



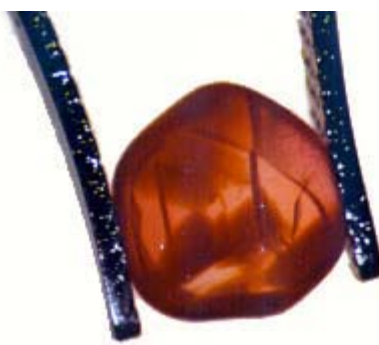
V12_RT



V12_14



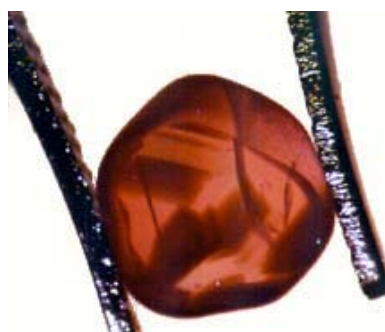
V12_12



V12_15



V12_13



V12_16

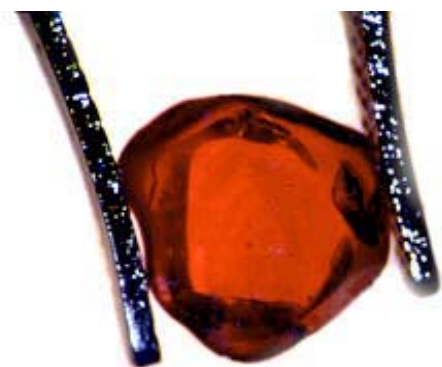
รูปที่ 9 แสดงทับทิมตัวอย่างก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศออกซิเจน



V13_RT



V13_14



V13_12



V13_15



V13_13



V13_16

รูปที่ 10 แสดงทับทิมตัวอย่างก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศ ออกซิเจน



V14_RT



V14_14



V14_12



V14_15



V14_13



V14_16

รูปที่ 11 แสดงทับทิมตัวอย่างก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศ ออกซิเจน



V15_RT



V15_14



V15_12



V15_15



V15_13



V15_16

รูปที่ 12 แสดงทับทิมตัวอย่างก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศ ออกซิเจน

2.3 ผลการตรวจสอบสี สภาพการดูกลืนแสง

2.3.1 การกำหนดสีของทับทิมโดยใช้เครื่อง Reflectance spectrophotometer

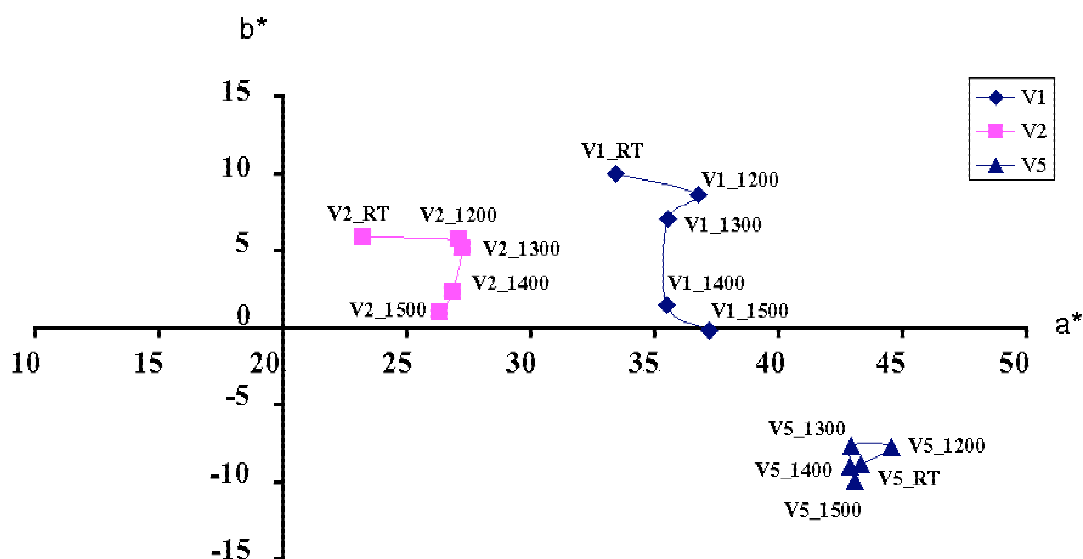
การวัดสีของทับทิม โดยเครื่องจากบริษัท LambdaSpec Instruments ที่สถาบันวิจัยและพัฒนา อัญมณีและเครื่องประดับแห่งชาติ(จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) ในย่านรังสีที่มองเห็นได้ด้วยตา สามารถกำหนดสีของทับทิมได้แม่นยำกว่าการดูด้วยตาเปล่าหรือกล้องจุลทรรศน์ เครื่องมือนี้สามารถวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนจากทับทิมได้ในช่วงความยาวคลื่น 400 – 700 นาโนเมตร ลักษณะโดยรวมของสเปกตรัมที่วัดได้ขึ้นกับสภาพผิวทับทิม ค่าดัชนีหักเห การสะท้อน การกระเจิง การบิดระนาบ การดูดกลืน ข้อมูลจากสเปกตรัมทำให้ทราบถึงลักษณะของโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของทับทิมในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืน ซึ่งจะขึ้นกับชนิดมลทินและโครงสร้างผลึก การแสดงผลสามารถทำได้ในหลายลักษณะ คือ การพิจารณาจากค่า CIE color index

2.3.2 การวิเคราะห์จากค่า CIE color index

การลดและเพิ่มสีของทับทิมพิจารณาโดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงค่า CIE color index โดยใช้กราฟระหว่าง ค่าดัชนีสี a^* กับค่าดัชนีสี b^* ของทับทิมก่อนและหลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ส่วนการเปลี่ยนแปลงความสว่างของทับทิมพิจารณาจากค่าดัชนีความสว่าง L^* ของทับทิมก่อนและหลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆได้เช่นเดียวกัน ค่าดัชนีสีของทับทิมกลุ่มต่างๆ ก่อนเผา โดยทับทิมจากเวียตนาม เป็นทับทิมสีแดง ค่า CIE color index แสดงตำแหน่งสีทับทิมทางด้านขวาของแกน a^* ทับทิมสีแดงปนส้มจะอยู่เหนือแกน b^* และทับทิมสีแดงอมม่วงจะปรากฏตำแหน่งสีอยู่ใต้แกน b^*

