

ความคงทนต่อสาร เคมีของแก้วที่มีองค์ประกอบ เหมือน เส้นใยแร่



นาย กิศิษฐ เกษ

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาดำรงหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2536

ISBN 974-582-865-3

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019601

๑๙๗๗๐๑๙

**CHEMICAL DURABILITY OF GLASS WITH  
COMPOSITIONS OF MINERAL FIBRES**



**Mr. Pisit Geasee**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of Requirements**

**for the Degree of Master of Science**

**Department of Materials Science**

**Graduate School**

**Chulalongkorn University**

**1993**

**ISBN 974-852-865-3**

Thesis Title      Chemical Durability of Glass with Compositions  
                                 of Mineral Fibres  
By                      Mr. Pisit Geasee  
Department        Materials Science  
Thesis Adviser     Dr. Reinhard Conradt  
Thesis Co-adviser  Assoc. Prof. Preeda Pimkhaokham

---

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

*Thavorn Vajrabhaya*  
..... Dean of Graduate School  
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)



Thesis Committee

*Werasak Udomkichdecha*  
..... Chairman  
(Assist. Prof. Werasak Udomkichdecha, Ph.D.)

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

*P Pimkhaokham*  
..... Thesis Co-adviser  
( Assoc. Prof. Preeda Pimkhaokham )

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

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

พิมพ์ต้นฉบับบทความวิจัยวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

พิเศษ ตรี : ความคงทนต่อสารเคมีของแก้วที่มีองค์ประกอบเหมือนเส้นใยแร่

(Chemical Durability of Glass with Compositions of Mineral Fibres)

อ. ที่ปรึกษา : ดร. ไرنฮาร์ด คอนราท อ. ที่ปรึกษาร่วม รศ. ปรีดา พิมพ์ขาวชา,  
134 หน้า. ISBN 974-582-865-3

จุดมุ่งหมายของการวิจัยคือ การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบกับความคงทนต่อสารเคมีของแก้วที่มีองค์ประกอบเหมือนเส้นใยแร่, เปรียบเทียบอัตราการกัดกร่อนระหว่างชิ้นแก้วกับเส้นใย และท้ายที่สุดศึกษาผลกระทบของ คาร์บอนไดออกไซด์ ฟอสเฟต สารเคลือบผิว และสารละลายบัฟเฟอร์ที่ pH 5 ในส่วนของทฤษฎีได้คำนวณค่าพลังงานเสรีของการละลายจากวิธีการคำนวณหลายองค์ประกอบของนอร์มด้วยคอมพิวเตอร์ ในส่วนของการทดลองได้ทำการทดลองกับชิ้นแก้ว 4 ชนิด คือ แก้วบอโรซิลิเคท แก้วชนิดี slag และบะซอลต์ ซึ่งมีการปรับอัตราส่วนของแมกนีเซียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 37 องศา อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อสารละลาย 0.1 ต่อเซนติเมตร ในสารละลายแกมเบิลส์ (Gamble's) อิมิตัวของคาร์บอนไดออกไซด์

ผลการวิจัยพบว่าอัตราการละลายของชิ้นแก้วและเส้นใยมีลักษณะคล้ายกัน แก้วทุกชนิดค่อนข้างเสถียร ในสารละลายแกมเบิลส์อิมิตัวของคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าในสารละลายที่ไม่มีคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ pH 5 แก้วบะซอลต์ slag และบอโรซิลิเคทจะให้ผลที่สลับกัน คือมีอัตราการกัดกร่อนที่เร็วมากสำหรับแก้วบะซอลต์ และ slag และช้ามากสำหรับแก้วบอโรซิลิเคท ทั้งนี้เพราะองค์ประกอบพวกอัลคาไรต์และโบรอน ออกไปจากผิวแก้ว นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณของแมกนีเซียมออกไซด์ มีผลทำให้อัตราการกัดกร่อนลดลงด้วย



ภาควิชา ..... วัสดุศาสตร์ .....  
สาขาวิชา ..... เทคโนโลยีเซรามิก .....  
ปีการศึกษา ..... 2535 .....

