การประยุกต์ใช้ Thermogravimetric Differential Scanning Calorimeter ในงานด้านแก้ว

อุสุมา นาคนิตาม

แก้วเป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่มีการผลิตโดยการหลอมวัตถุดิบต่าง ๆ เข้าด้วยกันที่อุณหภูมิสูง ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของแก้ว โดยทั่วไปจะอยู่ที่ประมาณ 1500 ˚C จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วจนกลายสภาพเป็นของแข็งที่ไม่มีโครงสร้างเป็นผลึก ทำให้แก้วมีลักษณะโปร่งใส ในการผลิตเพื่อให้ได้แก้วที่มีคุณภาพดี มีความใสปราศจากตำหนิ จำเป็นที่จะต้องทราบถึงสมบัติทางความร้อนของแก้วและวัตถุดิบที่ใช้ อุณหภูมิการหลอมตัวของส่วนผสม อุณหภูมิการเกิดผลึกของแก้ว เพื่อที่จะได้วางแผนการผลิตแก้วให้ถูกต้องเหมาะสม ทำให้ได้แก้วที่มีคุณภาพตามที่ต้องการ ลดการสูญเสีย และประหยัดพลังงานในการผลิตแก้ว การศึกษาสมบัติและพฤติกรรมทางความร้อนดังกล่าว สามารถศึกษาได้โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อนเชิงพลังงานและน้ำหนัก (Thermogravimetric/ Differential Scanning Calorimeter, TG/DSC)

TG/DSC เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของวัสดุหลายชนิด เช่น แก้ว เซรามิก พลาสติก ยาง เป็นต้น โดยวัดเป็นค่าพลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปซึ่งเป็นผลมาจากกระบวนการดูดหรือคายพลังงานขณะที่อุณหภูมิสูงขึ้น (endothermic or exothermic processes) ดังแสดงในภาพที่ 1 กระบวนการนี้เกิดจากการเปลี่ยนสถานะของสสาร เช่น การเปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลว จะต้องมีการดูดพลังงานเข้าไปเพื่อสลายพันธะ เรียกว่าปฏิกิริยา endothermic ในทางกลับกัน เมื่อมีการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวไปเป็นของแข็งจะมีการปล่อยพลังงานเพื่อสร้างพันธะ เรียกว่าปฏิกิริยา Exothermic ทำให้อุณหภูมิของตัวอย่างและสารมาตรฐาน (references) แตกต่างกัน ในขณะเดียวกันสามารถวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของวัสดุนั้น ๆ เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิภายใต้บรรยากาศที่ถูกควบคุม เช่น การเปลี่ยนเฟส การละลาย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก การเดือด การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการออกซิเดชันรีดักชัน และปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นขณะที่วัสดุได้รับความร้อน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะเป็นกราฟระหว่างความแตกต่างของปริมาณความร้อน และการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักกับอุณหภูมิโดยเทียบกับ references การวิเคราะห์ทำได้พร้อมกัน ทำให้ประหยัดเวลาและค่าใช้จ่าย

สำหรับงานทางด้านแก้ว TG/DSC ได้ถูกนำมาใช้ในหลายด้านดังต่อไปนี้

ด้านวัตถุดิบ

วัตถุดิบทางด้านแก้วรวมทั้งเซรามิก เช่น ซิลิกา แร่ฟันม้า หินปูน โดโลไมต์ จะมีกราฟที่มีลักษณะเฉพาะตัว (characteristics) TG/DSC สามารถใช้หาชนิดของวัตถุดิบ ความบริสุทธิ์ของสาร การเปลี่ยนแปลงเฟสที่ช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในแต่ละช่วงอุณหภูมิอันเนื่องมาจากการระเหยของน้ำการเกิดแก๊สต่าง ๆ เช่น CO_2 และ SO_2 การสลายตัวของสาร การหลอมตัว และการเกิดสารใหม่ การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวข้างต้น ทำให้ทราบถึงพฤติกรรมทางความร้อนของวัตถุดิบ ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการนำไปใช้งานในด้าน

ต่าง ๆ เช่น การคำนวณส่วนผสมของแก้ว เคลือบเซรามิก และเนื้อดินปั้น หรือวัตถุดิบชนิดนั้นเหมาะแก่การใช้งานหรือไม่ เป็นต้น