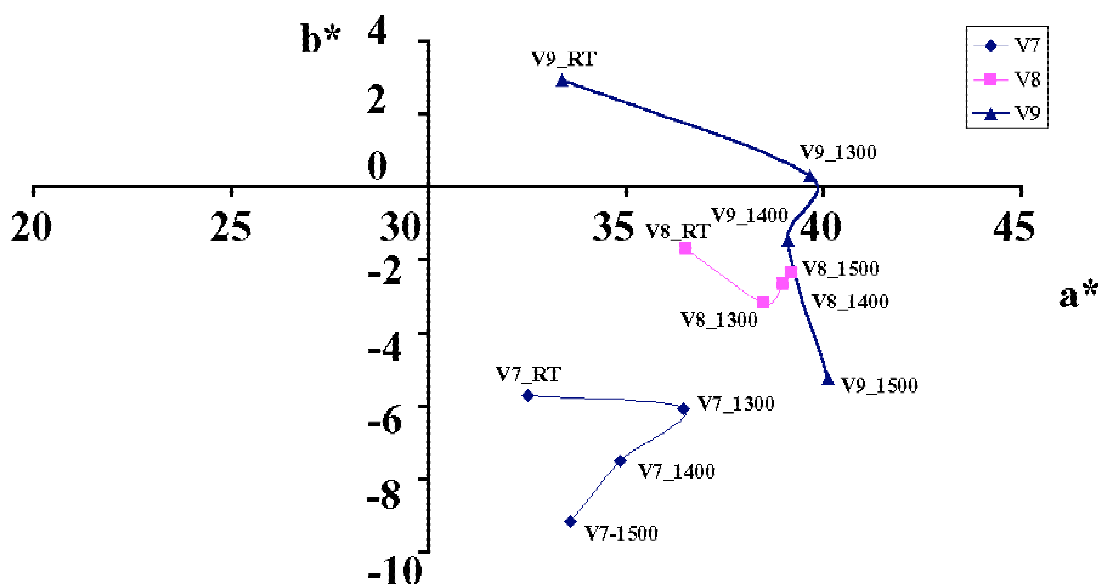
การกำหนดตำแหน่งสีและดัชนีความสว่างที่ถูกต้องต้องทำการวัดซ้ำทุกหน้าของทับทิม ซึ่งทับทิมแต่ละหน้าให้ค่าดัชนีสีไม่แตกต่างกันมากนัก ดังนั้นการใช้ค่า CIE color index กำหนดตำแหน่งสีและความสว่างทำได้แม่นยำกว่าการดูด้วยตาเปล่า การติดตามการเพิ่มและลดสีของทับทิมก่อนและหลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆทำได้สะดวกโดยการใช้ CIE color index ดังแสดงในรูปที่ 13-18 จะพบว่าทับทิมตัวอย่างที่ 1 และ 2 เผาที่ 1500 องศาเซลเซียสในออกซิเจน 12 ชั่วโมง จะได้สีแดงเด่นชัดที่สุด ส่วนทับทิมตัวอย่างที่ 5, 7 และ 8 ควรเผาที่ 1300 องศาเซลเซียสเท่านั้น

CIE L*a*b* color index : Vietnamese Ruby



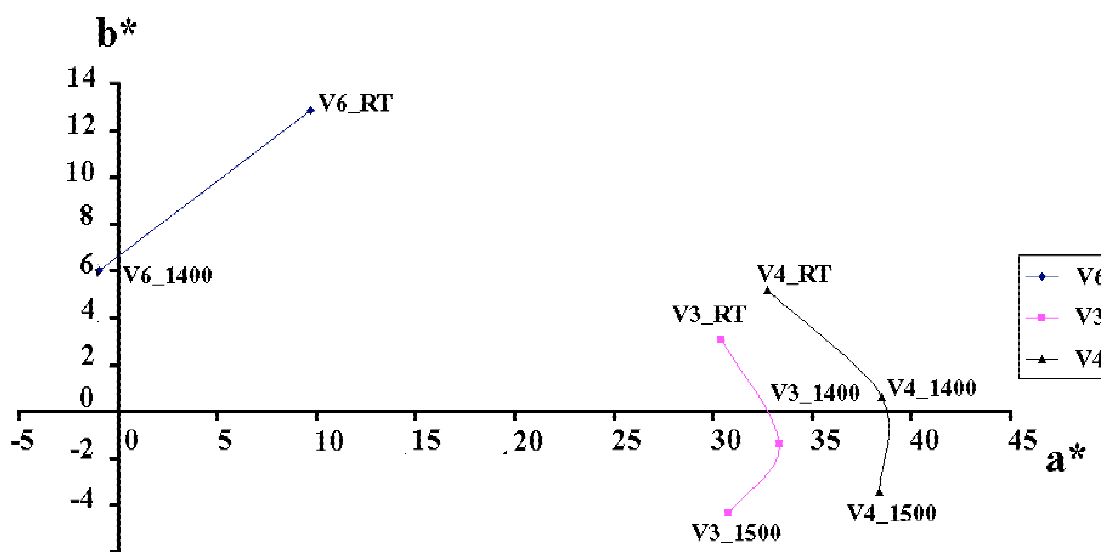
รูปที่ 13 CIE L*a*b* Index ของทับทิมเวียดนามตัวอย่าง V1,V2 และ V5 ก่อนและหลังเผาในบรรยากาศออกซิเจนที่ อุณหภูมิ 1200 °C ถึง 1500 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

CIE L*a*b* color index: Vietnamese Ruby



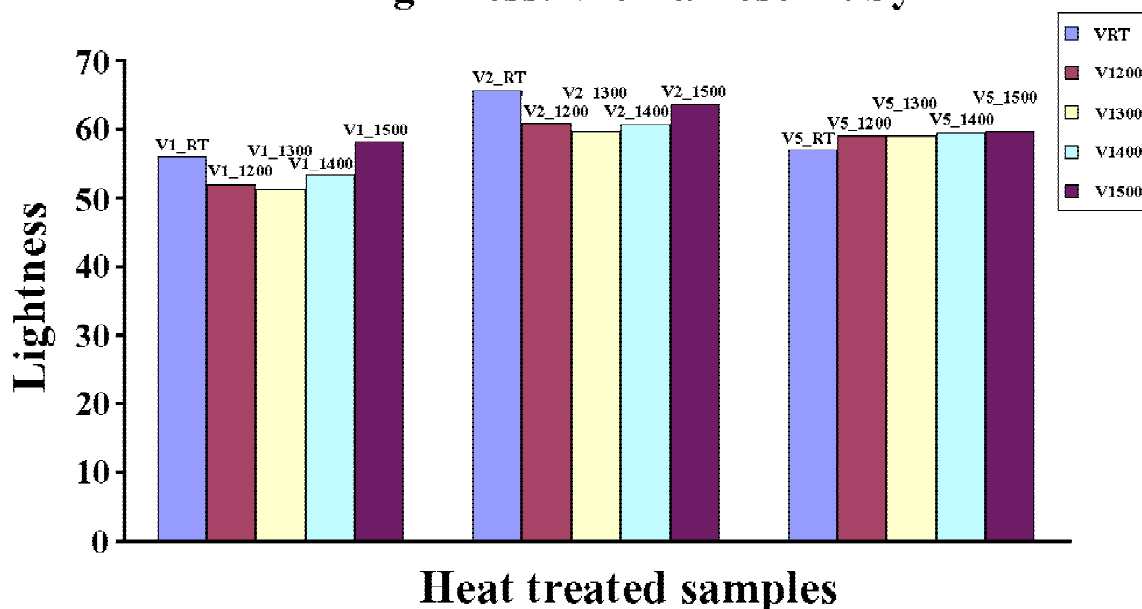
รูปที่ 14 CIE L*a*b* Index ของทับทิมเวียดนามตัวอย่าง V7-V9 ก่อนและหลังเผาในบรรยากาศออกซิเจน ที่ อุณหภูมิ 1300 °C ถึง 1500 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

CIE La*b* color index: Vietnamese Ruby



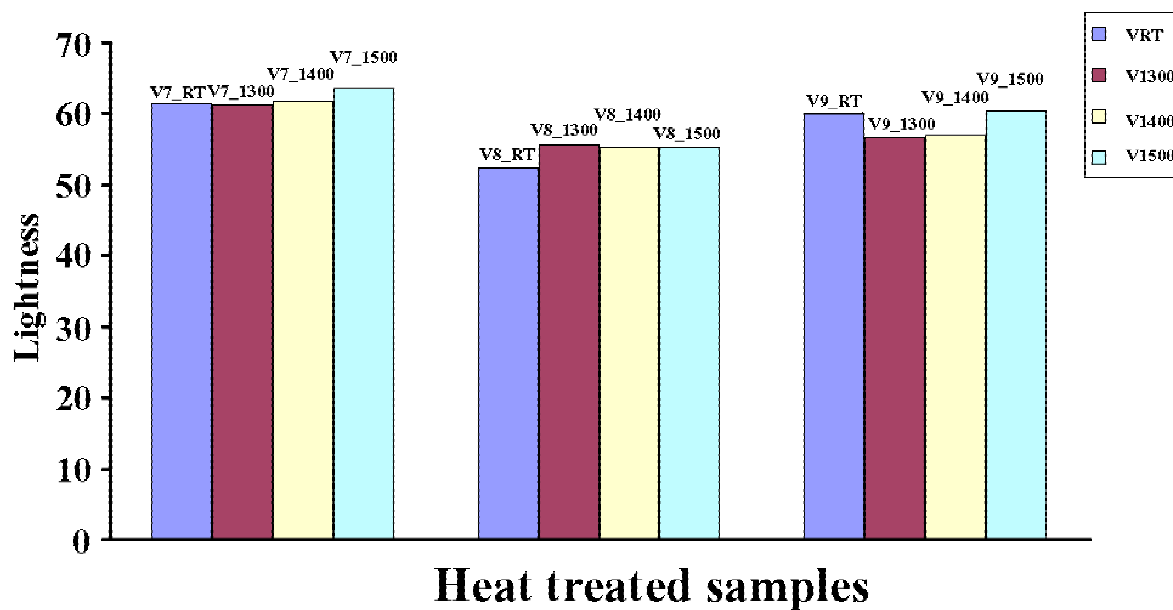
รูปที่ 15 CIE L*a*b* Index ของทับทิมเวียดนามตัวอย่าง V3,V4และV6 ก่อนและหลังเผา ในบรรยากาศออกซิเจน ที่ อุณหภูมิ 1400 °C และ 1500 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

