

การเตรียมและการฝึกฝนภาคด้วยความร้อนของแก้วชิลิกาจากเถ้าแกลบโดยวิธีไฮโดรเจล



นางสาว นุชนภา ตั้งบริบูรณ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2536

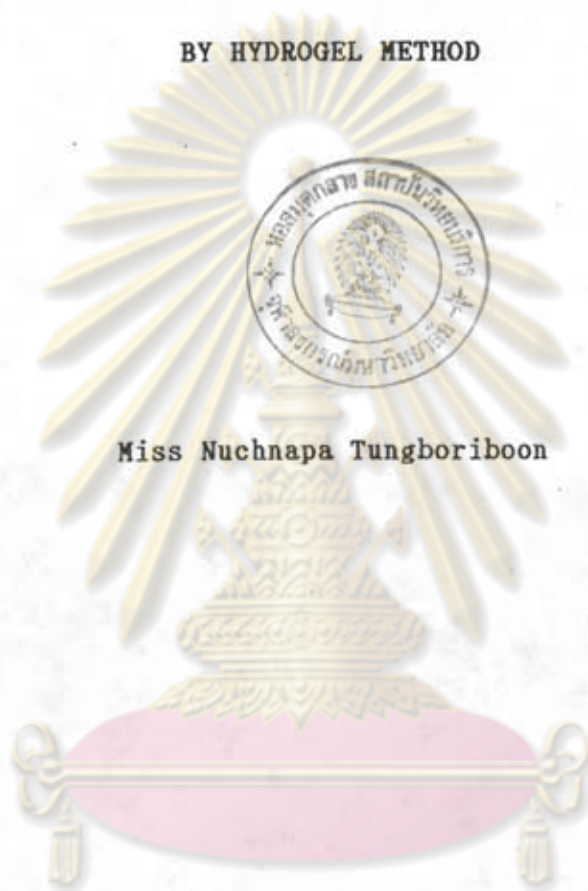
ISBN 974-582-897-1

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

019248.

117389545

PREPARATION AND SINTERING OF SILICA GLASS FROM RICE-HUSK ASH
BY HYDROGEL METHOD



Miss Nuchnapa Tungboriboon

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Materials Science
Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-582-897-1

Thesis Title Preparation and Sintering of Silica Glass from
Rice-Husk Ash by Hydrogel Method
By Miss Nuchnapa Tungboriboon
Department Materials Science
Thesis Adviser Dr. Reinhard Conradt
Thesis Co-Adviser Assoc. Prof. Preeda Pimkhaokham



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

Thavorn Vajrabhaya

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

Thesis Committee

Udonkichdecha

..... Chairman
(Assist. Prof. Werasak Udonkichdecha, 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.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

นุชมา คังบริบูรณ์ การเตรียมและการผนึกอนุภาคด้วยความร้อนของแก้วซิลิกาจากเถ้าแกลบ
โดยวิธีไฮโดรเจล (PREPARATION AND SINTERING OF SILICA GLASS FROM RICE-
HUSK ASH BY HYDROGEL METHOD) อ.ที่ปรึกษา คร.โรนัสาร์ด คอนราต อ.ที่ปรึกษาร่วม
รศ.ปรีดา พิมพ์ขาว, 191 หน้า. ISBN 974-582-897-1

การเตรียมและการผนึกอนุภาคด้วยความร้อนของแก้วซิลิกาจากเถ้าแกลบโดยวิธีไฮโดรเจล
เป็นการพัฒนานำเอาเถ้าแกลบข้าวมาใช้ให้เกิดประโยชน์ เนื่องจากเถ้าแกลบข้าวเป็นวัสดุที่มีราคาถูก มีเปอร์เซ็นต์
ซิลิกาเป็นองค์ประกอบสูงกว่า 98 เหมาะต่อการนำมาผลิตแก้วซิลิกา แต่เนื่องจากลักษณะทางธรรมชาติ
อนุภาคซิลิกาในเถ้าแกลบ จะเกาะตัวกันโดย ฟิเอส จากดินเป็นตัวควบคุม ดังนั้นจึงต้องบดและคัดขนาดของ
อนุภาคให้มีขนาดเล็กและละเอียดพอเหมาะ ต่อการนำมาขึ้นรูปด้วยวิธีคอลลอยด์ไฮโดรเจล ซึ่งถูกควบคุม
โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและคอนเดนเซชัน ทำการศึกษาเกี่ยวกับอัตราส่วนที่เหมาะสมในการขึ้นรูป คือ
ประมาณ 50 : 50 เกลจะถูกอบแห้งโดยการควบคุมความชื้น เกลอบแห้งที่ได้จะไม่แตกและเผาที่อุณหภูมิ
สูงกว่าของ OX-50 (1250 °C) ด้วยเวลาสั้น ๆ เพื่อป้องกันการเกิดผลึก วิธีไฮโดรเจลเป็นวิธีที่ทำให้ได้
แก้วซิลิกาที่บริสุทธิ์ ไม่มีสิ่งเจือปน ผลิตภัณฑ์หลังเผาไม่มีรูปผลึก ความหนาแน่นสูงใกล้เคียงกับ 2.20 g/cm³
ค่าการขยายตัวเมื่อได้รับความร้อนต่ำ $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ทนอุณหภูมิสูงและมีคุณสมบัติ thermo-shock
resistance

