Thesis title	Fabrication of Lead-free High Refractive Index Glass Using Local Sand
Author	Lt.Col. Pisutti Dararutana
Degree	Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Assoc. Prof. Dr. Narin Sirikulrat	Chairperson
Prof. Dr. Tawee Tunkasiri	Member
Assoc. Prof. Dr. Surasak Watanesk	Member

ABSTRACT

This research work described the fabrication process and physical-property analysis of lead-free high refractive index glass. Prior to the glass fabrication, physical structures and compositions of local and imported quartz sand samples were examined. The starting materials comprising of high purity quartz sands from local sites, sodium carbonate, potassium carbonate, calcium carbonate, aluminum oxide, magnesium oxide, zinc oxide, boric oxide, and barium compounds were used for preparation of lead-free glass samples. For comparison, lead-free glass samples based on foreign quartz sands and lead glass were prepared in parallel under the same conditions. Other heavy elements, such as, titanium, zircon and bismuth were also added to produce lead-free glass samples. Some lead-free glass samples were prepared using various kinds of local raw materials, such as, dolomite, feldspar, and limestone, which are the sources of calcium, magnesium and aluminum. These raw

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

materials were mixed and melted in a ceramic crucible, in a normal atmosphere, at a temperature between 1200 to 1350 ^{o}C with dwelling time of 4 to 8 hours using an electric furnace. In colored glass preparation, prior to melting, colorants, such as, cobalt oxide, copper oxide, chromium oxide, copper oxide and iron oxide, iron oxide and gold metal were added for dark blue, light blue, light green, dark green, amber and red, respectively. Furthermore, colorless glass samples were doped with gold and selenium, and cadmium sulfide and selenium to prepare red-colored glass. Properties of these glass samples were compared with those of the Ancient Thai Glass and lead glass samples. The glass samples were prepared both in the laboratory and in larger scales to fabricate decorative glasses. Jewelry glass samples were produced and their properties have been determined to compare with those imported from foreign countries. The radiation shielding glass samples based on lead-free glass were also fabricated and compared with the lead-containing ones.

Glass specimens prepared from these experiments were transparent and free of bubbles. The specimens were polished down to a mirror finish prior to the refractive index (RI) measurement using a refractometer. Other physical properties of the glass specimens, such as, density, hardness, and thermal expansion were analyzed using the Archimedean buoyancy method, a microhardness tester, and a dilatometer, respectively. Absorption spectra of the glass samples were recorded using a UV-VIS-NIR spectrophotometer. Phase identification was carried out using an X-ray diffractometer (XRD). The glass compositions were analyzed by using a Proton Induced X-ray Emission analyzer (PIXE). A scanning electron microscope (SEM) was used for investigation of the structure of not only the quartz sands but also the interfacial silver-coating layer of glass mirrors.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Results from this study showed that the local quartz sand samples contained more than 95 wt% of silica and small amounts of Fe, Al, Ca, Mg, Na and K. The concentrations of these components in the samples conform to international standards for glass production. Refractive indices of barium-based glass samples prepared from local quartz sands of various sites were comparable and very close to those composing of imported sands. These RI values of the glass samples based on 50 wt% quartz sands from Chumphon and 30 wt% barium carbonate were found to increase from 1.530 to 1.654 as the barium contents increased from 20 to 40 wt%, respectively. However, the RI, density and expansion coefficient of the lead-free glass were lower than those of the lead glass except for the hardness of the barium glass that was slightly higher than that of the lead glass. Diffraction patterns of the prepared glass samples prepared from barium and/or titanium, zirconium, bismuth yielded an amorphous state. The presences of Ba, Si, and colorants were detected and confirmed. For colored glasses, the UV-Vis absorption spectra showed that dark-blue glass absorbed almost totally in the 500-700 nm region, whereas red-colored glass partly absorbed in the same region. The red-colored lead-free glass samples were fabricated successfully using either gold and selenium, or cadmium sulfide and selenium as colorants. Lead-free glass samples prepared from this study were also applied as jewelry glass and in radiation protection with satisfactory results.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การสร้างแก้วดรรชนีหักเหสูงปราศจากสารตะกั่วโดยการใช้ทรายภายในประเทศ

