บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

อะลูมิเนียม เป็นธาตุชนิดหนึ่งที่พบมากบนผิวโลกมีประมาณ 8% พบกระจัดกระจายอยู่ทั่วไป โดยส่วนใหญ่อะลูมิเนียมจะอยู่ในรูปของออกไซด์ซึ่งปะปนกับออกไซด์ของซิลิคอนและเหล็ก แหล่งวัตถุดิบที่สามารถนำมาถลุงเพื่อผลิตโลหะอะลูมิเนียมจะเป็นแร่ที่มีอลูมินาเป็นองค์ประกอบค่อนข้างสูงและมีปริมาณซิลิคอนออกไซด์ต่ำ ได้แก่ แร่บอกไซต์ (Bauxite) ซึ่งเป็นวัตถุดิบหลัก และแร่กลุ่มดิน (Clay) อย่างเช่น เคโอลิไนต์ (Kaolinite) รวมถึงแร่ที่มีอลูมินาปริมาณต่ำที่ยังพอนำมาผลิตได้ เช่น แร่เนฟิลีน (Nepheline), อะลูไนต์ (Alunite) และอะนอร์โทไซด์ (Anorthosite) เป็นต้น (ดาวัลย์ ; ขวัญชัย และ สุรพล, 2538)

ตารางที่ 1 แสดงสมบัติทางกายภาพของโลหะอะลูมิเนียม

Property	Value
Atomic number	13
Atomic weight (^{12}C = 12.0000)	26.9815
Crystal structure at 25 °C, Å	face-centered cubic
	a = 4.04958
Density at 20 °C, g/cm^3	2.699
Melting point, °C	660.1
Boiling point, °C	2327
Heat of fusion, cal/g	94.6
Specific heat at 20 °C, cal/(g.°C)	0.214
Linear coefficient of thermal expansion at 20 °C, per °C	22.4
Thermal conductivity at 20 °C, kcal/(sec)(cm^2)(°C /cm)	0.50

(Kirk and Othmer, 1963 : 948)

ข้อได้เปรียบของโลหะอะลูมิเนียม คือ มีน้ำหนักเบา มีความต้านต่อการเกิดสนิม มีความแข็งแรงปานกลางแต่มีความเหนียวสูง จึงมีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวางแทนเหล็กและทองแดงในหลายๆด้านของงานวิศวกรรมและอุตสาหกรรม และยังมีสมบัติด้านงานหล่อที่ดี เพราะมีอุณหภูมิหลอมเหลวต่ำสามารถรวมตัวกับโลหะอื่นเป็นโลหะผสมได้ง่ายและมีความสามารถในการไหลสูง (มนัส, 2543 : 9)

อะลูมิเนียมที่พบตามแหล่งแร่ในธรรมชาติอยู่ในรูปของออกไซด์หรืออลูมินา เรียกว่า " คอรันดัม (Corundum) " ประกอบด้วยอะลูมิเนียม 52.9% และออกซิเจน 47.1% จัดตัวอยู่ในรูป alpha alumina ซึ่งเป็นรูปที่เสถียรต่อความร้อน นอกจากนี้ยังพบในรูปไฮเดรตอลูมินา เช่น บอกไซต์ หรือ ไดแอสปอร์ และพวก transition aluminas เช่น chi , kappa , gamma , theta , delta , rho และ eta aluminas ซึ่งได้จากการให้ความร้อนกับไฮเดรตอลูมินาที่อุณหภูมิต่างๆกัน พวกนี้มีขนาดอนุภาคเล็กมากและมีพื้นที่ผิวสูงแต่มีความเสถียรเมื่ออยู่ในช่วงอุณหภูมิหนึ่งเท่านั้น รวมถึงรูป beta alumina (ไม่เป็นพวก transition alumina) มีองค์ประกอบเป็น $Na_2O.11Al_2O_3$ ใช้ในทางเซรามิกทำหน้าที่เป็นอิเล็กโทรไลต์ (Santos and Toledo, 2000)

ประโยชน์ของอลูมินา

-ใช้เป็นสารดูดความชื้น (Desiccant)

อลูมินาที่มี active surface มากและมีความชื้นในตัวเองต่ำ ใช้เป็นสารดูดความชื้นได้เป็นอย่างดี โดยปกติจะนำไปใช้ในกระบวนการทางเคมีและปิโตรเคมี การเตรียมอลูมินาประเภทนี้เตรียมโดยการให้ความร้อนด้วยวิธีพิเศษที่ให้อลูมินาในรูปแบบที่ต้องการ โดยทั่วไปมีความบริสุทธิ์ประมาณ 92-97% Al_2O_3 (ดาวัลย์ ; ขวัญชัย และสุรพล, 2538)

-ใช้เป็นวัสดุทนไฟและเซรามิก (Refractories and Ceramics)

อลูมินาที่ผ่านการเผา (calcined alumina) อลูมินารูปแท่งและอลูมินาหลอม (fused alumina) รวมทั้งบอกไซต์ที่ผ่านการเผาใช้เป็นวัสดุทนไฟสำหรับใช้งานอุณหภูมิสูงๆ ในปัจจุบันอลูมินาที่ผ่านการเผาชนิดความบริสุทธิ์สูงใช้เป็นวัตถุดิบสำคัญในการผลิตผลิตภัณฑ์ประเภทไวท์แวร์ (whiteware) และเซรามิกขั้นสูง (advanced ceramic) (ดาวัลย์ ; ขวัญชัย และ สุรพล, 2538)

-ใช้ในกระบวนการเคมี (Chemical process)

อลูมินายังสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีหลายชนิด เช่น Sodium aluminate, Cryolite, Aluminum fluoride และสารประกอบอลูมินัมอื่นๆ อลูมินาที่มีขนาดเล็กมากๆและมีพื้นที่ผิวสูงสามารถใช้ในการกำจัดสารบางตัวออกจากกระบวนการด้วยวิธีดูดซับในทางโครมาโตกราฟี (ดาวัลย์ ; ขวัญชัย และ สุรพล, 2538)

-ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

อลูมินาที่มี active surface มากจะมีความสามารถเป็นคะตะลิสต์สูงในกระบวนการ dehydrating alcohols ไปเป็น olefins และ ใช้เป็น catalyst support ของออกไซด์โมลิบดินัมและโลหะแพลทินัม เป็นต้น โดยอลูมินาที่เป็นคะตะลิสต์ที่ดีควรจะมีพื้นที่ผิวสูงและมีปริมาณโซเดียมต่ำ (Kirk and Othmer, 1963 : 54)

-ใช้เป็นผงขัด (Abrasives and Polishers)

อลูมินาหลอมหรือคอรันดัมสามารถใช้เป็นผงขัด เช่น คอรัมดัมสีน้ำตาล (มีอลูมินา 94.5-97.5%) ถ้ามีปริมาณไทเทเนียมออกไซด์สูงใช้เป็นวัสดุสำหรับขัดเหล็กอย่างหยาบ และถ้ามีไทเทเนียมออกไซด์ต่ำใช้ในงานบดหรือขัด (Kirk and Othmer, 1963 : 56)

นอกจากนี้แล้วยังนำอลูมินาไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมนาฬิกา เพื่อทำหน้าปัดนาฬิกาข้อมือเพราะมีคุณสมบัติต้านทานการขีดข่วน,อุตสาหกรรมผลิตวัสดุที่มีสมบัติทางแสงและผลิตเป็นชิ้นส่วนอุปกรณ์ทางด้านเลเซอร์ ซึ่งต้องใช้ทับทิมที่มีขนาดใหญ่และมีสมบัติทางแสงสูง รวมถึงการนำไปใช้ในทางอิเล็กทรอนิกส์ ทางการแพทย์ ทางวิศวกรรม และที่สำคัญคือใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตอัญมณีหลากหลายชนิด อย่างในงานวิจัยเรื่องนี้คือ ใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อนำไปผลิตเป็นทับทิมสังเคราะห์

อลูมินาที่มีบทบาทต่ออุตสาหกรรมการผลิตอัญมณีนั้น เป็นอลูมินาในรูปของคอรันดัม (มาจากธรรมชาติ) หรือ แอลฟาอลูมินา (มาจากการสังเคราะห์) บางครั้งการเรียกอาจใช้ชื่อใดชื่อหนึ่ง เนื่องจากทั้งสองต่างเป็นแอลฟาอลูมินาเช่นเดียวกัน

คอรันดัม เป็นแร่ที่มีความสำคัญเพราะเป็นแร่ต้นตระกูลของทับทิมและแซฟไฟร์ สามารถพบได้ในที่มีการทับถมจากแหล่งหินบะซอลท์หรือแหล่งหินอ่อนตามแหล่งแร่ในประเทศต่างๆ เช่น พม่า กัมพูชา อัฟกานีสถาน เนปาล รวมถึงประเทศไทย แต่ในแหล่งแร่นั้นคอรันดัมที่มีคุณภาพดีหาได้ยากและมีราคาแพง อีกทั้งแหล่งแร่ในธรรมชาติมีปริมาณลดน้อยลง ส่งผลให้มีการผลิตคอรันดัมสังเคราะห์ขึ้นทดแทนเพื่อนำไปใช้ประโยชน์ทางด้านอุตสาหกรรมนอกเหนือจากใช้ทำเป็นเครื่องประดับ เพราะคอรันดัมมีความแข็งสูง (รองจากเพชร) จุดหลอมเหลวสูง (2050 °C) และไม่ละลายน้ำ

กรรมวิธีการสังเคราะห์อัญมณีเกิดในช่วงคริสต์ศตวรรษที่ 19 เริ่มต้นขึ้นในห้องปฏิบัติการโดยผู้ที่มีความรู้เกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของอัญมณี ซึ่งความหมายของคำว่า อัญมณีสังเคราะห์ (Synthetic gemstone) ถูกนิยามไว้ หมายถึง เพชรหรือพลอยที่ทำขึ้นโดยมีส่วนประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก สมบัติทางฟิสิกส์และเคมี เหมือนหรือคล้ายเพชรหรือพลอยธรรมชาติชนิดนั้นมากที่สุด (มอก.1215, 2537 : 2) ต่างจากอัญมณีเลียนแบบ (Imitation หรือ Simulated gemstone) ที่มองดูแล้วเหมือนกับของธรรมชาติ แต่มีองค์ประกอบทางเคมีและคุณ

สมบัติทางฟิสิกส์ไม่เหมือนกับของธรรมชาติ อย่างเช่น คิวบิกเซอร์โคเนีย ซึ่งเป็นวัสดุที่ดูคล้ายเพชร (Austin, 1998) และคนทั่วไปมักเรียกว่า " เพชรรัสเซีย "

พลอยสังเคราะห์ชนิดแรกในกลุ่มคอรันดัมที่ทำขึ้น คือ ทับทิมสังเคราะห์ (มีอลูมินาเป็นองค์ประกอบหลักและมีโครเมียมเจือปนอยู่เล็กน้อย) ซึ่งถูกคิดค้นและพยายามทำมานานแล้วในห้องปฏิบัติการ โดยนักเคมีชาวฝรั่งเศส ชื่อ Marc Gaudin ในปี ค.ศ.1837 ใช้การหลอมแอมโมเนียมอาลัม (มีสูตรทางเคมี คือ $NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$) ที่ใส่โครเมียมซัลเฟตลงไปเล็กน้อย แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ทับทิมสังเคราะห์ขนาดเล็ก ต่อมาปี ค.ศ. 1877 มีนักเคมีชาวฝรั่งเศส ชื่อ Edmund Frémy และ Charles Feil ได้ตีพิมพ์ความสำเร็จในการผลิตทับทิมสังเคราะห์โดยใช้วิธีการหลอมของผสมระหว่างอลูมินากับโพแทสเซียมไดโครเมตปริมาณเล็กน้อย และผสมกับสารชนิดหนึ่งที่ช่วยลดอุณหภูมิในการหลอม ซึ่งวิธีการนี้รู้จักกันในนาม " การสังเคราะห์แบบฟลักซ์ " (Hurlbut and Switzer, 1979 : 95) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นแผ่นบาง จึงถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมนาฬิกาและ instrument bearings แต่ไม่สามารถทำเป็นพลอยขนาดใหญ่ได้เพราะผลึกมีความบางมาก (Arem, 1975 : 136)

ในปี ค.ศ. 1885 มีข่าวที่สร้างความสั่นสะเทือนต่อวงการอัญมณี เมื่อมีทับทิมสังเคราะห์ที่เรียกกันว่า " Geneva ruby" เข้ามาสู่ตลาดอัญมณี โดยทับทิมสังเคราะห์ชนิดนี้มีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของทับทิมธรรมชาติ ผลิตขึ้นจากการนำเศษทับทิมธรรมชาติมาหลอมใหม่ (Reconstructed) และมีการเติมโพแทสเซียมไดโครเมตเพื่อปรับปรุงสีให้สวยขึ้น (เหตุที่ตั้งชื่อว่า Geneva คิดว่าเพราะผลิตขึ้นใกล้กับเมืองเจนีวา ประเทศสวิสเซอแลนด์) (Anderson and Jobbins, 1990 : 85)

