

การพัฒนาผลิตภัณฑ์เซรามิก โครงสร้างจากเต้าแกลบ

นางสาว อูมาพร สังข์วรรณะ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6570-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



4 5 7 2 5 9 8 4 2 3

DEVELOPMENT OF STRUCTURAL CERAMIC PRODUCTS FROM RICE HUSK ASH



Miss Umaporn Sangwana

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN: 974-17-6570-3

อุมาพร สังข์วรรณะ : การพัฒนาผลิตภัณฑ์เซรามิกโครงสร้างจากเถ้าแกลบ. (DEVELOPMENT OF STRUCTURAL CERAMIC PRODUCTS FROM RICE HUSK ASH) อ. ที่ปรึกษา : ดร. ศิริพันธ์ เจียมศิริเลิศ, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร. ผกามาศ แซ่หว่าง, 130 หน้า. ISBN 974-17-6570-3.

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมผลิตภัณฑ์เซรามิกโครงสร้างจากเถ้าแกลบ (RHA) ซึ่งเป็นแหล่งให้ซิลิกา ผสมกับตะกอนน้ำทิ้งจากกระบวนการชุบผิวของโรงงานอลูมิเนียม (WS) เปรียบเทียบกับอะลูมินาเชิงพาณิชย์ (SRM30) ซึ่งเป็นแหล่งของอะลูมินา โดยขึ้นรูปขึ้นงานด้วยวิธีแบบ วัสดุบดผสมแบบเปียกใน อัตราส่วนของ RHA:WS และ RHA:SRM30 เป็น 80:20 60:40 40:60 และ 20:80 ในการศึกษาที่ใช้สารช่วย กระจายตัว 0.2 % และน้ำ 60 % โดยน้ำหนัก บดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ขึ้นงานถูกเผาด้วยเตาไฟฟ้าที่ อุณหภูมิ 1300 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นงานที่เตรียมได้วิเคราะห์หา การเกิดมัลไลต์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าชิ้นงาน RHA/WS เริ่มเกิดมัลไลต์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส และ RHA/SRM30 เริ่มเกิดมัลไลต์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองจึงเลือกใช้ตะกอนน้ำ ทิ้งเป็นแหล่งให้อะลูมินาในงานวิจัยต่อไป

การศึกษาผลของปริมาณสารช่วยกระจายตัวที่ใช้ในสลิป ซึ่งบดผสมวัสดุแบบเปียกในอัตราส่วน RHA:WS_H (WS ที่ผ่านการเผาไอน้ำแล้ว) เป็น 40:60 30:70 และ 20:80 ใช้น้ำ 60 % โดยน้ำหนัก ได้ ทดลองปรับปริมาณสารช่วยกระจายตัวเป็น 0.1 0.2 0.3 0.4 และ 0.5 % โดยน้ำหนัก บดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าปริมาณสารช่วยกระจายตัวที่เหมาะสมสำหรับสลิป RHA:WS_H อัตราส่วนเป็น 40:60 30:70 และ 20:80 เป็น 0.3 0.3 และ 0.4 % โดยน้ำหนักตามลำดับ

การศึกษาผลของขนาดอนุภาคต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ เตรียมขึ้นงานด้วยการบดผสมแบบเปียกใน อัตราส่วน RHA:WS_H เป็น 40:60 30:70 และ 20:80 ใช้สารช่วยกระจายตัว 0.3 0.3 และ 0.4 % และน้ำ 60 % โดยน้ำหนัก บดผสม 10 และ 48 ชั่วโมง ขึ้นงานถูกเผาด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1400 และ 1700 องศา เซลเซียส เป็นเวลา 1 และ 2 ชั่วโมง ตามลำดับ จากนั้นวิเคราะห์เฟส องค์ประกอบ โครงสร้างจุลภาค สมบัติ ทางกายภาพ ได้แก่ ความหนาแน่น การหดตัว และความพรุนตัว สมบัติทางกล ได้แก่ ยังโมดูลัส ความ แข็งแรง ความแข็ง และความเหนียว และสมบัติเชิงความร้อน ได้แก่ สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน และความต้านทานการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน พบว่าอัตราส่วน RHA:WS_H เป็น 30:70 เวลา บดผสม 24 ชั่วโมง เป็นชิ้นงานที่มีสมบัติทั้งหมดดีที่สุด

ภาควิชา	วัสดุศาสตร์	ลายมือชื่อนิสิต.....	อุมาพร สังข์วรรณะ
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....	Dr. J.
ปีการศึกษา	2547	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....	Phat S.