Lightness: Vietnamese Ruby



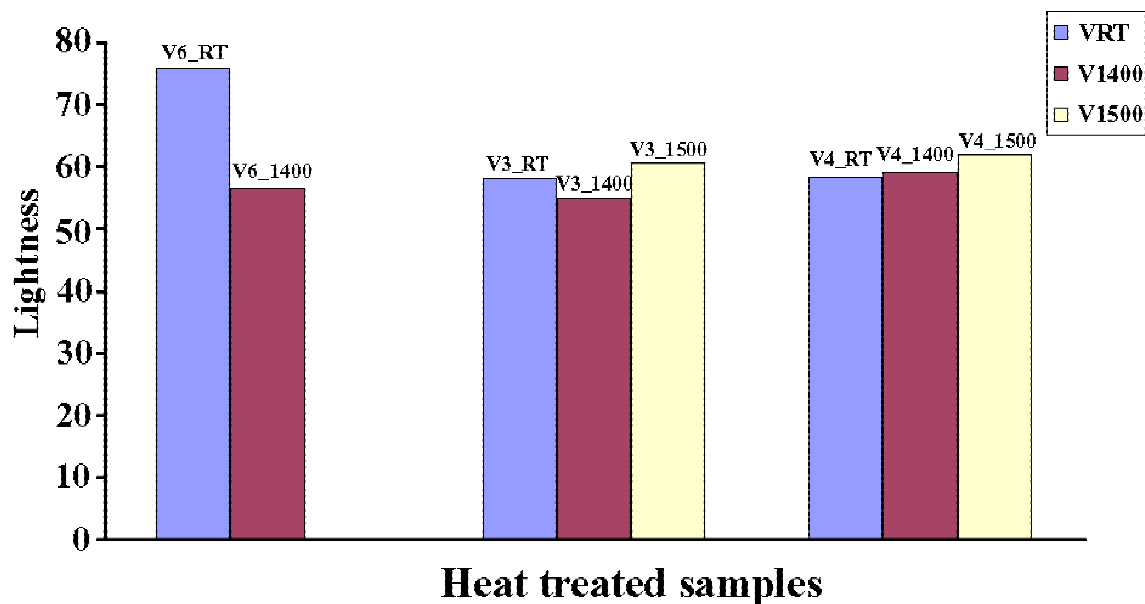
รูปที่ 16 ความสว่างของทับทิมเวียดนามตัวอย่าง V1, V2 และ V5 ก่อนและหลังเผา ในบรรยากาศออกซิเจนที่ อุณหภูมิ 1200- 1500 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

Lightness: Vietnamese Ruby



รูปที่ 17 ความสว่าง ของทับทิมเวียดนามตัวอย่าง V7-V9 ก่อนและหลังเผา ในบรรยากาศออกซิเจน ที่ อุณหภูมิ 1300 – 1500 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

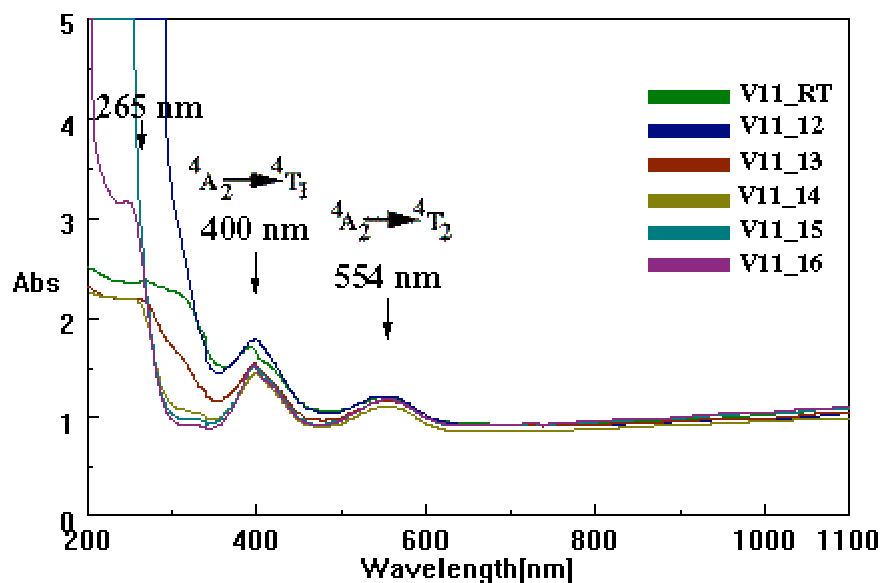
Lightness: Vietnamese Ruby



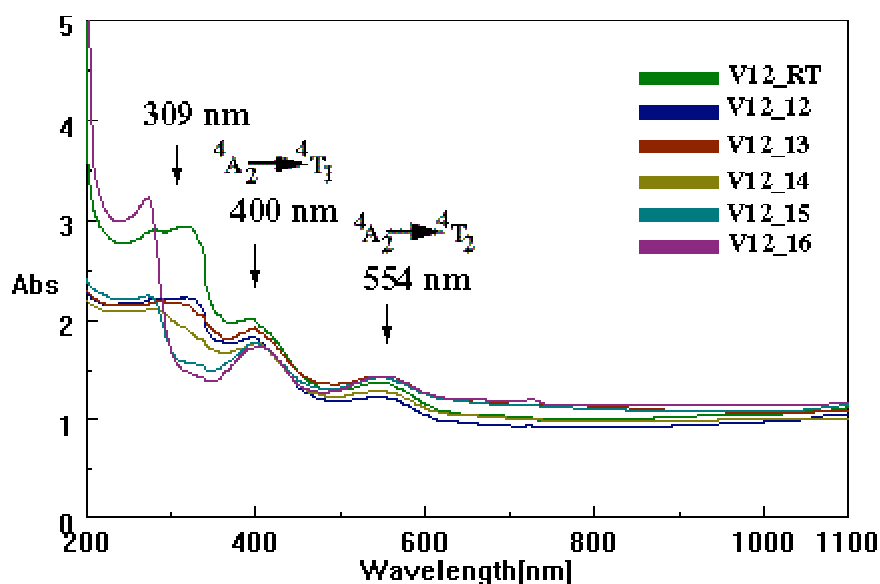
รูปที่ 18 ความสว่าง ของทับทิมเวียดนามตัวอย่าง V3, V4 และ V6 ก่อนและหลังเผา ในบรรยากาศออกซิเจน ที่ อุณหภูมิ 1400 -1500 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2.3.3 ผลการวัด UV-Visible Spectra

