

การพัฒนาและทดสอบแก้วเชื่อมประสานระบบแบเรียมอโรซิลิเกตสำหรับ  
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นภายใต้สภาวะ  
การทำงานเสมือนจริง



นางสาวน้ำทิพย์ กิ่งน้อย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
ปีการศึกษา 2561

**DEVELOPMENT AND TESTING OF BARIUM  
BOROSILICATE GLASS SEALANT FOR PLANAR  
SOLID OXIDE FUEL CELL UNDER REALISTIC  
OPERATING CONDITION**

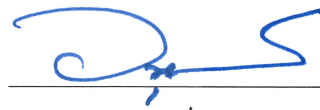


**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Engineering in Materials Engineering  
Suranaree University of Technology  
Academic Year 2018**

การพัฒนาและทดสอบแก้ข้อเชื่อมประสานระบบเบรียมบอโรซิลิเกตสำหรับ  
เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นภายใต้สภาวะ  
การทำงานเสมือนจริง

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี อนุมัติให้นำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



(ผศ. ดร.อนูรัตน์ กุวานคำ)

ประธานกรรมการ



(ผศ. ดร.จิรัชญา อายะวรรณ)

กรรมการ (อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์)



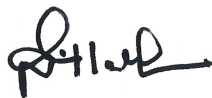
(ผศ. ดร.ณัฐพล เล่าห์รอดพันธุ์)

กรรมการ



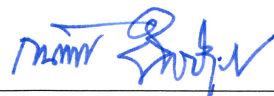
(ผศ. ดร.ศิริวรรณ โชคคำ)

กรรมการ



(ศ. ดร.สันติ แม่นศิริ)

รองอธิการบดีฝ่ายวิชาการและพัฒนาความเป็นสากล



(รศ. ร.อ. ดร.กนต์ธร ชานีประศาสน์)

คณบดีสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

น้ำทิพย์ กิ่งน้อย : การพัฒนาและทดสอบแก้วเชื่อมประสานระบบแบเรียมบอโรซิลิเกต สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นภายใต้สภาวะการทำงานเสมือนจริง (DEVELOPMENT AND TESTING OF BARIUM BOROSILICATE GLASS SEALANT FOR PLANAR SOLID OXIDE FUEL CELL UNDER REALISTIC OPERATING CONDITION) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิรัชญา อายะวรรณ, 93 หน้า.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาและพัฒนาแก้วในระบบแบเรียมบอโรซิลิเกต สำหรับใช้เชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น ในงานวิจัยนี้ศึกษาแก้วทั้งหมด 7 ระบบ คือ 1) แบเรียมบอโรซิลิเกต 2) แบเรียมซิงค์บอโรซิลิเกต 3) แบเรียมแคลเซียมบอโรซิลิเกต 4) แบเรียมสตรอนเชียมบอโรซิลิเกต 5) แบเรียมซิงค์แคลเซียมบอโรซิลิเกต 6) แบเรียมซิงค์สตรอนเชียมบอโรซิลิเกต และ 7) แบเรียมแคลเซียมสตรอนเชียมบอโรซิลิเกต โดยศึกษาผลของการปรับปรุงองค์ประกอบทางเคมีของแก้วด้วยซิงค์ออกไซด์ สตรอนเชียมออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์ต่อสมบัติทางความร้อนของแก้ว ได้แก่ ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพแก้ว อุณหภูมิการอ่อนตัวของแก้ว และสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์ ตรวจสอบผลึกที่เกิดของแก้วเชื่อมประสานด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และติดตามการเปลี่ยนแปลงบริเวณรอยต่อแก้วเชื่อมประสาน ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกับรังสีเอ็กซ์สเปคโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน การเชื่อมต่อเซลล์จะเชื่อมต่อระหว่างอิเล็กโทรไลต์ชนิดซีเรียเจือด้วยซามาเรียกับแก้ว และโลหะเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU กับแก้ว ผลการทดลอง พบว่าแก้วทั้ง 7 ระบบ มีค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพแก้ว อุณหภูมิการอ่อนตัวของแก้ว อยู่ในช่วงที่สามารถใช้เชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งได้ และการเติมแคลเซียมออกไซด์ สตรอนเชียมออกไซด์ และซิงค์ออกไซด์ในแก้วแบเรียมบอโรซิลิเกต ส่งผลต่อการลดลงของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน เท่ากับ (9.68 9.84 และ  $5.24 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส) ตามลำดับ ซึ่งการเติมซิงค์ออกไซด์ส่งผลเสียต่อการลดลงของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้วแบเรียมซิงค์บอโรซิลิเกตอย่างมาก และจากการทดสอบแก้วเชื่อมประสานกับซีเรียเจือด้วยซามาเรียอิเล็กโทรไลต์ และโลหะเชื่อมต่อชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก Crofer 22 APU ภายหลังจากการทดสอบสภาวะการทำงานที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง พบว่า แก้วในระบบแบเรียมบอโรซิลิเกต แบเรียมสตรอนเชียมบอโรซิลิเกต แบเรียมซิงค์แคลเซียมบอโรซิลิเกต และแบเรียมซิงค์แคลเซียมบอโรซิลิเกต เกิดการเชื่อมต่อที่ดีสภาพรอยต่อสมบูรณ์ และภายหลังจากการทดสอบการรั่วของแก๊สของแก้วแบเรียมซิงค์สตรอนเชียมบอโรซิลิเกต อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ในสภาวะบรรยากาศ



ไฮโดรเจนและออกซิเจน พบว่ามีการเชื่อมต่อดี ไม่พบการแตกร้าบริเวณรอยต่อ และไม่พบผลึกเกิดขึ้น ดังนั้นมีความเป็นไปได้ที่จะนำแก้วเชื่อมประสานในระบบแบเรียมซิงค์สตรอนเชียมโบโรซิลิเกตมีความเหมาะสม สามารถนำไปใช้งานได้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นได้



สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุ  
ปีการศึกษา 2561

ลายมือชื่อนักศึกษา นันทิพย์ กิ่งน้อย  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา จ.ภ.

NAMTHIP KINGNOI : DEVELOPMENT AND TESTING OF BARIUM  
BOROSILICATE GLASS SEALANT FOR PLANAR SOLID OXIDE  
FUEL CELL UNDER REALISTIC OPERATING CONDITION. THESIS  
ADVISOR : ASST. PROF. JIRATCHAYA AYAWANNA, Ph.D., 93 PP.

BARIUM BOROSILICATE GLASS/GLASS SEALANT/ZINC OXIDE/CALCIUM  
OXIDE/STRONTIUM OXIDE/PLANAR SOLID OXIDE FUEL CELL

The objective of the study were to investigate and development of Barium borosilicate glass for use as a sealant in Planar solid oxide fuel cell (Planar-SOFCs). In this work, 7 glass-ceramic compositions are 1) Barium borosilicate 2) Barium zinc silicate 3) Barium calcium silicate 4) Barium strontium silicate 5) Barium zinc calcium silicate 6) Barium zinc strontium silicate and 7) Barium calcium strontium silicate. The effect of ZnO, CaO, and SrO additives on thermal properties are glass transition temperature ( $T_g$ ), softening temperature ( $T_s$ ), and coefficient of thermal expansion (COE) by dilatometer. The crystallization of glass seals is investigated via both X-ray diffractometer and following the interaction of glass-ceramic sealant interface by scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy. The joined Samaria doped yttria electrolyte (SDC)/glass-ceramic and the metallic interconnect (Crofer 22 APU)/glass-ceramic tested at the SOFC working temperature of 800 °C for 50 h. All 7 glasses show  $T_g$  and  $T_s$  are applicable for sealing with SOFC and ZnO, CaO, and SrO affect to reduction of COE value are 5.24, 9.68, and  $9.84 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  respectively. ZnO shows a drawback effect on COE value in Barium zinc borosilicate. The joint interfaces between the glass sealants and Crofer 22 APU after crystallization at 800 °C for 50 h show the Barium borosilicate, Barium strontium borosilicate, Barium zinc calcium

borosilicate, and Barium zinc strontium borosilicate adhered well to SDC electrolyte and Crofer 22 APU metallic interconnect. After gas tightness of Barium zinc strontium borosilicate at 700 °C for 9 h in H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> atmosphere show that good bonding that is no crack at interface and non-crystalline. Therefore, Barium zinc strontium borosilicate is possibly suitable for working with Planar-SOFCs.