4572598423 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: Rice husk ash / Alumina sources / Alumina waste / Mullite

UMAPORN SANGWANNA: DEVELOPMENT OF STRUCTURAL CERAMIC PRODUCTS FROM RICE HUSK ASH. THESIS ADVISOR: SIRITHAN JIEMSIRILERS, Ph. D. THESIS CO-ADVISOR : PAKAMARD SAEWONG, Ph. D. 137 pp. ISBN 974-17-6570-3.

In this research, mullite based products are developed from rice husk ash (RHA) which is the silica source and waste sediment (WS) from the aluminum industry which give alumina. Effectiveness of WS on mullitization is studied in comparison with a commercial grade alumina powder (SRM30). WS and SRM30 are mixed with RHA by weight ratios of RHA:WS/SRM30 are 80:20, 60:40, 40:60 and 20:80. The mixtures are wet milled with additions of 0.2 wt% deflocculant and 60 wt% water. Samples are formed by slip casting and fired at 1300, 1400 and 1500 °C for 2 hours. Mullite formation is observed in RHA/WS and RHA/SRM30 at 1300 and 1500 °C, respectively. WS, therefore, is selected as the alumina source for fabrication.

To determine amount of the deflocculant suitable for the fabrication, wt% of the deflocculant is varied stepping up from 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5. The ratios of RHA:WS_H (WS has been heated) for this study are 40:60, 30:70 and 20:80. Each composition is wet milled for 24 hours with 60 wt% water added. The appropriate amount of deflocculant for RHA:WS_H = 40:60, 30:70 and 20:80 slips is 0.3, 0.3 and 0.4 wt%, respectively.

The influence of particle size of the solids in the slips on the properties of products is investigated. The slips of RHA:WS_H = 40:60, 30:70 and 20:80 with additions of the deflocculant by 0.3, 0.3 and 0.4wt%, respectively and 60 wt% water are prepared. The milling time is set at 10 and 24 hours. The samples are slip casted and fired at 1400 °C for 2 hours and subsequently at 1700 °C for 1 hour. The properties of the fired samples, i.e. the composition, phases, microstructure, physical mechanical and thermal properties are characterized. RHA:WS_H = 30:70 sample with milling time 24 hours has the best properties.

Department	Materials Science	Student's signature	<i>Umaporn Sangwan</i>
Field of study	Ceramic Technology	Advisor's signature	<i>Sirithan Jiemsirilers</i>
Academic year	2004	Co-advisor's signature	<i>Pakamard Sae Wong</i>

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my sincere gratitude to my advisor, Dr. Pakamard Saewong, for her suggestion, encouragement and for all that I have learnt from her throughout this research.

I am deeply grateful to the Metal and Material Technology Center (MTEC) and MTEC staff for their assistance and financial support in this research.

I appreciate the helpful advices and comments in my research from Dr. Sirithan Jiemsirilers and Prof. Dr. Shigetaka Wada.