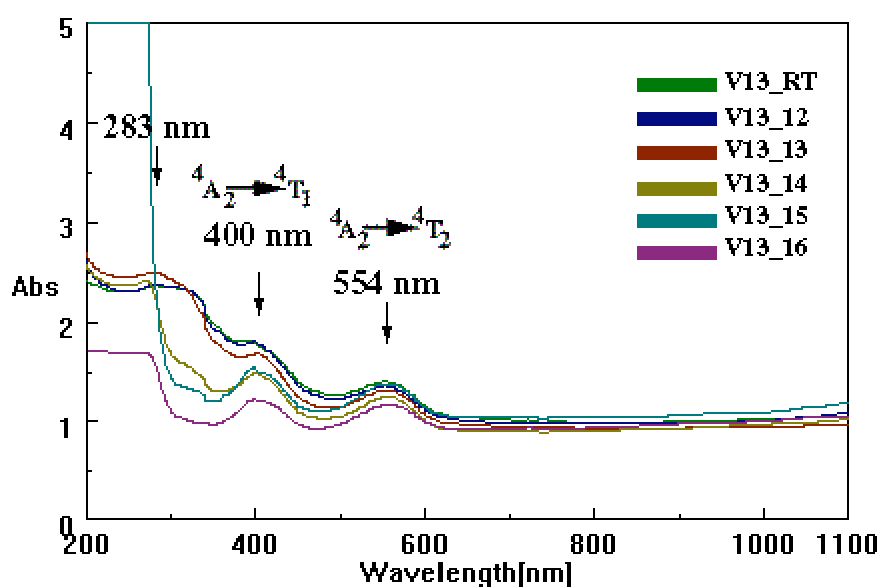
ก่อนวัดการดูดกลืนแสงในช่วงเหนือม่วงและในช่วงที่สามารถเห็นได้ด้วยตาเปล่า ได้นำทับทิมมาเจียระไนตามระนาบที่มองเห็นได้คือ ระนาบ (0001) แล้วนำไปวัดการดูดกลืนแสง ให้ทิศทางของแสงตกกระทบตั้งฉากกับระนาบนี้ เมื่อเสร็จแล้วนำทับทิมไปเผาที่ 1200, 1300, 1400, 1500 และ 1600 °C ในบรรยากาศของออกซิเจน เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จึงนำมาวัดการดูดกลืนแสงซ้ำตามระนาบเดิมทุกครั้ง เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมที่ได้ได้แสดงไว้ตามรูปที่ 19-23 จะเห็นได้ว่าการดูดกลืนแสงส่วนใหญ่เป็นของ Cr^{3+} คือ มี 2 แถบช่วงคลื่นคือ ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ และ ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ ส่วนการดูดกลืนของ Fe^{3+} ที่ความยาวคลื่น 388 nm และ 450 nm¹¹ ไม่สามารถเห็นได้เนื่องจากการดูดกลืนน้อยมาก ส่วนในช่วงที่ต่ำกว่า 370 nm จะเกิดจาก charge transfer ระหว่าง O^{2-} กับ Fe^{3+}



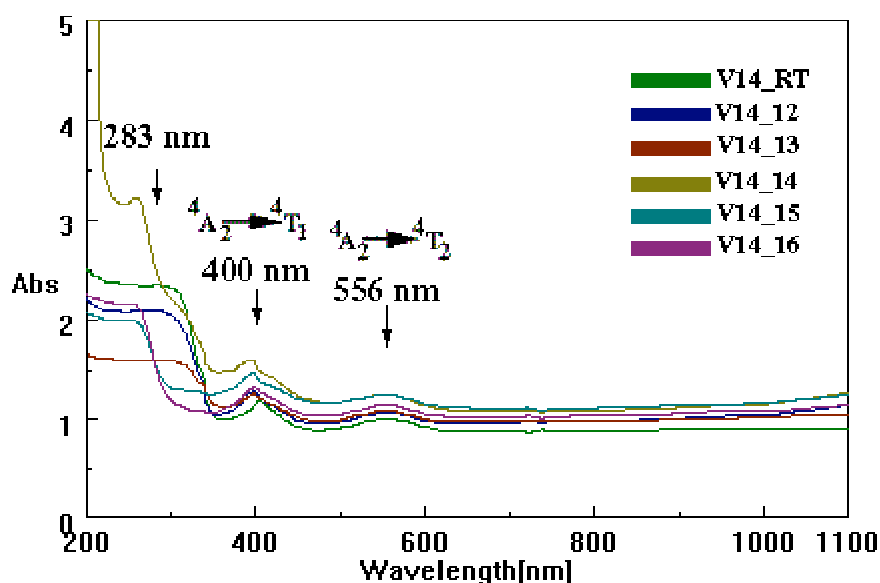
รูปที่ 19 การดูดกลืนแสงของทับทิมในช่วง 200-1100 nm ก่อนเผาและหลังเผาของตัวอย่างที่ 1



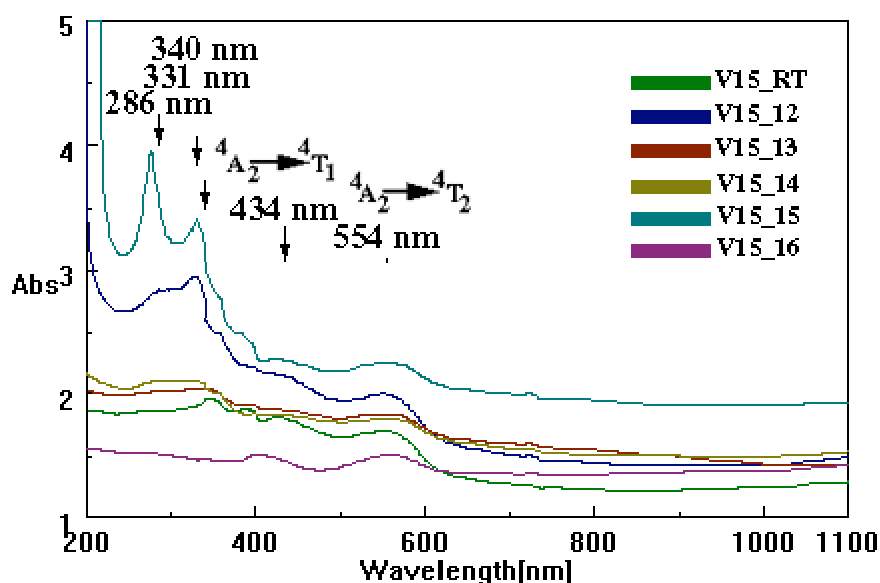
รูปที่ 20 การดูดกลืนแสงของทับทิมในช่วง 200-1100 nm ก่อนเผาและหลังเผาของตัวอย่างที่ 2



รูปที่ 21 การดูดกลืนแสงของทับทิมในช่วง 200-1100 nm ก่อนเผาและหลังเผาของตัวอย่างที่ 3



รูปที่ 22 การดูดกลืนแสงของทับทิมในช่วง 200-1100 nm ก่อนเผาและหลังเผาของตัวอย่างที่ 4



รูปที่ 23 การดูดกลืนแสงของทับทิมในช่วง 200-1100 nm ก่อนเผาและหลังเผาของตัวอย่างที่ 5

2.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วย EDX

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของทับทิมตัวอย่างได้ทำโดยการศึกษาดูด้วยเครื่อง Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (20 kV, K_{α} Ag) ซึ่งพบชนิดและปริมาณธาตุหลักที่ใกล้เคียงกัน สำหรับทับทิมตัวอย่างที่ใช้ โดยสรุป พบว่าทับทิมตัวอย่างมีองค์ประกอบ

หลักเป็นอลูมิเนียม อยู่ในเกณฑ์ที่พบในทับทิมกลุ่มคอร์ันดัมทั่วไป ธาตุทรานซิชันที่ตรวจพบในทับทิมตัวอย่างคือ วาเนเดียม ไทเทเนียม โครเมียม และ เหล็ก ดังรายละเอียดตามตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของทับทิมเวียดนามด้วย EDX

Sample	Transition Elements						Others	Total
Oxides	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	Ga ₂ O ₃		
#1	99.518	0.025	0.312	0.113	0.022	0.009	0.001	100
#2	99.709	0.052	0.183	0.031	0.01	0.014	0.001	100
#3	99.407	0.082	0.452	0.021	0.017	0.021	0.000	100
#4	99.607	0.116	0.205	0.033	0.034	0.005	0.000	100
#5	99.397	0.090	0.258	0.208	0.033	0.013	0.000	100
#6	99.667	0.106	0.188	0.030	0.000	0.009	0.000	100
#7	99.613	0.074	0.234	0.073	0.001	0.005	0.000	100
#8	99.463	0.143	0.338	0.038	0.008	0.012	0.000	100
#9	98.982	0.217	0.731	0.059	0.001	0.010	0.000	100
#10	99.349	0.188	0.401	0.042	0.007	0.012	0.001	100

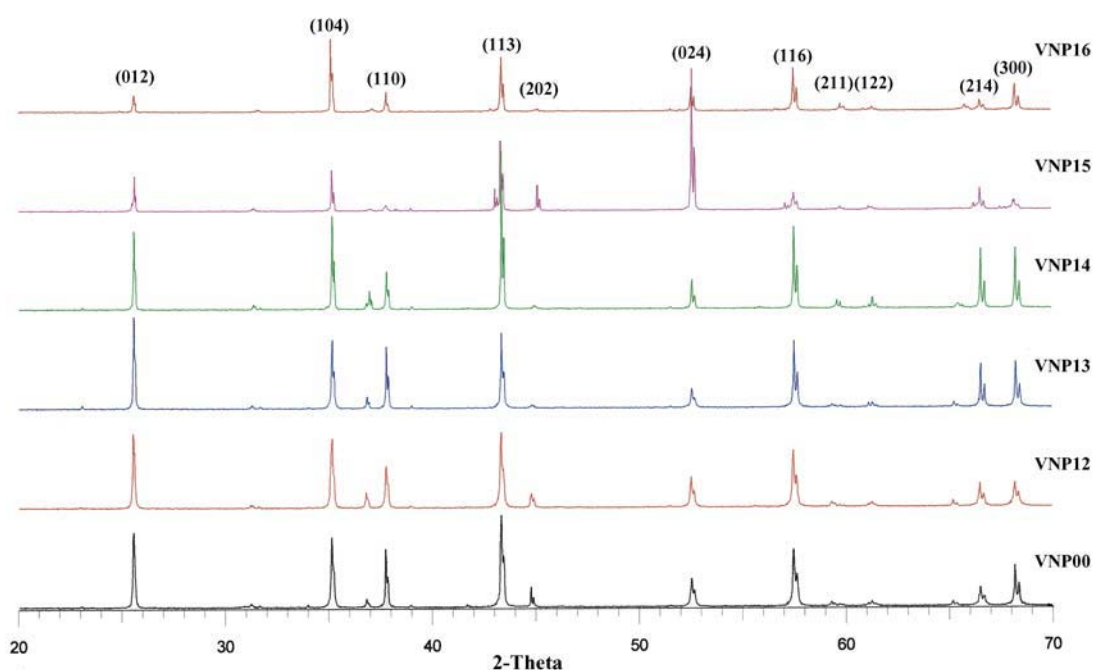
2.5 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกทับทิมด้วย XRD

ทับทิมเวียดนามส่วนหนึ่งต้องนำมาบดเป็นผงละเอียดเพื่อศึกษาโครงสร้างของทับทิมก่อนทำการเผาโดยใช้ Powder X-ray diffractometer (XRD) เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างของทับทิม เพื่อตรวจสอบว่าเป็นทับทิมหรือไม่ ในขณะเดียวกันก็สามารถคำนวณ Lattice parameters ของผลึกทับทิมได้ด้วย จากการเปรียบเทียบ X-ray diffraction peaks ของทับทิมเวียดนามกับทับทิมสังเคราะห์แล้ว จะพบว่าทับทิมเวียดนามเป็นทับทิมธรรมชาติจริง โดยมีโครงสร้างเป็น Hexagonal จากตำแหน่งของ Diffraction peaks ทำให้ทราบระยะระหว่างระนาบ (d_{hkl}) จึงทำให้สามารถคำนวณหาขนาดของ Unit cell ได้ การใช้ X-ray diffractometer ได้เลือกใช้แหล่งกำเนิดเป็น Copper K α เพื่อให้ได้มาตรฐานเดียวกันในการคำนวณ นำทับทิมเวียดนาม (VNP) ที่เผาถึง 1300 °C แล้วมาเผาในบรรยากาศออกซิเจนที่ 1400 °C โดยในการเผาได้ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 องศาต่อนาที ช่วงเวลาที่อุณหภูมิคงที่ (1400°C ,1500 °C หรือ 1600°) 12 ชั่วโมง อัตราการลดของอุณหภูมิ 5 องศาต่อนาที และ Crucible ที่ใส่ทับทิมเป็น Alumina crucible เป็น Alumina 99.5% ซึ่งได้ทำความสะอาดก่อนทำการเผาทับทิมทุกครั้ง จากนั้นนำมาทำ X-ray diffraction

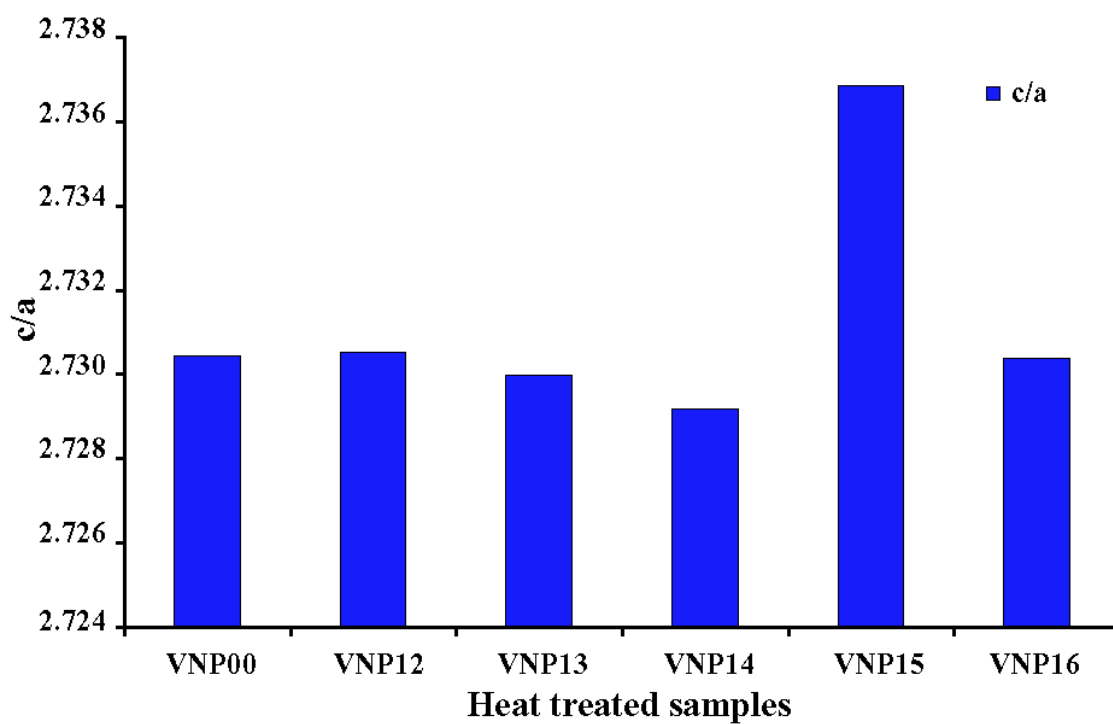
เสร็จแล้วนำมาเผาที่ 1500 °C โดยมีขั้นตอนการเผาเหมือนเดิมและนำมาทำ X-ray diffraction แล้วนำมาเผาที่ 1600 °C โดยมีขั้นตอนการเผาและทำ X-ray diffractionเหมือนเดิม การลดหรือเพิ่มอุณหภูมิเร็วกว่านี้อาจมีความเสียหายต่อเตาเผา คือทำให้ผนังเตาแตกร้าว และ Heating element หักได้ ผลการวิเคราะห์หัตถ์ทิมส์แดง โดย XRD ได้แสดงไว้ในตารางที่ 5 จะพบว่าการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ทำให้โครงสร้างของหัตถ์ทิมส์แดงเปลี่ยนแปลง คือ อัตราส่วน c/a ลดลงมากที่สุดที่ 1300 °C ได้แสดง XRD patterns ตามรูปที่ 24

