต่างๆ [2,16]

2.1.5.1(1) การเกิดสีเนื่องจากสิ่งแวดล้อมทางเคมีในโครงสร้างของเนื้อแก้ว เช่น NiO ในแก้วโซเดียม-ตะกั่ว จะให้สีน้ำตาล แต่ในแก้วโปแตส-ตะกั่ว จะให้สีม่วงแดง เป็นต้น

2.1.5.1(2) การเกิดสีจากออกซิเดชันสเททของโลหะไอออน เช่น ออกไซด์ของโครเมียม จะให้สีที่แตกต่างกัน โครเมียมที่มีออกซิเดชันสเททเป็น +3 ให้สีเขียว แต่ +6 ให้สีส้ม เป็นต้น

2.1.5.2 สีที่เกิดจากอนุภาคคอลลอยด์ (Solid Colloid) โดยปกติแล้วคอลลอยด์ที่ตกค้างอยู่ในเนื้อแก้วจะไม่มีสี แต่เมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อน จะทำให้เกิดสีขึ้นได้ เช่น คอลลอยด์ของทองคำ ทำให้เกิดมีสีแดงทับทิม เป็นต้น

2.1.5.3 สีที่เกิดจากอนุภาคเล็กมากแต่มีขนาดโตกว่าอนุภาคในระดับโมเลกุล เช่น สีแดงที่เกิดจากอนุภาคเล็กๆของซิลิเนียมออกไซด์ เป็นต้น หรืออนุภาคอาจจะไม่มีสี แต่สามารถหักเหหรือสะท้อนแสงในช่วงคลื่นหนึ่งได้ดีเป็นพิเศษ เช่น ทำให้เกิดสีคล้ายโอปอล ซึ่งเป็น Hydrate Amorphous Silica ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งเดิมมีสีขาวขุ่น เมื่อหักเหหรือสะท้อนแสง จะทำให้ได้สีที่เปลี่ยนไป

โดยทั่วไป ปริมาณของสารอนินทรีย์ที่เติมนั้น จะเติมเพียงเล็กน้อยโดยไม่มีผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพของแก้วสีที่ได้ อย่างไรก็ตาม เจดสีที่ได้ ขึ้นอยู่กับปริมาณของสารอนินทรีย์ที่เติมและความบริสุทธิ์ของสารนั้นๆ

2.1.6 แก้วเจียรระไน (CRYSTAL GLASS) [1-4]

2.1.6.1 เป็นแก้วที่มีองค์ประกอบค่อนข้างพิเศษ ใช้ในการทำศิลปะวัตถุ เครื่องถ้วยชามและอื่นๆที่มีคุณค่าสูง ให้ประกายที่ใสบริสุทธิ์ ไม่มีสี หรือถ้ามีสีจะต้องเป็นสีที่สดใส เคาะมีเสียงกังวาลไพเราะ มีความหนาแน่นสูง ซึ่งมีส่วนผสมหลักที่สำคัญคือ ตะกั่วออกไซด์

2.1.6.2 โดยทั่วไป แก้วเจียรระไนมีสูตรโมเลกุลเป็นตั้งแต่ $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot 5\text{SiO}_2$ จนถึง $5\text{K}_2\text{O} \cdot 7\text{PbO} \cdot 36\text{SiO}_2$ มีผิวที่มัน เนื่องจากมีค่าดัชนีหักเหที่สูง

2.1.6.3 ประเทศในกลุ่มการค้ายุโรป (European Common Market Country) ได้ตกลงและกำหนดไว้ว่า Crystal Glass

2.1.6.3(1) จะต้องประกอบด้วย Lead Oxide อย่างน้อยที่สุด 10%, Barium Oxide, Potassium Oxide หรือ Zinc Oxide

2.1.6.3(2) ความหนาแน่นจะต้องมีค่าน้อยที่สุด 2.45 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และถ้าไม่มี Zinc Oxide จะต้องมีความหนาแน่นอย่างน้อยที่สุด 2.40 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

2.1.6.3(3) มีค่าดรรชนีหักเหอย่างน้อยที่สุด 1.520 เมื่อเทียบกับ Yellow Sodium D Line

2.1.6.3(4) มีค่าความแข็งที่ผิวในหน่วยมาตรา Vickers อยู่ระหว่าง 550 ± 20

2.1.7 คุณสมบัติของแก้วตะกั่ว [3,27]

ตะกั่วเป็นธาตุที่หนัก ซึ่งมีค่าน้ำหนักอะตอมสูงและค่าออกซิเดชัน-สเตรวม 2 ค่า คือ +2 และ +4

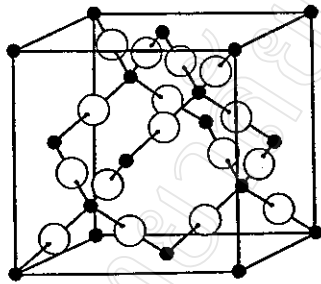
2.1.7.1 ในการผสมเป็นแก้ว ตะกั่วอาจจะอยู่ในรูปของ โลหะตะกั่ว PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , $PbSO_4$, PbS , PbF_2 , $PbCl_2$ และ PbI_2 เป็นต้น

2.1.7.2 การเกาะตัวของตะกั่ว เป็นผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงใน โครงสร้างและอิทธิพลอย่างมากต่อคุณสมบัติทางกายภาพของแก้ว อาทิเช่น