Many thanks to all my friends at MTEC and the Department of Materials Science for their friendship and backing. Finally, I am greatly thankful to my family for their love and support.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	Page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English)	v
Acknowledgements.....	vi
Contents.....	vii
List of Tables.....	xi
List of Figures.	xii
Chapter 1 Introduction.....	1
Chapter 2 Literature reviews.....	3
2.1 Silica from rice husk ash.....	3
2.1.1 Thermal decomposition of RH.....	3
2.1.2 Transformation phases of RHA at elevated temperature.....	5
2.1.3 Specific surface area of RHA.....	8
2.2 Rice husk ash from power plants.....	10
2.3 Aluminum hydroxide from waste sediment of aluminum industry.....	10
2.4 Mullite.....	11
2.4.1 Composition structure and phase relation of mullite.....	11
2.4.2 Mullite synthesis.....	12
2.4.2.1 Sintered mullite.....	12
2.4.2.2 Fused mullite.....	13
2.4.2.3 Chemical mullite.....	14
2.4.3 Mullite processing.....	15
2.4.3.1 Reaction sintering of Al_2O_3 and SiO_2 reactants.....	15
2.4.3.2 Other processing routes.....	16
2.4.4 Properties of mullite.....	16
2.4.4.1 Mechanical properties.....	16
2.4.4.2 Thermal properties.....	19
2.4.4.3 Applications of mullite.....	20

CONTENTS (Cont.)

	Page
2.5 Slip casting.....	20
2.5.1 Slip casting process by plaster mold.....	21
2.5.2 Surface chemistry.....	23
2.5.3 Rheology of slip.....	25
2.5.3.1 Time independent rheology.....	26
2.5.3.2 Time dependent rheology.....	27
Chapter 3 Experimental Procedures.....	29
3.1 Plaster mold Preparation.....	29
3.2 Characterizations of raw materials.....	31
3.2.1 Density, particle size and size distribution.....	31
3.2.2 Phase, composition and thermal behavior.....	32
3.2.3 Microstructure.....	33
3.3 Influence of Al ₂ O ₃ source to mullite formation.....	33
3.4 Effect of deflocculant amount on rheology.....	34
3.5 Effect of size of solids content on properties of the final product.....	35
3.5.1 Slip preparation and casting.....	35
3.5.2 Firing conditions.....	37
3.5.3 Characterizations of the fired specimens.....	38
3.5.3.1 Composition and phase analysis.....	38
3.5.3.2 Microstructure.....	38
3.5.3.3 Physical properties.....	38
3.5.3.4 Mechanical properties.....	39
3.5.3.5 Thermal properties.....	42
Chapter 4 Results and Discussions.....	43
4.1 Characterizations of raw materials.....	43
4.1.1 Density, particle size and size distribution.....	43
4.1.2 Composition and phase.....	45

CONTENTS (Cont.)

	Page
4.1.3 Microstructures.....	47
4.1.4 Thermal behavior.....	48
4.2 Influence of Al ₂ O ₃ source to mullite formation.....	51
4.2.1 Particle size and size distribution of the solids in the slips.....	51
4.2.2 Phase analysis.....	53
4.3 Effect of deflocculant amount on rheology.....	60
4.4 Effect of size of solids content on properties of the final product	64
4.4.1 Particle size and size distribution.....	64
4.4.2 Densities of slip.....	65
4.4.3 Characterizations of the fired specimens.....	66
4.4.3.1 Composition and phase analysis.....	66
4.4.3.2 Microstructure.....	70
4.4.3.3 Physical properties.....	72
4.4.3.4 Mechanical properties.....	77
4.4.3.5 Thermal properties.....	82
Chapter 5 Conclusion.....	85
Chapter 6 Further works.....	86
References.....	87
Appendices.....	92
Appendix A Compositions from XRF of raw materials	93
Appendix B Thermal analysis of raw materials	96
Appendix C Estimate of compositions of RHA/SRM30 and RHAWS samples before and after mullitization.....	101
Appendix D Samples compositions in specimens from XRF and calculation... and Compositions from XRF of Specimens after Fired 1700 °C...	102
Appendix E Physical properties of samples after fired at 1400 °C for 2 hours..	110
Appendix F Physical properties of samples after fired at 1700 °C for 2 hours..	116

CONTENTS (Cont.)