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาควิชา วัสดุศาสตร์
สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิกส์
ปีการศึกษา 2535.....

ลายมือชื่อนิสิต พันธ์นท ส่วนบูรพา
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Pichard Kongwatt
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม i Su Kwan

C325967 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY
KEY WORD: PROCESSING/SILICA GLASS/SINTERING

NUCHNAPA TUNGBRIBOON : PREPARATION AND SINTERING OF SILICA GLASS
FROM RICE-HUSK ASH BY HYDROGEL METHOD : THESIS ADVISER : DR. REINHARD
CCNRADT THESIS CO-ADVISER : ASSQ PROF. PREEDA PIMKHAOKHAM, 191pp.
ISEN 974-582-897-1

The objective of the present thesis work is the preparation and sintering of silica glass from rice husk ash by hydrogel method. Rice husk is a low cost raw material which can be processed into a powder with a silica content of more than 98% and a specific surface area of approx. $230 \text{ m}^2/\text{g}$. The particles of rice husk ash tend to strongly agglomerate. So, they have to be ground and classified before the colloidal hydrogel method can be applied. The ratio of solid to solution in the gel was approx. 50:50. Additives of pyrogenic silica and boric acid helped to adjust the gel properties. Gels were dried under humidity control conditions in order to avoid cracking, and sintered at temperatures from 1100 to 1500°C. For a sintering time of 5 min at 1450°C, a silica glass was received. Its density was close to 2.20 g/cm^3 , its thermal expansion coefficient was $0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาควิชา วัสดุศาสตร์
สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิกส์
ปีการศึกษา 2535

ลายมือชื่อนิสิต หิรันดร์
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Reinhard C. Conradt
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม P. Pimkhakham



Content

	page
Abstract (Thai).....	i
Abstract (English).....	ii
List of Tables.....	v
List of Figures.....	vi
 Chapter	
1. Introduction	1
1.1 Background.....	1
1.2 Literature Survey.....	4
2. Theory.....	11
2.1 Silica Powders.....	11
2.2 Sol-Gel Processing.....	13
2.3 Drying.....	22
2.4 Sintering.....	28
3. Experiment.....	41
3.1 Materials.....	41
3.2 Equipment.....	41
3.3 Chemical Substances.....	44
3.3 Supports and Molds.....	45
3.4 Method.....	45

Chapter	iv
	page
4. Results.....	55
4.1 Results of Powder Preparation.....	55
4.2 Results of Gel Formation.....	55
4.3 Results of Drying.....	56
4.4 Results of Sintering.....	56
4.5 Results of Characterization.....	57
5. Discussion.....	93
6. Summary.....	96
References.....	98
Appendix.....	102
Annex.....	110
Vita.....	x



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

List of Tables

Table	page
2.1: Elements used to date in the sol-gel process.....	33
2.2: Point of zero charge(PZC) of selected oxides.....	35
3.1: Compararision of materials between standard..... (OX-50) and sample(rice husk ash)	50
4.1: Conditions for gelation.....	63
4.2: The effect of temperature on drying (example 70°C).....	66
4.3: The effect of temperature on drying in Arrhenius..... equation	68
4.4: Humidity control on drying at 0, 30, 50, 70, 90%..... ($P_{H_2O}^{\circ} = 70^{\circ}C, 90^{\circ}C$)	70
4.5: Relation between water partial pressure and..... drying rate	73
4.6: The effect of time on sintering of OX-50 at 1250°C.....	75
4.7: Results of density (g/cm^3), water absorption...,..... porosity after sintering of rice husk ash gel	90
4.8: Properties of SiO_2 modifications.....	91
I : Pressure of aqueous vapor.....	111