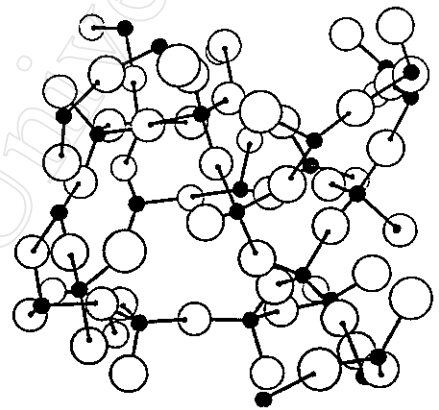
- การหลอมละลายเร็วขึ้น (อุณหภูมิจุดหลอมเหลวต่ำลง)
- ความหนาแน่นเพิ่มสูงขึ้น
- ค่าดรรชนีหักเหและการกระจายแสงเพิ่มสูงขึ้น
- ความหนืดลดลง
- แรงตึงผิวลดลง
- สามารถตัดหรือทำให้เป็นรูปร่างได้ง่าย
- ค่าความต้านทานเพิ่มสูงขึ้น
- ค่า Photoelectric Constant ลดลง
- ค่า Thermal Capacity ลดลง
- ค่า Modulus of Elasticity ลดลง
- ผิวเรียบและไม่แตกง่าย
- สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นที่เพิ่มขึ้น
- สามารถดูดกลืนรังสีเอกซ์และรังสีแกมมาได้ดี

2.2 ทฤษฎีการเกิดแก้ว [27-31]

ส่วนที่เป็นพื้นฐานที่สำคัญที่สุดของการเกิดแก้วคือ Silicon Dioxide (SiO_2) ซึ่งพบได้มากมายในธรรมชาติในรูปของผลึกบริสุทธิ์ เช่น Quartz หรือ Cristobolite และที่เป็นสารประกอบของแร่ Silicate หรือทรายทุกชนิด ประกอบด้วย SiO_2 ในอัตราส่วนที่สูง ผลึกของ SiO_2 มีจุดหลอมเหลวประมาณ $1,700^\circ\text{C}$ ดังนั้น แก้ว SiO_2 บริสุทธิ์ จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ $1,700^\circ\text{C}$

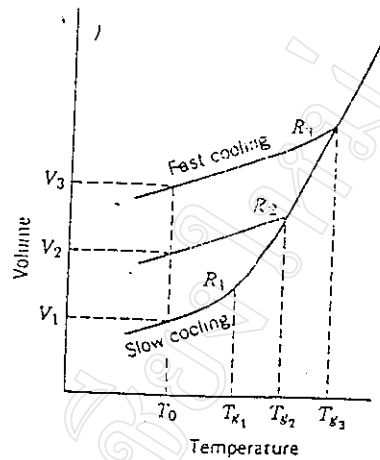


รูปที่ 2.4 แสดงถึง tetrahedral units ของ Si (ดำ) และ O (ขาว) สำหรับ crystal structure ของ cristobolite



รูปที่ 2.5 แสดงถึง silica tetrahedral ที่เกาะตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบของ vitreous silica

จากรูปที่ 2.4 และ 2.5 [3] จะเห็นได้ว่า แต่ละอะตอมของซิลิกอนจะสร้างพันธะกับ 4 อะตอมของออกซิเจน และแต่ละอะตอมของออกซิเจนจะถูก share ระหว่างซิลิกอน อะตอม เป็นโครงสร้างผลึกสำหรับ 1 รูปแบบของ Quartz แต่ละอะตอมของซิลิกอนจะถูกแสดงที่ศูนย์กลางของ tetrahedron มุมระหว่าง 4 พันธะของซิลิกอนมีส่วนเข้าร่วม จะถูกจำกัด (ทั้งของ Crystalline Silica และ Silica Glass) ส่วนที่มุมระหว่าง 2 พันธะของแต่ละอะตอมของออกซิเจนจะมีค่าไม่คงที่ เป็นผลทำให้เกิดความยืดหยุ่น ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่จำเป็นสำหรับโครงสร้างแบบ Amorphous ของแก้ว



รูปที่ 2.6 แสดงถึงการเกิดแก้วที่อัตราการเย็นตัวที่แตกต่างกัน $R_1 < R_2 < R_3$ โดยที่ T_g = glass transition temperature [1,2,28-31]

การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของแก้วเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราการเย็นตัวมีค่าเพิ่มขึ้น ปริมาตรเฉพาะของแก้วที่อุณหภูมิ T_0 อาจจะเป็น V_1 , V_2 หรือ V_3 ก็ได้ ขึ้นอยู่กับอัตราการเย็นตัว (รูปที่ 2.6)

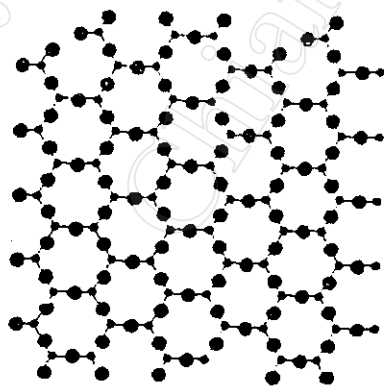
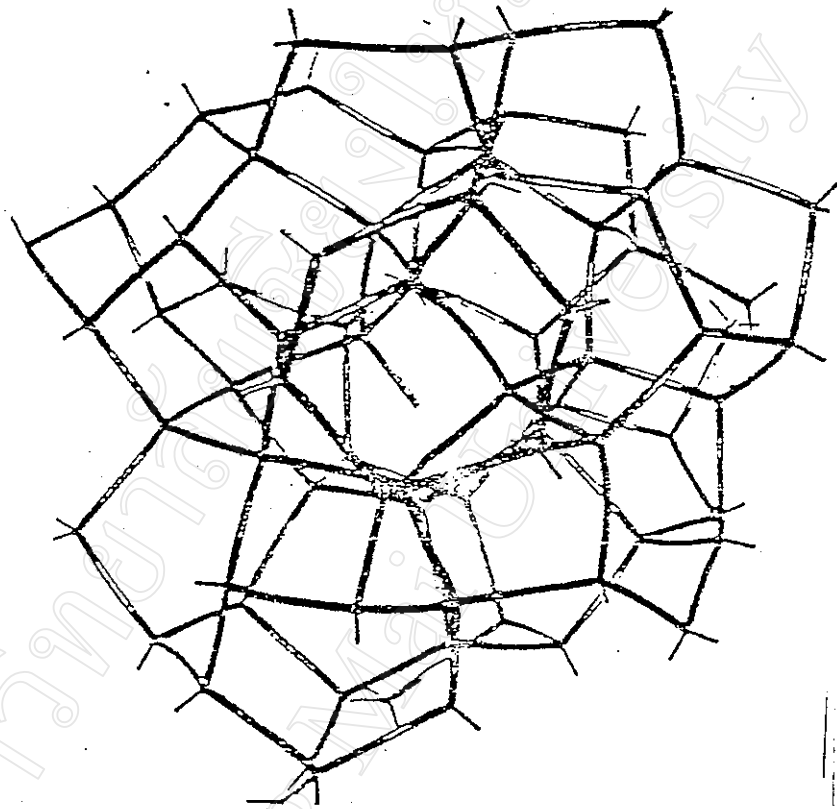
2.2.1 ทฤษฎีการเรียงตัวของแก้วทางอะตอม [27]