ผู้เขียน พันโท พิศุทธิ์ ดารารัตน์

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ. ดร. นรินทร์ สิริกุลรัตน์	ประธานกรรมการ
ศ. ดร. ทวี ตันฆศิริ	กรรมการ
รศ. ดร. สุรศักดิ์ วัฒเนสก์	กรรมการ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมและวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของแก้วที่มีค่าดรรชนีหักเหสูงที่ปราศจากสารตะกั่ว ทำการศึกษาโครงสร้างทางกายภาพและองค์ประกอบของทรายแก้วทั้งแหล่งภายในและต่างประเทศก่อนเตรียมตัวอย่าง วัตถุดิบตั้งต้นในการเตรียมแก้วที่ปราศจากตะกั่วเป็นทรายแก้วคุณภาพดีจากแหล่งภายในประเทศ โซเดียมคาร์บอเนต โพแทสเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมคาร์บอเนต อลูมิเนียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ บอริคออกไซด์ และสารประกอบแบเรียม ศึกษาผลเปรียบเทียบกับแก้วที่ปราศจากตะกั่วที่เตรียมจากทรายแก้วจากแหล่งต่างประเทศ และแก้วที่มีตะกั่ว ซึ่งเป็นการทำคู่ขนานกันไปในสถานะที่เหมือนกัน ธาตุหนักบางตัวได้แก่ ไทเทเนียม เซอร์คอน และบิสมัท ถูกใช้เป็นส่วนผสมในการเตรียมแก้วที่ปราศจากตะกั่วด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

บางตัวอย่างของแก้วที่ปราศจากตะกั่วเตรียมขึ้นมาโดยการใช้วัตถุดิบตั้งต้นภายในประเทศชนิดอื่นๆ ได้แก่ โดโลไมท์ เฟลด์สปาร์ และไลม์สโตน ซึ่งเป็นแหล่งให้แคลเซียม แมกนีเซียม และอลูมิเนียม ส่วนผสมตั้งต้นต่างๆที่บรรจุในภาชนะเซรามิกส์ ถูกเผาภายใต้สภาพบรรยากาศปรกติ ที่อุณหภูมิระหว่าง 1200 ถึง 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ถึง 8 ชั่วโมง โดยเตาหลอมแบบใช้ไฟฟ้า ในการเตรียมแก้วสีนั้น ก่อนการหลอมมีการเติมสารให้สีต่างๆลงในส่วนผสมตั้งต้น ได้แก่ โคบอลท์ออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ โครเมียมออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์และเหล็กออกไซด์ เหล็กออกไซด์ และทองคำ เพื่อให้ได้แก้วสีน้ำเงินเข้ม สีฟ้า สีเขียวอ่อน สีเขียวเข้ม สีอำพัน และสีแดงตามลำดับ ยิ่งไปกว่านั้น มีการศึกษาเพิ่มเติมในแก้วใสที่ถูกเจือด้วยส่วนผสมของทองคำและผงซีลีเนียม และแคดเมียมซัลไฟด์และผงซีลีเนียมเพื่อให้ได้เป็นแก้วสีแดง แล้วเปรียบเทียบคุณสมบัติกับแก้วโบราณของไทยและแก้วตะกั่วสีแดง มีการทำเนื้อแก้วสำหรับงานประดับและตกแต่งทั้งในระดับห้องปฏิบัติการและในระดับที่สูงกว่า แก้วเลียนแบบอัญมณีถูกทำขึ้นและเปรียบเทียบคุณสมบัติกับแก้วเลียนแบบอัญมณีของต่างประเทศ มีการเตรียมตัวอย่างแก้วสำหรับกั้นรังสีเปรียบระหว่างแก้วที่ปราศจากตะกั่วและแก้วที่มีตะกั่วด้วย