ช่วงปี ค.ศ. (1856-1913) August Verneuil ซึ่งเป็นผู้ช่วยของ Frémy ได้คิดการสังเคราะห์แบบใหม่ เขาเรียกวิธีนี้ว่า " Flame fusion " ใช้ผงละเอียดของอลูมิเนียมออกไซด์ผ่านเปลวไฟจากก๊าซออกซิเจนผสมกับไฮโดรเจน อลูมินาถูกหลอมละลายและตกผลึกอยู่บนแท่นเซรามิกที่รองรับซึ่งสามารถหมุนและปรับเลื่อนระดับขึ้นลงได้ รูปร่างผลึกคล้ายหัวแครอท เรียกว่า บูลส์ (boule) มีลักษณะใส ไม่มีสี และโปร่งแสง ถ้าต้องการสังเคราะห์ทับทิมให้เติมโครเมียมออกไซด์ลงไปเล็กน้อย บูลส์ที่ได้อาจมีน้ำหนักถึง 750 กะรัต แต่โดยปกติทั่วไปขนาดประมาณ 300 กะรัต (Alexander, 1946)

หลังจากนั้นก็มีบริษัทผู้ผลิตต่างๆหันมาสนใจผลิตทับทิมสังเคราะห์กันมากขึ้น โดยใช้เทคนิคและรูปแบบของสารตั้งต้นแตกต่างกันไป อาทิเช่น บริษัท Chatham , Knischka , Ramura ใช้เทคนิคแบบฟลักซ์ หรือ Kyocera ใช้เทคนิคแบบโชคราลสกี้ เป็นต้น (Nassau, 1990)

ที่กล่าวมาข้างต้นเป็นการลำดับความเป็นมาของการสังเคราะห์ทับทิมโดยย่อ ณ วันนี้มีผู้ผลิตทับทิมสังเคราะห์เกิดขึ้นหลายรายและใช้วิธีการที่ต่างกัน ปัจจุบันวิธีการสังเคราะห์ที่ใช้มี 5 วิธี คือ Flame fusion process, Czochralski process, Floating zone process, Flux process และ Hydrothermal process (Muhlmeister, *et al.*, 1998) ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละวิธีการให้คุณสมบัติทางเคมีและกายภาพที่แตกต่างกันซึ่งขึ้นอยู่กับษริษัทผู้ผลิต

ในการตรวจวิเคราะห์ทับทิมเพื่อแยกความแตกต่างระหว่างทับทิมธรรมชาติกับทับทิมสังเคราะห์ รวมถึงพวกที่มาจากการสังเคราะห์ (แต่คนละวิธีการผลิต) ด้วยกันเองทำให้นักอัญมณีประสบกับปัญหาใหญ่ 2 ประการ คือ 1.ต้องแยกความแตกต่างระหว่างพวกที่มาจากธรรมชาติกับพวกที่สังเคราะห์ขึ้น 2.หาแหล่งที่มาของอัญมณี ว่ามาจากไหน การใช้วิธีการทั่วไป เช่น ความแข็ง ความถ่วงจำเพาะ ดัชนีการหักเหแสง และสมบัติทางกายภาพ พวกนี้อาจเชื่อถือไม่ได้เสมอไป การหาโครงสร้างผลึกและวิเคราะห์หาธาตุปริมาณน้อย (trace elements) จะเป็นประโยชน์ในการแก้ปัญหานี้ สามารถทำได้โดยใช้เทคนิคหลายอย่างร่วมกัน (Joseph, *et al.*, 2000) เทคนิค

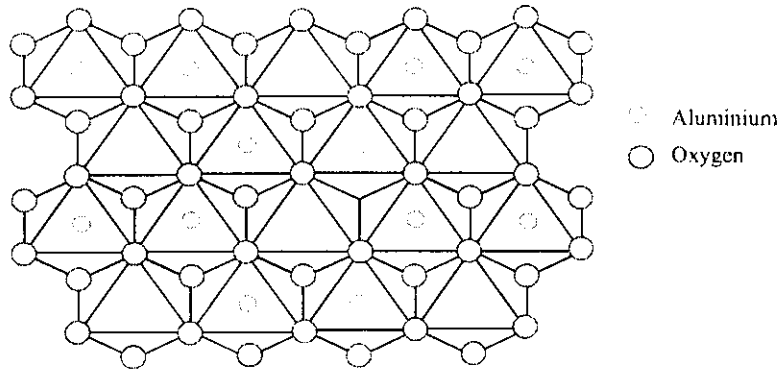
Wavelength dispersive x-ray fluorescence (WDXRF) spectrometry, Proton-induced x-ray emission (PIXE) analysis, Neutron activation analysis และ Optical emission spectroscopy ได้ถูกนำมาใช้วิเคราะห์ในทางอัญมณี แต่เทคนิคเหล่านี้อาจทำลายตัวอย่างและส่วนใหญ่ไม่มีในห้องปฏิบัติการอัญมณี เทคนิคที่นิยมมากที่สุดในการวิเคราะห์ทับทิม คือ Electron microprobe และ Energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry (Muhlmeister, *et al.*, 1998)

จากความรู้ที่น่าสนใจเกี่ยวกับการสังเคราะห์ทับทิมเป็นผลให้เกิดงานวิจัยชิ้นนี้ขึ้น โดยมีจุดประสงค์เพื่อผลิตทับทิมสังเคราะห์และศึกษาปริมาณวิเคราะห์ของธาตุโครเมียมในทับทิมด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) Spectrometry กระบวนการทดลองเริ่มจากการใช้ของผสมอลูมินากับโครเมียมออกไซด์ ซึ่งมีการแปรปริมาณโครเมียมที่เติมเข้าไปเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ทับทิม แล้วนำไปหลอมโดยใช้ความร้อนจากเปลวพลาสมา เมื่อได้เม็ดทับทิมสังเคราะห์แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโครเมียมด้วยเทคนิค EDXRF spectrometry และเทคนิคอื่นๆเพื่อเปรียบเทียบผลปริมาณวิเคราะห์ รวมถึงศึกษาการดูดกลืนของทับทิมสังเคราะห์และคุณสมบัติทางกายภาพ อย่างเช่น ความถ่วงจำเพาะ

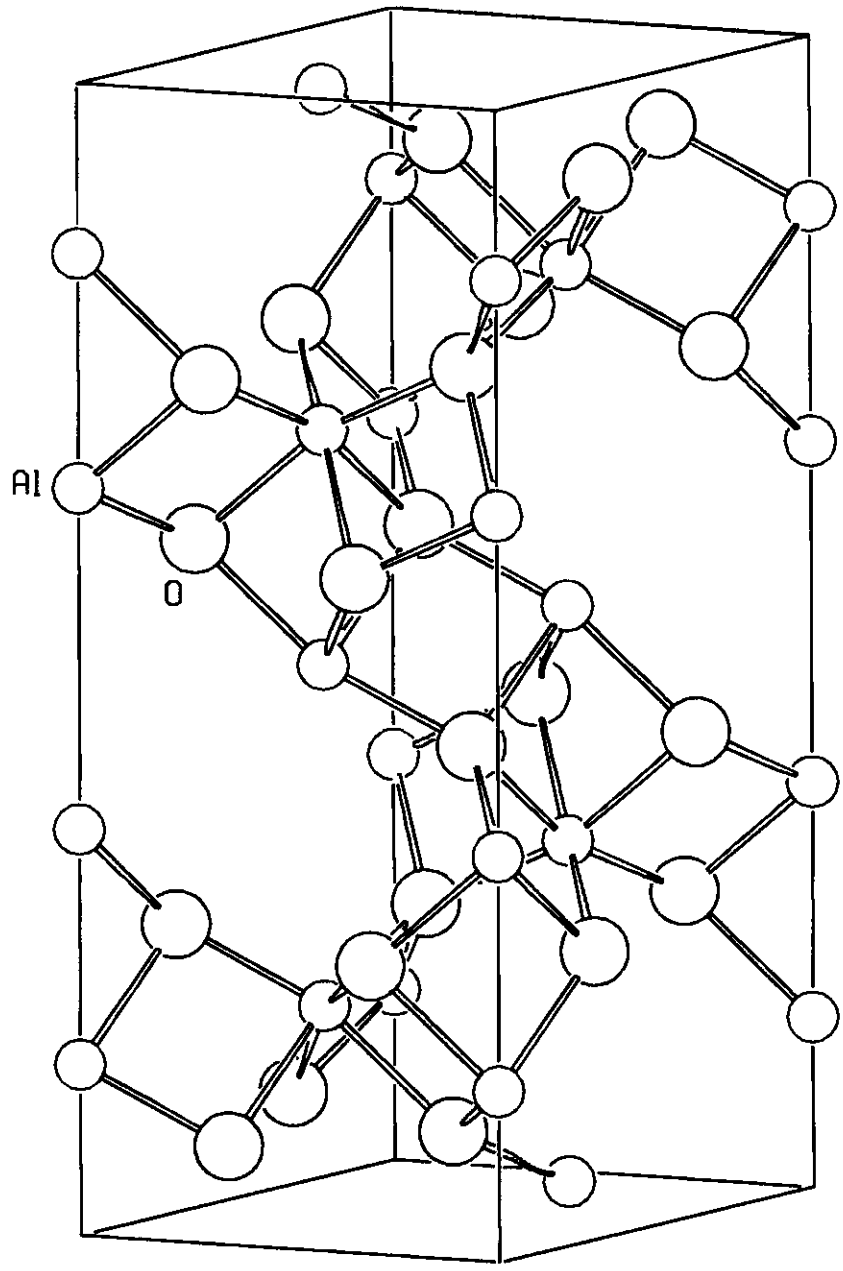
1.2 การตรวจเอกสาร

คอรันดัม (Corundum, รากศัพท์เดิมของคำนี้มาจากภาษาสันสกฤต คือ " Kurivinda ", ไทย เรียกว่า " กะรุน " ส่วนอินเดีย เรียกว่า " Kauruntaka ") เป็นแร่ต้นตระกูลของทับทิมและแซฟไฟร์ มีอลูมิเนียมออกไซด์หรืออลูมินาเป็นองค์ประกอบสำคัญโดยอยู่ในรูป α-Al_2O_3 มีความแข็งเท่ากับ 9 ตามสเกลความแข็งของโมส์และมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 4 (พงศ์ศักดิ์, 2530 : 42-43)

คอรันดัมหรือแอลฟาอลูมินา สามารถแสดงโครงสร้างหน่วยเซลล์แบบ Primitive Rhombohedral ซึ่งประกอบด้วย Al_2O_3 2 formula units (10 atoms) หรือแสดงหน่วยเซลล์แบบ Hexagonal ซึ่งประกอบด้วย Al_2O_3 6 formula units (30 atoms) แต่โดยทั่วไปโครงสร้างแบบหลังนี้จะพบได้มากกว่า ซึ่งไอออนของออกซิเจนจัดตัวเรียงชั้นชิดที่สุดแบบ hexagonal close-packed (hcp) โดยมีไอออนของอะลูมิเนียมเข้าไปแทรกอยู่ในช่องออกตะฮีดรอล 2/3 ส่วนในระหว่างชั้นของไอออนออกซิเจน (Wang ; Chaka and Scheffler, 2000)



ภาพประกอบที่ 1 แสดงแบบจำลองการจัดเรียงตัวของคอรันดัม (Corundum, Materials Science and Engineering)



ภาพประกอบที่ 2 แสดงโครงสร้างผลึกของคอรันดัม ที่ได้จากการสร้างภาพด้วย โปรแกรม Xtal

ตารางที่ 2 แสดงข้อมูลทางเอกซ์เรย์ของคอรันดัม

คอรันดัม	
Form. Wt	101.961
Z	6
Crystal system	Trig
Point Group	3m
Space Group	R-3c
Unit Cell	
a (Å)	4.7589
c (Å)	12.9912
Vol ($Å^3$)	254.80
MolarVol	25.577
Density	3.986
C.N.	6
Occupant	Al
Point Sym.	3
Wyckoff Not.	12c
Frac. Coord.	
X	0
Y	0
Z	0.3520
Distances	
01 (3)	1.969
01 (3)	1.856
Mean	1.913
Sigma	0.062

(Corundum Group, Mineral Structure Data, University of Colorado)

การเปลี่ยนรูปจากอลูมินาไฮเดรตมาเป็นคอรันดัม

อลูมินามีหลายรูปแบบทั้ง Hydrated alumina และ Anhydrous alumina แต่โดยทั่วไปมักหมายถึงอลูมินาในรูปที่ผ่านการเผา (Calcined alumina) อลูมินาที่พบตามธรรมชาติอาจอยู่ในรูปคอรันดัมหรือในรูปอลูมินาไฮเดรต ซึ่งแบบหลังนี้ส่วนใหญ่พบในรูปของไฮดรอกไซด์ เช่น ไดแอสปอร์ จะมีน้ำเป็นองค์ประกอบ ถ้านำอลูมินาไฮเดรตมาเผาที่อุณหภูมิ 1100 °C ขึ้นไปจะได้ในรูปคอรันดัม

ชื่อผลึกของไฮเดรตอลูมินาจะเรียกแตกต่างกันตามปริมาณน้ำที่เป็นองค์ประกอบและการจัดโครงสร้างผลึก ดังแสดงในตารางที่ 3 และ 4 ส่วนมากพบตามธรรมชาติ ยกเว้น bayerite ที่มาจากการสังเคราะห์ทางเคมี

ตารางที่ 3 แสดงโครงสร้างของ aluminium oxides และ hydroxides[a]

สูตร	ชื่อแร่	โครงสร้าง
α-Al_2O_3	Corundum	O เรียงตัวแบบ hcp โดยมี Al แทรกอยู่ในช่อง Oh 2/3 ส่วน
α-AlO(OH)	Diaspore	O(OH) เรียงตัวแบบ hcp โดยมีสายโซ่แบบ Oh เชื่อมต่อกัน
		ระหว่างชั้นด้วยพันธะไฮโดรเจน และ Al แทรกอยู่ในช่อง Oh
α-$Al(OH)_3$	Bayerite	(OH) เรียงตัวแบบ hcp โดยมี Al แทรกอยู่ในช่อง Oh 2/3 ส่วน
γ-Al_2O_3	—	O defect spinel เรียงตัวแบบ ccp โดยมี Al แทรกอยู่ใน $21\frac{1}{3}$
		ส่วนของ 16 ช่อง Oh และ 8 ช่อง Td
γ-AlO(OH)	Boehmite	O(OH) เรียงตัวภายในชั้นแบบ ccp ; รายละเอียดยังไม่แน่นอน
γ-$Al(OH)_3$	Gibbsite	OH เรียงตัวภายในชั้นขอบที่ใช้ร่วมกันของ $Al(OH)_6$ แบบ ccp ;
		ลักษณะเป็นแบบ Oh ผ่านพันธะไฮโดรเจน

[a] α- และ γ- เป็นคำนำหน้าในภาษากรีกที่ถูกนำไปใช้ไม่ตรงกันในหนังสือ เช่น bayerite บางครั้งอาจเขียนเป็น β-$Al(OH)_3$ และ gibbsite อาจเขียนเป็น α-$Al(OH)_3$. ในที่นี้ได้เขียนตามแบบของอังกฤษตรงกับของ Wells ที่ให้ความสำคัญกับโครงสร้างระหว่าง hcp α-series และ the ccp γ-series. Intermediate crystalline phases จำนวนมากที่เกิดขึ้นได้ถูกศึกษาคุณลักษณะในช่วงระหว่างการเกิด dehydration และถูกกำหนดเป็น $\gamma, \delta, \zeta, \eta, \theta, \kappa, \rho, \chi$ เป็นต้น (Greenwood and Earnshaw, 1984 : 274)

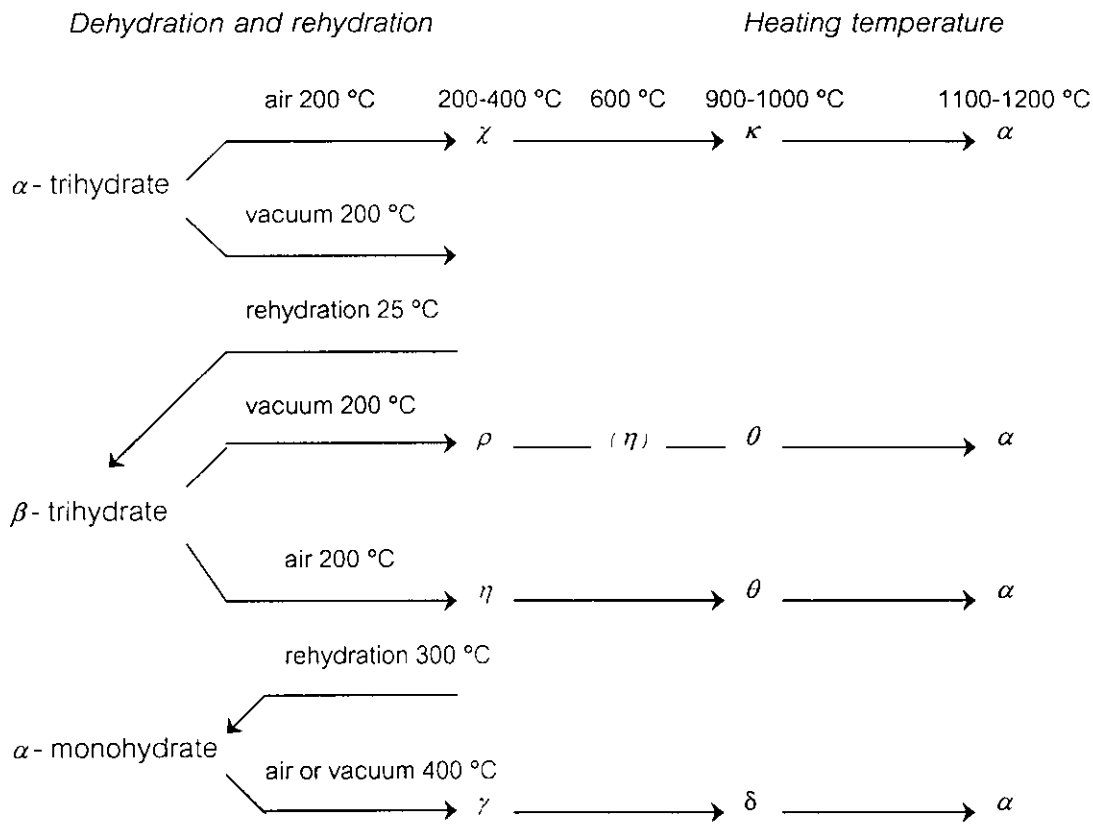
ตารางที่ 4 แสดงการเรียกชื่อผลึกของ Hydrates alumina

Composition	Alcoa	European Symposium
$Al_2O_3.3H_2O$	α-alumina trihydrate	Hydrargillite or gibbsite
	β-alumina trihydrate	Bayerite
	new β-trihydrate	Nordstrandite
$Al_2O_3.H_2O$	α-alumina monohydrate	Boehmite
	β-alumina monohydrate	Diaspore

(Kirk-Othmer, 1963 : 42)

ถ้าต้องการเปลี่ยนอลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ทั้ง 5 รูปให้เป็นคอรันดัม จะต้องผ่านอลูมินารูปหนึ่งที่เรียกว่า transition aluminas ซึ่งเป็นรูปที่เสถียรต่อช่วงอุณหภูมิช่วงหนึ่งเท่านั้น โดยช่วงอุณหภูมิประมาณ 300-600 °C เป็นการให้ความร้อนเพื่อกำจัดหมู่ OH (Dehydroxilation) ออกให้เหลือเป็น transition aluminas กระบวนการเปลี่ยนรูปสามารถเกิดขึ้นต่อไปเรื่อยๆตามปริมาณความร้อนที่ให้จนถึงรูปสิ้นสุด คือ คอรันดัม (Santos and Toledo, 2000) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3 จากแผนภาพประกอบจะเห็นได้ว่าเมื่อให้ความร้อนสูงกว่า 1100 °C พวก transition aluminas ต่างๆจะเปลี่ยนเป็นคอรันดัม และถ้าให้ความร้อนช่วงตั้งแต่ 1100 °C จนเกือบถึงจุดหลอมเหลวของอลูมินา (2050 °C) พบว่าอนุภาคจะเกาะตัวรวมกัน ลักษณะเป็น tabular (เป็นรูปสัณฐานของผลึก มีลักษณะเรียบแบนคล้ายแผ่นกระดาษ) (Santos and Toledo, 2000)

ภาพประกอบที่ 3 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนรูปของอลูมินา



ρ rho amorphous

χ chi cubic

η eta cubic

γ gamma cubic

κ kappa orthorhombic

θ theta monoclinic

δ delta orthorhombic

(Kirk-Othmer, 1963 : 48)

ตารางที่ 5 แสดงลักษณะผลึกและสมบัติทางฟิสิกส์ของ Hydroxides และ Oxide of Aluminum

สูตร	ชนิด	ระบบผลึก	แลตทิซ พารามิเตอร์				ความหนาแน่น (จากการวัด)	ดัชนีการหักเหแสง	ความแข็งตามสเกลโมส์
			a	b	c	มุม			
$Al_2O_3.3H_2O$	α-trihydrate	monoclinic	8.62	5.06	9.70	85°26′	2.42	α = 1.568 β = 1.568 γ = 1.587	2.5-3.5
$Al_2O_3.3H_2O$	β-trihydrate	monoclinic	4.72	8.68	5.06	90°11′	2.53	av = 1.583	
$Al_2O_3.H_2O$	α-monohydrate	orthorhombic	2.868	12.227	3.700		3.01	α = 1.649 β = 1.659 γ = 1.665	3.5-4
$Al_2O_3.H_2O$	β-monohydrate	orthorhombic	4.396	9.426	2.844		3.44	α = 1.702 β = 1.722 γ = 1.750	6.5-7
Al_2O_3	α-alumina	hexagonal (rhombohedral)	4.758		12.991		3.93	ϵ = 1.7604 ω = 1.7686	9
$Na_2O.11Al_2O_3$	β-alumina	hexagonal	5.58		22.45		3.24	ϵ = 1.635-1.650 ω = 1.676	
$Li_2O.5Al_2O_3$	ζ-alumina	cubic spinel	7.90				3.61	av = 1.735	

(Kirk-Othmer, 1963 : 46)

กระบวนการผลิตอลูมินา

สำหรับวัตถุดิบที่สามารถใช้ผลิตอลูมินา ต้องเป็นแร่ที่มีอลูมินาเป็นองค์ประกอบค่อนข้างสูง สามารถสกัดแยกอลูมินาบริสุทธิ์และกำจัดมลทินได้โดยกระบวนการที่ไม่ยุ่งยากและซับซ้อนจนเกินไป แหล่งแร่ดังกล่าว ได้แก่ บอกไซต์ (Bauxites) ซึ่งเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตอลูมินาเชิงอุตสาหกรรมในกระบวนการเบเยอร์หรืออาจใช้กระบวนการผลิตแบบหลอมก็ได้ นอกจากนี้ยังมีแร่กลุ่มดิน (Clay) อย่างเช่น เคโอลิไนต์ (Kaolinite) เป็นต้น

- แร่บอกไซต์ (Bauxites) เป็นแร่ที่มีปริมาณอลูมินาสูง มีสีขาว เหลือง แดง และน้ำตาลแดง ซึ่งสีของบอกไซต์ขึ้นอยู่กับปริมาณเหล็ก ถ้าปริมาณเหล็กมากสีของบอกไซต์จะเป็นสีน้ำตาล มักพบในบริเวณเขตร้อนที่มีฝนตกชุก องค์ประกอบของแร่บอกไซต์ประกอบด้วยแร่ไดแอสปอร์ + แร่กิบไซต์ + แร่เบอร์ไมต์ รวมอยู่ด้วยกัน แร่บอกไซต์ที่มีปริมาณซิลิกาต่ำจะเป็นแร่ที่มีคุณภาพสูงเหมาะสำหรับการผลิตอลูมินา

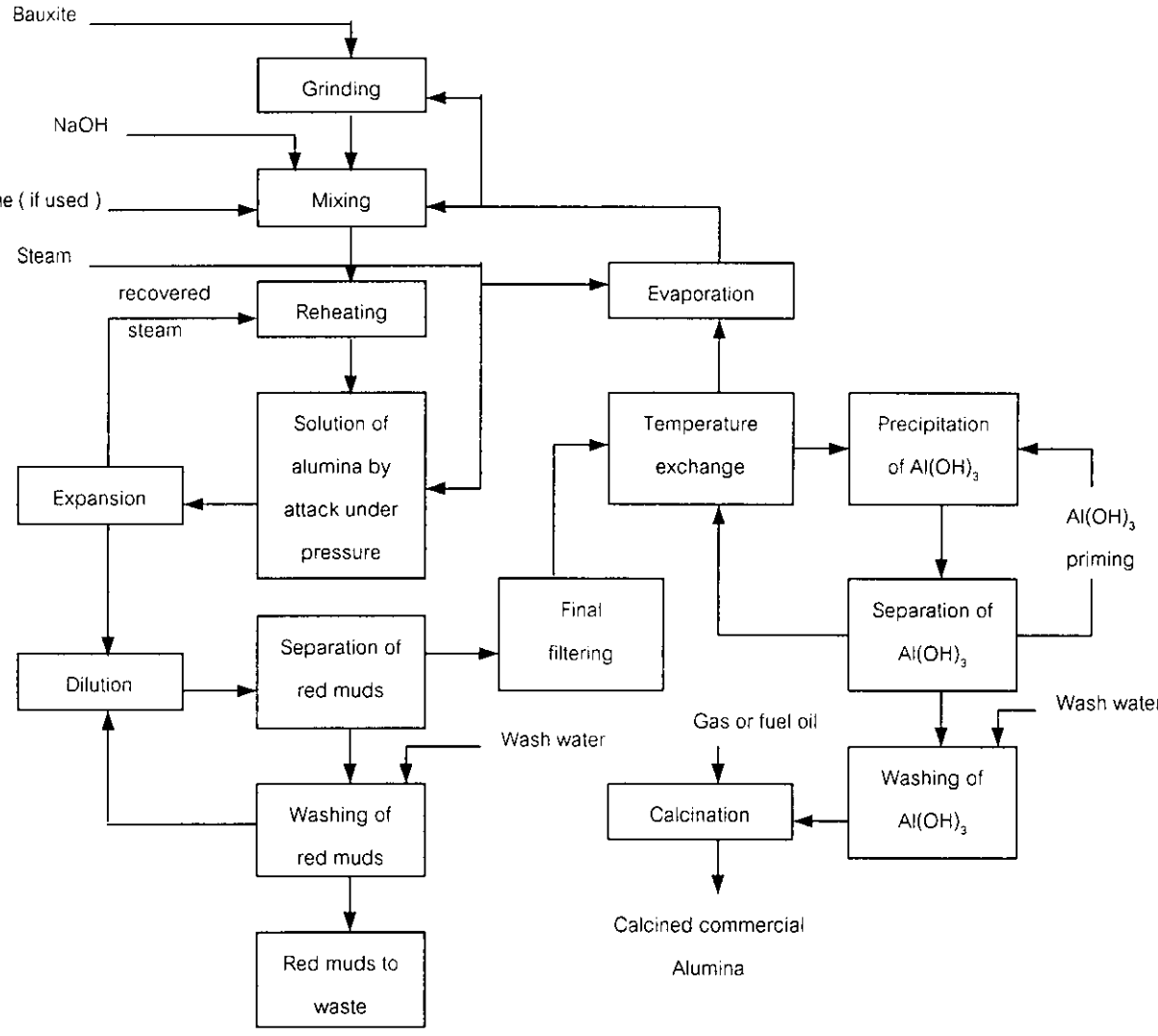
ตารางที่ 6 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของแร่บอกไซต์

องค์ประกอบ	**ร้อยละ (%)**
Al_2O_3	40 – 60
SiO_2	1 – 15
Fe_2O_3	7 – 30
TiO_2	3 - 4
F , P_2O_5 , V_2O_5 , etc.	0.05 - 0.20
H_2O	12 - 30

(Kirk-Othmer, 1963 : 932)

1. กระบวนการเบเยอร์ (Bayer process)

กระบวนการเบเยอร์ (Bayer process) ถูกคิดค้นโดย K.I.Bayer ชาวออสเตรีย ประสบความสำเร็จเป็นครั้งแรกในการแยกอลูมินัมบริสุทธิ์จากแร่บอกไซต์ ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง (มนัส, 2543 : 2-3)



ภาพประกอบที่ 4 แสดงไดอะแกรมของกระบวนการเบเยอร์

(Kirk-Othmer, 1963 : 938)

เริ่มจากนำแร่บอกไซต์มาบดให้ละเอียด และอบแห้งที่อุณหภูมิประมาณ 200 °C นำไปละลายด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ภายใต้ความดัน 5-7 บรรยากาศในออโตเครฟโดยมีไอน้ำผ่านให้ความร้อนภายนอก ที่อุณหภูมิประมาณ 150 °C ผงอลูมินาจะทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้โซเดียมอลูมิเนต ($NaAlO_2$) ซึ่งละลายในน้ำได้ดี ดังปฏิกิริยา ส่วนสารเจือปนที่ติดมากับแร่บอกไซต์ เช่น เหล็กและไทเทเนียมออกไซด์จะไม่ละลายและตกตะกอนอยู่ก้นภาชนะมีลักษณะเป็นสีแดง (Red mud หรือ Red slime)

$$Al_2O_3 + 2NaOH \longrightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$$

ภายหลังเมื่อกรองเอาตะกอนสีแดงออกไปแล้วจะได้สารละลายของโซเดียมอลูมิเนต นำสารละลายไปทำให้เจือจางโดยเติมน้ำภายในถังและรักษาอุณหภูมิไว้ประมาณ 40 °C จากนั้นทำให้ตกตะกอนของ $Al(OH)_3$ โดยวิธีเติมผงของ $Al(OH)_3$ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งการตกผลึก (catalyser) หรือ บางครั้งเรียกว่า seeding agent เพื่อให้ $Al(OH)_3$ ที่ละลายอยู่ในสารละลายมาจับกับผง seed ที่เติมลงไปช่วยทำให้ตกตะกอนให้ $Al(OH)_3$ เกิดได้ในระยะเวลาอันสั้น เพราะถ้าไม่ใช้ตัวเร่งเข้าช่วยการตกผลึกของ $Al(OH)_3$ จะเกิดได้ช้ามาก ปฏิกิริยาที่เกิดการตกผลึกเป็นดังนี้

$$2NaAlO_2 + 4H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 2Na(OH)$$

เมื่อกรองเอา $Al(OH)_3$ ออกมาได้แล้วนำไปล้างน้ำให้สะอาด จากนั้นจึงนำไปเผาอบไล่น้ำออก (Calcining) ที่อุณหภูมิ 1200 °C จะได้ผงอลูมินา (Al_2O_3) ส่วนสารละลายที่เหลือซึ่งเป็นสารละลายของโซเดียมไฮดรอกไซด์นำไปทำให้มีความเข้มข้นสูงโดยการระเหยไล่น้ำและนำกลับมาใช้ใหม่

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + H_2O$$

2. กระบวนการหลอม (Fusion process หรือ Dry process)

กระบวนการนี้แตกต่างจากของเบเยอร์ ตรงที่ไม่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ละลายอลูมินา แต่ใช้โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) เผารวมกับแร่บอกไซต์ที่บดละเอียดแล้วภายในเตาเผาที่อุณหภูมิ 800-1200 °C อลูมินาทำปฏิกิริยากับโซเดียมคาร์บอเนตให้โซเดียมอลูมิเนต ($Al_2O_3.Na_2O$) กับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2)

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow Al_2O_3.Na_2O + CO_2$$

ถ้าในแร่บอกไซต์มีซิลิกาอยู่ด้วยต้องผสมหินปูนลงไปเพื่อไปดึงซิลิกาออกมาอยู่ในรูป Ca_2SiO_4 และอาจจะมี Na_2SiO_3 เกิดขึ้นบ้างแต่จำนวนน้อย นำโซเดียมอลูมิเนตที่ได้ (อาจมีสารเจือปนซึ่งอยู่ในรูปของ $Fe_2O_3.Na_2O.TiO_2$ และ Ca_2SiO_4 รวมอยู่ด้วย) มาบดให้ละเอียดแล้วจึงนำไปละลายน้ำที่อุณหภูมิ 90-95 °C ให้เป็นสารละลาย โดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป่าลงไปเพื่อช่วยให้เกิดการละลายและแยกตัวของโซเดียมอลูมิเนตให้อยู่ในรูปของ $Al(OH)_3$ กับ Na_2CO_3 ดังปฏิกิริยา

$$Al_2O_3.Na_2O + CO_2 + 3H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3$$

กระบวนการนี้เรียกว่า Carbonization สำหรับสารเจือปนอื่นจะไม่ทำปฏิกิริยาหรือละลายน้ำจะตกตะกอนให้สีน้ำตาลแดงเช่นเดียวกับกระบวนการเบเยอร์ สารละลายที่ได้นำมาทำให้ตกตะกอนของ $Al(OH)_3$ ลักษณะเดียวกันโดยใช้ตัวเร่งการตกตะกอน เมื่อกรองเอา $Al(OH)_3$ ออกมานำไปอบไล่ไอน้ำจะได้ผงอลูมินา (Al_2O_3) (มนัส, 2543 : 5)

-แร่ในกลุ่มดิน (Clay) เป็นแร่กลุ่มอลูมิโนซิลิเกต ที่สามารถสกัดแยกอลูมินาบริสุทธิ์ได้โดยการทำละลายด้วยกรด (wet acid หรือ acid leaching) แต่โดยทั่วไปไม่ค่อยคุ้มค่าเชิงพาณิชย์เมื่อเทียบกับกระบวนการทำละลายด้วยด่าง เนื่องจากปัญหาด้านการกัดกร่อนและการกำจัดมลทินโดยเฉพาะเหล็ก ดังนั้นกระบวนการทำละลายด้วยกรดจึงเหมาะกับดินที่มีปริมาณเหล็กต่ำ (low-iron clay) , ดินขาว (Kaolin) และบอกไซต์ที่มีปริมาณซิลิกาสูง เนื่องจากซิลิกาไม่ละลายในกรดที่ใช้สกัดอลูมินาจึงง่ายต่อการกำจัด วัตถุดิบที่ใช้ผลิตอลูมินาควรเป็นดินที่มีปริมาณอลูมินาสูง ได้แก่ ดินขาว (Kaolin) ซึ่งมีคาโอลิไนต์ (Kaolinite) เป็นองค์ประกอบหลักและมักมีไมก้า (Micas) หรือเฟลสปาร์ (Felaspars) เป็นองค์ประกอบย่อย (ดาวัลย์ ; ขวัญชัย และ สุรพล, 2538) ในเนื้อของคาโอลิไนต์หรือดินเกาลิน ประกอบด้วยอลูมินา (Al_2O_3) 30-32% ส่วนที่เหลือเป็นซิลิกา (SiO_2) กับน้ำ

ตารางที่ 7 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของอลูมินาที่มีคุณภาพดี

องค์ประกอบ	ร้อยละ (%)
H_2O , combined (loss on calcination)	0.05 – 0.15
H_2O , adsorbed (loss at 110 °C)	0.20 – 0.50
SiO_2	0.005 – 0.015
Fe_2O_3	0.005 – 0.020
TiO_2	0.004 - 0.005
P_2O_5	< 0.002
V_2O_5	< 0.001
ZnO	< 0.010
Na_2O	0.40 - 0.80

(Kirk-Othmer, 1963 : 940)

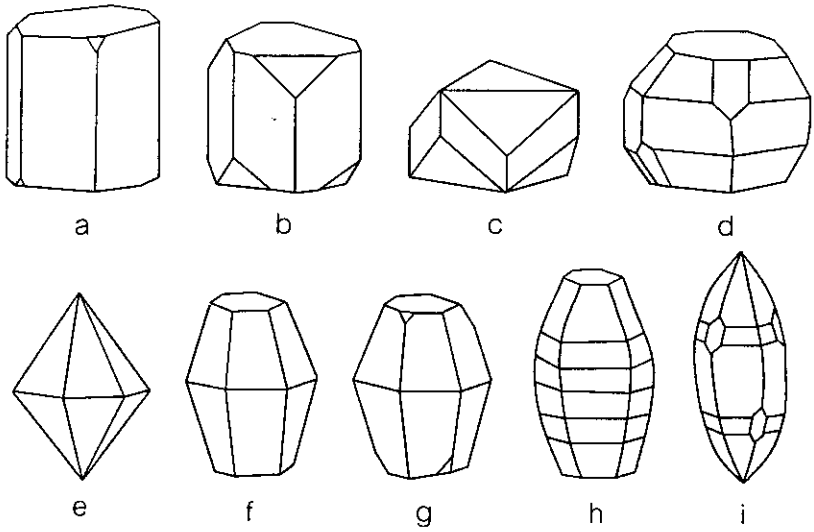
Central Library
Prince of Songkla University

การสังเคราะห์ทับทิม

คอรันดัม เป็นกลุ่มพลอยที่มีอลูมินาเป็นองค์ประกอบหลัก ถ้านำอลูมินาบริสุทธิ์ไปสังเคราะห์จะได้ผลึกที่ใส ไม่มีสีและโปร่งแสง แต่ถ้านำธาตุแทรนซิชัน (เลขอะตอม 22-29) ไปเจือเป็นมลทินเล็กน้อยจะทำให้เกิดสีต่างๆขึ้น อย่างเช่น โครเมียมให้สีแดงในทับทิม, เหล็กและไทเทเนียมให้สีน้ำเงินในแซฟไฟร์และนิกเกิลให้สีเหลืองในแซฟไฟร์ เป็นต้น (Wade, 1944) นอกจากนี้การเรียกชื่อพลอยในกลุ่มคอรันดัม สีแดง เรียกว่า ทับทิม ส่วนสีที่เหลือทั้งหมดรวมเรียก แซฟไฟร์ ตามด้วยชื่อสีนำหน้า ยกตัวอย่างเช่น Pink sapphire (แซฟไฟร์สีชมพู), Blue sapphire (แซฟไฟร์สีน้ำเงิน), Yellow sapphire (แซฟไฟร์สีเหลือง) เป็นต้น (Joseph, *et al.*, 2000)

ทับทิม (Ruby , มาจากคำในภาษาลาติน คือ " Ruber " ซึ่งมีความหมายว่าสีแดง) เป็นอัญมณีชนิดแรกที่ถูกผลิตขึ้นในเชิงพาณิชย์ มีส่วนประกอบหลักเป็นอลูมินาและมีโครเมียม (Cr) ปนอยู่ปริมาณเล็กน้อย ซึ่งโครเมียมเป็นธาตุมลทินและเป็นตัวที่ทำให้เกิดสีแดงขึ้นในทับทิม (สารสี) ความเข้มของสีทับทิมแปรผันตามปริมาณโครเมียมที่มีอยู่ในเนื้อทับทิม นอกจากมีธาตุโครเมียมแล้วทับทิมส่วนใหญ่ยังมีธาตุปริมาณน้อย (Trace elements) อื่นๆร่วมอยู่ด้วย ซึ่งธาตุพวกนี้ร่วมอยู่ในช่วงระหว่างการเกิดผลึก พบทั้งในทับทิมที่มาจากธรรมชาติและสังเคราะห์ เช่น เหล็กและวาเนเดียม เป็นต้น (Muhlmeister, *et al.*, 1998 ; Johnson, *et al.*, 1995)

รูปสัณฐานของผลึก (Crystal habit) ของคอรันดัม ตามปกติมักพบเป็นรูปหกเหลี่ยมแต่ไม่สูงหรือยาวนัก บริเวณส่วนปลายด้านบนและด้านล่างของผลึกหัวจะตัดราบ ช่วงหัวผลึกจะเรียวเล็กและแคบกว่าตอนกลางของแท่งมองดูลักษณะคล้ายถังเบียร์ที่มีเหลี่ยมหกเหลี่ยม บางผลึกอาจมีปลายแหลมเรียวยาวไม่ป้านแบบรูปหัวตัดท้ายตัดคล้ายรูปปิระมิดประกบกันสองด้าน หากแต่ปลายยอดปิระมิดแหลมเรียวยาวกว่าปกติเล็กน้อย หรือไม่ก็อาจจะพบเป็นแบบแท่งหนาซึ่งมีเหลี่ยมหกเหลี่ยม (ทรัพยากรธรณี, กรม. ม.ป.ป. : 3) ดังแสดงในภาพประกอบที่ 5



ภาพประกอบที่ 5 แสดงรูปสัณฐานผลึกของคอรันดัม (a – d, ทับทิม ; e – i, แซฟไฟร์)
(ทรัพยากรธรณี, กรม. ม.ป.ป. : 3)

ปัจจุบันเทคนิคที่ใช้สังเคราะห์ทับทิมสามารถจัดแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่มใหญ่ๆ ตามระดับอุณหภูมิที่ใช้ คือ (Muhlmeister, *et al.*, 1998)

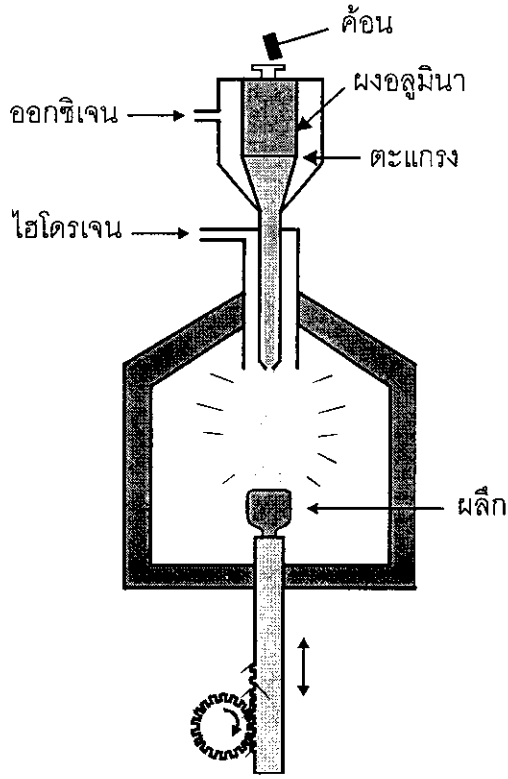
- Melt-grown synthetic rubies ได้แก่ Flame fusion process, Czochralski process และ Floating zone process ผลึกได้จากการหลอมผงอลูมินาที่มีธาตุโครเมียมปนอยู่เล็กน้อยหรืออาจมีธาตุอื่นร่วมด้วย การผลิตแบบนี้ได้ทับทิมสังเคราะห์ที่มีความบริสุทธิ์กว่าเมื่อเทียบกับวิธีอื่นๆ เพราะการหลอมจะเติมธาตุเพียงสองถึงสามตัว และวิธีการสังเคราะห์กลุ่มนี้ต้องใช้อุณหภูมิเกิน 2050 °C ขึ้นไป (เกินกว่าจุดหลอมเหลวของอลูมินา)

- Solution-grown synthetic rubies ได้แก่ Flux process และ Hydrothermal process ผลึกทับทิมเกิดขึ้นในสารละลายที่มีอลูมินาและธาตุปริมาณน้อย การผลิตแบบนี้ทับทิมสังเคราะห์อาจมีการปนเปื้อนจากธาตุปริมาณน้อยที่เกิดขึ้นจากกระบวนการ เช่น จากฟลักซ์ , จากสารละลาย , จากครูซิเบิลหรือตัวถังโลหะที่ใช้เป็นภาชนะทำปฏิกิริยา และวิธีการสังเคราะห์กลุ่มนี้ใช้ระดับอุณหภูมิต่ำกว่า 2050 °C

สำหรับรายละเอียดของการสังเคราะห์ทับทิมในแต่ละวิธี ขออธิบายโดยสรุปได้ดังต่อไปนี้

1. แบบเฟลมฟิวชั่น (Flame fusion process หรือ Verneuil process)

ผู้ค้นพบ คือ August Verneuil เป็นนักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศส ได้ใช้วิธีที่เขาเรียกว่า " Flame fusion " สังเคราะห์ทับทิมขึ้นในห้องปฏิบัติการตามวิธีการที่กล่าวมาข้างต้น ในปี ค.ศ.1902 เขาได้นำทับทิมสังเคราะห์เข้าสู่ตลาดอัญมณี และได้ตีพิมพ์การค้นพบของเขาในปี ค.ศ.1904 หลังจากนั้นแซฟไฟร์สังเคราะห์ถูกผลิตตามมาในปี ค.ศ.1911



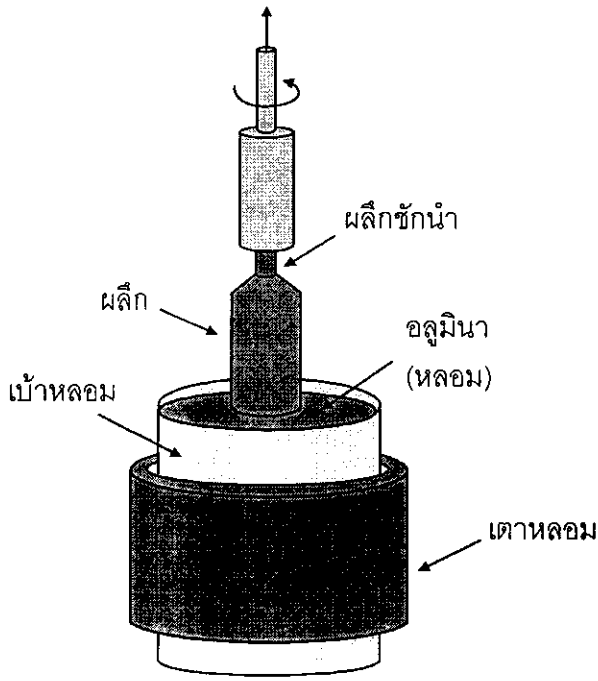
ภาพประกอบที่ 6 แสดงการสังเคราะห์แบบเฟลมฟิวชั่น (Hurlbut and Switzer, 1979 : 96)

วิธีการของ Verneuil ถูกผลิตขึ้นในเชิงอุตสากรรมมากมาย เช่น ใช้ทำกระจกนาฬิกา (สำหรับนาฬิกาข้อมือ) และ bearing ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลัก ณ.เวลานี้ การผลิตมีมากกว่า 200 ตันหรือหนึ่งพันล้านกะรัตต่อปีทั่วโลก (Nassau, 1990) ข้อดีของกระบวนการนี้ คือ มีต้นทุนการผลิตต่ำ (เช่น ไม่ต้องใช้ครูซิเบิล) ซึ่งทั่วโลกใช้วิธีการนี้ผลิตคอรันดัมออกมามากกว่า 90 % และปัจจุบันก็ยังคงใช้กันอยู่ แต่ก็มีข้อเสีย คือ บูลส์จะเกิดการแตกได้ง่าย นอกจากนี้ยังใช้ผลิตสารประกอบออกไซด์ที่มีจุดหลอมเหลวสูง อย่างพวก สปิเนลสังเคราะห์ (Rinaudo and Orione, 2000)

2. แบบโชคราลสกี้ (Czochralski process)

วิธีนี้อาจเรียกว่า Pulling from the melt ค้นพบโดย J. Czochralski ในปี ค.ศ. 1918 ใช้เทคนิคการหลอมสารในเบ้า ให้ความร้อนโดยใช้คลื่นวิทยุเหนี่ยวนำขดลวดที่พันรอบเบ้าและใช้ผลึกทับทิมติดไว้ที่ปลายด้านหนึ่งของแท่งหมุน (เพื่อเป็นตัวชักนำให้เกิดผลึกที่ใหญ่ขึ้น) ซึ่งแท่งหมุนสามารถลดระดับลงมาแตะกับผิวที่หลอมแล้วค่อยๆดึงอย่างช้าๆพร้อมทั้งหมุนตลอดเวลา สำหรับสารประกอบอลูมินาได้มีการอ้างอิงว่า ใช้เบ้าที่ทำจากอิริเดียม (นิยมใช้), ทังสเตนและโมลิบดีนัม โดยใช้อัตราการดึง 1.8-12 มิลลิเมตรต่อชั่วโมงและหมุนด้วยความเร็ว 10-60 รอบต่อนาที ในบรรยากาศของก๊าซอาร์กอนหรือไนโตรเจน (Pamplin, 1975 : 497-520)

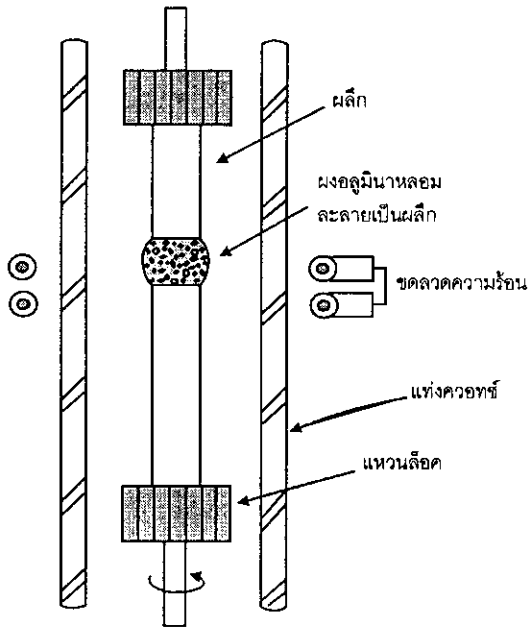
ข้อดีของเทคนิคนี้คือ สามารถควบคุมขนาดและเส้นผ่าศูนย์กลางของผลึกตามที่ต้องการได้ ผลิตภัณฑ์มีคุณภาพสูง มีขนาดใหญ่และเป็นผลึกเดี่ยว (Pamplin, 1975 : 497-498) ซึ่งแต่เดิมวิธีนี้เคยใช้ทำพวกโลหะบริสุทธิ์ เช่น บิสมัท ปัจจุบันได้ประยุกต์ใช้ในการผลิตวัสดุที่มีความเค้นต่ำ (low strain) และวัสดุที่มีความบกพร่องของผลึกต่ำ (low defect crystal) รวมถึงผลึกสำหรับทำเลเซอร์ ผู้ผลิตที่สังเคราะห์คอรันดัมในทางพาณิชย์ มีบริษัท Kyocera International, Inc. ตั้งอยู่ที่กรุงเกียวโต ประเทศญี่ปุ่น ใช้ชื่อทางการค้าว่า " Inamori " , กลุ่มบริษัท Union carbide corporation of Washougal ตั้งอยู่ที่กรุงวอชิงตัน ประเทศสหรัฐอเมริกาและกลุ่มของประเทศรัสเซีย (Johnson, *et al.*, 1995)



ภาพประกอบที่ 7 แสดงการสังเคราะห์แบบโชคราลสกี้ (Hurlbut and Switzer, 1979 : 97)

3. แบบโฟลทติ้งโซน (Floating zone process)

เทคนิคนี้ใช้สังเคราะห์และทำผลึกให้บริสุทธิ์ มีหลักการเดียวกับ Zone-refining หรือ Zone-growth คือ ให้ความร้อนโดยใช้คลื่นวิทยุเหนี่ยวนำขดลวดความร้อน ส่วนสารถูกบรรจุไว้ในเบ้าเวลาสังเคราะห์จะใช้การเคลื่อนขดลวดความร้อนไปเป็นโซน (ซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดการหลอม) โดยเคลื่อนไปเรื่อยๆจากปลายด้านหนึ่งไปจนสุดอีกปลายด้านหนึ่ง แต่ความต่างกันของสองวิธีนี้ คือ การวางตัวของเบ้าและรูปทรงเบ้า วิธี Zone-refining เบ้ามีรูปร่างคล้ายเรือและวางตัวในแนวนอน ส่วนวิธี Floating zone เบ้าลักษณะเป็นแท่งทำจากอิริเดียม วางในแนวตั้งโดยสารจะบรรจุไว้ระหว่างหัวและท้ายแท่ง (Anderson and Jobbins, 1990 : 90-91) เป็นกรรมวิธีการผลิตที่ญี่ปุ่นใช้ในปี ค.ศ. 1979 ครั้งแรกใช้สังเคราะห์เพื่อทำเป็นหน้าปัดนาฬิกาข้อมือของไซโก้ (Seiko) ผู้ผลิต คือ Hatori Seiko (สุมาลี, 2541 : 195)



ภาพประกอบที่ 8 แสดงการสังเคราะห์แบบโฟลทติ้งโซน (สุมาลี, 2541 :195)

สำหรับครูซิเบิลที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคแบบหลอม(melt-grown synthesis) มีอยู่หลายชนิด (การเลือกจะขึ้นอยู่กับความพึงพอใจของผู้ใช้) ซึ่งลักษณะครูซิเบิลที่ดี คือ ต้องไม่ละลายหรือละลายได้น้อยมากเมื่อทำการหลอม , ไม่มีสิ่งปนเปื้อนหรือมลทิน ซึ่งอาจเข้าผ่านเข้าไปในส่วนที่สังเคราะห์ , สามารถทำความสะอาดได้ทันทีและมีความเป็นรูพรุนต่ำ เป็นต้น ครูซิเบิลที่เป็นที่นิยมแสดงไว้ในตารางที่ 8

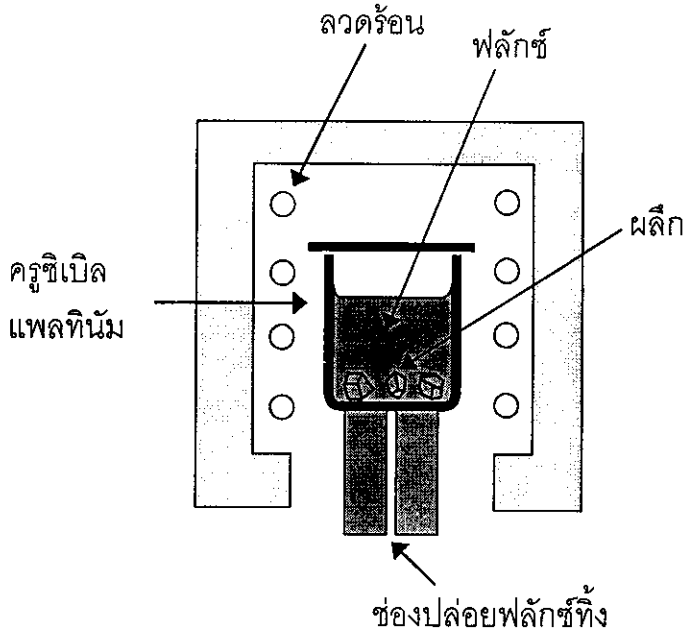
ตารางที่ 8 แสดงตัวอย่างครูซิเบิลและอุณหภูมิสูงสุดของครูซิเบิลแต่ละชนิด

ครูซิเบิล	อุณหภูมิสูงสุด (^{o}C)
Vitreous Carbon	3000
Tungsten	3000
Thoria	2800
Tantalum	2700
Graphite	2600
Magnesia	2600
Molybdenum	2400
Zirconia	2300
Beryllia	2300
Alumina	1900
Rhodium	1800
Platinum , 10% Iridium	1700
Boron Nitride	1700
Platinum	1600
Silicon Nitride	1500
Nickel	1300
Silica	1250
Pyrex	500

(Pamplin, 1975 : 501)

4. แบบฟลักซ์ (Flux process)

เทคนิคนี้มีการเติมสารชนิดหนึ่ง เรียกว่า ฟลักซ์ ผสมลงไปกับสารที่เราต้องการสังเคราะห์ในเบ้าหลอม(ทำจากแพลทินัมหรืออิริเดียม)แล้วให้ความร้อน อาจใช้ผลึกมาเร่งให้เกิดการพอกพูนหรือปล่อยให้เกิดผลึกเองก็ได้ โดยฟลักซ์ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าจะละลายก่อนและช่วยละลายสารที่มีจุดหลอมเหลวสูงเป็นผลให้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ลดลงกว่าเดิม เมื่อสารทั้งหมดละลายแล้วก็ปรับอุณหภูมิให้ลดลงทีละน้อยอย่างช้าๆ (ขั้นตอนนี้อาจใช้เวลานาน ขึ้นกับบริษัทผู้ผลิตว่าต้องการให้ผลึกตกออกมาเร็วเท่าไร) จากความสามารถในการละลายที่ต่างกันทำให้สาร (ที่มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าฟลักซ์) ตกผลึกออกมาก่อน เมื่อมีขนาดใหญ่พอกับความต้องการแล้วจึงแยกออกจากฟลักซ์โดยใช้ตัวทำละลายที่เหมาะสมละลายฟลักซ์ เช่น กรดไนตริก (HNO_3) (Hurlbut and Switzer, 1979 : 100)



ภาพประกอบที่ 9 แสดงการสังเคราะห์แบบฟลักซ์ (Pamplin, 1975 : 203)

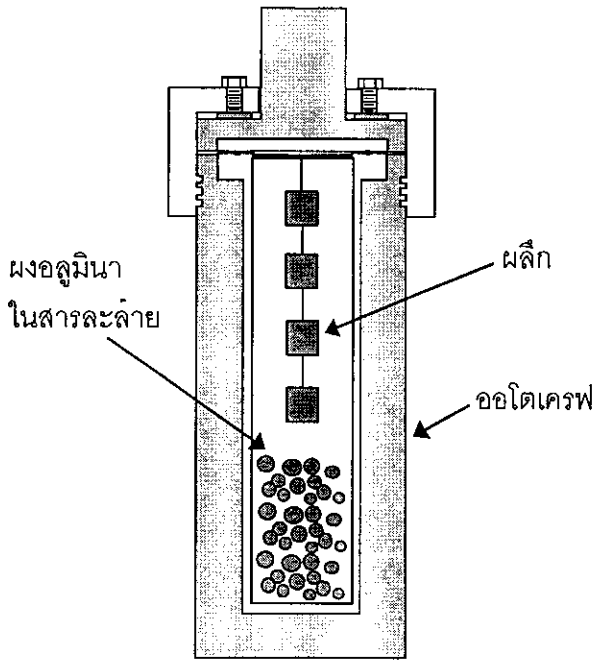
ฟลักซ์ เป็นสารประกอบทางเคมี ซึ่งมีมากมายหลายแบบขึ้นอยู่กับการเลือกใช้ของผู้ผลิตและสารประกอบที่ต้องการสังเคราะห์ เช่น พวกอลูมินาส่วนใหญ่ใช้ PbF_2 หรือ $PbO/PbF_2/B_2O_3$ เป็น ฟลักซ์ เป็นต้น (Pamplin, 1975 : 186)

กระบวนการนี้ Edmund Frémy ซึ่งเป็นศาสตราจารย์ที่ Natural History Museum ในกรุงปารีส ได้ทำทับทิมสังเคราะห์ขึ้นในปี ค.ศ. 1877 แต่ผลึกทับทิมที่ได้มีขนาดเล็ก,เป็นแผ่นบางและโปร่งใส (Kane, 1983) จากนั้นก็มีการผลิตเรื่อยมาจากบริษัทผู้ผลิตต่างๆ อย่าง Chatham , Douros , Kashan , Lechleitner , Gilson และ Ramaura ได้ใช้เทคนิคนี้ทำทับทิมสังเคราะห์ (Nassau, 1990)

5. แบบไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Process)

เทคนิคนี้เหมาะกับสารที่ละลายได้น้อย แต่สามารถละลายได้มากขึ้นเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงและความดันสูง อย่างเช่น พวก ซิลิกา (ควอตซ์),อลูมินา (ทับทิมและแซฟไฟร์) เครื่องมือที่ใช้ถูกออกแบบให้มีความแข็งแรงเพื่อทนต่ออุณหภูมิ (สูงถึง 700 องศาเซลเซียส) และความดัน (สูงถึง 3000 บรรยากาศ)

ตัวภาชนะทำจากเหล็กกล้า เช่น Durehete (EN20) , Stainless steel (EN58G หรือ S80) มีผนังหนาเพื่อให้ทนต่อแรงดันภายในและด้านในของภาชนะจะฉาบด้วยแพลทินัม , ทอง หรือ เงิน เรียกอุปกรณ์ชิ้นนี้ว่า " Autoclave หรือ Bomb " ซึ่งจะวางอยู่ในเตาหลอมอีกชั้นหนึ่ง ภายในออโตเครฟถูกทำให้มีความแตกต่างของอุณหภูมิด้านล่าง (มีอุณหภูมิสูงกว่า) จะบรรจุผงผลึกในสารละลายเบส ส่วนด้านบน (มีอุณหภูมิต่ำกว่า) จะแขวนผลึกเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกที่ใหญ่ขึ้น การทำเช่นนี้จะทำให้สารละลายที่อยู่ด้านล่างถูกพาขึ้นไปด้านบนแล้วไปตกผลึกพอกกับผลึกที่เหนี่ยวนำ (เหตุที่ใช้สารละลายเบส เพราะมีความสามารถในการละลายผลึกได้ดีกว่าน้ำ ยิ่งถ้าให้ความร้อนและความดันด้วยก็จะช่วยเพิ่มการละลายผลึก) สำหรับการสังเคราะห์อลูมินาจะทำในสารละลาย 1 M Na_2CO_3 อุณหภูมิของออโตเครฟด้านบน 405 ^{o}C และด้านล่าง 435 ^{o}C (Pamplin, 1975 : 557-575)



ภาพประกอบที่ 10 แสดงการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอล
(Anderson and Jobbins, 1990 : 95)

วิธีนี้ Laudise และ Ballman ได้ใช้ผลิตแซฟไฟร์ใส,ไม่มีสีขึ้นเป็นครั้งแรก ในปี ค.ศ.1958 ต่อมาปี ค.ศ.1967 Kuznetsov และ Shtemberg นำวิธีนี้มาดัดแปลงและสังเคราะห์ทับทิมได้ และมีความพยายามที่จะทำแซฟไฟร์สีน้ำเงินจากวิธีนี้มาแทนแซฟไฟร์ที่ได้จากวิธี flux-grown และ flame-fusion ที่มีการกระจายของสีไม่สม่ำเสมอ Tairus joint venture แก้ปัญหานี้โดยสามารถผลิตแซฟไฟร์สีน้ำเงินฟ้า (sky blue) ได้สำเร็จจากการใช้ Ni^{2+} เป็นสารสี (ต่างจากสองวิธีที่กล่าวมาใช้ Fe^{2+}และTi^{4+}) ขนาดประมาณ 4 กะรัตและเข้าสู่ตลาดในระดับนานาชาติตั้งแต่ปี ค.ศ.1995 (Thomas, *et al.*,1997)

วิธีการสังเคราะห์ที่กล่าวมาข้างต้นเป็นวิธีที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย ซึ่งแต่ละวิธีต่างก็มีข้อได้เปรียบและข้อเสียเปรียบกันเล็กน้อย ทับทิมสังเคราะห์ที่ผลิตในเชิงพาณิชย์และวิธีการสังเคราะห์รวมถึงชื่อที่ใช้ทางการค้า ได้ถูกรวบรวมไว้โดย Nassau ดังแสดงในตารางที่ 9

โดยทั่วไปอัญมณีสังเคราะห์ยังสามารถจัดแบ่งกลุ่มตามความยากง่ายและต้นทุนการผลิตได้ เป็น 2 กลุ่ม ดังนี้ (Nassau, 1990)

1.Luxury synthetics เป็นอัญมณีที่สังเคราะห์ยาก มีต้นทุนการผลิตสูง เช่น อเล็กซานไดรต์สังเคราะห์ มรกตสังเคราะห์ ทับทิมและแซฟไฟร์สังเคราะห์โดยวิธีฟลักซ์เป็นต้น

2.Lower-cost synthetics เป็นอัญมณีที่สังเคราะห์ได้ไม่ยาก มีต้นทุนการผลิตไม่สูง เช่น ทับทิมและแซฟไฟร์สังเคราะห์โดยวิธี Verneuil (รวมทั้งชนิดที่มีสตาร์ด้วย) โอปอสังเคราะห์ ซิตรีนสังเคราะห์ อมิทิสสังเคราะห์ ควอร์ตสังเคราะห์ เพชรรัสเซีย สปิเนลสังเคราะห์ คิวบิกเซอร์โคเนียสังเคราะห์

ตารางที่ 9 แสดงวิธีการผลิตทับทิมสังเคราะห์และบริษัทผู้ผลิต[a]

กระบวนการ	ชื่อสินค้า / ษริษัทผู้ผลิต	แหล่งอ้างอิง
Melt		
Verneuil flame fusion	Many[b]	Nassau, 1980
Float zone	Bijoreve / Seiko	Koivula,1984
Czochralski pulling	Many	Nassau, 1980
	Inamori / Kyocera[b]	Koivula and Kammerling, 1988a ; Schmetzer, 1986c
Flux[c]	Chatham	Nassau, 1980 ; Gübelin, 1983a,b ; Schmetzer, 1987
	Gilson / Nakazumi	Schmetzer, 1986c
	Kashan / Ardon	Nassau, 1980 ; Gübelin, 1983a,b ; Burch, 1984 ; Henn and Schrader, 1985
	Knischka	Gübelin, 1982, 1983a,b ; Gunawardene, 1983 ; Galia, 1987
	Lechleitner "overgrowth"	Kane, 1985 ; Gunawardene, 1985a ; Schmetzer and Bank, 1988
	Ramaura / J.O. crystal	Kane, 1983 ; Bosshart, 1983 ; Gunawardene, 1984 ; Schmetzer, 1987

[a] แหล่งอ้างอิงทั่วไป รวมถึงดูได้จาก Schmetzer (1986a,b) [b] วัสดุที่ใช้ในการผลิต

[c] จำนวนกระบวนการสังเคราะห์ทั้งที่ใช้ตัวเหนี่ยวนำเป็นผลึกธรรมชาติและผลึกสังเคราะห์ (Nassau, 1990)

ทับทิมสังเคราะห์ที่ได้จากการผลิตแบบต่างๆจะมีลักษณะเฉพาะตัวที่เป็นเอกลักษณ์ อย่างเช่น องค์ประกอบทางเคมี หรือ ตำหนิภายใน (inclusion) ซึ่งลักษณะเหล่านี้สามารถใช้เป็นตัวบอกให้ทราบถึงแหล่งที่มาและวิธีการสังเคราะห์ได้ โดยใช้การตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือหลายอย่างร่วมกัน

การวิเคราะห์ทับทิม

การแยกชนิดทับทิมธรรมชาติและทับทิมสังเคราะห์ สามารถทำได้โดยใช้การหาความเข้มข้นของธาตุปริมาณน้อย (Trace elements) ซึ่งมีงานวิจัยหลายงานก่อนหน้านี้รายงานว่าวิธีนี้สามารถแสดงความแตกต่างของทับทิมชนิดต่างๆได้ ซึ่งมีศักยภาพกว่าการหาค่าความแข็ง ความถ่วงจำเพาะ ดัชนีการหักเหแสง และสมบัติทางกายภาพ เพราะค่าพวกนี้อาจเชื่อถือไม่ได้เสมอไป (Joseph, *et al.*, 2000) ส่วนการพิจารณาจากสี, รูปร่างของตำหนิ หรือ growing zone อาจใช้ไม่ได้เนื่องจากลักษณะพวกนี้จะหายไปได้โดยการเผาด้วยความร้อน (Calligaro, Poirot and Querré, 1999)

เทคนิคที่นิยมมากที่สุดในการตรวจหาธาตุปริมาณน้อยในทับทิม มีอยู่ 2 เทคนิคด้วยกัน คือ Energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry และ Electron microprobe (EM) ส่วนเทคนิคอื่นที่สามารถใช้วิเคราะห์ได้เช่นกัน คือ Wavelength dispersive x-ray fluorescence (WDXRF) spectrometry , Proton induced x-ray emission (PIXE) analysis , Neutron activation analysis และ Optical emission spectroscopy แต่อาจทำลายตัวอย่างและส่วนใหญ่ไม่มีในห้องปฏิบัติการอัญมณี (Muhlmeister, *et al.*, 1998) เทคนิคที่กล่าวมาข้างต้นถูกนำมาใช้หาองค์ประกอบทางเคมีของทับทิม ซึ่งใช้เป็นข้อมูลหลักในการเปรียบเทียบชนิดของทับทิมแต่ละประเภทไม่ว่าจะมาจากธรรมชาติและการสังเคราะห์ นอกจากนี้แล้วยังมีการตรวจหาคุณสมบัติทางกายภาพ อาทิเช่น ค่าความถ่วงจำเพาะ ดัชนีการหักเหแสง เป็นต้น ซึ่งใช้เป็นข้อมูลเสริมประกอบการพิจารณาชนิดของทับทิม

- เทคนิค Energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry

เป็นเทคนิคที่นิยมมากในการตรวจวิเคราะห์ทับทิม ข้อได้เปรียบ คือ ไม่ทำลายตัวและมีความเร็วในการวิเคราะห์ธาตุหลายตัวในเวลาเดียวกัน ตัดปัญหาเรื่องความละเอียดและความยุ่งยากในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างที่จำเพาะ(Joseph, *et al.*,2000) และยังกลายเป็นเครื่องมือมาตรฐานในห้องปฏิบัติการอัญมณีหลายแห่ง (Muhlmeister, *et al.*, 1998) รวมถึงสามารถตรวจวัดในสภาพของแข็งได้ จากลักษณะเด่นพวกนี้ทำให้มีการนำเทคนิค EDXRF spectrometry มาใช้ตรวจวัดทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

เริ่มจาก Stern และ Hänni ได้ตรวจวิเคราะห์เชิงคุณภาพในทับทิมธรรมชาติของไทยและทับทิมสังเคราะห์แบบฟลักซ์ของ Chatham พบว่าทับทิมสังเคราะห์มีความคล้ายกับทับทิมธรรมชาติจากพม่าเพราะมีอัตราส่วน Cr/Fe สูง แต่สามารถทราบได้ว่าเป็นทับทิมสังเคราะห์เนื่องจากแสดงพีกของ Mo ซึ่งมาจาก Li-Mo flux (ที่เหลืออยู่ตามรอยตำหนิ) ส่วนทับทิมไทยแสดงพีก Al สูงและมี Cr กับ Fe เล็กน้อย และทับทิมทั้งสองชนิดยังได้แสดงพีกที่เกิดจากการเลี้ยวเบนด้วย (Stern และ Hänni, 1982)

Muhlmeister และคณะ ได้แยกความแตกต่างของทับทิมธรรมชาติและทับทิมสังเคราะห์ที่เจียระไนแล้ว โดยหาแบบกึ่งปริมาณวิเคราะห์ใช้การตรวจหาความเข้มข้นของธาตุปริมาณน้อย (Fe , Ti , V และ Ga) และอาศัยการคำนวณทางสถิติและพารามิเตอร์หลักมูล พบว่าทับทิมที่มาจากแหล่งแร่เดียวกันมีแนวโน้มของปริมาณธาตุเหมือนกัน เช่น ไทยและกัมพูชา มาจากแหล่งหินบะซอลท์ มี V น้อยแต่มี Fe ปานกลาง-สูง ตรงข้ามกับทับทิมที่มาจากพม่า , จีน , อัฟกานีสถานและเนปาล ซึ่งมาจากแหล่งหินอ่อน ในกรณีของทับทิมสังเคราะห์ก็มีแนวโน้มเหมือนกันและยังพบว่าธาตุปริมาณน้อยบางธาตุที่ปนเปื้อนมากับทับทิมสังเคราะห์สามารถเป็นตัวบอกให้ทราบว่ามาจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีใด เช่น Mo และ La บอกว่ามาจากวิธีการสังเคราะห์แบบฟลักซ์เป็นต้น (Muhlmeister, *et al.*, 1998)

นอกจากทับทิมแล้วพวกแซฟไฟร์สีต่างๆยังสามารถใช้เทคนิคนี้มาวิเคราะห์ได้ เช่น งานวิจัยของ Joseph และคณะ ได้ตรวจวัดทับทิมและแซฟไฟร์ทั้งที่มาจากธรรมชาติและสังเคราะห์ ตัวอย่างที่ต้องการหาปริมาณจะถูกบดให้เป็นผงละเอียดและผสมกับเซลลูโลสด้วยอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนักจนเป็นเนื้อเดียว แล้วนำไปอัดให้เป็นเม็ด ความเข้มข้นของธาตุปริมาณน้อยได้จากการคำนวณ ซึ่งพบว่าทับทิมและแซฟไฟร์มีความแตกต่างของปริมาณธาตุตามแหล่งที่มา รวมถึงได้เปรียบเทียบความเข้มข้นของธาตุแต่ละตัวในทับทิมธรรมชาติและทับทิมสังเคราะห์ นอกจากนี้เขายังได้รายงานไว้ว่าการวัดเพื่อให้มีความแม่นยำของธาตุ (ในระดับ ppm) จำเป็นต้องเตรียมตัวอย่างในรูปผง (Joseph, *et al*., 2000)

Johnson และคณะได้ศึกษาแซฟไฟร์สีชมพูจากวิธี Czochralski (ที่ใช้ Ti^{3+}เป็นสารสี) ใช้การตรวจหาความเข้มข้นของธาตุปริมาณน้อย (Fe , Ti , V , Cr และ Ca , แต่ไม่พบ Ga) และอาศัยพารามิเตอร์หลักมูล พบว่าไทเทเนียมเป็นตัวบอกความแตกต่างของแซฟไฟร์ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิสูง (annealed) กับแซฟไฟร์ที่ไม่ผ่านการอบ จากผลการทดลองได้ชี้ให้เห็นว่าแซฟไฟร์ที่ผ่านการอบมีปริมาณไทเทเนียมสูงกว่า เพราะมีความอิ่มตัวของสีมากกว่า (Johnson, *et al*., 1995)

เทคนิค EDXRF spectrometry สามารถแยกความแตกต่างของพลอยที่มีสีในกลุ่มคอรันดัมแล้วยังใช้ได้กับแซฟไฟร์ไม่มีสี (colorless sapphires) หรือที่บางครั้งเราเรียกว่า white sapphire ได้ โดยตรวจหาธาตุปริมาณน้อย (Fe , Ti , Ca และ Ga) ใช้สภาวะการตรวจวัดเหมือนกับของ Muhlmeister ที่ใช้กับทับทิม พบว่าแซฟไฟร์ไม่มีสีที่มาจากธรรมชาติมีจำนวนธาตุมากกว่าที่มาจากการสังเคราะห์ ในแซฟไฟร์ธรรมชาติมีธาตุปริมาณน้อย 3 หรือมากกว่า 3 ตัว ซึ่งธาตุที่มีความสำคัญมากในการบอกความแตกต่างนี้ คือ Fe ส่วนแซฟไฟร์สังเคราะห์ไม่พบธาตุปริมาณน้อยหรือถ้าพบธาตุปริมาณน้อยแต่ก็มีปริมาณน้อยมากๆ ซึ่งบางธาตุต่ำกว่าขีดจำกัดการตรวจวัดของเครื่อง (Elen and Fritsch, 1999)

จากที่กล่าวมาจะเห็นว่า การศึกษาเชิงปริมาณได้อาศัยการคำนวณทางสถิติและพารามิเตอร์หลักมูลเข้ามาช่วยหาความเข้มข้นของธาตุปริมาณน้อยในทับทิมและแซฟไฟร์ โดยใช้สมการทางคณิตศาสตร์ที่รวมค่าพารามิเตอร์ต่างๆไว้ อย่างเช่น สัมประสิทธิ์การดูดกลืน ผลผลิตการวาวแสง ความเข้มของรังสีเอกซ์ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ และผลของปัจจัยต่างๆ อาทิ ผลของเมทริกซ์ (matrix) และ ผลการดูดกลืน (primary and secondary absorption) ซึ่งจัดทำขึ้นในรูปแบบของโปรแกรมที่สามารถใช้งานกับไมโครคอมพิวเตอร์ได้อย่างสะดวก วิธีการหาปริมาณแบบนี้ เรียกว่า วิธีพารามิเตอร์หลักมูล (Fundamental parameters) ซึ่งสมมุติให้ตัวอย่างที่วิเคราะห์มีลักษณะแบนเป็นเนื้อเดียวและมีความหนาที่สุด มีข้อได้เปรียบ คือ สามารถใช้สารมาตรฐานเพียงสองถึงสามสารหรือใช้สารมาตรฐานเพียงสารเดียว (ช่วยลดความเสี่ยงในความไม่แน่นอนของสารมาตรฐาน) และไม่มีข้อจำกัดช่วงความเข้มข้นที่ศึกษา (Leyden and Gilfrich,1988 ; Criss and Birk,1968)