ตารางที่ 5 ขนาดหน่วยเซลล์ของหัตถ์ทิมส์แดง (VNP)

Sample	a=b	c	c/a	Temperature & Atmosphere	Duration in hour
VNP00	4.7623	13.0032	2.7305	No treatment	0
VNP12	4.7618	13.0022	2.7305	1200° in oxygen	12
VNP13	4.7592	12.9925	2.7299	1300° in oxygen	12
VNP14	4.7580	12.9855	2.7292	1400° in oxygen	12
VNP15	4.7605	13.0288	2.7369	1500° in oxygen	12
VNP16	4.7589	12.9936	2.7304	1600° in oxygen	12



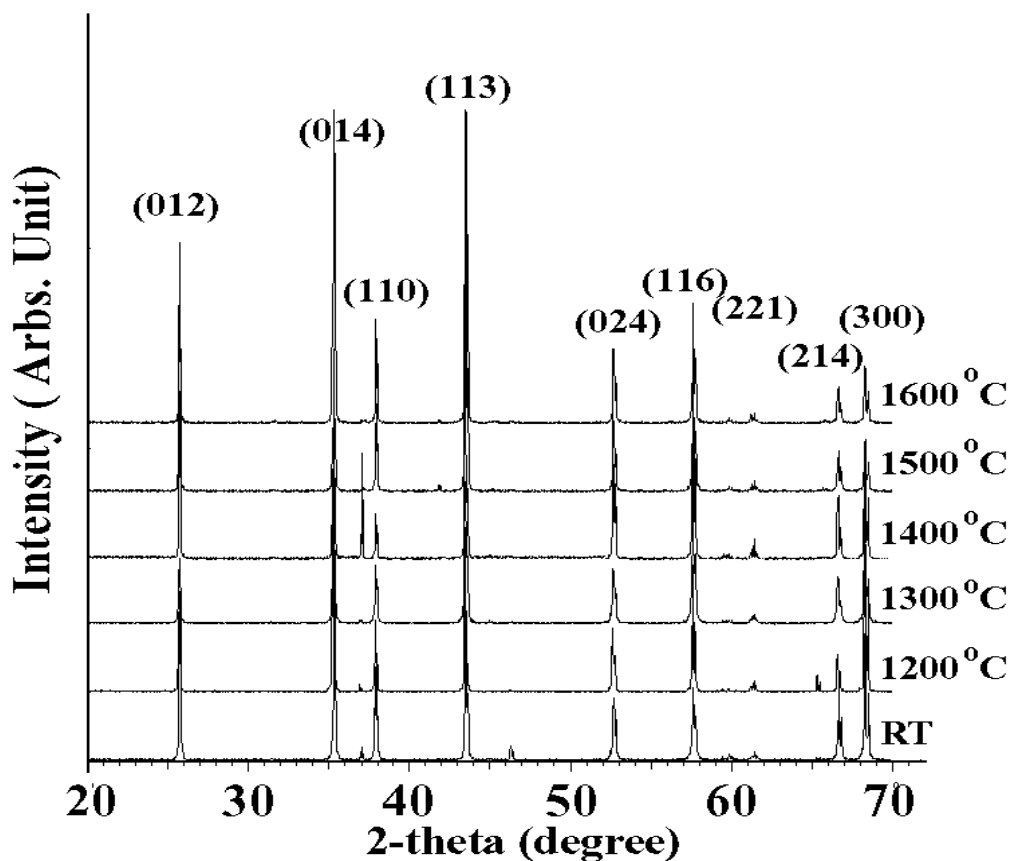
รูปที่ 24 แสดง XRD patterns ของหัตถ์ทิมส์แดงก่อนเผาและหลังเผาในบรรยากาศออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 1200 , 1300, 1400, 1500 และ 1600 °C



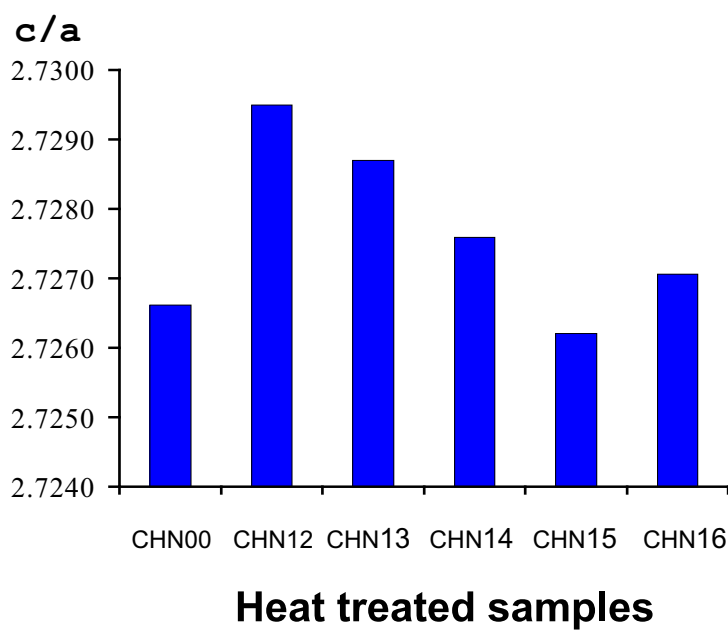
รูปที่ 25 อัตราส่วน c/a ของผงทาบิมีเวียดนามก่อนและหลังการเผาที่ 1200-1600 °C (VNP)

ตารางที่ 6 ขนาดหน่วยเซลล์ของทาบิมีเวียดนาม (CHN)

Sample	a=b	c	c/a	Temperature & Atmosphere	Duration in hour
CHN00	4.7612	13.0000	2.7304	No treatment	0
CHN12	4.7578	13.0161	2.7357	1200° in oxygen	12
CHN13	4.7575	12.9923	2.7309	1300° in oxygen	12
CHN14	4.7647	13.0501	2.7389	1400° in oxygen	12
CHN15	4.7604	12.9950	2.7298	1500° in oxygen	12
CHN16	4.7593	13.0097	2.7335	1600° in oxygen	12



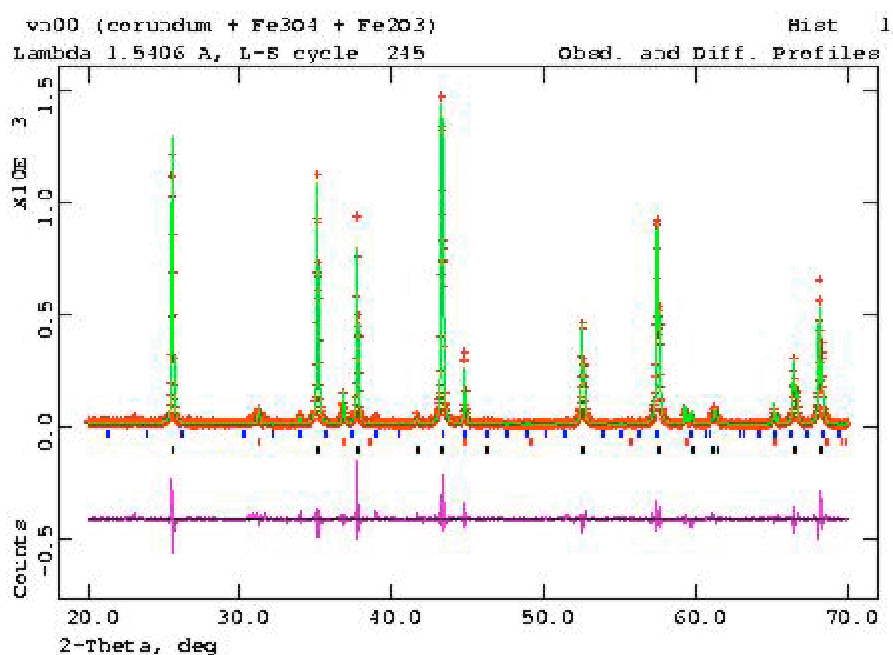
รูปที่ 26 แสดง XRD patterns ของทับทิมเวียดนามก่อนเผาและหลังเผาในบรรยากาศออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 1200 , 1300, 1400, 1500 และ 1600 °C ของตัวอย่างที่ 2 CHN