เนื้อแก้วที่เตรียมได้มีความใสและปราศจากฟอง มีการขัดผิวหน้าตัวอย่างแก้วให้เรียบก่อนทำการวัดค่าดรรชนีหักเห ค่าดรรชนีหักเหถูกวัดโดยเครื่องรีแฟรกโทรมิเตอร์ พร้อมทั้งวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพอื่นๆ ของเนื้อแก้ว ได้แก่ ความหนาแน่น ความแข็ง และการขยายตัวเนื่องจากความร้อนด้วยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมีดีส เครื่องทดสอบความแข็งขนาดไมโคร และเครื่องไดลาตอมิเตอร์ ตามลำดับ เครื่องสเปกโทรมิเตอร์ UV-Vis-NIR ถูกใช้ในการศึกษาการดูดกลืนแสง เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโทรมิเตอร์ (XRD) ใช้ในการวิเคราะห์สถานะของโครงสร้าง วิเคราะห์องค์ประกอบของเนื้อแก้วด้วยเทคนิกโปรตอนอินดิวซ์เอกซ์เรย์อิมิชชัน (PIXE) นอกจากนี้ มีการใช้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในการศึกษาโครงสร้างของทรายแก้วและรอยต่อของการเคลือบผิวแก้วด้วยโลหะเงิน

ผลการศึกษาพบว่า ตัวอย่างทรายแก้วจากแหล่งภายในประเทศมีองค์ประกอบที่เป็นซิลิกามากกว่า 95 เปอร์เซ็นต์ และเจือปนด้วยเหล็ก อลูมิเนียม แคลเซียม แมกนีเซียม โซเดียมและโพแทสเซียมในปริมาณที่น้อย องค์ประกอบระดับนี้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานสากลของการผลิตแก้ว ค่าดรรชนีหักเหของแก้วแบเรียมที่ถูกเตรียมจากทรายแก้วแหล่งต่างๆภายในประเทศมีค่าใกล้เคียงกัน และมีค่าที่ใกล้เคียงกับแก้วที่ใช้ทรายแก้วจากแหล่งต่างประเทศ ค่าดรรชนีหักเหของตัวอย่างแก้วที่เตรียมจากทรายแก้วแหล่งชุมพรปริมาณ 50 เปอร์เซ็นต์ มีค่าเพิ่มขึ้นจากประมาณ 1.530 เป็น 1.654 ตามปริมาณของสารประกอบแบเรียมที่เติมลงไประหว่าง 20 ถึง 40 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ค่าดรรชนีหักเห ความหนาแน่น และสัมประสิทธิ์การขยายตัวของแก้วที่ปราศจากตะกั่วมีค่าที่ต่ำกว่าค่าของแก้วตะกั่ว ยกเว้นค่าความแข็งที่มีค่ามากกว่าเล็กน้อย โครงสร้างของแก้วที่ถูกเตรียมจากแบเรียม และ/หรือไททาเนียม เซอร์โคเนียม บิสมัท ไม่เป็นผลึก สามารถตรวจพบและยืนยันการปรากฏของแบเรียม ซิลิคอน และสารให้สีต่างๆในเนื้อแก้วได้ จากการศึกษาสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของแก้วสีแสดงให้เห็นว่าแก้วสีน้ำเงินเข้มมีการดูดกลืนแสงเกือบทั้งหมดที่ช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 500 ถึง 700 นาโนเมตร ในขณะที่สำหรับแก้วสีแดงดูดกลืนแสงบางส่วนที่ช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 500-570 นาโนเมตร ประสบความสำเร็จในการเตรียมเนื้อแก้วสีแดงโดยการเติมส่วนผสมของทองคำและผงซีลีเนียม และแคดเมียมซัลไฟด์และผงซีลีเนียม นอกจากนี้พบว่าแก้วแบเรียมที่เตรียมได้นี้ สามารถนำไปประยุกต์ในงานด้านเครื่องประดับเทียมอัญมณี และการป้องกันรังสีด้วย

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved