

สาเหตุและการป้องกันสนิมแก้วในอุตสาหกรรมแก้ว



นาง เทพีวรรณ จิตรวัชรโกมล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดำเนินการตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

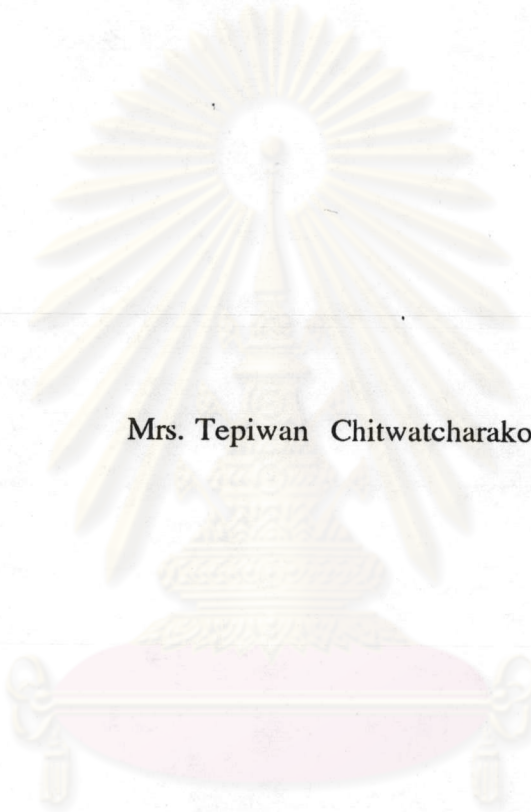
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2539

ISBN 974-634-362-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CAUSES AND PREVENTION OF SODA BLOOM IN GLASS INDUSTRY



Mrs. Tepiwan Chitwatcharakomol

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Materials Science

Graduate School

Chulalongkorn University

1996

ISBN 974-634-362-9

Thesis Title Causes and Prevention of Soda Bloom in Glass Industry  
By Mrs. Tepiwan Chitwatcharakomol  
Department Materials Science  
Thesis Advisor Dr. Reinhard Conradt

---

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of Requirement for the Master's Degree.

*Santi Thoongsuwan* .....Dean of Graduate School  
( Assoc.Prof. Santi Thoongsuwan, Ph. D. )

Thesis Committee

*Werasak Udomkitchdecha* .....Chairman  
( Assoc. Prof. Werasak Udomkitchdecha, Ph. D. )

*Reinhard Conradt* .....Thesis Adviser  
( Reinhard Conradt, Ph. D. )

*Charussri Lorprayoon* .....Member  
( Assoc. Prof. Charussri Lorprayoon, Ph. D. )

*Supatra Jinawath* .....Member  
( Assoc. Prof. Supatra Jinawath, Ph. D. )

*Paipan Suntisuk* .....Member  
( Assist. Prof. Paipan Suntisuk )

เทพีวรรณ จิตรวัชรโกมล : สาเหตุและการป้องกันสนิมแก้วจากอุตสาหกรรมแก้ว (CAUSES AND PREVENTION OF SODA BLOOM IN GLASS INDUSTRY)

ขอ ปรึกษา : ดร. ไرنฮาร์ด คอนราทท์, 101 หน้า ISBN 974-634-362-9

งานวิจัยนี้ได้รับความร่วมมือจากโรงงานแก้วแห่งหนึ่งซึ่งประสบปัญหาตำหนิที่เรียกว่าสนิมแก้วบนผิวแก้ว สนิมแก้วเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างผิวแก้วกับความชื้น งานวิจัยได้ศึกษาถึงสาเหตุของการเกิดสนิมแก้วทั้งจากสูตรแก้ว จากกระบวนการผลิต เช่น การขึ้นรูป การอบแก้ว และจากสภาพบรรยากาศในโรงเก็บแก้วจากการเก็บข้อมูลอยู่ประมาณ 8 เดือน พบการ condensation ของน้ำในบรรยากาศสูงมาก โดยเฉพาะระหว่างวันซึ่งอุณหภูมิภายในต่ำกว่าบรรยากาศข้างนอก

ตัวอย่างแก้วที่เพิ่งผลิตทั้งก่อนเข้าอบและหลังการอบ และแก้วที่พบสนิมแก้วรวมทั้งแก้วที่รับสูตรใหม่ปริมาณโซเดียมต่ำลง ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ผิวตามวิธีดังนี้

1. Etching (0.5 % กรดกัดแก้ว + 2 % กรดไนตริก, 45° ซ. เวลาแต่ละช่วง=15 วินาที) จากนั้นวิเคราะห์เคมีเพื่อหาปริมาณโซเดียมในผิวแก้ว

2. Leaching ในน้ำ D.I. (98° ซ. 4 ชั่วโมง) เพื่อหาค่า electrical conductivity

3. ศึกษา morphology ของสนิมแก้วโดย SEM และวิเคราะห์ส่วนประกอบด้วย EDX  
ผิวแก้วที่เพิ่งผลิตมีความอ่อนแอ พบว่าปริมาณโซเดียมที่ผิวหลังจากการขึ้นรูปสูงและลดลงหลังการอบแก้ว แก้วที่รับสูตรมีปริมาณโซเดียมที่ผิวน้อยกว่าสูตรเดิม

สนิมแก้วจะเกิดบนผิวแก้วทั่วไป โดยเฉพาะบริเวณที่มีรอยขีดที่เกิดจากการติดกันระหว่างแก้วกับผิวของแม่ระหว่งการขึ้นรูป ส่วนประกอบของสนิมแก้วพบว่าคล้ายกับเนื้อแก้วแต่อัตราส่วนของ Al:Si เพิ่มขึ้นและไม่พบซิลเฟออร์ในสนิมแก้ว

สาเหตุหลักของการเกิดสนิมแก้ว คือการติดกันระหว่างแก้วกับแม่ สภาพบรรยากาศในโรงเก็บแก้วและสูตรแก้ว การแนะนำได้รายงานไว้ตามสาเหตุดังกล่าว

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... วัสดุศาสตร์ .....

สาขาวิชา ..... เทคโนโลยีเซรามิก .....

ปีการศึกษา ..... 2538 .....

ลายมือชื่อนิสิต ..... Xno. 502 .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ..... Rithongkarn .....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

## C726242 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY  
 KEY WORD: SODA BLOOM / GLASS SURFACE FINALYSIS  
 TEPIWAN CHITWATCHARAKOMOL : CAUSES AND PREVENTION OF SODA BLOOM  
 IN GLASS INDUSTRY. THESIS ADVISOR : Dr. REINHARD CONRADT, Ph.D.  
 101 pp. ISBN 974-634-362-9

The study is cooperation project with a local table ware glass producer. The causes of a persistent quality defect due to hydrolytical interaction of the glass surface ("soda bloom") are investigated. The investigations comprise the role of glass composition, forming and annealing, as well as the storage conditions.

Temperature and relative humidity in the stores were recorded over a period of 8 months. Factory samples were taken from different positions of the production route and submitted to different surface analysis tests. As a supplement, laboratory samples with an optimized composition bases on the original formula, however, with decreased sodium content were prepared and submitted to the same tests. These are : step-wise acid etching (0.5 % HF + 2 % HNO<sub>3</sub>, 45° C, 15 s per step) and consecutive wet-chemical analysis of the Na content in the etching solution; leaching in D.I. water (98° C, 4 h) and consecutive determination of the electrical conductivity of the leachate ; morphological inspection by scanning electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray analysis of manifested bloom.

The freshly produced glass surfaces were less resistant towards HF attack than the bulk glass. Accumulation of high Na levels in the surface occurred during the forming steep, however, decreased again during annealing. The optimized glass compositions were lower in soda release than the original formula.

The conditions in many areas of the warehouses were such that the stored glass products were exposed to condensation of atmospheric water for extended periods of the year. A major reason is the decreased inside temperature during daytime.

The manifested bloom contained all elements from the original glass composition, however, at an increased Al : Si ratio. Sulfur was not found. In a very distinct way, the bloom occured at surface flaws only, which were most certainly generated during the forming process.

Countermeasures are suggested with respect to 1) the mould sticking peroblem 2) the atmospheric conditions in the store and 3) the overall glass composition .

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์.....  
 สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก.....  
 ปีการศึกษา..... 2538.....  
 ลายมือชื่อนิติ.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....



## Acknowledgment

First, I will express my grateful acknowledgment to Dr. Reinhard Conradt, my advisor, for introducing me to the glass corrosion field, for giving me invaluable direction, and enthusiastic helping throughout this work.

Special acknowledgment is made to Ocean Glass Public Co., Ltd., for the good co-operation and for the financial support. It is hoped that this kind of industrial support for university research will become more widespread.

Finally, I feel very indebted to the following persons:

- Assist. Prof. Paipan Suntisuk, for her advice and care taking during my study
- Mrs. Nittaya Chutimatipakorn, Lab & Q.A. Section Head of Ocean Glass Public Co., Ltd., for her continued and good co-operation
- Miss Naruemon Suwattananont and Mr. Somchart Pluckphattanachai, my fellow students, for their assistance in some parts of the experiment.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## CONTENTS

	Page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgement.....	vi
List of Tables.....	x
List of Figures.....	xii
Chapter	
1 Introduction.....	1
Motivation.....	1
Objective and Scope.....	2
Literature Survey.....	3
2 Theoretical Part.....	5
H <sup>+</sup> , the Nonconformist Ion.....	5
Basic Reactions.....	7
Leaching.....	7
Network Dissolution.....	10
Solubility of Silica.....	10
Weathering.....	15
3 Experimental Part.....	17
Description of Experiments.....	17
Scope of Experimental Work.....	17
1. Tracing the Defect in the Production Line.....	17
1.1 Packing Materials.....	18
1.2 Atmospheric Conditions in Warehouses.....	20

2.	Surface Analysis of Glass Articles.....	22
2.1	Equipment.....	23
2.2	Etching.....	26
2.3	Extraction Test.....	36
3.	Reformulation of Glass Formula.....	39
3.1	Procedure.....	40
3.2	Batch Calculation.....	40
3.3	Reformulation.....	43
3.4	Batch Preparation.....	49
3.5	Melting and Annealing.....	49
3.6	Surface Analysis.....	50
4.	Characterization of Existing Bloom.....	50
4	Result.....	51
	Atmospheric Condition in Warehouses.....	51
	Surface Analysis of Freshly Produced Glass Articles.....	52
	1. Etching Tests.....	52
	2. Extraction Tests.....	59
	Surface Analysis of The Reformulated Glass.....	61
	Characterization of the Existing Bloom.....	69
5	Discussion.....	73
	Effects of Production History of Glass on Bloom Formation.....	73
	Characterization of Existing Bloom.....	75
	Effect of Glass Composition and Reformulation.....	76
	Suggestions.....	78
6	Conclusion.....	80