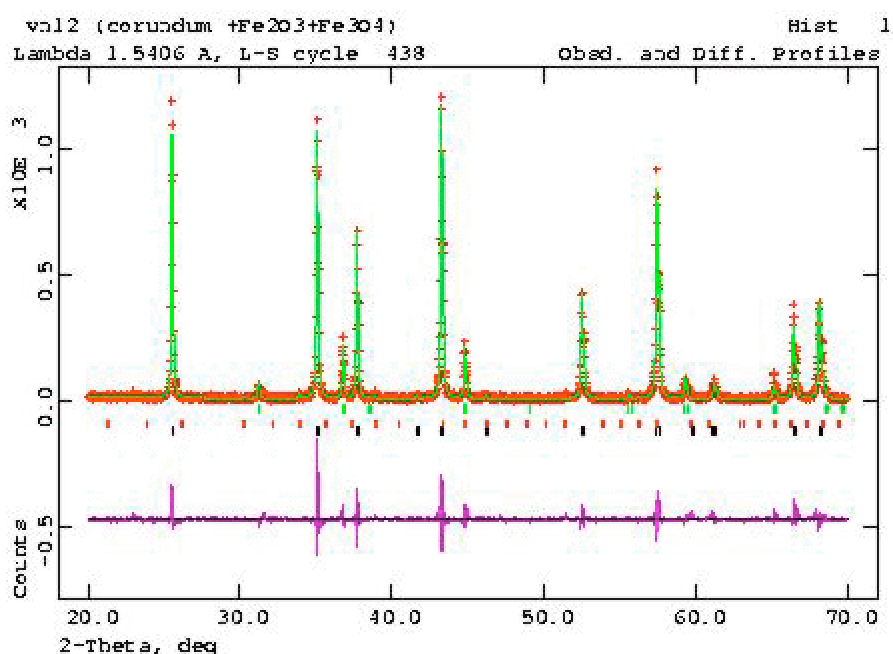
รูปที่ 27 อัตราส่วน c/a ของผงทับทิมเวียดนามก่อนและหลังการเผาที่ 1200-1600 °C (CHN)

2.6 การวิเคราะห์ผงทาบทิมโดย Rietveld X-ray Refinement

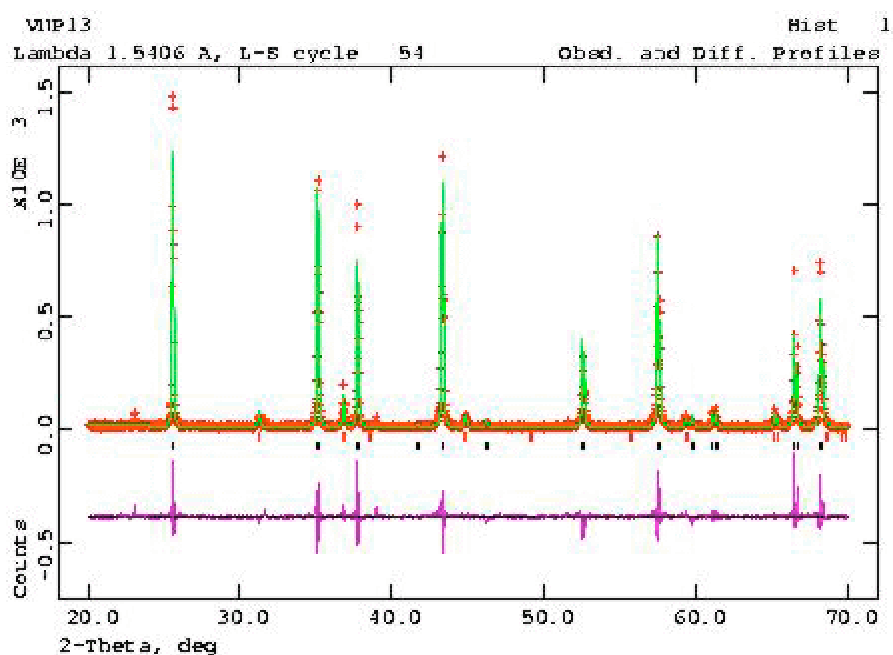
การวิเคราะห์ผงทาบทิมโดยเทคนิค Rietveld เป็น Least-squared fit ของ X-ray peaks ประเภทหนึ่งที่ให้ผลดีที่สุด ทำให้ทราบว่องค์ประกอบผงทาบทิมเวียดนาม VNP00 ก่อนเผามี Al_2O_3 , Fe_3O_4 และ Fe_2O_3 99.37 %, 0.62%, 0.01 % ตามลำดับ V_2O_5 มีปริมาณน้อยกว่า 0.01% Cr_2O_3 มีปริมาณน้อยกว่า 0.0001% ส่วน TiO_2 มีปริมาณน้อยมากจึงไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยวิธีนี้ เมื่อเผาเป็นเวลา 12 ชั่วโมงในบรรยากาศออกซิเจนจะพบว่าปริมาณ Fe_3O_4 และ Fe_2O_3 เปลี่ยนแปลงไปเป็น 0.89% และ 0.02% ตามลำดับเป็นต้น ผลที่ได้จาก Rietveld Refinement คือสามารถแยก X-ray diffraction peaks ของคอแรนด์ Al_2O_3 และ Phases อื่นๆคือ Fe_3O_4 และ Fe_2O_3 ที่เป็นองค์ประกอบย่อยๆดังแสดงไว้ในรูปที่ 28 ซึ่งประกอบด้วยผลที่ได้จากการทดลองกับ Simulated X-ray peaks ของ Al_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 และ Fe_2O_3 ผงทาบทิมเวียดนามก่อนเผาและหลังการเผาในบรรยากาศออกซิเจนเป็นเวลา 12 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 1200 °, 1300 °, 1400 °, 1500 °, และ 1600 ° C ตามลำดับ ทำให้มีหลักฐานที่สำคัญว่าหลังการเผาในบรรยากาศออกซิเจนมีแนวโน้มว่า Fe^{2+} เปลี่ยน Fe^{3+} มากขึ้น ผลอีกอย่างหนึ่งของ Rietveld เทคนิคก็คือ ขนาดหน่วยเซลล์ของทาบทิมที่คำนวณได้จะมีความถูกต้องมากขึ้นดังแสดงไว้ในรูปที่ 29 สำหรับชุดตัวอย่างที่หนึ่ง (VNP00-VNP16) ได้เผาแบบต่อเนื่องคือได้นำตัวอย่างที่เผาที่ 1200 ° มาเผาต่อที่ 1300 °, 1400 °, 1500 °, และ 1600 ° C ตามลำดับ ในขณะที่ผงทาบทิมเวียดนามชุดที่ 2 ได้ทำการแยกเผาแต่ละตัวอย่างทุกๆ อุณหภูมิเพื่อดูความแตกต่าง ผลที่ได้ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 30-32 ตามลำดับ



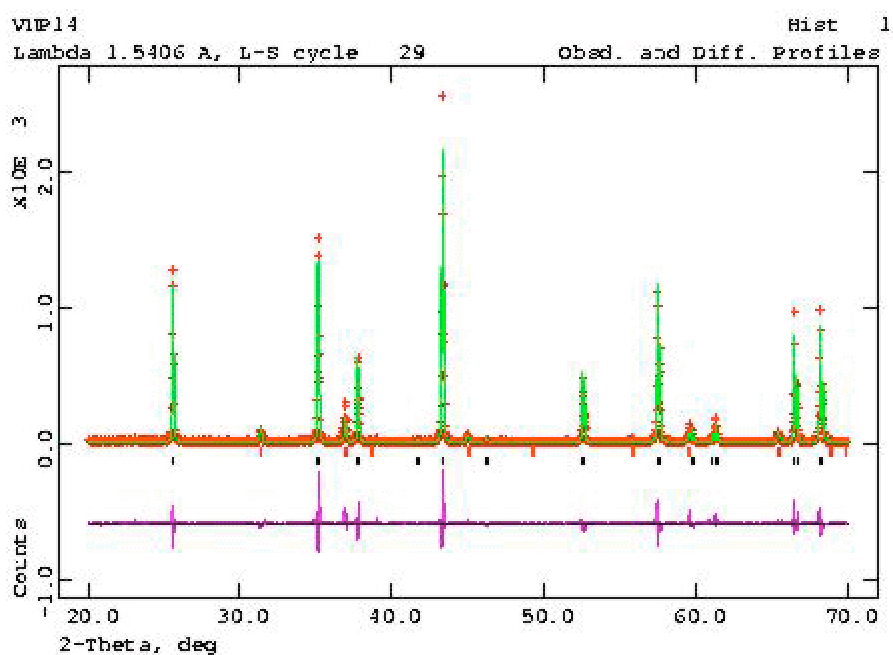
รูปที่ 28 แสดง Rietveld Refinement ของ ผงทับทิมเวียดนามก่อนเผา ในบรรยากาศออกซิเจน



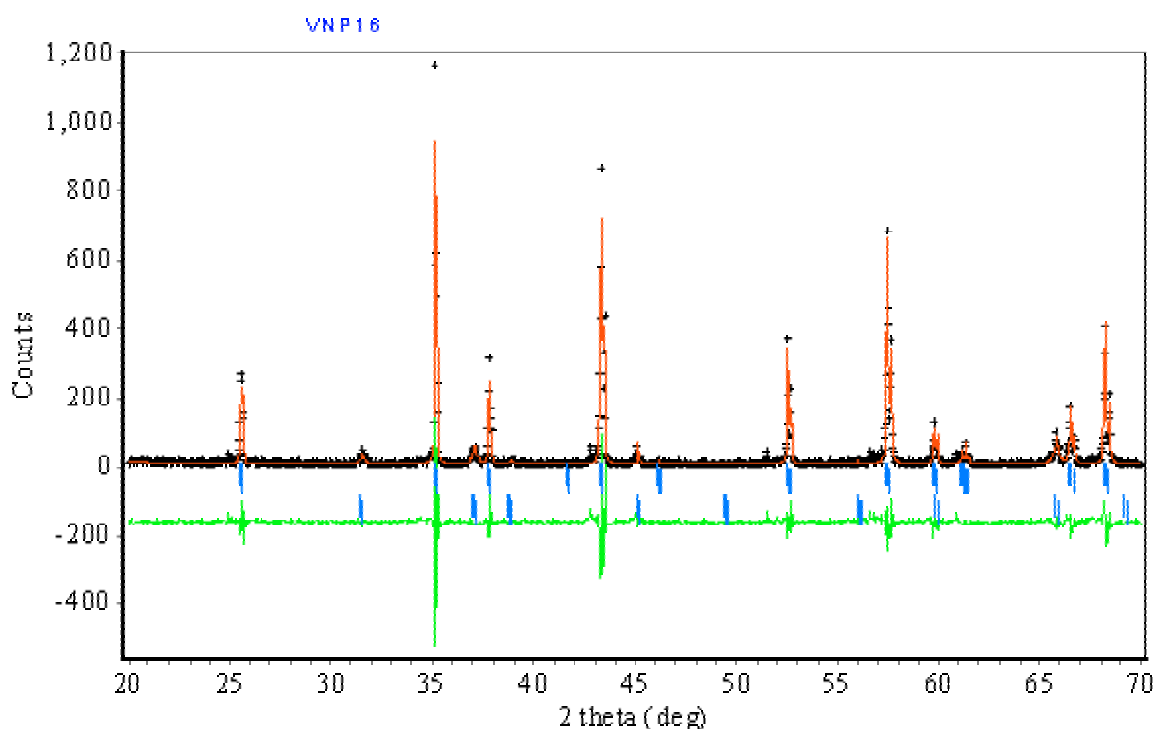
รูปที่ 29 แสดง Rietveld Refinement ของ ผงทับทิมเวียดนามหลังเผาที่ 1200 °C ในบรรยากาศออกซิเจน



รูปที่ 30 แสดง Rietveld Refinement ของ ผงทึบทีมเวียดนามหลังเผาที่ 1300 °C ในบรรยากาศ ออกซิเจน



รูปที่ 31 แสดง Rietveld Refinement ของ ผงทึบทีมเวียดนามหลังเผาที่ 1400 °C ในบรรยากาศ ออกซิเจน



รูปที่ 32 แสดง Rietveld Refinement ของ ผงทับทิมเวียดนามหลังเผาที่ 1600 °C ในบรรยากาศ ออกซิเจน

2.7 การวิเคราะห์ ESR spectrum สำหรับผงทับทิม

สเปกตรัมของผงทับทิมเกิดขึ้นจากการซ้อนทับกัน (Superposition) ของสเปกตรัมย่อยๆ ของผลึกทับทิมที่ถูกบดจนละเอียด การวางตัวของผลึกทับทิมเล็กๆ เหล่านี้เป็นแบบสุ่มในทุกทิศทาง (Random orientations) ซึ่งแตกต่างจากการวัด ESR spectrum ของทับทิมเม็ด สเปกตรัมของผงทับทิมไม่ขึ้นกับลักษณะการหมุนของตัวอย่างในสนามแม่เหล็ก สเปกตรัมรวมที่ได้จะเป็นสเปกตรัมเฉลี่ยของผลึกในทุกทิศทางที่มีความซับซ้อน โดยเฉพาะของทับทิมธรรมชาติที่มีผลึกไม่สมบูรณ์และทับทิมในธรรมชาติมีองค์ประกอบทางเคมีที่ประกอบด้วยโลหะมลทินหลายชนิดที่ดูคล้ายคลึงกันไม่ใคร่พบได้

การวิเคราะห์ผลการทดลองในส่วนนี้ พบว่าทับทิมในกลุ่มที่ทำการศึกษามี ESR characteristic patterns เกิดจากไอออนของโครเมียม $\text{Cr}^{3+} (3d^3)$ และ ไอออนของเหล็ก $\text{Fe}^{3+} (3d^5)$ ที่ทำหน้าที่เป็นศูนย์รวมสี (Color center) ส่วน Paramagnetic ions probe ที่สำคัญอื่นๆ ให้สัญญาณไม่ชัดเจนพอที่จะใช้ในการติดตามการเปลี่ยนแปลง

การวิเคราะห์ ESR spectrum ของทับทิมสีแดงได้เลือกผงทับทิมเวียดนาม (VNP) เป็นกรณีศึกษา โดย ESR spectrum ของผงทับทิม VNP ได้แสดงไว้ในรูปที่ 33-38 โดยรูปที่ 38 แสดงให้เห็นลักษณะเฉพาะของ ESR line positions ที่สำคัญของโครเมียมไอออนสามตำแหน่งที่ Resonance