School of Materials Engineering

Academic Year 2018

Student's Signature นำทิพย์ กิ่งน้อย

Advisor's Signature จิตร.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี เนื่องจากได้รับความช่วยเหลืออย่างยิ่ง ทั้งด้านวิชาการ และด้านการดำเนินงานวิจัย จากบุคคลทุกท่าน ดังต่อไปนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิรัชญา อายะวรรณ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ช่วยเหลือในการทำศึกษาวิจัย ให้คำแนะนำในการเขียน และช่วยตรวจทานเนื้อหาวิทยานิพนธ์ ตลอดจนผลงานวิจัยที่ได้รับการเผยแพร่ รวมทั้งชี้แนะแนวทางการเรียน

คณาจารย์ทุกท่านในสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้ความเมตตา และให้ความรู้กับผู้วิจัยมาโดยตลอด

คุณพันทิพา นำสว่างรุ่งเรือง ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และประสานงานทางด้านเอกสาร ตลอดระยะเวลาที่ศึกษา

นายสงคราม ยาวะประภาส และนางหนึ่งฤทัย ประเสริฐ เจ้าหน้าที่แลปวิศวกรรมเซรามิก ที่ช่วยเหลือในการดำเนินการวิจัย รวมทั้งเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ให้คำแนะนำ และช่วยเหลือด้านเครื่องมือวิจัย

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ที่ได้เปิดโอกาสทางการศึกษา และให้การช่วยเหลือสนับสนุนด้านทุนการศึกษา รวมทั้งด้านอุปกรณ์เครื่องมือทางวิทยาศาสตร์

สำหรับคุณประโยชน์อันใดที่เกิดจากงานวิจัยในครั้งนี้ เป็นผลมาจากความช่วยเหลือ และกรุณาจากทุกท่านที่ได้กล่าวมาข้างต้น รวมทั้งบุคคลอื่นที่ผู้วิจัยมิได้กล่าวถึง ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

นำทิพย์ กิ่งน้อย

# สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย).....	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ).....	ค
กิตติกรรมประกาศ .....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
<b>บทที่</b>	
<b>1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความสำคัญของที่มาและปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา .....	4
1.3 ขอบเขตการวิจัย .....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย .....	5
<b>2 ปรัชญาวรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>6</b>
2.1 บทนำ .....	6
2.2 องค์ประกอบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง .....	7
2.2.1 แคโทด (Cathode).....	8
2.2.2 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) .....	8
2.2.3 แอโนด (Anode) .....	8
2.2.4 โลหะเชื่อมต่อ (Metallic interconnect) .....	9
2.3 รูปแบบการเรียงต่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง .....	9
2.3.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบท่อ (Tubular SOFC).....	9
2.3.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น (Planar SOFC).....	10
2.4 วัสดุเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิง .....	10
2.5 แก้วเชื่อมประสาน .....	11
2.6 ก๊าซเซรามิกเชื่อมประสาน (Glass-ceramic).....	12

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.7	การตกผลึก .....	12
2.7.1	การเกิดนิวเคลียส .....	12
2.7.2	การโตของผลึก .....	13
2.8	ลักษณะเฉพาะของแก้วเชื่อมประสานที่ต้องพิจารณาก่อนการนำมาใช้งาน .....	14
2.8.1	คุณสมบัติด้านความร้อน .....	14
2.8.2	คุณสมบัติด้านความเสถียรของแก้วเชื่อมประสาน .....	16
2.9	แนวคิดงานวิจัย .....	16
2.10	การทบทวนเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	17
2.10.1	การศึกษาองค์ประกอบของแก้วและกลาสเซรามิกตลอดจนผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วระบบต่าง ๆ .....	17
2.10.2	การศึกษาแก้วระบบอโรซิลิเกต (Borosilicate) ที่มีการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น .....	17
2.10.3	แนวทางการพัฒนาแก้วเชื่อมประสานสำหรับการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น .....	23
3	วิธีการดำเนินการวิจัย .....	25
3.1	สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์ .....	25
3.2	องค์ประกอบแก้ว .....	26
3.3	แบบแผนวิธีการวิจัย .....	28
3.4	การเตรียมแก้ว .....	28
3.5	การทดสอบคุณสมบัติทางเคมีของแก้ว .....	30
3.6	การทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนของแก้ว .....	30
3.7	การเตรียมแผ่น โลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU .....	31
3.8	การเชื่อมต่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น .....	32
3.9	การตกผลึกในเนื้อแก้ว (Crystallization) .....	32
3.10	การเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด .....	32



## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.11	การทดสอบการรั่วของแก๊ส (Gas tightness) และทดสอบความเสถียรของแก้วเชื่อมประสาน.....	32
<b>4</b>	<b>ผลการทดลองและการอภิปรายผล .....</b>	<b>36</b>
4.1	ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของแก้ว.....	36
4.2	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของแก้ว .....	39
4.2.1	องค์ประกอบทางเฟสของแก้วในระบบบอโรซิลิเกตก่อนการนำไปเชื่อมต่อเซลล์.....	39
4.2.2	องค์ประกอบทางเฟสของแก้วในระบบบอโรซิลิเกต.....	40
4.3	ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเชื่อมประสานในระบบแบเรียมบอโรซิลิเกตและอิเล็กโทรไลต์ชนิดซีเรียเจือด้วยซามาเรีย.....	52
4.4	ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเชื่อมประสานในระบบแบเรียมบอโรซิลิเกตและโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU ...	56
4.5	ผลการศึกษาชนิดผลึกที่เกิดขึ้นภายหลังการเชื่อมต่อกับแก้วเชื่อมประสาน .....	60
4.6	ผลการทดสอบการรั่วของแก๊ส (Gas tightness) บริเวณแก้วเชื่อมประสาน .....	61
4.7	ลักษณะทางกายภาพของแก้วก่อนและหลังการเชื่อมต่อเซลล์เชื้อเพลิง.....	64
4.8	ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเชื่อมประสาน BZS ภายหลังการทดสอบภายใต้แก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนและออกซิเจน .....	66
<b>5</b>	<b>สรุปผลการวิจัย .....</b>	<b>68</b>
5.1	สมบัติของแก้ว .....	68
5.2	ผลการปรับปรุงองค์ประกอบแก้วด้วยสารประกอบออกไซด์ในแก้วระบบแบเรียมบอโรซิลิเกต.....	69
5.2.1	ต่อสมบัติด้านความร้อน .....	69
5.2.2	ต่อชนิดผลึกที่พบภายหลังการเชื่อมต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 50 ชั่วโมง.....	69
5.3	การเชื่อมต่อผงแก้วกับซีเรียเจือด้วยซามาเรียเป็นอิเล็กโทรไลต์ (SDC) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง .....	69

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

5.4 การเชื่อมต่อแก้วกับโลหะเชื่อมต่อชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก Crofer 22 APU ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง.....	69
5.5 ผลการผลิตแก้วเชื่อมประสาน.....	70
5.6 ผลการทดสอบการรั่วของแก๊ส (Gas tightness).....	70
5.7 ข้อเสนอแนะ .....	70
รายการอ้างอิง .....	71
ภาคผนวก.....	75
ภาคผนวก ก. การคำนวณส่วนผสมสำหรับการเตรียมแก้ว .....	75
ภาคผนวก ข. บทความทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา.....	79
ประวัติผู้เขียน.....	93

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของผลึกที่เกิดขึ้นในเนื้อแก้วระบบต่าง ๆ..... 15
2.2	ระบบแก้วบอโรซิลิเกตที่ใช้เป็นแก้วเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ..... 18
2.3	สมบัติของตัวเติมออกไซด์ที่ใช้ในแก้ว ..... 19
2.4	ผลการเติมออกไซด์ต่อคุณสมบัติแก้วเชื่อมประสานระบบต่าง ๆ ..... 19
3.1	สารเคมีที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการหลอมแก้ว ..... 25
3.2	วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย ..... 25
3.3	เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ ..... 26
3.4	องค์ประกอบทางเคมีของแก้วเพื่อใช้ในการเตรียมวัตถุดิบ ..... 27
4.1	สมบัติทางความร้อนของแก้วในระบบบอโรซิลิเกต ..... 37
4.2	ชนิดของผลึกและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่พบในแก้วทั้ง 7 ระบบ..... 48
4.3	ผลวิเคราะห์ธาตุด้วยอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเอ็กซ์เรย์ชนิดวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) บริเวณเชื่อมต่อระหว่างแก้วและอิเล็กโทรไลต์ชนิดซีเรียเจือด้วยขามาเรีย..... 54
4.4	ผลวิเคราะห์ธาตุด้วยอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเอ็กซ์เรย์ชนิดวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) บริเวณเชื่อมต่อระหว่างแก้วและโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกชนิด Crofer 22 APU..... 58
4.5	ชนิดผลึกของแก้วเชื่อมประสานภายหลังการเชื่อมต่อเซลล์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 50 ชั่วโมง ..... 60
4.6	อัตราการเข้าและออกของแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนในสภาวะการจำลองการใช้งานเซลล์เชื้อเพลิง ณ อุณหภูมิการทำงาน 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง..... 63
ก.1	องค์ประกอบทางเคมีของแก้วเพื่อใช้เตรียมวัตถุดิบ ..... 76