การเรียงตัวของแก้วเป็นปรากฏการณ์ทางจลศาสตร์ของของเหลวใดๆ ซึ่งสามารถเปลี่ยนแปลงได้ ถ้ามีการทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วในอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะ สารประกอบที่จะสร้างเป็นแก้วได้ดี จะต้องมีอัตราการตกผลึกช้ากว่าอัตราการเย็นตัว จึงเห็นได้ว่า คุณสมบัติทางอะตอมของสารประกอบแต่ละชนิดจะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของแก้ว ทั้งนี้รวมถึงคุณสมบัติทางพันธะเคมีและสถานะภาพด้วย

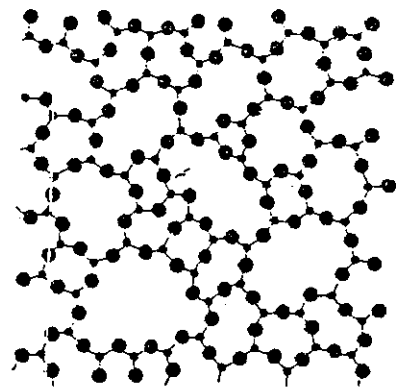
2.2.2 ทฤษฎีการจัดเรียงตัวแบบตาข่ายที่ไม่เป็นระเบียบของ Zachariasen's [27]

Zachariasen ยืนยันว่า โครงสร้างของแก้วแตกต่างจากของผลึก แม้ว่าจะมีการเรียงตัวแบบตาข่ายเหมือนกัน แต่ผลจากการทดลองโดยใช้ XRD แสดงให้เห็นว่ารูปแบบตาข่ายของแก้วไม่เป็นลักษณะสมมาตร และไม่เป็นระเบียบที่แน่นอนเหมือนผลึก

รูปที่ 2.7 แสดงถึงโครงสร้างตาข่ายที่ไม่เป็นระเบียบของแก้ว [1,2,26-31]



ผลึกทั่วไป



แก้ว

รูปที่ 2.8 แสดงถึงภาพเปรียบเทียบของโครงสร้างของแก้วกับผลึกทั่วไป [1,2,26-31]

ลักษณะตาข่ายที่ไม่เป็นระเบียบจะเกิดขึ้นได้เฉพาะกรณี โดยมีเงื่อนไข ดังนี้

- 2.2.2.1 ออกซิเจนอะตอมจะต้องมีพันธะไม่ต่ำกว่า 2 พันธะ
- 2.2.2.2 จำนวนออกซิเจนอะตอมจะ ต้องไม่มากเกินไป ประมาณน้อยกว่า 4 พันธะ
- 2.2.2.3 ออกซิเจนต้องสร้างพันธะที่มุม ไม่ใช่ที่ขอบหรือที่พื้นผิว
- 2.2.2.4 อย่างน้อยที่สุด มุมทั้งสามของแกนออกซิเจน จะต้องถูก share พันธะร่วมกับอะตอมอื่น

2.2.3 ทฤษฎีการผสมพันธะในโครงสร้างของแก้วโดย Smekal's [27]

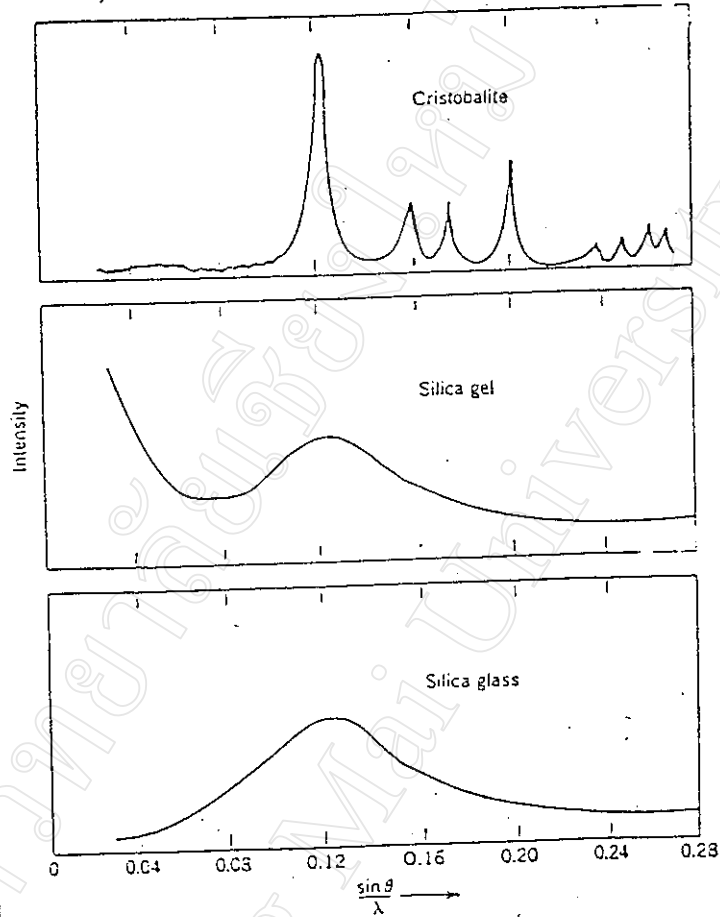
Smekal ได้แบ่งพันธะที่ใช้ในการจัดเรียงตัวของแก้ว ได้เป็น 3 ประเภท คือ