	Page
Appendix G Young's modulus and flexural strength at room temperature of specimens fired 1700 °C for 1 hour.....	122
Appendix H Vicker hardness and fracture toughness of specimens fired 1700 °C for 1 hour.....	128
Appendix I Thermal shock resistance of specimens fired 1700 °C for 1 hour...	134
Biography.....	137



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

	Page
<u>Table 2.1</u> SSA (S_{BET}) and specific pore volume of calcined RH.....	9
<u>Table 3.1</u> Condition for XRD.	32
<u>Table 3.2</u> Slip composition with difference Al_2O_3 sources.	33
<u>Table 3.3</u> Conditions of slip preparation.	36
<u>Table 4.1</u> Density and average particle size of the raw materials.	43
<u>Table 4.2</u> %Oxide contents of RHA from XRF analysis.....	45
<u>Table 4.3</u> %Oxide contents of WS from XRF analysis.....	46
<u>Table 4.4</u> Average particle size of RHA/SRM30 and RHAWS slips milled overnight.....	51
<u>Table 4.5</u> Estimate of composition of the RHA/SRM30 samples.....	56
<u>Table 4.6</u> Composition estimate in the RHAWS samples.....	59
<u>Table 4.7</u> Average particles size of solids in the slips.....	64
<u>Table 4.8</u> Densities of RHAWS slips.....	65
<u>Table 4.9</u> Sample compositions in specimens from XRF and calculation.....	66
<u>Table 4.10</u> Estimate of phase contents, using the data from XRF analysis.....	67
<u>Table 4.11</u> Properties of 3S sample and commercial mullite grade products.....	84

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

	Page
<u>Figure 2.1</u> TGA, DTG and DTA curves of RH.....	4
<u>Figure 2.2</u> DSC of RHA fired at 1200 °C for 3 hours.....	5
<u>Figure 2.3</u> XRD pattern of RHA prepared at different temperature.....	6
<u>Figure 2.4</u> XRD patterns of RHA from different treatments.....	8
<u>Figure 2.5</u> Variation of SSA of RHA with different temperature and soaking time.....	9
<u>Figure 2.6</u> Phase equilibrium diagram of Al ₂ O ₃ -SiO ₂ system.....	12
<u>Figure 2.7</u> Mullitizations routes.....	14
<u>Figure 2.8</u> The sintering behaviors of RSQ (S) = quartz and α- Al ₂ O ₃ by slip casing.....	15
<u>Figure 2.9</u> Bending strength and fracture toughness of mullite compared to other materials.....	17
<u>Figure 2.10</u> (a) Flexural strength and (b) fracture toughness at room temperature and 1300 °C in air versus Al ₂ O ₃ content.....	18
<u>Figure 2.11</u> Microhardness of mullite, Al ₂ O ₃ , SiC as a function of temperature.....	18
<u>Figure 2.12</u> (a) Thermal capacity and (b) conductivity plotted versus temperature.....	19
<u>Figure 2.13</u> (a) The formation of cast body in slip casting (b) Drain Casting (c) Solid Casting.....	22
<u>Figure 2.14</u> Diagram of a ceramic production process.....	23
<u>Figure 2.15</u> Green-cast density and % diametrial shrinkage of solid Al ₂ O ₃ cylinders.....	24
<u>Figure 2.16</u> (a) and (b) Time-independent rheologies.....	26
<u>Figure 2.17</u> Steady-shear-viscosity curves of SiC (NFO: SiC commercial) powder slurry dispersed with 0.25 wt% of different deflocculants (T: Targon).....	27
<u>Figure 2.18</u> shows two time-dependent rheologies measured at constant shear rate....	27
<u>Figure 3.1</u> (a) The plaster slurry was poured onto the arranged bars (b) The plaster mold after complete setting and the removals of the rectangular bars and flat bottom container.....	30
<u>Figure 3.2</u> The crucible plaster mold.....	30

LIST OF FIGURES (Cont.)