สำหรับเทคนิค WDXRF spectrometry ซึ่งอยู่ในกลุ่มเดียวกับ EDXRF เคยมีการรายงานว่าเทคนิคนี้อาจทำให้สีของพลอยเปลี่ยนไปอย่างชั่วคราวหรือเกือบถาวร เนื่องจากใช้พลังงานกระตุ้นตัวอย่างสูงกว่าการกระตุ้นด้วยเทคนิค EDXRF เป็นพันเท่า อีกทั้งเครื่องยังมีราคาแพงและค่าการดูแลรักษาสูง (Stern and Hänni, 1982)

- เทคนิค Electron microprobe (EM)

เป็นเทคนิคกลุ่มหนึ่งที่นิยมใช้ตรวจสอบอัญมณี ข้อได้เปรียบ คือ ไม่ทำลายตัวอย่างและสามารถวิเคราะห์พวกตำหนิที่มีขนาดเล็กระดับไมครอนได้อย่างสมบูรณ์ รวมถึงสามารถตรวจวัดในส่วนที่มีขนาดเล็กของพลอยและเลือกบริเวณที่ต้องการตรวจได้ เช่น บริเวณแถบสี (Dunn, 1977) โดยใช้ตรวจหาปริมาณองค์ประกอบของสารมาตรฐาน (Muhlmeister, *et al.*, 1998 ; Johnson, *et al.*, 1995) หรือใช้วิเคราะห์หาปริมาณธาตุร่วมกับ EDXRF spectrometry ดังนี้

Johnson และคณะศึกษาแซฟไฟร์สีชมพูจากวิธี Czochralski (ที่ใช้ Ti^{3+}เป็นสารสี) โดยตรวจหาความเข้มข้นของธาตุปริมาณน้อยของ Fe , Ti , V , Cr และ Ca พบว่าแซฟไฟร์ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิสูงมีปริมาณไทเทเนียมสูงกว่าแซฟไฟร์ที่ไม่ผ่านการอบ (Johnson, *et al.*, 1995)

Hänni และคณะศึกษาทับทิมสังเคราะห์จากวิธีฟลักซ์ของ Douros โดยตรวจหาปริมาณธาตุของผลึกทับทิมที่มีรูปร่างต่างกัน พบว่ารูปผลึก rhombohedral และ tabular มีปริมาณธาตุไม่เท่ากันและถ้าตรวจวัดคนละหน้าผลึกค่ายังแตกต่างกันด้วย (Hänni ; Schmetzer and Bernhardt, 1994)

ส่วนเทคนิคอื่น อย่างเช่น Proton-induced x-ray emission (PIXE) analysis เคยมีศึกษาจากงานวิจัยของ Calligaro และคณะ ได้ตรวจสอบทับทิมธรรมชาติที่อยู่บนสร้อยคอราคาแพงเพื่อหาแหล่งที่มาของทับทิม โดยใช้การกระตุ้นจากแหล่งกำเนิดขนาดเล็ก (ระดับมิลลิเมตร) ตรวจหาปริมาณธาตุปริมาณน้อย (Ti , V , Cr , Fe และ Ga) และใช้หลักทางสถิติคำนวณความเข้มข้นของธาตุแต่ละตัว แล้วนำไปเทียบกับทับทิมธรรมชาติที่ทราบแหล่งที่มา (Calligaro, Poirot and Querré, 1999)

-เทคนิค X-ray diffraction (XRD)

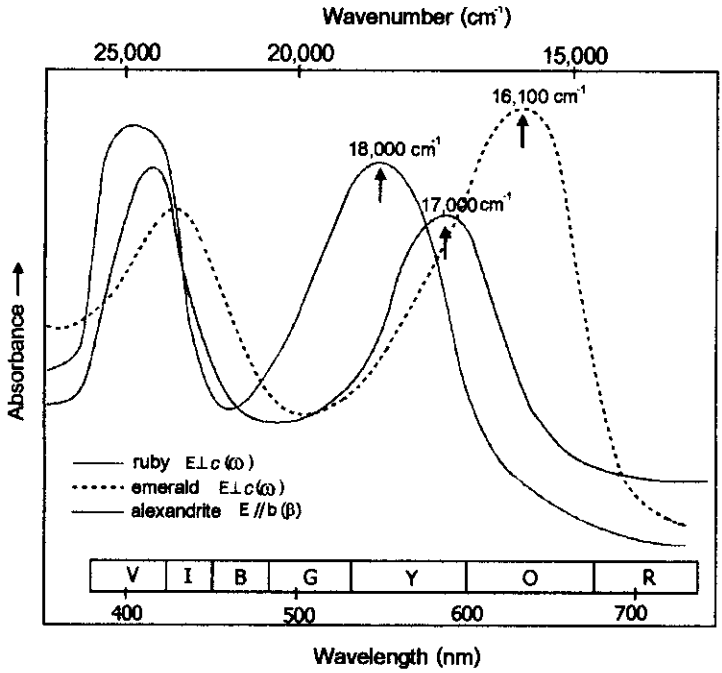
การหาโครงสร้างผลึกด้วยวิธีเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในคอรันดัม ได้มีงานวิจัยก่อนหน้านี้รายงานว่า พลอยในกลุ่มคอรันดัมแสดงโครงสร้างเหมือนกัน ดังแสดงไว้ ในการศึกษาแบบผลึกผงของทับทิมที่มาจากธรรมชาติและสังเคราะห์ พบว่าทั้งสองมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอลและเป็นสารประกอบของ Al_2O_3 (กัลณกาและคิ้น, 2528) ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาในผลึกเดี่ยวของแซฟไฟร์สีน้ำเงินและแซฟไฟร์สีเหลืองที่เจียระไนแล้ว (ไม่ได้บอกว่าเป็นธรรมชาติหรือสังเคราะห์) พบว่าแซฟไฟร์ทั้งสองสีไม่มีความแตกต่างในเรื่องโครงสร้างและแสดงค่าระยะห่างระหว่างระนาบ(d)เดียวกัน เมื่อนำไปเทียบกับ JCPDS cards ตรงกับชุดและหมายเลขไฟล์ 10-173 มีสูตรอย่างง่ายเป็น Al_2O_3 , a = 4.758 Å และ c = 12.991 Å มีหน่วยเซลล์เป็น rhombohedrally

center hexagonal (ทวี, 1985) และผลการทดลองนี้ยังเหมือนกับกรณีการศึกษาผลึกเดี่ยวของทับทิมสังเคราะห์จากวิธี Verneuil ที่แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนตรงกับหมายเลข JCPDS cards 10-173 (Rinaudo and Orione, 2000) นอกจากนี้เทคนิค XRD สามารถแสดงให้เห็นว่าความเข้มของสีมีผลต่อขนาดของหน่วยเซลล์ โดยทับทิมที่มีสีเข้มมีขนาดของหน่วยเซลล์ใหญ่กว่าทับทิมสีอ่อน ซึ่งความเข้มของสีจะสัมพันธ์กับปริมาณของโครเมียมด้วย อย่างเช่น ตัวอย่างที่มีปริมาณโครเมียมน้อยจะมีความเข้มสีน้อย (กัลณกาและคิ้น, 2528)

-เทคนิค Ultraviolet and Visible Spectroscopy (UV-Vis)

เทคนิคนี้ถูกนำมาใช้ศึกษาการดูดกลืนแสงของทับทิม ซึ่งใช้ประกอบการอธิบายการปรากฏสีของวัตถุ การดูดกลืนแสงของทับทิมจะเกี่ยวข้องกับไอออนของโครเมียม (Cr^{3+}) ซึ่งเป็นมลทินที่เจือปนอยู่ในโครงผลึกอลูมินา (Al_2O_3) โดยโครเมียมเป็นโครโมฟอร์ (Chromophore : ธาตุที่ทำให้เกิดสีขึ้นในแร่) ที่สามารถดูดกลืนแสงได้เป็นผลให้เกิดการแทรนซิชันของอิเล็กตรอนภายในออร์บิทัล d ของโครเมียม

ในโครงผลึกคอรันดัม Cr^{3+} จะเข้าไปแทรกตัวอยู่ในช่องออกตะฮีดรอลเช่นเดียวกับไอออนของ Al^{3+} แต่จะอยู่ในสภาพของ distorted O_h เพราะไอออนของโครเมียม (0.65 Å) มีขนาดใหญ่กว่าไอออนของอะลูมิเนียม (0.50 Å) เล็กน้อย ตามปกติระยะห่างระหว่าง Cr-O มีค่า 2.05 Å (Orgel, 1957) แต่ในทับทิมมีค่า 1.91 Å และมีสมมาตรเป็น C_{3v} ทำให้ยอดการดูดกลืนของทับทิมเกิดที่ช่วงแสงสีม่วงและช่วงแสงสีเขียวเหลือง แต่ปล่อยผ่านช่วงแสงสีน้ำเงินและช่วงแสงสีส้ม-แดง โดยเฉพาะช่วงแสงสีส้ม-แดงจะปล่อยผ่านออกมามากทำให้เห็นทับทิมเป็นสีแดงหรือสีส้มแดง นอกจากนี้ในช่วงแสงสีแดงทับทิมจะเกิดปรากฏการการเปล่งแสง (Fluorescence) สีแดงขึ้นซึ่งจะเกิดควบคู่ไปกับแสงที่ปล่อยผ่าน จึงทำให้เห็นสีแดงเข้มเด่นชัดมากขึ้น ดังภาพประกอบที่ 11 (Loeffler and Burns,1976)



ภาพประกอบที่ 11 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของทับทิม
(Loeffler and Burns,1976)

-ความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity)

การวัดค่าความถ่วงจำเพาะแบบชั่งน้ำหนัก เป็นการวัดค่าอย่างละเอียดแต่มีขีดจำกัดว่าตัวอย่างควรจะมีน้ำหนักอย่างน้อย 1 กะรัต ถ้าตัวอย่างมีน้ำหนักน้อยกว่านี้การวัดค่าต้องมีความระมัดระวังอย่างมาก (วิลาวัณย์, 2530) ใช้การชั่งพลอยในอากาศและในน้ำแล้วนำมาคำนวณก็จะทราบค่าความถ่วงจำเพาะ ตามปกติค่าความถ่วงจำเพาะของคอรันดัมที่รายงานในหนังสืออ้างอิงต่างๆมักรวมไว้ในกลุ่มเดียวกัน ดังแสดงในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 แสดงค่าความถ่วงจำเพาะของคอรันดัม

ค่า ถ.พ. ของคอรันดัม	อ้างอิงจาก
4.00 (±0.03)	Liddicoat, 1989 : 16
4.02	Hurlbut and Switzer, 1979 : 137
4.0 - 4.1 (Meas.)	Roberts, Rapp and Weber, 1974 : 148
3.987 (Calc.)	Roberts, Rapp and Weber, 1974 : 148
3.99 - 4.1	Arem, 1977 : 30
3.94 - 4.08	Bauer,1969 : 263
3.99	Anderson and Jobbins,1990 : 376

แต่มีบางแห่งที่รายงานค่าความถ่วงจำเพาะของทับทิมและแซฟไฟร์ต่างกัน โดยทับทิมจะเบากว่าแซฟไฟร์เล็กน้อย คือ ทับทิม 3.49 - 4.06 ส่วนแซฟไฟร์ 4.08 (ทรัพยากรธรณี, กรม. ม.ป.ป. : 6) ส่วนวารสารที่ตีพิมพ์การศึกษาคอรันดัมสังเคราะห์โดยมากนิยมใช้การวัดแบบชั่งน้ำหนัก ความถ่วงจำเพาะที่มีผู้ศึกษาได้รายงานมีค่าประมาณ 4 ดังตัวอย่าง

-ทับทิมจากวิธีฟลักซ์ของ Douros มีค่า 3.993-4.010 (Rhombohedral crystals) และ 4.023-4.029 (Tabular crystals) (Hänni ; Schmetzer and Bernhardt, 1994)

-ทับทิมจากวิธีฟลักซ์ของ Ramaura มีค่า 3.96-4.00 (Kane, 1983)

-แซฟไฟร์สีชมพูจากวิธีโชคราลสกี้ (Annealed) มีค่า 3.99-4.01 (Johnson, *et al.*, 1995)

-แซฟไฟร์สีน้ำเงินแกมเขียววิธีไฮโดรเทอร์มอลของ Tairus มีค่า 3.98-4.03 (Thomas, *et al.*, 1997)

1.3 **วัตถุประสงค์**

-เพื่อศึกษาวิธีการผลิตทับทิมสังเคราะห์

-เพื่อศึกษาการหาปริมาณโครเมียมในทับทิมที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค EDXRF spectrometry

-เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของทับทิมสังเคราะห์

-เพื่อศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงในทับทิมสังเคราะห์

-เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพของทับทิมสังเคราะห์ เช่น ค่าความถ่วงจำเพาะ