- 2.2.3.1 สารประกอบอนินทรีย์ เช่น SiO_2 , B_2O_3 จะมีพันธะ A-O เป็นพันธะที่เป็นทั้งโควาเลนต์ และมีบางพันธะเป็นไอออนิก
- 2.2.3.2 ธาตุต่างๆ เช่น S, Se เหล่านี้ เมื่อสร้างตัวเป็นแก้ว จะมีลักษณะเป็นลูกโซ่ ซึ่งมีพันธะโควาเลนต์ และยังมีแรง Vanderwaals ระหว่างลูกโซ่ด้วย
- 2.2.3.3 สารประกอบอนินทรีย์ เป็นโมเลกุลใหญ่ที่มีพันธะเป็นโควาเลนต์ และประกอบด้วยแรง Vanderwaals

2.3 กระจกกรีน

2.3.1 มีการนำเครื่องแก้วและผลิตภัณฑ์เซรามิกส์มาสู่ประเทศไทย เริ่มตั้งแต่ สมัยสุโขทัย (พ่อขุนรามคำแหง) โดยเฉพาะอย่างยิ่งเครื่องปั้นดินเผา [10,11,24,32] มีการนำช่างจีนเข้ามาช่วยทำคงจะเห็นได้จากเครื่องสังคโลก เป็นต้น ได้มีการผลิตที่คล้ายๆกับของจีนและทำการผลิตมาก จนสามารถนำออกไปขายต่างประเทศมิใช่น้อย อย่างไรก็ตาม ความเจริญด้านเครื่องแก้วก็ยังไม่มากเท่าเครื่องเคลือบ

2.3.2 การนำแก้วหรือกระจกมาใช้เพื่อการประดับและตกแต่ง มีมาตั้งแต่สมัยกรุงศรีอยุธยา ดังปรากฏในคำให้การว่าด้วยภูมิสถานกรุงศรีอยุธยาในขุนหลวงวัดประดู่



รูปที่ 2.9 แสดงถึง X-Ray Diffraction Pattern ของ Cristobalite, Silica Gel และ Vitreous Silica [26]

เกี่ยวกับการใช้กระจกว่า “ ยานป่า ผ้าเขียวขาย... ล่วมสักลาด ล่วมเลว ดุงยาสูบปีกทอง
 ประดับกระจก ดุงยาสูบเลว... ซองพลูสักลาดปีกทองประดับกระจก. ..” กระจกที่ใช้
 เรียกว่า กระจกกรึบ หรือ กระจกหุง ซึ่งเป็นแก้วหรือกระจกสีชนิดหนึ่ง ทำขึ้นโดยใช้
 แร่ดีบุก¹ เป็นพื้นรองรับและเคลือบด้วยตัวยาโบราณ เป็นต้นว่า ดินปะสิว ปากกล้อง

¹ จากผลการตรวจวิเคราะห์พบดีบุกเพียงเล็กน้อย

กาก แบ่ง เป็นต้น เพื่อให้ผิวเป็นมันวาว โดยที่สามารถใช้กรรมไกรกรรมดาตัดย่อยให้เป็นชิ้นเล็กๆ เป็นรูปแบบต่างๆได้ งานทำกระจกหุงหรือกระจกเกียบนี้ รุ่งเรืองถึงขั้นสูงสุดในปลายรัชสมัยพระบาทสมเด็จพระจอมเกล้าเจ้าอยู่หัว มีเจ้านายชั้นผู้ใหญ่หลายพระองค์สนพระทัย และได้มีการทำแก้วกันอย่างเป็นล่ำเป็นสัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งของทางราชการ ซึ่งปรากฏในหลักฐานที่หอสมุดแห่งชาติว่า ในสมัยรัชกาลที่ 4 มีการจัดตั้งหน่วยราชการในระดับกรมสำหรับการผลิตแก้ว เรียกว่า กรมช่างกระจก มีพนักงานจำนวนมากและใช้พื้นเป็นเชื้อเพลิง ทำการหลอมด้วยเบ้า (ในสมัยนั้นเรียกว่า ต่อม) ดังตัวอย่างที่ได้บันทึกไว้เป็นหลักฐาน ดังตัวอย่างต่อไปนี้ [33]

วัน	เมื่อ	ค่า	○	ช่างกระจก	○	ดิบ	20	ได้เนื้อกระจก	61	1
						ดิบประสี	12	เป็นเปลือกของ	35	4
ปี	ออก	โทส		ชาวต้ม		แบ่ง	18			
						กาก	21	เป่งแก้ว	8	
						(ซึ่งตัวยาทำแก้ว จำนวน 1 เบ้า)	ปากกลอง			
						ดิบกล้าส	41			
							10	เหลือ 24		

2.3.3 จากข้อมูลและหลักฐานทางประวัติศาสตร์ แก้วหรือกระจกสีโบราณที่มีใช้อยู่ในประเทศไทย แบ่งออกเป็น 3 แบบ คือ

2.3.3.1 แก้วอั้งวะหรือจีน เนื้อแก้วมีความบางมาก มีวัสดุเคลือบด้านหลังหนาๆ ทำจากสารผสมตะกั่ว สามารถตัดหรือตัดแปลงให้เป็นรูปแบบต่างๆได้ง่าย แหล่งผลิตจากประเทศจีนและขยายลงมาผลิตในประเทศพม่า มีลักษณะเหมือนเคลือบโลหะ (Metal Ornaments) [34,35] ที่ประเทศในยุโรปนิยมทำกันในยุคต่อเนื่องระหว่างเครื่องเคลือบและเครื่องแก้ว ส่วนใหญ่จะพบมากในบริเวณภาคเหนือตอนบน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ตามวัดในเขตจังหวัดเชียงใหม่

2.3.3.2 กระจกอยุธยา เนื้อแก้วค่อนข้างหนาขึ้น เคลือบด้านหลังด้วยสารผสมตะกั่วบาง พบฟองอากาศในเนื้อแก้วมาก เนื้อเปราะ สามารถหักได้ด้วยมือหรือ

ตัดเป็นรูปแบบต่างๆได้ด้วยกรรมกรกรรมคา ผลิตโดยช่างไทยในสมัยอยุธยา

2.3.3.3 กระจกรัตนโกสินทร์ เนื้อแก้วบาง เคลือบด้านหลังด้วยสารผสม ตะกั่วบางกว่ากระจกอยุธยา พบฟองอากาศน้อย มีสีสรรที่สดใสมากขึ้น คุณสมบัติ คล้ายกระจกอยุธยา ผลิตโดยช่างไทยในสมัยต้นกรุงรัตนโกสินทร์

2.4 การหาโครงสร้างและการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบ

การหาโครงสร้างผลึกและการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบ ส่วนมากนิยมใช้วิธีการ ทางรังสีเอกซ์ เช่น X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence เป็นต้น ประกอบกับ กล้องจุลทรรศน์กำลังขยายสูงแบบอิเล็กตรอน

2.4.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction)

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ที่มีความยาวคลื่นตั้งแต่ $0.1 - 100^{\circ}\text{A}$ เมื่อผลึกถูกยิงด้วยรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับ d-spacing ของผลึกนั้น จะทำ ให้รังสีเอกซ์เกิดการเลี้ยวเบน (Diffraction) ได้ ดังนั้น ถ้าเราทราบค่าความยาวคลื่น ของรังสีเอกซ์ ก็สามารถคำนวณหาค่า d-spacing ของผลึกได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ ตาม Bragg's Law

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

เมื่อ $d = d\text{-spacing}$

$\theta = \text{Bragg's Angle}$

$\lambda = \text{ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์}$

$n = 0, 1, 2, 3, \dots$

ในการถ่ายภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก จะใช้เครื่องมือที่เรียกว่า X-Ray Diffractometer หรือ XRD โดยมีลักษณะดังในรูปที่ 2.10

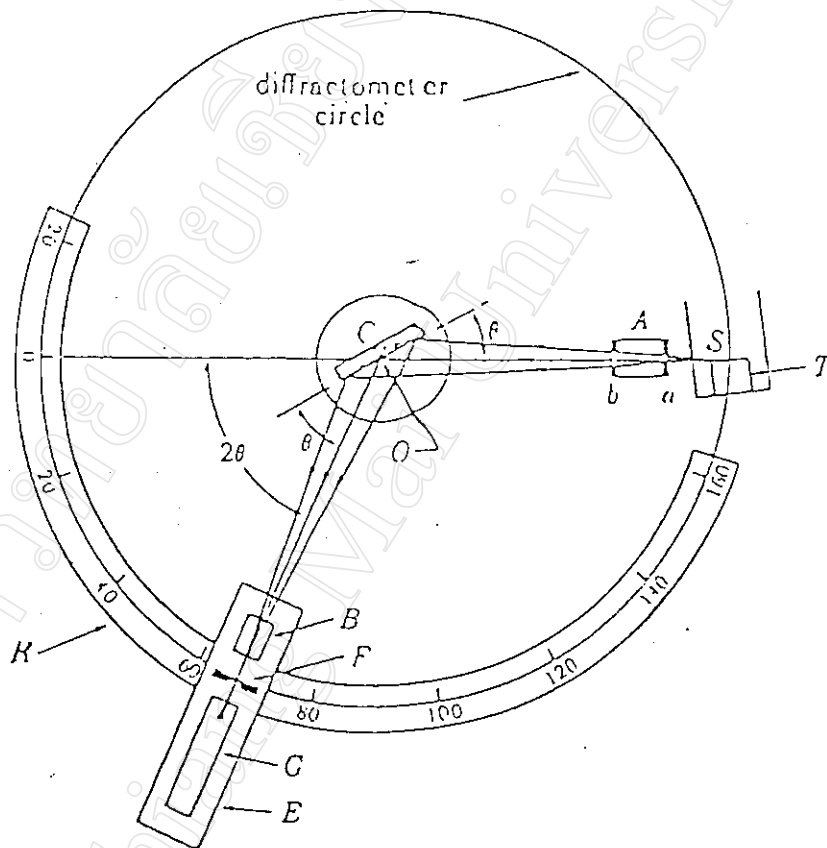
เมื่อ C เป็นที่วางสารตัวอย่าง

T เป็นเป้า

S เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ซึ่งฉายไปยัง C

A, B, F เป็นสลิต (Slit)

- G เป็นหัววัดรังสีเอกซ์
- E เป็นแขนที่หมุนโดยรอบแกน C เพื่อให้หัววัดรับรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนมาจากมุมต่างๆ
- K เป็นเครื่องวงกลมของเครื่อง X-Ray Diffractometer



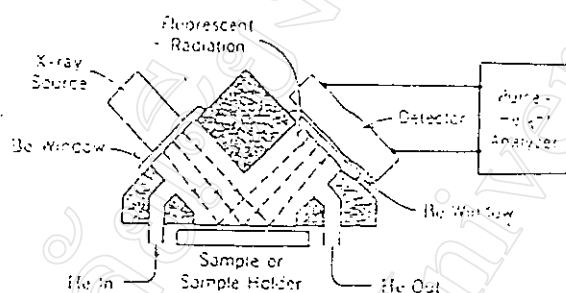
รูปที่ 2.10 แสดงถึงส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง X-Ray Diffractometer

2.4.2 การเรืองรังสีเอกซ์ (X-Ray Fluorescence)

การเรืองรังสีเอกซ์ (X-Ray Fluorescence) เป็นการศึกษาถึงรังสีเอกซ์เฉพาะตัว (Characteristic X-rays) ซึ่งถูกปลดปล่อยออกมาจากอะตอมของธาตุต่างๆ ภายหลังจากที่ธาตุเหล่านั้นถูกกระตุ้นด้วยรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์เฉพาะตัวนี้จะใช้เป็นตัวบ่งชี้ว่าเป็นธาตุใด เนื่องจากแต่ละธาตุจะให้รังสีเอกซ์เฉพาะตัวดังกล่าวที่ไม่เหมือนกัน

ดังนั้นจึงสามารถที่จะบ่งบอกได้ว่า สารตัวอย่างหนึ่งๆ ประกอบด้วยธาตุใดบ้างและด้วยปริมาณที่มากน้อยเพียงใดด้วย

เครื่องมือที่ใช้ในการวัดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวนี้ เรียกว่า X-Ray Fluorescent Spectrometer หรือ XRF ซึ่งมีส่วนประกอบที่สำคัญดังแสดงในรูปที่ 2.11



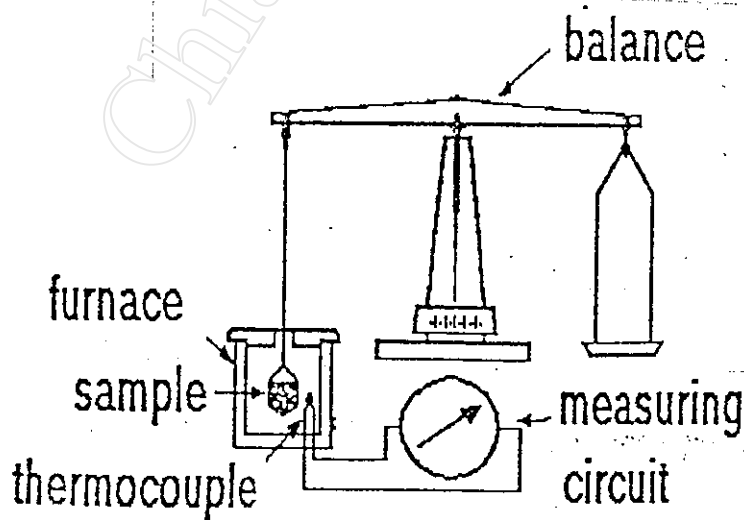
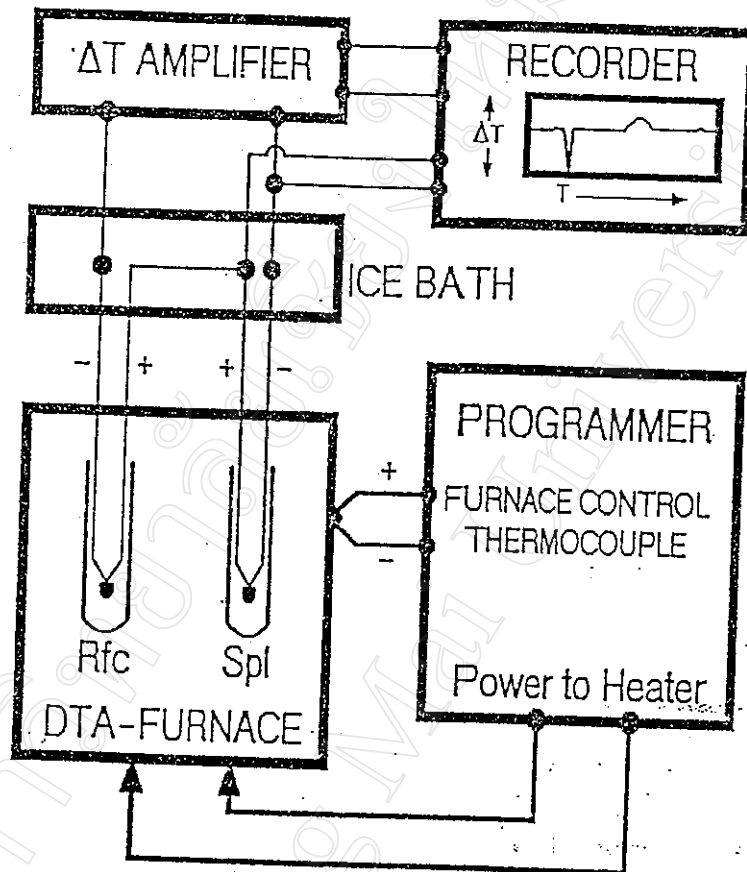
รูปที่ 2.11 แสดงถึงส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง X-Ray Fluorescent Spectrometer

2.5 การวิเคราะห์ทางด้านความร้อน (Thermal Analysis)

การวิเคราะห์ทางด้านความร้อน เป็นเทคนิคหนึ่งซึ่งใช้วัดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพของวัตถุ (มวล ขนาด หรือพลังงาน) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ โดยที่การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้จะแตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับชนิดของสาร ตาม ICTA (International Confederation of Thermal Analysis) แบ่งการตรวจวัดและวิเคราะห์ออกเป็น ดังนี้

2.5.1 Differential Thermal Analysis เป็นเทคนิคซึ่งตรวจวัดค่าของอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างสารตัวอย่างและสารมาตรฐานเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลาที่เปลี่ยนไป ด้วยเครื่องมือที่เรียกว่า Differential Thermal Analyser (DTA) ผลที่ได้แสดงออกมาในรูปของกราฟที่เรียกว่า DTA Curve โดยที่กราฟจะแสดงถึงความสัมพันธ์ของอุณหภูมิที่แตกต่างกัน (ΔT) ในแนวตั้งและอุณหภูมิ (หรือเวลา) ที่เพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา สามารถใช้ในการหาค่าอุณหภูมิ Tg (Glass Transition Temperature) และค่าอุณหภูมิ Tm (Melting Temperature) ซึ่งเป็นช่วงของอุณหภูมิที่จะเห็นการเปลี่ยน

รูปที่ 2.12 แสดงส่วนประกอบของเครื่อง Differential Thermal Analyser (DTA)



รูปที่ 2.13 แสดงถึงส่วนประกอบของเครื่อง Thermogravimeter (TG)

แปลงของพลังงานอย่างชัดเจน สารมาตรฐานที่ใช้เป็น α -alumina ซึ่งมีช่วงอุณหภูมิการใช้งานถึง $1,500^{\circ}\text{C}$ ทำให้สามารถวัดถึงความแตกต่างของพลังงานระหว่างสารตัวอย่างและสารมาตรฐานที่อุณหภูมิต่างๆได้ โดยที่จะบอกในรูปของพลังงานที่สารตัวอย่างนั้นดูดเข้าไปหรือคายออกมา ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือดังกล่าวปรากฏตามรูปที่ 1.12

2.5.2 Thermogravimetry เป็นเทคนิคซึ่งตรวจวัดค่าการเปลี่ยนแปลงของมวลของวัตถุ (Mass) ที่แตกต่างกันระหว่างสารตัวอย่างและสารมาตรฐานเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลาที่เปลี่ยนไป ด้วยเครื่องมือที่เรียกว่า Thermogravimeter (TG) หรือ Thermogravimetry Analyser (TGA) ผลที่ได้แสดงออกมาในรูปของกราฟที่เรียกว่า TG หรือ TGA Curve โดยที่กราฟจะแสดงถึงความสัมพันธ์ของมวลที่เปลี่ยนแปลง ในแนวตั้ง และอุณหภูมิ (หรือเวลา) ที่เพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา ในทางปฏิบัติ จะใช้งานร่วมกับ DTA ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือดังกล่าวปรากฏตามรูปที่ 1.13

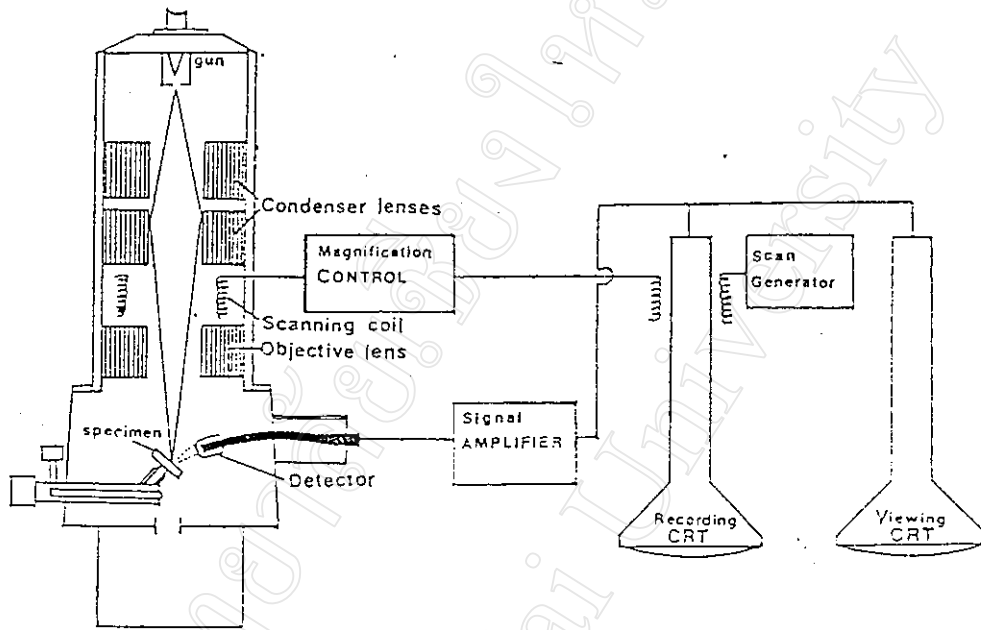
2.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หรือที่เรียกว่า SEM มีประโยชน์อย่างมากในการศึกษาลักษณะภายนอกของสารตัวอย่าง ให้กำลังขยายที่กว้างตั้งแต่ต่ำสุดที่ใกล้เคียงกับกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา จนถึงกำลังขยายสูงสุดในระดับที่มากกว่า $100,000\times$ มีการแจกแจงรายละเอียดของภาพ (Resolving Power) ได้ถึงหน่วยนาโนเมตร (Nanometer) ในปัจจุบัน มีการพัฒนาและเพิ่มเติมส่วนอุปกรณ์ต่างๆ ซึ่งทำให้สามารถทำการวิเคราะห์ธาตุ การคำนวณหามวลและปริมาตรได้ รายละเอียดส่วนประกอบหลักปรากฏตามรูปที่ 1.14

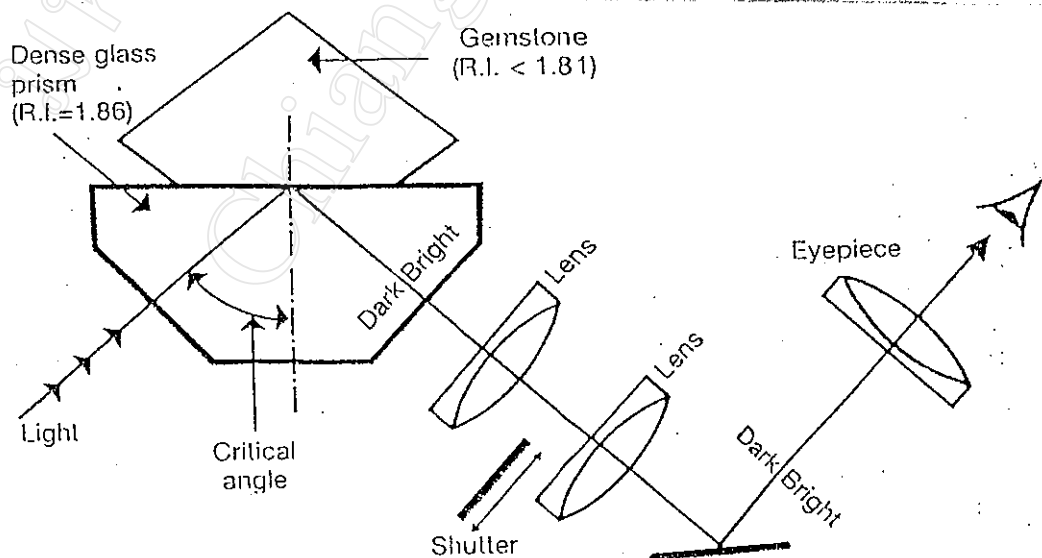
2.7 การวัดค่าดัชนีหักเห

ค่าดัชนีหักเห (Refractive Index, n_D) ของแก้ว สามารถหาได้โดยการใช้เครื่องมือที่เรียกว่า Refractometer ซึ่งรุ่นที่ใช้กันสามารถวัดค่าได้ระหว่าง 1.41 - 1.81 หลักการทำงานเป็นการวัดค่าเปรียบเทียบกับค่าดัชนีหักเหมาตรฐานของแผ่นแก้ว-