ลายมือชื่อนิสิต .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

## C425902 : MAJOR CERAMICS TECHNOLOGY

KEY WORD: CHEMICAL DURABILITY / MINERAL FIBRES / THERMODYNAMICS OF GLASS

PISIT GEASEE : CHEMICAL DURABILITY OF GLASS WITH COMPOSITIONS OF  
MINERAL FIBRES. THESIS ADVISER : DR. REINHARD CONRADT, THESIS

CO-ADVISER : ASSOC. PROF. PREEDA PIMKHAOKHAM 134 PP. ISBN 974-582-865-3

The objective was the study of the relation between the composition and chemical durability of glass with the composition of man-made mineral fibres. The other purpose was to compare the corrosion rate of chip glass with results previously obtained from fibre compositions. Finally, the effect of  $\text{CO}_2$ , phosphate, binder, and buffer solution at pH 5 were also studied. In the theoretical part, Gibbs free energies of dissolution were computed using multicomponent norm calculation. In the experimental part, experiments were performed with four types of glasses, i.e; borosilicate glass, E glass, slag, and basalt, both with original MgO/CaO ratio and MgO free, exposed to a simulated extracellular lung fluid (Gamble's solution), at  $37^\circ\text{C}$ , and with a sample surface area to solution volume ratio of  $0.1\text{ cm}^{-1}$ : the  $\text{CO}_2$  partial pressure and pH were varied.

The same durability sequence was found as previously determined in flow experiments with fibres of very similar composition. All glasses were slightly more stable in  $\text{CO}_2$  (5%) saturated Gamble's solution than in  $\text{N}_2$  saturated one. At pH 5, the basic basalt and slag glasses assumed very high corrosion rates, whereas the borosilicate fibre JM became very durable. The latter finding is explained by the depletion of alkali and boron converting the depletion into a high silica alumina glass. Some evidence is presented that the MgO content of a glass causes an inhibited corrosion in the presence of a binder.



ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา.....2535

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....Reinhold Conradt

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....P. Pimkhao

## Acknowledgement

I would like to express my sincere gratitude and appreciation to my adviser, Dr. Reinhard Conradt, for his patience, invaluable assistance with the organization and writing of the manuscript and for all that I have learned from him. Without his constant guidance and encouragement, including a very frank and friendly attitude, this thesis would not have been accomplished. Special thanks to my co-adviser, Assoc. Prof. Preeda Pimkhaokham for his comments and continued interest.

I wish to express a sincere thanks to Miss Nang Sam Kham for her engaged assistance in many practical aspects of my work. The scope of experimentation would not have been carried out without her helping hand. I also owe thank to Mrs. Aree Poopaiboon for her advice, Miss Uraivan Leela-adisorn, Mr. Pichanon Suwannathada, Supat Posaya-wattanakul, Tweesak Kmolsakkamjohn, Anan Stheansauntorn and Ananchai Skulsuk for peer advice and assistance.

Finally I would like to express my love and gratitude to my father and mother. For their love and encouragement, I am grateful beyond expression.

The provision of free samples of binder and glass by Microfibre Co. Ltd., the partial support by Grunzweig + Hartmann ISOVER AG Germany, and the financial support by the Graduated School of Chulalongkorn University are gratefully acknowledged.



## Contents

	Page
Abstract (Thai) .....	IV
Abstract (English) .....	V
Acknowledgement .....	VI
List of Figures .....	IX
List of Tables .....	XIII
<b>Chapter</b>	
<b>I Introduction</b>	
1.1 Motivation, Objective and Scope .....	1
1.2 Literature Survey .....	3
<b>II Theoretical Part</b>	
2.1 Chemical durability of glass .....	5
2.2 Speciation of the aqueous phase .....	17
2.3 Speciation of the glass phase .....	25
2.4 Procedure of theoretical calculations .....	30
2.5 Results from theory .....	32
2.6 Discussion of results from theory .....	47
<b>III Experimental Part</b>	
3.1 Description and scope .....	51
3.2 Procedure and Equipment .....	55
3.2.1 Materials preparation .....	55
3.2.2 Sample preparation .....	72
3.2.3 Characterization of prepared samples .....	77
3.2.4 Corrosion tests .....	79
3.2.5 Corrosion characterization .....	81

Chapter	Page
IV Result	
4.1 Appearance of molten glasses .....	82
4.2 Density determination .....	84
4.3 Chemical analysis .....	85
4.4 Morphology .....	86
4.5 Corrosion rate of chip samples and fibre samples .....	90
V Discussion	
5.1 Effect of phosphate on the corrosion rate of glass ...	97
5.2 Effect of composition and CO <sub>2</sub> .....	98
5.3 Effect of binder on the glass corrosion .....	99
5.4 Comparison of the corrosion rate between Gamble's solution and buffer solution at pH 5 .....	100
5.5 Effect of geometry on the corrosion rate of glass ....	100
5.6 The Relation between dissolution Gibbs free energy and corrosion rate of glass .....	101
VI Summary .....	108
Reference .....	111
Appendix .....	113
Vita .....	XIV



## List of Figures

Figure	Page
1.1 Flow chart of thesis work .....	3
1.2 Corrosion rate versus dissolution Gibbs free energy .....	4
2.1 Reaction of glass in aqueous solution .....	8
2.2 Weathering process on glass surface .....	9
2.3 Dissolution rate dependence on pH .....	11
2.4 Dissolving of fibre (cylindrical shape) .....	12
2.5 Effect of binder on glass surface .....	13
2.6 Thermodynamic cycle of glass dissolving process .....	16
2.7 Solubility diagram of silica in water .....	24
2.8 Solubility diagram of $Al_2O_3$ , $B_2O_3$ and $Cr_2O_3$ in various pH...	33
2.9 Solubility diagram of $Fe_2O_3$ , $SiO_2$ and $ZrO_2$ in various pH....	34
2.10 Solubility diagram of $TiO_2$ , $BaO$ and $CaO$ in various pH .....	35
2.11 Solubility diagram of $CdO$ , $MgO$ , $MnO$ and $PbO$ in various pH...	36
2.12 Solubility diagram of $FeO$ , $SrO$ and $ZnO$ in various pH .....	37
2.13 Solubility diagram of $K_2O$ , $Li_2O$ and $Na_2O$ in various pH .....	38
2.14 Solubility diagram of $CO_2$ , $P_2O_5$ and $H_2SO_4$ in various pH ....	39
2.15 General form of solubility diagrams .....	47
2.16 Speciation diagram of $SiO_2$ .....	48
3.1 Experimental description flow chart .....	52
3.2 The flow chart of sample preparation and corrosion tests....	53

Figure	Page
3.3 Clay crucible and commercial crucible .....	56
3.4 Clay crucible put on the top of commercial crucible.....	57
3.5 High temperature gas furnace .....	57
3.6 Support, container and tweezer .....	59
3.7 Heating chamber .....	60
3.8 Temperature calibration system.....	62
3.9 N <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> flow system .....	63
3.10 Decreasing of pH with gas saturation time .....	64
3.11 Increasing of pH after exposure in the heating chamber, re-bubble every 2 days .....	65
3.12 SEM of un-etched samples and sample etched with 5% HF+ 5% HNO <sub>3</sub> .....	67
3.13 SEM of sample etched with 2% HF + 5% HNO <sub>3</sub> .....	68
3.14 SEM of JM1 and B1 sample etched with selected conditions....	69
3.15 SEM of S1 and E1 samples etched with selected conditions....	70
3.16 Fibrization process .....	76
3.17 Underhook weighing method .....	78
3.18 Two types of experimental design .....	80
4.1 SEM morphology of E glass surface after corrosion test .....	86
4.2 SEM morphology of basalt, JM and slag glasses after corrosion test .....	87
4.3 SEM morphology of basalt and slag before and after corrosion test; sample coated with binder .....	88
4.4 SEM morphology of basalt and E glass fibres before and after corrosion test .....	89

Figure	Page
4.5	Dissolution rate of glasses in Gamble's solution ..... 90
4.6	Dissolution rate of glasses in Gamble's solution saturated with N <sub>2</sub> ..... 92
4.7	Dissolution rate of glasses in phosphate free Gamble's solution ..... 93
4.8	Dissolution rate of sample coated and un-coated binder test with Gamble's solution ..... 94
4.9	Dissolution rate of glasses in buffer solution at pH 5 ..... 95
5.1	Relation between dissolution velocity $v$ and Gibbs free energy of hydration in Gamble's solution ..... 102
5.2	Relation between dissolution velocity $v$ and Gibbs free energy of hydration test with Gamble's solution compared with referent glasses ..... 102
5.3	Relation between dissolution velocity $v$ and Gibbs free energy of hydration in Gamble's which C-S-H phase formation ..... 103
5.4	Relation between dissolution velocity $v$ and Gibbs free energy of hydration in Gamble's saturated with N <sub>2</sub> ..... 103
5.5	Relation between dissolution velocity $v$ and Gibbs free energy of hydration at pH 5 ..... 104
5.6	Relation between dissolution velocity $v$ and Gibbs free energy of hydration at pH 5 (taken alkali out during calculation of G values ..... 104
5.7	Relation between dissolution velocity $v$ and Gibbs free energy of hydration test with samples coated with binder ... 105
5.8	SEM morphology of TEL glass coated with binder ..... 107

## List of tables

Table	Page
2.1 Gibbs free energies $G$ of aqueous species of selected oxides at $T = 298 \text{ K}$ .....	19
2.2 Different species of silica in aqueous solution at various pH .....	24
2.3 Molar mass $M_k$ and Gibbs free energy $G_k$ of compound $k$ .....	27
2.4 Balance sheet of CIPW norm calculation .....	30
2.5 Calculation table of Gibbs free energy of hydration of glass .....	32
2.6 Summary of hydration reaction of selected oxides .....	40
2.7 Gibbs free energy $G$ of hydration for selected oxide compounds at varied pH values .....	44
2.8 Compounds constituting the glasses .....	46
2.9 Dissolution Gibbs free energy calculation from the model ....	46
3.1 Batch compositions of clay crucible .....	56
3.2 Pre-test of container .....	59
3.3 Optimizing the local and temporal temperature homogeneity of the chamber .....	61
3.4 Regulator calibration data .....	64
3.5 Etching condition data .....	66
3.6 The composition of Gamble's solution and solution buffer at pH 5 .....	71

Table	Page
3.7 Binder composition .....	72
3.8 Glass compositions in wt% oxides .....	73
3.9 Batch composition and properties .....	74
4.1 Appearance of glass melting .....	82
4.2 Density determination .....	84
4.3 Chemical analysis .....	85
4.4 Glass dissolved in Gamble's solution .....	90
4.5 Glass dissolved in Gamble's solution saturated with N <sub>2</sub> .....	92
4.6 Glass dissolved in Gamble's solution with no phosphate .....	93
4.7 Glass dissolved in Gamble's solution with samples coated with binder.....	94
4.8 Glass dissolved in buffer solution at pH 5 .....	95
5.1 A comparative dissolution rate of glasses in Gamble's and phosphate free solution .....	97
5.2 A comparative dissolution rate of glasses in Gamble's solution and solution saturated with N <sub>2</sub> .....	98
5.3 A comparative dissolution rate of glasses in Gamble's solution; glass samples coated or not coated with binder ....	99
5.4 A comparative dissolution rate of glasses in Gamble's solution at pH 5 .....	100
5.5 A comparative dissolution rate of chip samples and fibre samples .....	101