	Page
<u>Figure 3.3</u> Profile I for firing the cast bodies with difference Al_2O_3 sources.....	34
<u>Figure 3.4</u> Temperature profiles for biscuit firing (a), and for body sintering (b).....	37
<u>Figure 3.5</u> Cracks develops after the indentation.....	41
<u>Figure 4.1</u> Particle size distribution of raw materials.....	44
<u>Figure 4.2</u> XRD pattern of RHA.....	45
<u>Figure 4.3</u> XRD pattern of WS.....	46
<u>Figure 4.4</u> SEM micrographs of RHA (a-c) and WS (d-f).....	47
<u>Figure 4.5</u> Thermogravitic Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA) of RHA.....	48
<u>Figure 4.6</u> Thermogravitic Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA) of SRM30.....	49
<u>Figure 4.7</u> Thermogravitic Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA) of WS.....	49
<u>Figure 4.8</u> Particle size distribution of RHA/SRM30 slips milled overnight (24 hours)....	52
<u>Figure 4.9</u> Particle size distribution of RHA/WS slips milled overnight (24 hours).....	52
<u>Figure 4.10</u> SEM micrographs of RHA/SRM30 and RHA-S/WS slips.....	53
<u>Figure 4.11</u> XRD patterns of RHA/SRM30 specimens fired at 1300 °C for 2 hours.....	54
<u>Figure 4.12</u> XRD patterns of RHA/SRM30 specimens fired at 1400 °C for 2 hours.....	54
<u>Figure 4.13</u> XRD patterns of RHA/SRM30 specimens fired at 1500 °C for 2 hours.....	55
<u>Figure 4.14</u> XRD patterns of RHA/WS specimens fired at 1300 °C for 2 hours.....	57
<u>Figure 4.15</u> XRD patterns of RHA/WS specimens fired at 1400 °C for 2 hours.....	57
<u>Figure 4.16</u> XRD patterns of RHA/WS specimens fired at 1500 °C for 2 hours.....	58
<u>Figure 4.17</u> Shear stress and shear rate of RHA:WS=40:60 slip with various %DarvanC addition, milled overnight (24 hours).....	60
<u>Figure 4.18</u> Viscosity and shear rate of RHA:WS=40:60 slip with various %DarvanC addition, milled overnight (24 hours).....	61

LIST OF FIGURES (Cont.)

	Page
<u>Figure 4.19</u> Shear stress and shear rate of RHA:WS=30:70 slip with various %DarvanC addition, milled overnight (24 hours).....	61
<u>Figure 4.20</u> Viscosity and shear rate of RHA:WS=30:70 slip with various %DarvanC addition, milled overnight (24 hours).....	62
<u>Figure 4.21</u> Shear stress and shear rate of RHA:WS=20:80 slip with various %DarvanC addition, milled overnight (24 hours).....	62
<u>Figure 4.22</u> Viscosity and shear rate of RHA:WS=20:80 slip with various %DarvanC addition, milled overnight (24 hours).....	63
<u>Figure 4.23</u> Particle size distribution of RHA/WS slips milling time 13 hrs (4L, 3L, 2L) and 48 hrs (4S, 3S, 2S).....	64
<u>Figure 4.24</u> The specimens were fabricated from slips containing (Left) too large particles and (Right) right size particles.....	65
<u>Figure 4.25</u> XRD patterns of 4L, 3L and 2L specimens fired at 1400 °C for 2 hours.....	68
<u>Figure 4.26</u> XRD patterns of 4L, 3L and 2L specimens fired at 1700 °C for 2 hours.....	68
<u>Figure 4.27</u> XRD patterns of 4S, 3S and 2S specimens fired at 1400 °C for 2 hours.....	69
<u>Figure 4.28</u> XRD patterns of 4S, 3S and 2S specimens fired at 1700 °C for 2 hours.....	69
<u>Figure 4.29</u> SEM micrographs of specimens fired at 1700 °C.....	71
<u>Figure 4.30</u> Percent linear firing of shrinkage of the specimens fired at 1400 (dotted bar) and 1700 °C (shaded bar).....	73
<u>Figure 4.31</u> Density, apparent porosity and percent water absorption of the specimens fired at 1400 (dotted line) and 1700 °C (solid line).....	74
<u>Figure 4.32</u> Optical microscope observations of specimens fired 1700 °C.....	75
<u>Figure 4.33</u> % Porosity of specimens fired at 1700 °C by image analysis.....	76
<u>Figure 4.34</u> Young's modulus of specimens fired at 1700 °C for 1 hour.....	78
<u>Figure 4.35</u> Flexural strength, Vicker hardness and fracture toughness of specimens fired at 1700 °C for 1hour.....	80