ด้านการหลอมแก้ว

วัตถุดิบที่ใช้ในการหลอมแก้วโดยทั่วไป ประกอบด้วย ทราย โดโลไมต์ หินปูนหรือแคลเซียมออกไซด์ และโซดาหรือโซเดียมออกไซด์ วัตถุดิบเหล่านี้เมื่อได้รับความร้อนจะเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ เช่น การสลายตัวของหินปูน และโดโลไมต์ การเกิดปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างวัตถุดิบ การหลอมตัว พฤติกรรมทางความร้อนต่าง ๆ เหล่านี้ จะเกิดที่อุณหภูมิต่างกันขึ้นกับชนิดของวัตถุดิบ เครื่อง TG/DSC สามารถบอกได้ว่าในแต่ละช่วงอุณหภูมิเกิดปรากฏการณ์ใดขึ้น เกิดการวางแผนการหลอมแก้วที่มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น เช่น เมื่อทราบอุณหภูมิในการหลอมตัวของส่วนผสม ทำให้สามารถกำหนดอุณหภูมิในการหลอมที่เหมาะสมป้องกันการให้พลังงานมากหรือน้อยเกินไป การกำหนดอุณหภูมิและระยะเวลาในการไล่ฟอง (refining) ของน้ำแก้ว ใช้หาค่าความจุความร้อนจำเพาะ (specific heat capacity, Cp) ของวัสดุ ซึ่งค่านี้ใช้นำไปคำนวณปริมาณพลังงานความร้อน heat flux และ heat balance ที่ใช้ในกระบวนการหลอมแก้ว นอกจากนั้นกราฟ TG/DSC ที่ได้จากการหลอมส่วนผสมวัตถุดิบนี้ ยังทำให้ทราบอัตราการเย็นตัววิกฤต (critical cooling rate) ของแก้วที่หลอม ซึ่งเป็นอัตราเร็วที่ช้าที่สุดที่ทำให้น้ำแก้วเย็นตัวแล้วสามารถกลายเป็นแก้วได้ ถ้าอัตราการเย็นตัวของน้ำแก้วช้ากว่านี้จะทำให้เกิดผลึกในแก้ว

ด้านสมบัติของแก้ว

แก้วที่หลอมมาแล้ว เมื่อวิเคราะห์ค่าทางความร้อนด้วย TG/DSC จะพบว่าแก้วมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักน้อยมากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความสำคัญอยู่ที่การเปลี่ยนแปลงค่าพลังงาน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแก้วจะมีการดูดพลังงานหรือคายพลังงานความร้อน ทำให้ทราบถึงอุณหภูมิกลาสทรานสิชั่น (glass transition temperature, Tg) อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature, Tc) อุณหภูมิการหลอมตัว (melting temperature, Tm) และอุณหภูมิลิควิดัส (liquidus temperature, Tl) ดังแสดงในภาพที่ 2 การทราบค่าต่าง ๆ ดังกล่าวทำให้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ดังนี้

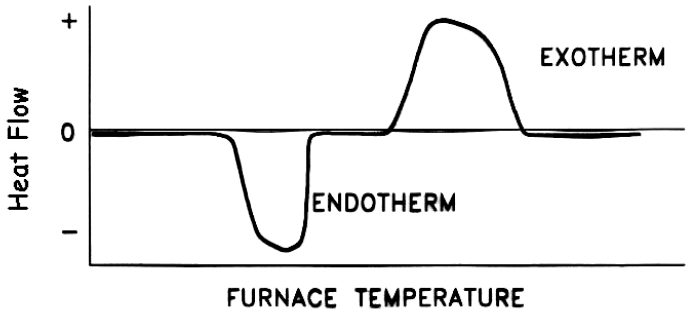
Tg เป็นอุณหภูมิที่แสดงการเปลี่ยนแปลงความร้อนจำเพาะ (specific heat) ของวัสดุอย่างทันทีทันใด เกิดขึ้นเมื่อแก้วเปลี่ยนจากสถานะของแข็งเป็นของเหลว ประโยชน์ทางอ้อมคือเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการประมาณอุณหภูมิของการอบแก้ว (annealing) เพื่อลดความเครียดในเนื้อแก้ว ลดการแตกของแก้ว

Tc เป็นอุณหภูมิที่แก้วสามารถเกิดเป็นผลึกได้ถ้ามีการยืนไฟที่อุณหภูมินี้เป็นเวลานาน และบ่งบอกถึงจำนวนเฟสในเนื้อแก้ว โดยถ้าปรากฏพีคที่ตำแหน่งนี้เพียงพีคเดียวแสดงว่าแก้วนั้นมีเฟสเดียวที่เป็นเนื้อเดียวกัน แต่ถ้ามีพีคมากกว่าหนึ่ง แสดงว่าแก้วนั้นมีหลายเฟส ดังแสดงในภาพที่ 3

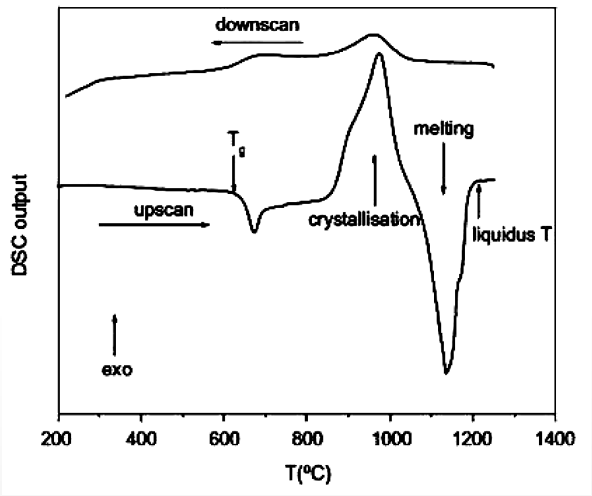
Tm อุณหภูมิที่แก้วเริ่มเกิดการหลอมตัวจะพบพีค endodermic

Tl เป็นอุณหภูมิที่แก้วหลอมตัวโดยสมบูรณ์ ความเป็นระเบียบในโครงสร้างหายไป น้ำแก้วมีโครงสร้างเป็นเนื้อเดียวกัน ดู Tl ได้จากอุณหภูมิ off-set ของ endothermic melting peak ภาพที่ 2

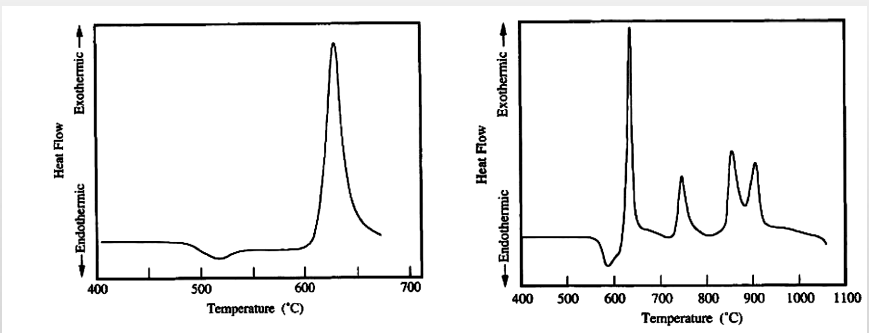
เครื่อง TG/DSC ของกลุ่มงานทดสอบและพัฒนาผลิตภัณฑ์แก้วและกระจก โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรมนั้น แสดงในภาพที่ 4 สามารถวิเคราะห์ในโหมดของการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (TG) หรือการเปลี่ยนแปลงค่าพลังงาน (DSC) หรือทั้งสองโหมดพร้อมกัน จากอุณหภูมิห้อง จนถึง 1500°C ในบรรยากาศที่เป็นแก๊สไนโตรเจน หรือบรรยากาศที่มีทั้งอากาศและแก๊สออกซิเจนสามารถให้บริการวิเคราะห์ได้ทั้งแก้วและเซรามิก วัสดุอื่น รวมทั้งส่วนผสมและวัตถุดิบ โดยตัวอย่างควรมีขนาดอนุภาคที่ไม่เล็กจนเกินไป ดังภาพที่ 5



ภาพที่ 1 การเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารเนื่องจากกระบวนการดูดหรือคายความร้อน



ภาพที่ 2 กราฟ DSC ของแก้วแสดงจุด Tg, Tc, Tm และ Tl



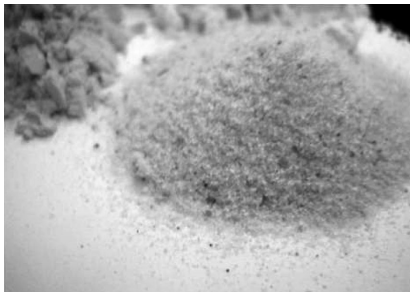
ก. ข.

ภาพที่ 3 แสดงลักษณะกราฟของ ก. แก้วที่มีโครงสร้างผลึกเฟสเดี่ยว ข. แก้วที่มีโครงสร้างผลึกหลายเฟส

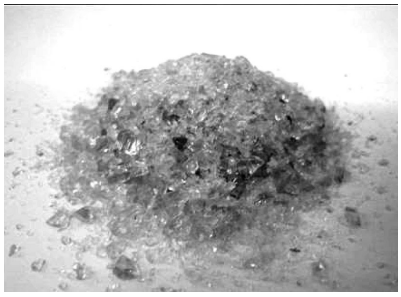
ก.

ข.

ภาพที่ 4 ก. เครื่อง TG/DSC และ ข. ถ้วยวิเคราะห์ตัวอย่าง



ก.



ข.

ภาพที่ 5 ตัวอย่างที่วิเคราะห์ ก.ตัวอย่างทราย และ ข. ตัวอย่างแก้ว

เอกสารอ้างอิง

Mackenzie, R. C. **Differential thermal analysis.** Vol. 2. London: Academic Press, 1970.

Pacific Northwest National Laboratory. Batch reactions of a soda-lime silicate glass (Report for G Plus Project for Libbey Inc.). Washington: Department of Energy, 2002 **[Online].** [cited 15 June 2010] Available from Internet : http://www.pnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL- 13994.pdf.

Shelby, J.E. **Introduction to glass science and technology.** 2nd Ed. New York: The Royal Society of Chemistry, 2005.

Yue, Y. Experimental evidence for the existence of an ordered structure in a silicate liquid above its liquidus temperature. **Journal of Non-Crystalline Solids,** October, 2004, vol. 345-346, p. 523-527.