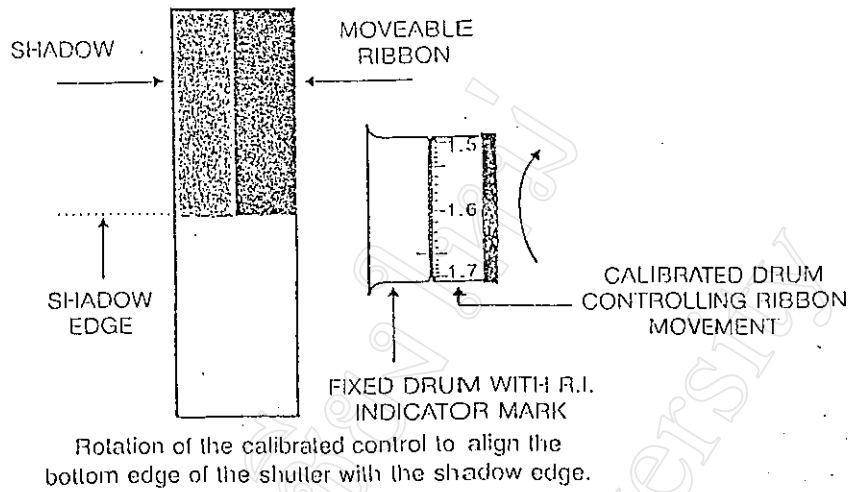
ปริซึมทดสอบที่ติดอยู่กับเครื่อง ซึ่งมีค่าดัชนีหักเหเป็น 1.86 ระบบการทำงานและการวัดค่า แสดงตามรูปที่ 2.15 และ 2.16



รูปที่ 2.14 แสดงถึงส่วนประกอบที่สำคัญและระบบการทำงานของ SEM



รูปที่ 2.15 แสดงถึงระบบการทำงานของ Refractometer



รูปที่ 2.16 แสดงถึงการวัดค่าดัชนีหักเหด้วยเครื่อง Refractometer

2.8 การวัดค่า Dielectric Constant

ค่า Dielectric Constant หาได้จากความสัมพันธ์

$$\epsilon_r = \frac{tC}{\epsilon_0 A} \quad (2.2)$$

โดยที่ ϵ_r = ค่า Dielectric Constant ในวัตถุที่อยู่ระหว่างขั้ว

ϵ_0 = ค่า Dielectric Constant ในสุญญากาศ

t = ระยะห่างระหว่างขั้ว

C = ค่าความจุไฟฟ้าของตัวเก็บประจุ

A = พื้นที่ผิวของขั้ว

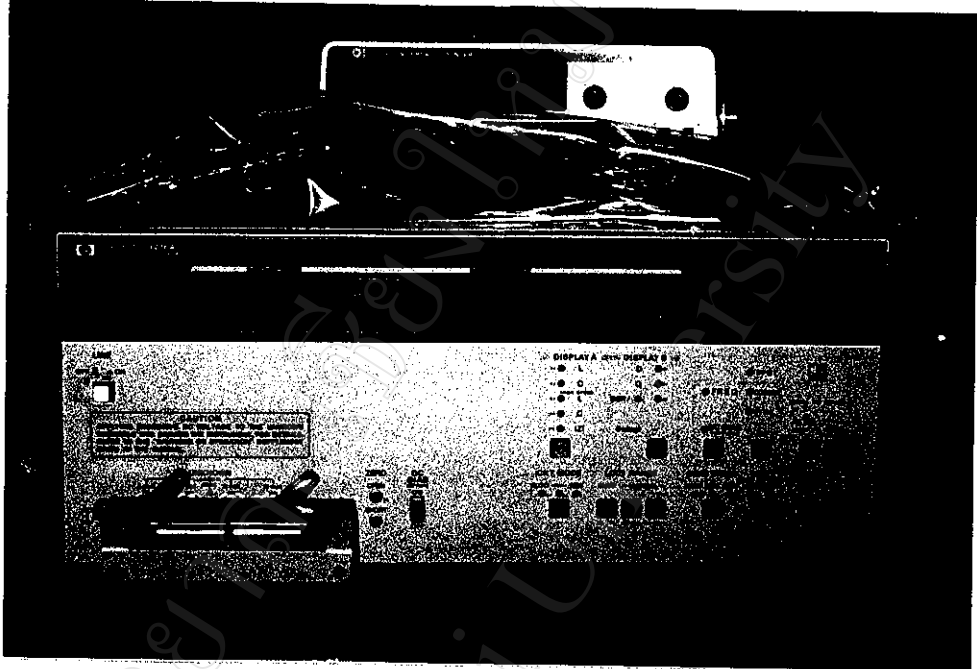
2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีหักเหและค่า Dielectric Constant [5-7]

จากสมการแม่เหล็กไฟฟ้าของ Maxwell แสดงให้เห็นว่า ความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในตัวกลางใดๆ มีค่า

$$C_m = (\mu \mu_0 \epsilon_r \epsilon_0)^{-1/2} \quad (2.3)$$

ในสุญญากาศ ค่า μ และ ϵ เป็น 1 ดังนั้น

$$C = (\mu_0 \epsilon_0)^{-1/2} \quad (2.4)$$



รูปที่ 2.17 แสดงถึงเครื่องมือ LCZ Meter ที่ใช้ในการหาค่า Dielectric Constants

ถ้าตัวกลางไม่ใช่สาร Ferromagnetic Material; $\mu = 1$ ทำให้

$$C/C_m = \epsilon_r^{1/2} \quad (2.5)$$

ค่าดัชนีหักเหในตัวกลางใด เป็นอัตราส่วนของความเร็วแสงในสุญญากาศต่อความเร็วแสงในตัวกลาง

$$n_D = C/C_m \quad (2.6)$$

จากสมการ (2.5) และ (2.6) จะได้ว่า

$$n_D = \epsilon_r^{1/2} \quad (2.7)$$