List of figures

Figure	page
2.1 : Preparation of glasses, glass-ceramics,..... and ceramic by the sol-gel process	32
2.2 : Simplified sol-gel process.....	33
2.3 : Generalized scheme of sol-gel synthesis.....	34
2.4 : Variation in solubility of silica with..... radius of curvature of surface	36
2.5 : Schematic representation of the origin of the..... London dispersion forces for two atoms	37
2.6 : The principal types of aggregates of rigid..... colloidal particles	37
2.7 : Schematic illustration of drying process.....	38
2.8 : Schematic illustration of transport during the..... second falling rate period	39
2.9 : TTT diagram for dry and wet silica..... combined with sintering curves	40
3.1 : Washing machine.....	51
3.2 : Sketch of equipment for chemical treatment.....	52
3.3 : Sketch of particle classifier.....	53
3.4 : Sketch of equipment for gel drying.....	54
4.1 : X-ray diffraction patterns showing..... amorphous powder	58

Figure	page
4.2 : SEM micrograph of dispersed OX-50	58
4.3 : The dispersion of rice husk ash, ground,.....	59
before passing through the particle classifier	
4.4 : The ability of particle classifier to.....	60
divide particle sizes of rice husk ash (low air flow)	
4.5 : Rice husk ash classified like figure 4.4,.....	61
but at high air flow	
4.6 : The discard of rice husk ash, which.....	62
did not pass the classifier	
4.7 : X-ray patterns showing the amorphous state of.....	63
gels and sintered gels	
4.8 : SEM micrographs of the microstructure of.....	64
gels from rice husk ash with NH_4F solution	
4.9 : SEM micrographs of the microstructure of.....	65
gels from rice husk ash with H_3BO_3 solution	
4.10: Weight loss and shrinkage values of OX-50 at 70°C	67
4.11: Arrhenius plot of weight loss upon drying.....	69
4.12: Arrhenius plot of shrinkage upon drying.....	69
4.13: The effect of humidity control on.....	71
weight loss at 0, 30, 50, 70, 90% ($P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 90^\circ\text{C}$)	
4.14: The effect of humidity control on.....	71
shrinkage at 0, 30, 50, 70, 90% ($P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 90^\circ\text{C}$)	
4.15: The effect of humidity control on.....	72
weight loss at 0, 30, 50, 70, 90% ($P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 70^\circ\text{C}$)	
4.16: The effect of humidity control on.....	72
shrinking at 0, 30, 50, 70, 90% ($P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 70^\circ\text{C}$)	
4.17: Relationship between drying rate and.....	74
water partial pressure at two selected temperatures	

Figure	page
4.18: Density after sintering at time 1250°C as.....77 a function of time	77
4.19: Shrinkage upon sintering at 1250°C as a.....77 function of time	77
4.20: Relative XRD peak height at $2\theta = 22^\circ$ as.....78 a function of time	78
4.21: SEM micrograph showing of OX-50 (sintered).....78	78
4.22: X-ray diffraction patterns of OX-50 in the.....79 vicinity of $2\theta = 22^\circ$ after different sintering times (in min) at 1250°C	79
4.23: SEM micrographs showing heterogeneity of.....80 rice husk ash in sintered samples prepared with NH_4F solution (no pH control)	80
4.24: SEM micrographs of rice husk ash showing.....81 the microstructure after sintering at 1250°C	81
4.25: SEM micrographs showing the microstructure.....82 of rice husk ash after sintering at 1350°C	82
4.26: SEM micrographs showing the microstructure.....83 of rice husk ash after sintering at 1400°C; surface cracking occurs	83
4.27: SEM micrographs showing microstructure of.....84 rice husk ash after sintering at 1450°C	84
4.28: SEM micrographs showing microstructure of.....85 rice husk ash after sintering at 1500°C	85
4.29: X-ray diffraction patterns of rice husk ash.....86 showing the effect of temperature and time of sintering; vicinity of $2\theta = 22^\circ$	86

Figure

page

- 4.30: X-ray diffraction patterns of rice husk ash.....87
showing the effect of temperature and time
of sintering; vicinity of $2\theta = 22^\circ$
- 4.31: X-ray diffraction patterns of rice husk ash.....88
showing the effect of temperature and time
of sintering; vicinity of $2\theta = 22^\circ$
- 4.32: SiO_2 TTT curves of rice husk ash and OX-50.....89
- 4.33: Dilatogram of sintered silicas92



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย