

การสังเคราะห์มีลไลต์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ

นายคชินท์ สายอินทวงศ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2546

ISBN 974-17-4600-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF MULLITE USING SILICA FROM RICE HUSK

Mr. Kachin Saiintawong

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Master of Science in Ceramic Technology

Department of Material Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2003

ISBN 974-17-4600-8

Thesis Title Synthesis mullite using silica from rice husk
By Mr. Kachin Saiintawong
Field of Study Ceramic Technology
Thesis Advisor Chair Professor Shigetaka Wada
Thesis Co-advisor Angkhana Jaroenworuluck, Ph.D

Accepted by the Faculty of science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfilment of the Requirements for the Master's Degree



.....Dean of Faculty of science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

.....Thesis Advisor
(Chair Professor Shigetaka Wada, Ph.D)

.....Thesis Co-advisor
(Angkhana Jaroenworuluck, Ph.D)

.....Member
(Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D)

.....Member
(Sirithan Jiemsirilars, Ph.D)

คชินท์ สายอินทวงศ์ : การสังเคราะห์มัลไลต์โดยใช้ซิลิกาจากแกลบ. (SYNTHESIS OF MULLITE USING SILICA FROM RICE HUSK) อ.ที่ปรึกษา : ศ.ดร. ชีเกตากะ วาดะ
อ.ที่ปรึกษาร่วม : ดร. อังคณา เจริญวรลักษณ์, 113 หน้า. ISBN 974-17-4600-8

มัลไลต์เป็นวัสดุทางเซรามิกที่มีความทนทานต่อความเค้นที่อุณหภูมิสูง มีความทนทานต่อสารเคมี มีความแข็งแรงดีที่อุณหภูมิสูงและมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำ มัลไลต์นำมาใช้งานในอุตสาหกรรมวัสดุทนไฟและนำมาใช้ร่วมกับวัสดุทางเซรามิกอื่นๆ ในลักษณะเป็นคอมโพสิต สูตรทางเคมีของมัลไลต์นั้นจะประกอบไปด้วยอลูมินา 72 เปอร์เซ็นต์ และซิลิกา 28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ในการทดลองนี้เป็นการสังเคราะห์มัลไลต์โดยใช้อลูมินาจากอุตสาหกรรมอลูมิเนียมเปรียบเทียบกับอลูมินาที่บริสุทธิ์ และใช้ซิลิกาจากกระบวนการสังเคราะห์ซิลิกาจากแกลบซึ่งซิลิกาที่ได้นี้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูง(มากกว่า 280 ตารางเมตรต่อกรัม) และมีความบริสุทธิ์มากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ เริ่มต้นจากการนำเอาอลูมินาและซิลิกามาผสมกันตามอัตราส่วนที่จะทำให้เกิดมัลไลต์โดยใช้หม้อบดเป็นตัวผสม แล้วนำไปอบให้แห้งและนำไปขึ้นรูปโดยใช้เครื่องอัดนำไปเผาที่อุณหภูมิช่วง 1400-1700 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในการขึ้นไฟแตกต่างกันไป

การวิเคราะห์และการตรวจสอบนั้นใช้เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ตรวจสอบเฟสของมัลไลต์ ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค ใช้หลักการของอาร์คิมิดีสในการหาความหนาแน่นและการดูดซึมน้ำของชิ้นงานซึ่งจากการทดลองนั้นสามารถสังเคราะห์มัลไลต์ได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในการขึ้นไฟ 3 ชั่วโมงและเมื่อเผาชิ้นงานจนถึงอุณหภูมิ 1700 องศาเซลเซียสจะได้มัลไลต์เซรามิกที่มีความหนาแน่นของชิ้นงานสูงกว่า 98 เปอร์เซ็นต์ของความหนาแน่นทางทฤษฎี

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา 2546

ลายมือชื่อนิสิต...คชินท์ สายอินทวงศ์.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา...S. Wada.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม...อ.อังคณา เจริญวรลักษณ์.....

##4572233323 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: SILICA FROM RICE HUSK/ SYNTHESIS OF MULLITE POWDER/

ALUMINA SOURCE FROM INDUSTRIAL WASTE/MULLITE CERAMIC FABRICATION

KACHIN SAIINTAWONG: SYNTHESIS OF MULLITE USING SILICA FROM RICE

HUSK.THESIS ADVISOR: PROF. SHIGETAKA WADA, Ph.D.

THESIS CO-ADVISOR:DR.ANGKHANA JAROENWORALUCK, Ph.D.

ISBN 974-17-4600-8.

Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) has good creep resistance, chemical durability, strength at high temperature with low thermal expansion. It has been used in ceramic industries as refractory and composite materials. Stoichiometric mullite has a composition of 72 wt% Al_2O_3 and 28 wt% SiO_2 . In this research, mullite was synthesized using local raw materials which are low cost. Al_2O_3 was from aluminium waste industry, having high specific surface area (over $130\text{ m}^2/\text{g}$) compared with commercial alumina. SiO_2 was from treatment of rice husk which is an agricultural waste material abundantly available in Thailand. This silica was amorphous silica with a high specific surface area (over $280\text{ m}^2/\text{g}$) and high purity ($>99\%$ SiO_2). A mixture of Al_2O_3 and SiO_2 in stoichiometric composition was mixed in ball mill and dried on a hot plate with stirring. Mullite ceramic were fabricated by pressing process, and then sintered at temperatures $1400\text{-}1700^\circ\text{C}$ with varied soaking times. Characterizations for phase analysis, microstructure, density and mechanical property were performed by XRD, SEM, Archimedes' method, and 3-point bending test, respectively. Phase of mullite was obtained after sintering the mixture at 1400°C for 3 hours. Reaction bonded mullite ceramic attained 98% of theoretical density at 1700°C .

Department Material Science

Field of study Ceramic Technology

Academic year 2003

Student's signature.....*Kachin Sainawong*.....

Advisor's signature.....*S. Wada*.....

Co-advisor's signature.....*Angkhana Jaroenworalluck*.....

Acknowledgements

I would like to express my sincere thanks to Professor Dr. Shigetaka Wada for guiding me the way to do experiment, and supporting knowledge from his experience for many years in ceramic field.

I also would like to extend many thanks to Dr. Angkana Jararoenworuluck for advising and teaching how to interpret the obtained results at The national Metal and Materials Technology Center (MTEC), Associate Professor Dr. Supatra Jinawath and Dr. Sirithan Jiemsirilers and all lecturers of Materials Science Department for knowledge and helpful comments.

I would like to acknowledge The National Metal and Materials Technology Center (MTEC) and The National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for the TGIST scholarship. I also would like to acknowledge Miss Neenawan Supakumnerd from Thai ceramic company, Miss Supaluk Kanjanopas from Siamsanitaryware industry (Nongkae) for their characterization of raw materials, Dr.Jintamai Suwanprateeb for strength measurement, and MTEC staff for SEM observation.

Finally, I would to thank all my friends at the Department of Materials Science for their support and assistance.

CONTENTS

	Page
Abstract (Thai).....	iv
Abstract (English).....	v
Acknowledgements.....	vi
Contents.....	vii
List of tables.....	ix
List of figures.....	x
Chapter 1 Introduction.....	1
Chapter 2 Literature review.....	3
2.1 Crystal chemistry of mullite.....	3
2.2 Synthesis of mullite.....	6
2.3 Properties of mullite ceramics.....	14
2.4 Application of mullite.....	23
Chapter 3 Experimental procedure.....	30
3.1 Process flow chart.....	30
3.2 Raw materials and composition of sintered mullite.....	31
3.2.1 Raw material.....	31
3.2.2 Raw material characterization.....	32
3.2.3 Composition and preparation of synthesis mullite.....	33
3.3 Characterization of sintered specimens.....	35
3.3.1 Shrinkage.....	35
3.3.2 Bulk density and relative density.....	35
3.3.3 Water absorption.....	37
3.3.4 Phase analysis by X-Ray diffraction (XRD).....	37
3.3.5 Microstructure examination by SEM.....	38
3.3.6 Thermal expansion coefficient.....	38
3.3.7 Bending strength.....	38
Chapter 4 Experimental result and discussion.....	39
4.1 Raw materials characteristic.....	39

Content (Cont.)

	page
4.1.1 Particle size distribution determination.....	39
4.1.2 Specific surface area.....	43
4.1.3 Phase analysis of raw materials by XRD.....	44
4.1.4 Composition of starting materials analyzed by XRF.....	46
4.2 Characterization of sintered specimens.....	47
4.2.1 Shrinkage.....	47
4.2.2 Bulk density and relative density.....	51
4.2.3 Water absorption.....	55
4.2.4 Phase analysis by XRD.....	58
4.2.5 Microstructure of sintered specimen by SEM.....	65
4.2.6 Thermal expansion coefficient of the specimens.....	68
4.2.7 Bending strength.....	69
Chapter 5 Conclusion.....	71
Chapter 6 Future work.....	72
References.....	73
Appendices.....	76
Biography.....	112

LISTS OF TABLES

	Page
Table 2.1 Data for the high temperature transformation of kyanite, andalusite, and Sillimanite powder to mullite plus silica.	8
Table 2.2 Various data important for electronic package substrate materials.....	26
Table 3.1 Composition between Al_2O_3 and SiO_2 for the synthesis of mullite.....	34
Table 3.2 Theoretical density of each formula from calculation.....	37
Table 4.1 Average particle size and standard deviation of raw materials.....	39
Table 4.2 Specific surface area of raw materials.....	43
Table 4.3 Oxide of starting materials analyzed by X-Ray fluorescence.....	46
Table 4.4 Thermal expansion coefficient of the specimen of each formula.....	68

LISTS OF FIGURES

	Page
Fig.2.1 Phase equilibrium of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system.....	4
Fig.2.2 Stability of silica and alumina sols plotted versus pH.....	11
Fig.2.3 The concept of composite particle formation and sintering mechanism of mullite.....	12
Fig.2.4 Schematic models for the two types of starting materials for a mixture of sol and salt.....	13
Fig.2.5 Bending strength and fracture toughness of important ceramics.....	16
Fig.2.6 Bending strength of mullite ceramic as a function of temperature.....	17
Fig.2.7 Comparison of microhardness for the structure ceramics.....	18
Fig.2.8 Relationship between %alumina and the creep resistance of mullite.	19
Fig.2.9 Heat capacity of mullite in various temperature.....	20
Fig.2.10 Thermal conductivity of mullite in various temperature.....	20
Fig.2.11 Thermal expansion coefficient of mullite.	21
Fig.2.12 Mullite ceramic for kiln furniture application.....	24
Fig.2.13 Relationship between signal transmittance delay times and dielectric Constant of mullite in comparison with other ceramic substrate materials.....	27
Fig.2.14 Sample of transparent mullite	29
Fig.3.1 Flow chart for the synthesis of mullite	30
Fig.4.1 Particle size distribution of alumina A-21 grinding for 11 h.....	40
Fig.4.2 Particle size distribution of alumina from gibbsite grinding for 4 h.....	40
Fig.4.3 Particle size distribution of alumina from MTEC grinding for 4 h.....	41
Fig.4.4 Particle size distribution of $\text{SiO}_2\text{-H}$ (no grinding).....	41
Fig.4.5 Particle size distribution of $\text{SiO}_2\text{-N}$ (no grinding).....	42
Fig.4.6 XRD patterns of 3 kinds of alumina.....	44
Fig.4.7 XRD patterns of $\text{SiO}_2\text{-H}$	45
Fig.4.8 Relationship between shrinkage and sintering temperature of specimens Formula1 at various pressing pressure.....	47
Fig.4.9 Relationship between shrinkage and sintering temperature at different ratio of alumina and silica.....	48
Fig.4.10 Relationship between shrinkage and sintering temperature of different silica powders (same alumina A-21).....	48

LIST OF FIGURES (Cont.)

	page
Fig.4.11 Relationship between shrinkage and sintering temperature of alumina from different source(same SiO ₂ -N).....	49
Fig.4.12 Relationship between relative density and sintering temperature at various pressing pressure for Formula 1.....	51
Fig.4.13 Relationship between relative density and sintering temperature of specimens with various ratio of Al ₂ O ₃ :SiO ₂	52
Fig.4.14 Relationship between relative density and sintering temperature of specimens Containing different silica powders (same alumina A-21).....	53
Fig.4.15 Relationship between relative density and sintering temperature of the formula which different starting materials of alumina (same SiO ₂ -N).....	54
Fig.4.16 Relationship between water absorption and sintering temperature for Formula 1 at various pressing pressures.....	55
Fig.4.17 Relationship between water absorption and sintering temperature at various ratio of Al ₂ O ₃ :SiO ₂ (at pressing pressure 40 MPa).....	56
Fig.4.18 Relationship between water absorption and sintering temperature of different silica Powders (same alumina A-21).....	56
Fig.4.19 Relationship between water absorption and sintering temperature of formulas with different starting materials of alumina (same SiO ₂ -N).....	57
Fig.4.20 Relationship between sintering temperature and phase transformation of mullite for soaking time 5 h.....	58
Fig.4.21 XRD patterns of the specimen at various soaking times at 1400 °C.....	59
Fig.4.22 XRD patterns of the specimen at various sintering temperatures, soaking time 3 h.....	60
Fig.4.23 XRD patterns of the specimen with various starting materials sintered at 1400 °C for 5 h...	61
Fig.4.24 XRD patterns of the specimen with various starting materials of alumina sintered at 1400 °C for 5 h (same silica source).....	62
Fig.4.25 XRD patterns of the specimens under various pressing pressures sintered at 1400 °C for 5 h (Formula1).....	64
Fig.4.26 SEM micrograph of specimen Formula 1 sintered at 1700 °C for 3 h.....	65
Fig.4.27 SEM micrograph of specimen Formula 1-S sintered at 1700 °C for 3 h.....	66
Fig.4.28 SEM micrograph of specimen Formula 1-A sintered at 1700 °C for 3 h.....	66
Fig.4.29 SEM micrograph of specimen Formula 1-S-A sintered at 1700 °C for 3 h.....	67
Fig.4.30 Bending strength of mullite ceramics pressed at 40 MPa and sintered at 1700 °C.....	69