References.....	82
Appendices.....	84
Vita.....	xiv

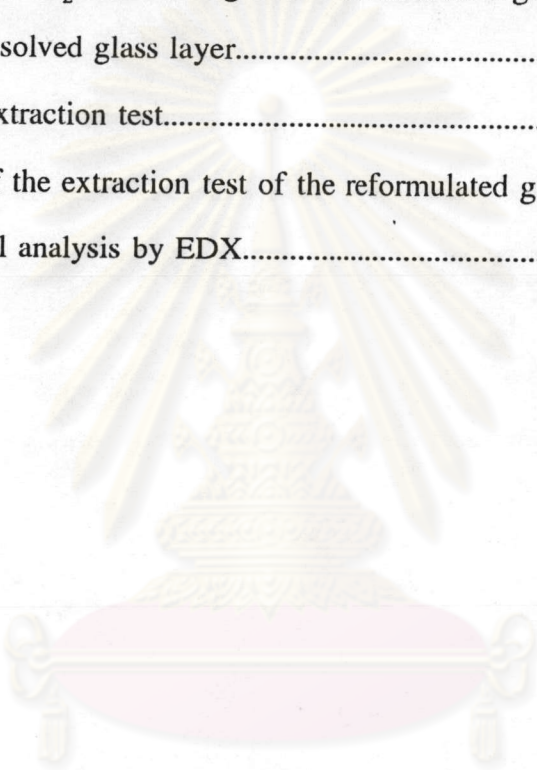


ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of Tables

Table	Page
3.1 Sulfur content of packing papers (%).....	18
3.2 Rechecked sulfur content (%).....	19
3.3 Sulfur content of packing papers (%).....	19
3.4 Schedule of hygrometer operation.....	21
3.5 Demonstration of the calculation of dissolved depths.....	30
3.6 Etching test of PB5.....	31
3.7 Description of samples.....	31
3.8 Etching of B1213NA.....	32
3.9 Data of electrode testing (in nm).....	33
3.10 Concentration of sodium by electrode.....	34
3.11 The amount of sodium in etching solution.....	35
3.12 Chemical composition of the commercial glass (original formula).....	41
3.13 Chemical analysis of raw materials.....	42
3.14 Comparison of glass formulas.....	43
3.15 Chemical composition of original glass formula.....	45
3.16 Chemical composition of N13.5.....	46
3.17 Chemical composition of N13.0.....	47
3.18 Chemical composition of N12.5.....	48
3.19 Batch composition of reformulated formulas.....	49
4.1 Dissolution depths of the reformulated glass in nm after intervals of 15 sec of HF etching .....	53
4.2 The amount of Na <sub>2</sub> O in etching solutions in nominal wt. % of the dissolved glass layer.....	54

4.3 Raw data of extraction test.....	59
4.4 Results of extraction test.....	60
4.5 Comparison between the flame photometry and the conductivity tests.....	61
4.6 Dissolution depths of the reformulated glass in nm after intervals of 15 sec of HF etching.....	62
4.7 Amount of Na <sub>2</sub> O in etching of the reformulated glasses in nominal wt. % of the dissolved glass layer.....	62
4.8 Data of extraction test.....	68
4.9 Results of the extraction test of the reformulated glass.....	68
4.10 Chemical analysis by EDX.....	70



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## List of Figures

Figure	Page
2.1 Sequence of the absorption of protons by the oxygen ion.....	6
2.2 Ionization of water.....	6
2.3 Na <sub>2</sub> O concentration profiles (in relative Na <sub>2</sub> O concentrations $c/c_0$ ) of a Na <sub>2</sub> O-CaO-SiO <sub>2</sub> glass (20-6-74 mol %) after leaching in 0.1 N HCl at 60 °C.....	8
2.4 Illustration of leaching mechanism.....	9
2.5 Solubility (or stability) diagram of silica in various pH.....	12
2.6 Speciation diagram of silica.....	13
2.7 Total silica dissolved from McInnes-Dole glass samples at 75 °C as a function of leaching time.....	14
2.8 Dissolution rate of McInnes-Dole glass as a function of the pH.....	14
2.9 Weathering process on a glass surface.....	16
3.1 Outline of warehouses.....	20
3.2 Surface analysis description chart.....	22
3.3 Sodium electrode calibration curve.....	24
3.4 Calibration curve of sodium.....	25
3.5 Illustration of etching process.....	27
3.6 Flow chart of the extraction procedure.....	37
3.7 Calibration curve for extraction test.....	39
3.8 Effect of replacement of SiO <sub>2</sub> (1 wt. %) by other oxides.....	39
3.9 Flow chart of the reformulation.....	40
4.1 Results from hygrometer WH2 29/06/95-06/07/95.....	51

4.2 Profiles of diss. depth in nm and wt. % of Na <sub>2</sub> O versus time of B1213NA and B1213A.....	55
4.3 Profiles of diss. depth in nm and wt. % of Na <sub>2</sub> O versus time of B1408NA and B1408A.....	56
4.4 Profiles of diss. depth in nm and wt. % of Na <sub>2</sub> O versus time of P0304NA and P0304A.....	57
4.5 Profiles of diss. depth in nm and wt. % of Na <sub>2</sub> O versus time of BG-NA and BG-A.....	58
4.6 Profiles of diss. depth in nm and wt. % of Na <sub>2</sub> O versus time of the original glass.....	64
4.7 Profiles of diss. depth in nm and wt. % of Na <sub>2</sub> O versus time of the N13.5.....	65
4.8 Profiles of diss. depth in nm and wt. % of Na <sub>2</sub> O versus time of the N13.0.....	66
4.9 Profiles of diss. depth in nm and wt. % of Na <sub>2</sub> O versus time of the N12.5.....	67
4.10 Illustration of glass surfaces with bloom.....	69
4.11 Micrograph of PB5 surface with scratches.....	71
4.12 Glass surface after cleaning with benzene.....	72
5.1 Profiles of distribution of Na <sub>2</sub> O on surfaces of non-annealed samples.....	74
5.2 Profiles of distribution of Na <sub>2</sub> O on surfaces of annealed samples.....	75
5.3 Corrosion of mould and PB5 surface.....	76
5.4 Profiles of distribution of Na <sub>2</sub> O on surfaces of the original and N12.5 glass sample.....	77