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	กระบวนการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง..... 7
2.2	องค์ประกอบการจัดเรียงเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น..... 7
2.3	รูปแบบการจัดเรียงเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง..... 9
2.4	กราฟความสัมพันธ์ของการเกิดนิวเคลียสผลึกและการโตของผลึก..... 13
2.5	ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคบริเวณรอยต่อระหว่างชนิดของโลหะเชื่อมต่อกับแก้ว BCAS และวัสดุ YSZ อิเล็กโทรไลต์ โดยมีชนิดของโลหะเชื่อมต่อ ดังนี้ (ก) เหล็กกล้าไร้สนิม 446 (ข) เหล็กกล้าไร้สนิม AL29-4C และ (ค) โลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด Crofer 22 APU..... 23
3.1	แบบแผนขั้นตอนวิธีการวิจัย..... 28
3.2	กราฟอุณหภูมิการหลอมแก้ว..... 29
3.3	การเทน้ำแก้วลงบนแผ่นโลหะ..... 29
3.4	กราฟอุณหภูมิการอบอ่อนแก้ว..... 30
3.5	ขนาดชิ้นงานแท่งแก้ว..... 31
3.6	แบบแม่พิมพ์โลหะ..... 33
3.7	ลักษณะชิ้นแก้วที่ผ่านการขัด..... 33
3.8	ลักษณะการจัดเรียงแผ่นอิเล็กโทรไลต์ซีเรียเจือด้วยซามาเรียกับชิ้นแก้ว และแผ่นโลหะชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมเพอริติกชนิด Crofer 22 APU ก่อนการทดสอบการรั่วของแก๊ส..... 34
3.9	ชุดเตาเผาภายใต้แก๊สเชื้อเพลิงและออกซิเจน สำหรับทดสอบสภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้สภาวะเสมือนจริง..... 35
3.10	กราฟอุณหภูมิการทดสอบการรั่วของแก๊ส..... 35
4.1	ความยาวที่เปลี่ยนไปของชิ้นแก้วในช่วงอุณหภูมิทดสอบระหว่าง 20 ถึงประมาณ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งจะแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพแก้ว ( $T_g$ ) และอุณหภูมิการอ่อนตัวเป็นแก้ว ( $T_s$ ) และสามารถนำมาหาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้ว..... 36

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.2	ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวของซินแก้วในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 500 องศาเซลเซียส .....37
4.3	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของแก้วในระบบบอโรซิลิเกตก่อนการเชื่อม เซลล์เชื้อเพลิง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer; XRD)..... 39
4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BaBS หลังผ่านการ ตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง..... 40
4.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BZ หลังผ่านการ ตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง..... 41
4.6	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction: XRD) ของแก้ว BC หลังผ่านการ ตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง..... 42
4.7	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BS หลังผ่านการ ตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง..... 43
4.8	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BZC หลังผ่านการ ตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง..... 44
4.9	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BZS หลังผ่านการ ตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง..... 45
4.10	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BCS หลังผ่านการ ตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง..... 46
4.11	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้วทั้ง 7 ระบบ คือ 1) BaBS 2) BZ 3) BC 4) BS 5) BZC 6) BZS และ 7) BCS หลังผ่านการตกผลึก ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง..... 47
4.12	โครงสร้างทางจุลภาคบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วและแผ่นอิเล็กโทรไลต์ชนิด ซีเรียเจือด้วยซามาเรีย (SDC) หลังการเชื่อมต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง ก) BaBS ข) BZ ค) BC ง) BS จ) BZC ฉ) BZS และ ช) BCS ..... 55
4.13	โครงสร้างทางจุลภาคบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วและโลหะเชื่อมต่อนิดเหล็กกล้า ไร้สนิมเฟอร์ริติก Crofer 22 APU หลังการเชื่อมต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง ก) BaBS ข) BZ ค) BC ง) BS จ) BZC ฉ) BZS และ ช) BCS ..... 59

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.14 อัตราการออกของแก๊สไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ในสภาวะจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเสมือนจริง.....	64
4.15 ลักษณะการจัดเรียงแก้วและอิเล็กโทรไลต์ก่อนการทดสอบ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ในสภาวะจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเสมือนจริง .....	65
4.16 ลักษณะของแก้วและอิเล็กโทรไลต์ภายหลังการทดสอบ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ในสภาวะจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเสมือนจริง.....	65
4.17 ลักษณะทางกายภาพระหว่างอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิทเทรีย (YSZ) และแก้วเชื่อมประสานชนิด BZS ภายหลังการทดสอบ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ในสภาวะจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเสมือนจริง	
ก) บรรยากาศออกซิเจน (O <sub>2</sub> ) และ ข) บรรยากาศเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (H <sub>2</sub> ).....	66
4.18 โครงสร้างทางจุลภาคบริเวณรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิทเทรีย (YSZ) และแก้วเชื่อมประสานชนิด BZS ภายหลังการทดสอบ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ในสภาวะจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเสมือนจริง	
ก) บรรยากาศออกซิเจน (O <sub>2</sub> ) และ ข) บรรยากาศเชื้อเพลิงไฮโดรเจน (H <sub>2</sub> ).....	67



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญของที่มาและปัญหา

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นหนึ่งในแหล่งพลังงานสะอาดทางเลือกใหม่ในการผลิตกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างแก๊สเชื้อเพลิง (Fuel gas) และแก๊สออกซิเจน ( $O_2$ ) หรืออากาศ (Air) โดยไม่ผ่านกระบวนการเผาไหม้ จึงไม่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม เซลล์เชื้อเพลิงในปัจจุบันมีหลากหลายชนิดแตกต่างกันไปตามวัสดุและสภาวะในการทำงาน โดยชนิดที่ได้รับความสนใจในปัจจุบันในการพัฒนาให้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มากเพียงพอสำหรับโรงไฟฟ้าขนาดใหญ่ คือ เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) ซึ่งทำจากวัสดุเซรามิกและวัสดุผสมเซรามิก-โลหะ (Cermet) โดยส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น (Planar SOFC) ได้แก่ 1) อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) 2) ขั้วแคโทด (Cathode) 3) ขั้วแอโนด (Anode) 4) โลหะเชื่อมต่อ (Metallic Interconnect) และ 5) ตัวเชื่อมประสาน (Sealant) เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ได้รับความสนใจเนื่องจากมีประสิทธิภาพกำลังในการผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงประเภทอื่น อย่างไรก็ตาม เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นมีส่วนประกอบเป็นวัสดุเซรามิกเกือบทั้งหมด จึงส่งผลให้อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้สูงมาก (800 - 1000 องศาเซลเซียส) แม้ว่าการทำงานที่อุณหภูมิสูงจะส่งผลเสียต่อด้านเสถียรภาพของเซลล์เชื้อเพลิง และยากต่อการสรรหาวัสดุส่วนประกอบที่เหมาะสมในการนำมาใช้งานภายในเซลล์เชื้อเพลิง แต่ก็มีข้อดีในการเลือกใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายประเภท ไม่ว่าจะเป็นเชื้อเพลิงไฮโดรเจนหรือเชื้อเพลิงไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ต้องผ่านการปรับปรุงเชื้อเพลิงหรือแยกตัวคาร์บอนออกก่อน นอกจากนี้ผลผลิตสุดท้ายของปฏิกิริยาในเซลล์ยังเป็นไอน้ำอุณหภูมิสูงสามารถนำไปใช้ด้านผลิตกระแสไฟฟ้า ซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพรวมของการผลิตไฟฟ้าในระบบมากขึ้น

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น มีข้อจำกัดของส่วนประกอบที่เรียกว่าตัวเชื่อมประสาน ซึ่งมีหน้าที่เป็นวัสดุช่วยในการเชื่อมประสานปิดรอยต่อระหว่างส่วนประกอบต่าง ๆ ในเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อป้องกันการรั่วของแก๊สเชื้อเพลิงและอากาศ และมีหน้าที่เป็นฉนวนไฟฟ้าป้องกันการลัดวงจรของไฟฟ้าผ่านเซลล์เชื้อเพลิง โดยชนิดของวัสดุที่นิยมนำมาเป็นวัสดุเชื่อมประสานระหว่างส่วนประกอบต่าง ๆ ในเซลล์เชื้อเพลิง เพื่อป้องกันการรั่วของแก๊ส

เชื้อเพลิงและอากาศ และมีหน้าที่เป็นฉนวนไฟฟ้าป้องกันการลัดวงจรของไฟฟ้าผ่านเซลล์เชื้อเพลิง โดยชนิดของวัสดุที่นิยมนำมาเป็นวัสดุเชื่อมประสานระหว่างเซรามิกกับโลหะในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นคือ แก้ว (Glass) เนื่องจากแก้วเป็นวัสดุที่สามารถอยู่ในสภาพของไหลหนืดที่ปิดสนิทจนอากาศและก๊าซต่าง ๆ ไม่สามารถผ่านเข้าเนื้อแก้วได้ สามารถทนต่อการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยฉับพลัน มีคุณสมบัติทางกลที่ดี และที่สำคัญสามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นได้ อย่างไรก็ตามก็มีการทำงานต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงประมาณ 800 องศาเซลเซียส ในการผลิตกระแสไฟฟ้าของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น อาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากแก้วที่ทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมประสานเมื่ออยู่ในสภาวะอุณหภูมิสูงเป็นเวลานานต่อเนื่องจะทำให้เกิดการตกผลึกในเนื้อแก้ว ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นมาใหม่ อาจทำให้สมบัติทางความร้อนของแก้วเปลี่ยนแปลงไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเปลี่ยนแปลงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Coefficient of thermal expansion; COE) เนื่องจากวัสดุส่วนประกอบเซลล์ที่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกันมากภายในเซลล์เชื้อเพลิง จะส่งผลให้เกิดความเค้นในวัสดุ นำไปสู่การแตกร้าวระหว่างรอยต่อของวัสดุต่างชนิดกัน ซึ่งในกรณีแก้วที่ทำหน้าที่เชื่อมประสานรอยต่อระหว่างชั้นของโลหะและเซรามิกภายในเซลล์ อาจส่งผลกระทบต่อการแยกระหว่างชั้นแก้วกับโลหะเชื่อมต่อ และชั้นของเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ นำไปสู่การรั่วซึมของแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจน ทำให้ประสิทธิภาพการผลิตพลังงานไฟฟ้าและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง

การเลือกใช้วัสดุเชื่อมประสานจึงต้องคำนึงถึงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง ได้แก่

- (1) วัสดุเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิตเทรียม (Yttria stabilized zirconia; YSZ) ซึ่งถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในเซลล์เชื้อเพลิง มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนอยู่ในช่วง  $10 - 12 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส (Bagheri, 2017) นอกจากนี้ยังมีวัสดุอิเล็กโทรไลต์ชนิดซีเรียเจือด้วยซามาเรีย (Samaria doped ceria; SDC) ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนอยู่ในช่วง  $12.8 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส (Goswami and Zhao, 2007) สิ่งที่โดดเด่นของอิเล็กโทรไลต์ซีเรียเจือด้วยซามาเรีย คือสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้ที่ช่วงอุณหภูมิการทำงานต่ำลงที่ประมาณ 600 องศาเซลเซียส ซึ่งนอกจากจะเป็นการประหยัดพลังงานแล้ว ยังสามารถลดความเสี่ยงต่อการเสียหายของส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นได้

- (2) วัสดุโลหะเชื่อมต่อนิคเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก (Ferritic stainless steel; Crofer 22 APU) ว่ามีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนอยู่ในช่วง  $10.3 - 12.7 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส (Rahaga, Browb, Fahrenholtz, and Reis, 2012)
- (3) วัสดุแคโทดชนิดแลนทานัมสตรอนเทียมแมงกานีส (Lanthanum strontium manganite; LSM) มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนอยู่ในช่วงประมาณ  $12 - 14 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส (Mahapatra and Lu, 2010)
- (4) วัสดุแอโนดเซอร์เมทระหว่างนิกเกิลกับเซอร์โคเนียเสถียรด้วยอิทเทรียม (Ni-YSZ cermet) และระหว่างนิกเกิลกับซีเรียเจือด้วยซามาเรีย (Ni-SDC cermet) มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนอยู่ในช่วงประมาณ  $12 - 13 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส (Mahapatra and Lu, 2010)

ดังนั้นเพื่อความเข้ากันได้ของวัสดุในเซลล์เชื้อเพลิง แก้วเชื่อมประสานที่นำมาใช้ควรจะมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนอยู่ในช่วงประมาณ  $10 - 13 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส

อย่างไรก็ตาม การรั่วบริเวณรอยต่อแก้วเชื่อมประสาน เนื่องมาจากการตกผลึกของแก้วเชื่อมประสานยังคงเป็นปัญหาสำคัญในการพัฒนาเพื่อเพิ่มความคงทนและเสถียรภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น การป้องกันการรั่วของแก๊สภายในเซลล์เชื้อเพลิง จำเป็นต้องใช้วัสดุกันรั่วที่เป็นฉนวนไฟฟ้า และสามารถทนอุณหภูมิสูงโดยไม่ทำปฏิกิริยากับอากาศและเชื้อเพลิง และวัสดุอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง ซึ่งปัจจุบันการสรรหาวัสดุกันรั่วที่มีสมบัติครบถ้วนและราคาถูกเป็นปัญหาที่ค่อนข้างยากและท้าทาย ถึงแม้ว่าจะมีการพัฒนาแก้วเชื่อมประสานมาแล้วในหลายงานวิจัย แต่ในการพัฒนาส่วนนี้ยังไม่ได้รับความสนใจเท่าที่ควรเมื่อเทียบกับการพัฒนาในส่วนประกอบอื่นของเซลล์เชื้อเพลิง และด้วยราคาที่สูงเนื่องจากนำเข้าจากบริษัทในต่างประเทศ ทำให้การนำมาใช้งานกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น มีต้นทุนในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูง ซึ่งการพัฒนาแก้วเชื่อมประสานที่ผลิตได้เองในประเทศให้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับทางการค้า จะสามารถลดต้นทุนการนำเข้าจากต่างประเทศ และสามารถลดต้นทุนการผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นให้ต่ำลง โดยผู้วิจัยเล็งเห็นว่าการพัฒนาแก้วเชื่อมประสานไปพร้อม ๆ กับการพัฒนาในวัสดุส่วนอื่นของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น จะนำไปสู่การสร้างระบบผลิตพลังงานไฟฟ้าสะอาดนี้ได้ด้วยตนเอง และลดการพึ่งพาวัสดุแก้วเชื่อมประสานและเทคโนโลยีจากต่างชาติ

ดังนั้นในงานนี้ผู้วิจัยจึงมุ่งเน้นที่จะผลิตแก้วเชื่อมประสานที่สามารถใช้งานได้ดีในเซลล์เชื้อเพลิงที่มีวัสดุเซรามิกประเภทซีเรียเจือด้วยซามาเรียเป็นหลักในการประกอบเซลล์ โดยแก้วเชื่อมประสานจะถูกพัฒนาโดยการปรับปรุงองค์ประกอบทางเคมีของแก้ว เพื่อพัฒนาในส่วนของคุณสมบัติ

ความเข้ากันได้ทางความร้อน ทางเคมี ความคงทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของเซลล์เชื้อเพลิง และศึกษารอบอายุการใช้งานของแก้วเชื่อมประสาน แก้วที่พัฒนาขึ้นมาจะถูกติดตามการเปลี่ยนแปลงตลอดวงจรชีวิตที่เกิดขึ้นระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับวัสดุส่วนประกอบอื่นภายในเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้สภาวะการทำงานที่อุณหภูมิสูง และทดสอบความสามารถของแก้วเชื่อมประสาน โดยการประกอบและทดสอบแก้วเชื่อมประสานที่ผลิตขึ้นเองกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งภายใต้สภาวะการทำงานเสมือนจริง

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

- 1.2.1 เพื่อผลิตแก้วเชื่อมประสานสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง โดยการปรับปรุงสมบัติทางความร้อน ได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน อุณหภูมิการเปลี่ยนแก้ว และอุณหภูมิการอ่อนตัวของแก้ว ให้เหมาะสมแก่การนำมาใช้งาน
- 1.2.2 ปรับปรุงองค์ประกอบทางเคมีของแก้วเชื่อมประสานเพื่อศึกษาอายุการใช้งานของวัสดุแก้วเชื่อมประสานที่นำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น
- 1.2.3 ติดตามการเปลี่ยนแปลงและอันตรกิริยา (Interaction) ที่เกิดขึ้นระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับวัสดุส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นภายใต้สภาวะการทำงานเสมือนจริง

## 1.3 ขอบเขตการวิจัย

- 1.3.1 พัฒนาแก้วในระบบแบเรียมโบโรซิลิเกต (Barium borosilicate; BaBS) สำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นที่มีเซรามิกกลุ่มของสารประกอบซีเรียเจือด้วยซามาเรีย (Samaria doped ceria; SDC) เป็นอิเล็กโทรไลต์ และโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกชนิด Crofer 22 APU
- 1.3.2 ปรับปรุงองค์ประกอบแก้วด้วยสารประกอบออกไซด์ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide; ZnO) สตรอนเชียมออกไซด์ (Strontium oxide; SrO) และแคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide; CaO)
- 1.3.4 ติดตามการเปลี่ยนแปลงของแก้วแบเรียมโบโรซิลิเกตหลังการปรับปรุงองค์ประกอบ โดยทดสอบในสภาวะการทำงานที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

- 1.3.5 ทดสอบการใช้งานของแก้วเชื่อมประสานกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น ในระบบแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนและออกซิเจน ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

- 1.4.1 ได้แก้วเชื่อมประสานที่สามารถนำมาใช้งานได้จริงในเซลล์เชื้อเพลิงเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น และสามารถเพิ่มประสิทธิภาพและอายุการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นให้ยาวนานขึ้น
- 1.4.2 ทราบผลของการเปลี่ยนแปลงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นในแก้วเชื่อมประสานที่มีผลต่อสมบัติด้านความร้อนและความเสถียรของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

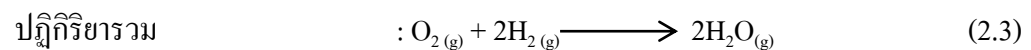
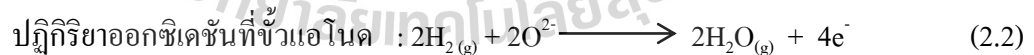
## บทที่ 2

### ปรีทัศน์วรรณกรรมและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

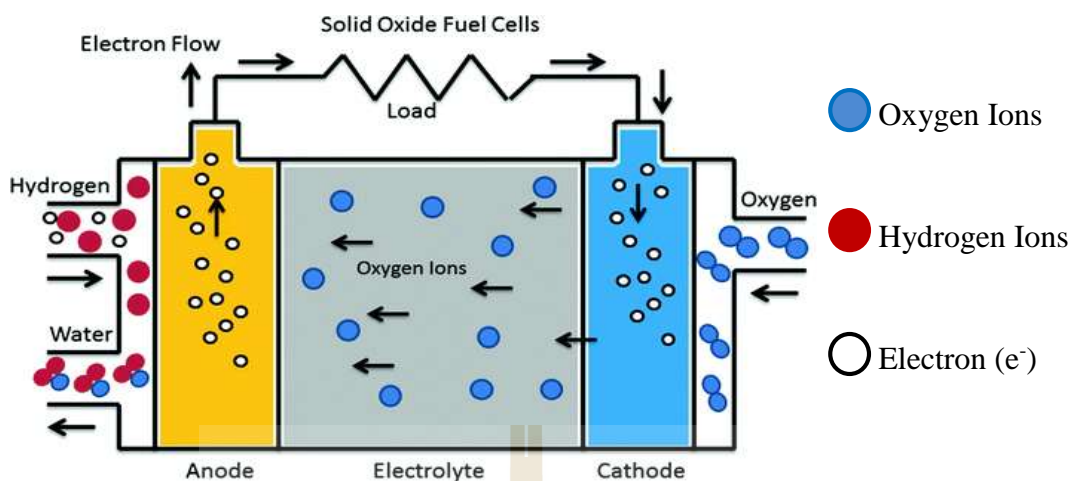
#### 2.1 บทนำ

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง เป็นเซลล์เชื้อเพลิงประเภทหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าสูง โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาทางเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าที่สภาวะการทำงานที่อุณหภูมิสูง ซึ่งกระบวนการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งอาศัยการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาทางเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้าที่สภาวะการทำงานที่อุณหภูมิสูง (800 - 1000 องศาเซลเซียส) เนื่องจากวัสดุส่วนใหญ่ทั้งอิเล็กโทรดและอิเล็กโทรไลต์ล้วนทำจากวัสดุเซรามิก ซึ่งมีความสามารถในการเป็นตัวนำไอออนได้ดีที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้อุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งขึ้นกับสมบัติของวัสดุเซรามิกที่นำมาใช้ โดยการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแสดงดังรูปที่ 2.1 กล่าวคือ

เมื่อแก๊สออกซิเจนที่ฝั่งแคโทดได้รับอิเล็กตรอนเกิดเป็นออกซิเจนไอออน ดังสมการ (2.1) จากนั้นออกซิเจนไอออนจะเคลื่อนที่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปรวมแก๊สไฮโดรเจนที่ฝั่งแอโนด เกิดปฏิกิริยาได้น้ำและกระแสอิเล็กตรอนออกมาเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย ดังสมการ (2.2) ซึ่งปฏิกิริยารวมของแก๊สในระบบจะแสดงดังในสมการที่ (2.3)



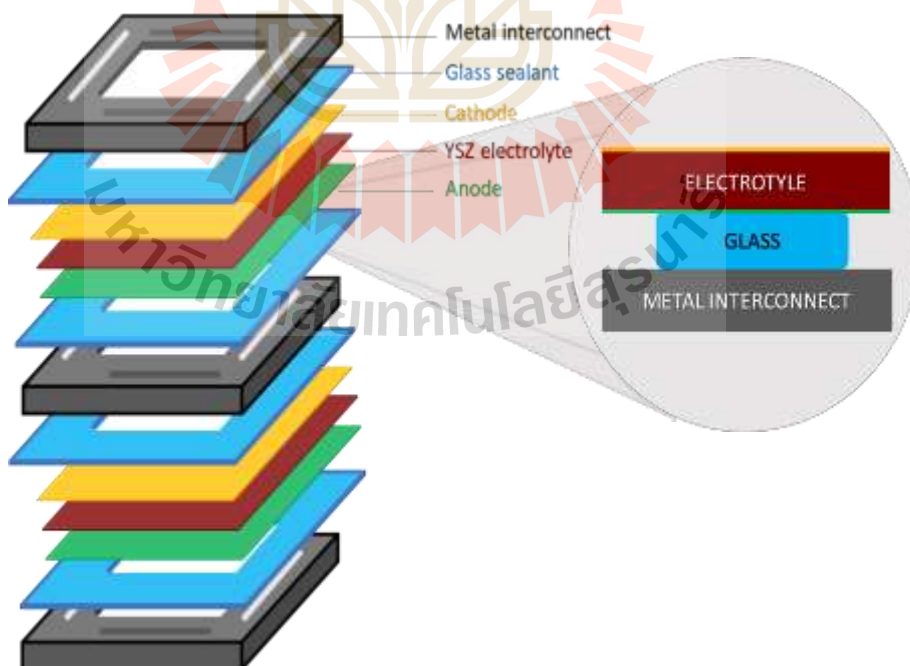




รูปที่ 2.1 กระบวนการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Bagheri, 2017)

## 2.2 องค์ประกอบเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

ส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งมี 4 ส่วน แสดงดังรูปที่ 2.2 ซึ่งแต่ละส่วนมีสมบัติและหน้าที่ดังต่อไปนี้



รูปที่ 2.2 องค์ประกอบการจัดเรียงเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

### 2.2.1 แคโทด (Cathode)

ทำหน้าที่รับแก๊สออกซิเจนเพื่อเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนจนเกิดออกซิเจนไอออน ( $O^{2-}$ ) แพร่ผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังแอโนด คุณสมบัติที่สำคัญเช่นเดียวกับแอโนด คือ ควรมีความสามารถในการนำไฟฟ้าและไอออนได้ดี และเป็นวัสดุพอร์นเพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซับแก๊สออกซิเจนได้ดี ซึ่งมักจะนิยมใช้วัสดุชนิดแลนทานัมสตรอนเทียมแมงกานีส (LSM) และแลนทานัมสตรอนเทียมโคบอลต์เฟอไรต์ (LSCF) ในการทำเป็นวัสดุแคโทด

### 2.2.2 อิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte)

ทำหน้าที่ในการนำส่งผ่านออกซิเจนไอออน ( $O^{2-}$ ) จากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนด เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอน้ำและอิเล็กตรอนผลิตกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น ซึ่งคุณสมบัติที่สำคัญในการเลือกวัสดุอิเล็กโทรไลต์ คือ จะต้องเป็นวัสดุที่มีความหนาแน่นสูง และมีความสามารถในการนำไอออนได้ดี (Ion conductor) เพื่อให้เกิดการส่งผ่านของออกซิเจนไอออนได้ง่ายและรวดเร็ว ซึ่งประสิทธิภาพในการผลิตกระแสไฟฟ้าขึ้นอยู่กับความสามารถในการส่งผ่านออกซิเจนไอออนของอิเล็กโทรไลต์เป็นสำคัญ ในปัจจุบันวัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ สารประกอบเซอร์โคเนียเจือด้วยอิตเทรีย (Ytria-stabilized zirconia; YSZ) ซีเรียเจือด้วยอิตเทรีย (Ytria doped ceria; YDC) ซีเรียเจือด้วยแกโดลิเนียม (Gadolinium doped ceria; GDC) และซีเรียเจือด้วยซามาเรียดังที่กล่าวมาแล้ว ซึ่งอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิตเทรียนิยมใช้อย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีสมบัติทางความร้อนและเคมีเข้ากันได้กับวัสดุองค์ประกอบอื่น และมีความเสถียรทนต่อสภาวะออกซิเดชัน (Oxidation) และรีดักชัน (Reduction) และมีความสามารถในการนำออกซิเจนไอออนได้ที่อุณหภูมิสูง (800 - 1000 องศาเซลเซียส) ซึ่งต่อมาได้มีการพัฒนาโดยนำอิเล็กโทรไลต์ในกลุ่มของซีเรีย (Ceria based electrolytes) ได้แก่ ซีเรียเจือด้วยอิตเทรีย ซีเรียเจือด้วยแกโดลิเนียม และซีเรียเจือด้วยซามาเรียมาใช้ ซึ่งพบว่าทำงานได้ดีเทียบเท่าเซอร์โคเนียเจือด้วยอิตเทรีย แต่ในสภาวะที่อุณหภูมิต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส อิเล็กโทรไลต์กลุ่มนี้มีค่าการนำออกซิเจนไอออนที่สูงกว่ากลุ่มอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิตเทรีย ซึ่งหมายความว่า การนำซีเรียอิเล็กโทรไลต์มาใช้จะสามารถช่วยลดอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงให้ต่ำลง โดยสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพความเสถียรของเซลล์เชื้อเพลิงและสามารถช่วยลดต้นทุนทางด้านพลังงานจากการลดอุณหภูมิได้อีกด้วย

### 2.2.3 แอโนด (Anode)

ทำหน้าที่ในการรับออกซิเจนไอออนที่แพร่ผ่านจากอิเล็กโทรไลต์มาเพื่อเกิดปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนจนเกิดเป็นผลิตภัณฑ์น้ำและกระแสอิเล็กตรอนหรือไฟฟ้าออกมา คุณสมบัติสำคัญของแอโนดต้องมีความสามารถทั้งในการนำไฟฟ้าหรืออิเล็กตรอนและไอออนได้ และควรเป็นวัสดุที่มีความพรุนสูง เพื่อเพิ่มพื้นที่ในการดูดซับแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ในปัจจุบัน

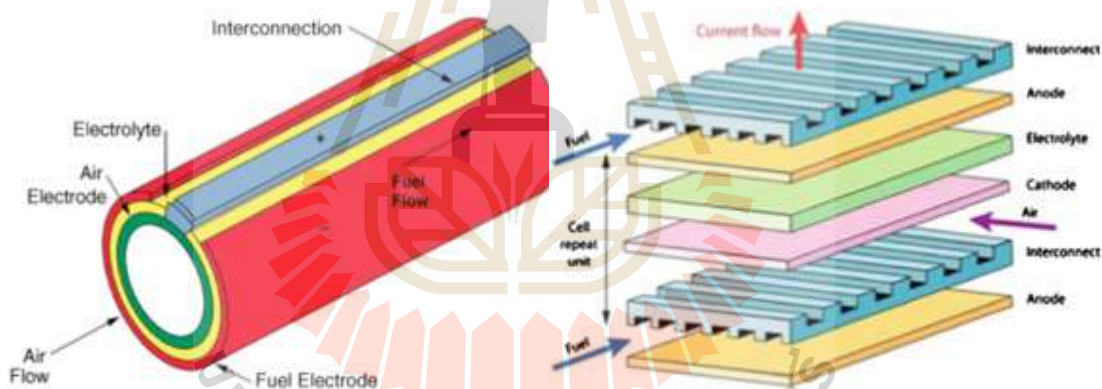
แอโนดนิยมทำจากวัสดุเซอร์เมทหรือวัสดุผสมระหว่างโลหะและเซรามิกชนิดเดียวกับอิเล็กโทรไลต์ ได้แก่ นิกเกิลกับเซอร์โคเนียเจือด้วยอิทเทรีย และนิกเกิลกับซีเรียเจือด้วยซามาเรีย (Ni-SDC) หรือ แกโดลิเนีย (Ni-GDC)

#### 2.2.4 โลหะเชื่อมต่อ (Metallic interconnect)

ทำหน้าที่ในการรวมกระแสไฟฟ้าที่ได้จากการผลิตในแต่ละหน่วยเซลล์เชื้อเพลิง และส่งกระแสไฟฟ้าสู่วงจรภายนอก คุณสมบัติสำคัญของโลหะเชื่อมต่อ ต้องทนความร้อนที่อุณหภูมิการทำงาน of เซลล์ มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดี และเข้ากันได้กับวัสดุอื่น ๆ ในเซลล์ โดยทั่วไปแล้วนิยมใช้วัสดุโลหะอัลลอยด์ ได้แก่ เหล็กกล้าไร้สนิม 430 และโลหะเชื่อมต่อ เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด (Crofer 22 APU)

### 2.3 รูปแบบการเรียงต่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

การเรียงต่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบ่งออกเป็น 2 รูปแบบหลัก ดังนี้



(ก) เซลล์เชื้อเพลิงแบบท่อ

(ข) เซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่น

รูปที่ 2.3 รูปแบบการจัดเรียงเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง (Jamil et al., 2015)

#### 2.3.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบท่อ (Tubular SOFC)

ดังแสดงในรูปที่ 2.3 (ก) เป็นลักษณะท่อกลวงที่มีแคโทดอยู่ด้านในและด้านนอก เป็นแอโนดและอิเล็กโทรไลต์กึ่งกลางระหว่างแคโทดและแอโนด เซลล์เชื้อเพลิงในลักษณะท่อ จะไม่พบปัญหาในการรั่วซึมของแก๊สจึงไม่จำเป็นต้องมีวัสดุเชื่อมประสาน แต่อย่างไรก็ตามเซลล์

เชื้อเพลิงแบบท่อมีค่าใช้จ่ายที่สูงมากและมีความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าต่อพื้นที่และต่อปริมาตรต่ำกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

### 2.3.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น (Planar SOFC)

ดังแสดงในรูปที่ 2.3 (ข) แต่ละส่วนประกอบในหน่วยเซลล์เดี่ยวจะมีลักษณะเป็นแผ่น โดยมีแผ่นโลหะเชื่อมต่อ ทำหน้าที่เชื่อมประสานระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์ ซึ่งข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นคือ ประหยัดพื้นที่ และมีค่าความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าต่อหน่วยพื้นที่และต่อปริมาตรสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบท่อ แต่อย่างไรก็ตามในการออกแบบเซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นจำเป็นต้องอาศัยวัสดุเชื่อมประสานระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์เพื่อป้องกันการรั่วของแก๊สที่อุณหภูมิสูง ซึ่งในปัจจุบันเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นมีการศึกษาเพื่อนำมาใช้งานจำนวนมาก เนื่องจากให้ประสิทธิภาพกำลังในการผลิตไฟฟ้าสูงกว่าเซลล์เชื้อเพลิงแบบท่อ การเลือกใช้วัสดุเชื่อมประสานจึงมีความสำคัญอย่างมากต่อประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้

## 2.4 วัสดุเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิง

เนื่องจากการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงมีสภาวะการทำงานที่อุณหภูมิสูงและเกี่ยวข้องกับแก๊สหลายชนิด ทั้งแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจน ซึ่งสามารถนำไปสู่การเสื่อมสภาพของวัสดุภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้ง่ายหากมีการรั่วซึม วัสดุเชื่อมประสานจึงเข้ามามีบทบาทสำคัญ ทำหน้าที่ป้องกันการรั่วบริเวณจุดเชื่อมต่อและการแพร่ของแก๊สภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยวัสดุที่นำมาใช้เชื่อมประสานระหว่างส่วนประกอบต่าง ๆ ภายในเซลล์ควรมีคุณสมบัติดังนี้

- (1) มีความสามารถทนต่อการทำงานที่อุณหภูมิสูง (800 - 1000 องศาเซลเซียส) เป็นเวลานานต่อเนื่อง ณ สภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง
- (2) มีความเสถียร โดยไม่ทำปฏิกิริยากับเชื้อเพลิง อากาศ และวัสดุอื่นของส่วนประกอบเซลล์
- (3) ควรมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับส่วนประกอบอื่น ๆ ภายในเซลล์เชื้อเพลิง
- (4) มีความเป็นฉนวนไฟฟ้า
- (5) มีความสามารถปิดรอยต่อ ป้องกันไม่ให้เกิดการรวมกันของแก๊สต่าง ๆ ในระบบเซลล์เชื้อเพลิง และไม่เกิดการเสถียรภาพวัสดุเชื่อมประสานภายใต้อุณหภูมิการเชื่อมต่อ

- (6) มีความแข็งแรงและทนทานต่อแรงเชิงกล เนื่องจากขณะใช้งานมีความเสี่ยงจากสภาวะความเค้นภายใต้แรงดึงและแรงกด ซึ่งถ้าวัสดุเชื่อมประสานมีความเปราะจะเสี่ยงต่อการแตกหักได้ง่าย อันจะนำไปสู่ปัญหาการรั่วและเสื่อมสภาพของเซลล์เชื้อเพลิง

## 2.5 แก้วเชื่อมประสาน

จากที่กล่าวมาในหัวข้อที่ 2.4 มีวัสดุประเภทหนึ่งที่มีคุณสมบัติเหมาะสมในการนำมาใช้เป็นวัสดุเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น คือแก้ว (Glass) และกลาสเซรามิก (Glass-ceramics)

แก้วเป็นวัสดุของแข็งเปราะที่มีโครงสร้างอสัณฐานไร้ระเบียบ มีความเสถียรต่อสภาวะการทำงานอุณหภูมิสูงได้ โดยเกิดจากการหลอมออกไซด์ 3 ประเภท คือ

- (1) Network forming oxides คือ เป็นตัวที่ทำให้เกิดแก้ว เช่น ซิลิกาหรือทราย ( $\text{SiO}_2$ ) และโบรอนออกไซด์ ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) เป็นต้น
- (2) Network modifying oxides คือ เป็นตัวช่วยลดจุดหลอมเหลวแก้วให้ต่ำลง เพื่อช่วยลดอุณหภูมิในการหลอมแก้ว อีกทั้งยังเป็นตัวปรับคุณสมบัติของแก้ว ซึ่งมักเป็นสารประกอบออกไซด์ที่อยู่ในกลุ่มของ Alkaline metal oxide เช่น โซเดียมออกไซด์ ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) และโพแทสเซียมออกไซด์ ( $\text{K}_2\text{O}$ ) หรือกลุ่มของ Alkaline earth เช่น แคลเซียมออกไซด์ ( $\text{CaO}$ ) และแมกนีเซียมออกไซด์ ( $\text{MgO}$ ) เป็นต้น
- (3) Network co-former หรือ Intermediate คือ ทำหน้าที่เชื่อมโครงสร้าง มีคุณสมบัติเป็นตัวทำให้เกิดความเสถียร สารประกอบออกไซด์ที่จัดอยู่ในกลุ่มนี้ เช่น อะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เป็นต้น

เมื่อนำแก้วมาหลอมที่อุณหภูมิสูงแล้วทำให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็วส่งผลให้ภายในเนื้อแก้วไม่พบโครงสร้างที่เป็นผลึก (Crystalline structure) และเรียกโครงสร้างแก้วว่าเป็นโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous structure) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ไร้ระเบียบ แสงสามารถลอดผ่านได้ แก้วจึงมีลักษณะใสโปร่งแสง

แก้วเป็นวัสดุที่มีการนำมาใช้งานเป็นวัสดุเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง เพื่อเชื่อมส่วนต่าง ๆ เข้าด้วยกัน และเพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊สภายในระบบเซลล์เชื้อเพลิง เช่น แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สออกซิเจนหรืออากาศ รวมถึงไอน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาในเซลล์ แก้วถูกนำมาใช้งานในการเชื่อมประสาน เพราะมีจุดหลอมตัวที่สูงกว่าอุณหภูมิการเชื่อมต่อกัน จึงสามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นได้ นอกจากนี้แก้วยังเป็นวัสดุที่มีการระเหยและการแพร่ต่ำ เป็นวัสดุที่ค่อนข้าง



เสถียรจึงลดความเสี่ยงจากการเกิดปฏิกิริยากับเชื้อเพลิงและอากาศตลอดจนส่วนประกอบอื่น ๆ ได้ และที่สำคัญคือ สามารถปรับสมบัติการขยายตัวทางความร้อนให้ใกล้เคียงกับส่วนประกอบอื่น ภายในเซลล์เชื้อเพลิงด้วยการปรับปรุงสูตรแก้ว เนื่องจากถ้าค่าการขยายตัวทางความร้อนของวัสดุ เชื่อมประสานกับวัสดุที่ถูกเชื่อมประสานภายในเซลล์เชื้อเพลิงถ้ามีความแตกต่างกันมาก จะส่งผล ทำให้เกิดการแยกออกจากกันบริเวณของวัสดุเชื่อมประสาน เนื่องจากความเค้นสะสม โดยนำไปสู่ การร้าวบริเวณจุดเชื่อมประสาน และการเสื่อมสภาพของเซลล์เชื้อเพลิงทำให้มีอายุการใช้งานลดลง

## 2.6 กลี๊ตเซรามิกเชื่อมประสาน (Glass-ceramic)

กลี๊ตเซรามิกเป็นแก้วที่มีความแข็งแรงสูงกว่าแก้วทั่วไป เนื่องจากเป็นแก้วที่ผ่าน กระบวนการตกผลึกภายในเนื้อแก้วโดยการบำบัดด้วยความร้อน (Heat treatment) หรือผ่าน กระบวนการทางความร้อนอีกครั้งหลังจากมีโครงสร้างออสถันฐานของแก้วแล้ว และมีผลทำให้เกิด การเปลี่ยนแปลงทางวัฏภาคของแก้ว (Phase transformation) ในส่วนที่มีการตกผลึก เนื่องจากการ เย็นตัวอย่างช้า ๆ ของแก้ว จะเกิดการเรียงของอะตอมในโครงสร้างทำจนเกิดความเป็นระเบียบ ภายในโครงสร้างและกลายเป็นผลึกเกิดขึ้น ซึ่งปริมาณความร้อนและเวลาการให้ความร้อนเป็น ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดผลึกภายในเนื้อแก้วด้วย โดยการควบคุมอุณหภูมิความร้อนที่ให้แก่แก้ว จะสามารถควบคุมขนาดผลึก ซึ่งส่งผลต่อความแข็งแรงและทนทานของแก้วเซรามิกเมื่อเทียบกับ แก้วทั่วไป และสามารถนำมาใช้เป็นวัสดุเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง โดย การเปลี่ยนแปลงทางวัฏภาคที่เกิดขึ้นในแก้วจนเป็นผลึก ประกอบด้วยกลไกย่อย 2 กลไก ได้แก่ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการโตของผลึก (Crystal growth)

## 2.7 การตกผลึก

การตกผลึกภายในเนื้อแก้วประกอบด้วย 2 กระบวนการ คือ

### 2.7.1 การเกิดนิวเคลียส

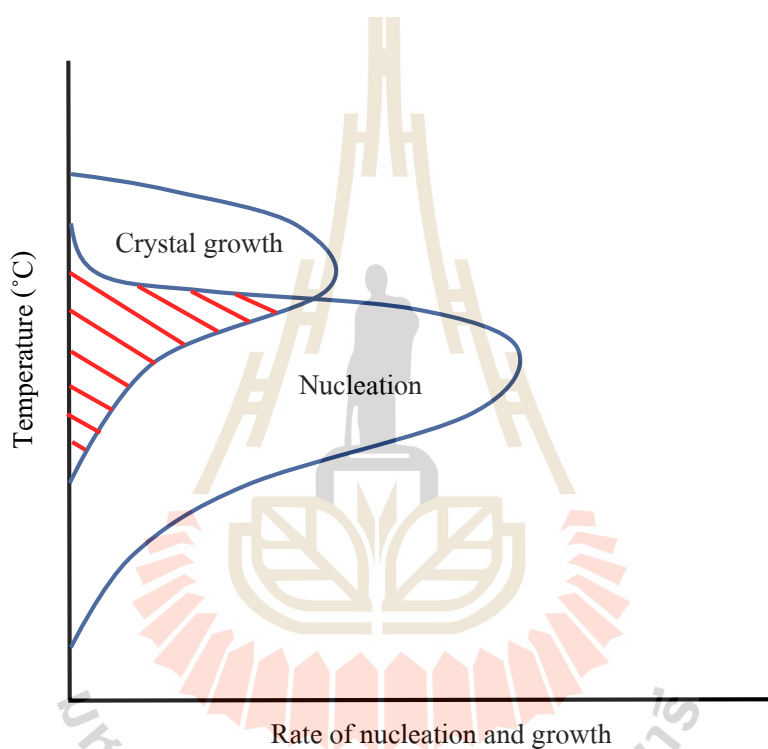
เป็นกระบวนการแรกที่เมื่ออะตอมในโครงสร้างแก้วได้รับความร้อน และเกิด การจัดเรียงตัวเป็นจุด ก่อให้เกิดการสร้างโครงสร้างผลึก โดยนิวเคลียสที่เกิดขึ้นแบ่งย่อยออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่

- (1) การเกิดนิวเคลียสผลึกแบบเนื้อเดียวกัน (Homogeneous nucleation) คือ การ เกิดนิวเคลียสผลึกโดยไม่อาศัยสิ่งที่มีอยู่ก่อนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำแก้ว หลอม



(2) การเกิดนิวเคลียสแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous nucleation) คือ การเกิดนิวเคลียสโดยมีตัวช่วยการเกิดนิวเคลียส (Nucleating agent)

Fokin, Yuritsyn, and Zanotto (2005) พบว่า แก้วเซรามิกทั่วไปนั้นกระบวนการเกิดนิวเคลียสจะเกิดแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ภายหลังจากการเกิดนิวเคลียสแล้วนั้นก็จะเป็นการโตของผลึก โดยที่ชนิดและขนาดของผลึกจะถูกควบคุมโดยกระบวนการให้ความร้อน ซึ่งประกอบด้วย อุณหภูมิ ระยะเวลา อัตราการให้ความร้อนและการเย็นตัว



รูปที่ 2.4 กราฟความสัมพันธ์ของการเกิดนิวเคลียสผลึกและการโตของผลึก

### 2.7.2 การโตของผลึก

เมื่อนิวเคลียสที่เกิดขึ้นเริ่มขยายขนาดจากการเกิดโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบซ้ำกันไปเรื่อย ๆ จะทำให้เข้าสู่กระบวนการที่เรียกว่า การโตของผลึก (Crystal growth) จากรูปที่ 2.4 จะพบว่าช่วงที่มีการซ้อนทับของพื้นที่กราฟ คือ เป็นช่วงที่มีการเกิดนิวเคลียสและการโตของผลึกเกิดขึ้นพร้อม ๆ กัน

## 2.8 ลักษณะเฉพาะของแก้วเชื่อมประสานที่ต้องพิจารณาก่อนการนำมาใช้งาน

การนำแก้วมาใช้เชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง คุณสมบัติสำคัญที่ควรพิจารณา มีดังนี้

### 2.8.1 คุณสมบัติด้านความร้อน

- (1) ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน (Coefficient of thermal expansion; COE)
- (2) อุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพเป็นแก้ว (Glass transition temperature;  $T_g$ )
- (3) อุณหภูมิอ่อนตัวของแก้ว (Softening temperature;  $T_s$ )

จากคุณสมบัติความร้อนที่กล่าวมาข้างต้น ในกรณีที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพเป็นแก้ว แก้วจะเปลี่ยนสภาพจากของแข็งเปราะเป็นสภาพที่เริ่มมีความเหนียว (Fergus, 2005) จนกระทั่งเริ่มอ่อนตัวที่อุณหภูมิอ่อนตัวของแก้ว โดยแก้วที่นำมาใช้เป็นวัสดุเชื่อมประสานควรมีอุณหภูมิอยู่ในช่วงต่ำกว่าอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น เพื่อให้แก้วเกิดการอ่อนตัวและแผ่ตัวออกไปปิดบริเวณรอยต่อได้ (Laorodphan and Ayawanna, 2017) พบว่า แก้วระบบแบเรียมบอโรซิลิเกต (Barium borosilicate) มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพแก้ว เท่ากับ 550 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิอ่อนตัวแก้วเท่ากับ 590 องศาเซลเซียส ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าวอยู่ในช่วงที่เหมาะสมต่อการใช้งานเป็นตัวเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นที่ทำงานที่ 800 องศาเซลเซียสได้ อีกทั้งค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้วแบเรียมบอโรซิลิเกตที่ผู้วิจัยได้นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ มีค่าประมาณ  $10 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับค่าการขยายตัวทางความร้อนของเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ซีเรียเจือด้วยซามาเรีย ( $12.8 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส) และโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU ( $10 - 12 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส)

อย่างไรก็ตามเนื่องจากเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งมีการทำงานที่อุณหภูมิสูงต่อเนื่องเป็นเวลานานอาจส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงจากสภาพแก้วเป็นกลาสเซรามิกจากการตกผลึกภายในเนื้อแก้ว จากตัวแปรทางอุณหภูมิและเวลาที่นานขึ้น ซึ่งการเกิดผลึกนั้นส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของกลาสเซรามิก โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ทำให้อาจก่อให้เกิดความไม่เข้ากันของค่าการขยายตัวทางความร้อนของแก้วเชื่อมประสานและส่วนประกอบอื่นภายในเซลล์เชื้อเพลิง ในกรณีที่วัสดุมีการขยายตัวทางความร้อนที่แตกต่างกัน จะเกิดการสะสมของความเค้นจนนำไปสู่การเกิดรอยแตกระหว่างจุดเชื่อมต่อ ทำให้เกิดการรั่วของแก๊สในเซลล์จนไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีและไฟฟ้าได้ ส่งผลต่อการลดลงของประสิทธิภาพและอายุการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน

จึงเป็นค่าที่มีความสำคัญมากในการพิจารณาการเลือกใช้วัสดุของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง โดยองค์ประกอบของระบบแก้วต่างชนิดกันจะส่งผลต่อการเกิดผลึกต่างกัน และมีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้ว ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของผลึกที่เกิดขึ้นในเนื้อแก้วระบบต่าง ๆ

ระบบแก้ว	ชนิดของผลึกที่เกิดขึ้น	สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	เอกสารอ้างอิง
Mg-Si-O	Enstatite ( $\text{MgSiO}_3$ )	7.0 - 9.0	Fergus, 2005
Ca-Si-O	Wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ )	4.0 - 9.0	Fergus, 2005
	Calcium orthosilicate ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )	10.0 - 14.0	
Ba-Si-O	Barium silicate ( $\text{BaSiO}_3$ )	9.0 - 13.0	Fergus, 2005
	Barium orthosilicate ( $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ )	13.0	
Ba-Ca-Si-O	Barium calcium orthosilicate ( $\text{Ba}_2\text{CaSiO}_8$ )	12.0 - 14.0	Fergus, 2005
Sr-Al-Si-O	Hexacelsian ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	8.0 - 11.0	Fergus, 2005
	Monocelsian ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	3.0	
	Orthocelsian ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	5.0 - 8.0	
Ba-Al-Si-O	Hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	9.0 - 11.0	Fergus, 2005
	Monocelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	2.0 - 3.0	
	Orthocelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	5.0 - 7.0	
Ba-Ca-Al-Si-O	$\text{Ba}_3\text{CaSi}_2\text{O}_8$	12.0 - 14.0	Bansal and Gamble, 2005 - 07
Ca-Al-Si-O	$\text{CaSiO}_3$ (Wollastonite)	4.0 - 9.0	Lahl et al., 2002
Mg-Al-Si-O	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (Cordierite)	1.0 - 2.0	Sung, 1996

## 2.8.2 คุณสมบัติด้านความเสถียรของแก้วเชื่อมประสาน

นอกจากพฤติกรรมการเกิดผลึกซึ่งส่งผลรุนแรงต่อการเปลี่ยนแปลงค่าการขยายตัวทางความร้อนของแก้วแล้ว ความเสถียรของเฟสหลังจากการทำงานภายใต้อุณหภูมิสูงเป็นระยะเวลานาน ยังเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ต้องพิจารณานั้นคือ การเกิดอันตรกิริยาบริเวณผิวรอยต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับวัสดุส่วนประกอบอื่นภายในเซลล์เชื้อเพลิง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโลหะเชื่อมต่อประเภทโครเมียมที่มีโครเมียมอะตอม (Cr) เป็นองค์ประกอบ ซึ่งสามารถเกิดการแพร่มายังบริเวณรอยต่อกับแก้วเชื่อมประสาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในแก้วระบบที่มีแบเรียม (Ba) เป็นองค์ประกอบ เกิดเป็นผลึกแบเรียมโครเมต ( $\text{BaCrO}_4$ ) ซึ่งผลึกชนิดนี้ส่งผลทำให้ค่าการขยายตัวทางความร้อนบริเวณรอยเชื่อมประสาน มีค่าการขยายตัวทางความร้อนสูงถึง  $(18 - 20 \times 10^{-6})$  ต่อองศาเซลเซียส (Karmakar, 2017) ซึ่งความแตกต่างค่าการขยายตัวทางความร้อน (COE mismatch) จะนำไปสู่การเกิดรอยแตกระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับโลหะเชื่อมต่อ และการเสื่อมสภาพของเซลล์เชื้อเพลิงในที่สุด

## 2.9 แนวคิดงานวิจัย

จากปัญหาดังกล่าวผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะผลิตแก้วเชื่อมประสานสำหรับใช้เป็นวัสดุเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นที่ประกอบขึ้นจากเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ในซีเรียเจ็ดด้วยซามาเรีย โดยนำแก้วในระบบแบเรียมบอโรซิลิเกตมาพัฒนาความเสถียรของเฟสและความคงทนของแก้วเชื่อมประสานเพื่อลดการเกิดแบเรียมโครเมต รวมทั้งพัฒนาสมบัติทางด้านความร้อน (พิจารณาค่า COE  $T_g$  และ  $T_c$ ) โดยทำการปรับปรุงองค์ประกอบของแก้วในระบบแบเรียมบอโรซิลิเกต และศึกษาการเปลี่ยนแปลงของแก้วแบเรียมบอโรซิลิเกตที่ปรับปรุงขึ้นมาใหม่ โดยผลึกที่เกิดการเปลี่ยนแปลงขึ้นมาใหม่ควรมีค่า COE อยู่ในช่วง  $(10 - 13 \times 10^{-6})$  ต่อองศาเซลเซียส ตลอดจนติดตามอันตรกิริยาบริเวณรอยต่อที่เกิดขึ้นระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์ซีเรียเจ็ดด้วยซามาเรีย และระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับวัสดุโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกชนิด Crofer 22 APU ภายใต้สภาวะการทำงานที่อุณหภูมิสูง (800 องศาเซลเซียส) และทำการทดสอบแก้วเชื่อมประสานที่ผลิตขึ้นกับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งเพื่อหาประสิทธิภาพการใช้งานของแก้วเชื่อมประสานในสภาวะที่มีแก๊สและแรงดัน โดยผู้วิจัยเล็งเห็นว่า ผลจากการวิจัยและองค์ความรู้ที่ได้จากการศึกษาจะสามารถพัฒนาแก้วเชื่อมประสานชนิดใหม่จากระบบแก้วแบเรียมบอโรซิลิเกตเดิม และสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้จริงในเซลล์เชื้อเพลิงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งได้

## 2.10 การทบทวนเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากแนวคิดในการศึกษาและพัฒนาวัสดุเชื่อมประสานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นที่ถูกล่าวไปแล้วข้างต้น ผู้วิจัยได้ศึกษาเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

### 2.10.1 การศึกษาองค์ประกอบของแก้วและกลีาสเซรามิกตลอดจนผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วระบบต่าง ๆ

จากตารางที่ 2.1 แสดงค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้วในระบบต่าง ๆ ที่เกิดผลึกจนเป็นแก้วเซรามิก เนื่องจากการใช้งานที่อุณหภูมิสูง 600 - 800 องศาเซลเซียส ซึ่งชนิดผลึกจะขึ้นกับองค์ประกอบทางเคมีของแก้ว จนทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้วมีความแตกต่างจากเดิม ซึ่งเป็นสาเหตุหลักในการทำให้การเชื่อมประสานเกิดความเสียหายหรือเกิดการแตกร้าวและรอยร้าว ส่งผลทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเสื่อมสภาพลง เนื่องมาจากการสะสมความเค้นในวัสดุที่แตกต่างกัน

การพัฒนาแก้วเชื่อมประสานสามารถทำได้โดยการปรับองค์ประกอบภายในแก้วเพื่อให้ได้ผลึกตามที่ต้องการได้ โดยผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วควรมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนอยู่ในช่วง  $(9.0 - 13.0 \times 10^{-6})$  ต่อองศาเซลเซียส เพื่อให้สอดคล้องกับองค์ประกอบอื่นภายในเซลล์เชื้อเพลิง ตัวอย่างเช่น โลหะเชื่อมต่อและเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ จากตารางที่ 2.1 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่มีค่าใกล้เคียงกับวัสดุส่วนประกอบอื่นในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น ได้แก่ ผลึกแบเรียมซิลิเกต ( $\text{BaSiO}_3$ ) ผลึกแบเรียมอะลูมินซิลิเกต ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ; Celsian) และผลึกแบเรียมแคลเซียมอโรซิลิเกต ( $\text{Ba}_3\text{CaSi}_2\text{O}_8$ )

### 2.10.2 การศึกษาแก้วระบบบอโรซิลิเกต (Borosilicate) ที่มีการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

แก้วเชื่อมประสานที่นิยมนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น ซึ่งใช้งานในช่วงอุณหภูมิ 600 - 1000 องศาเซลเซียส จะเป็นแก้วในระบบบอโรซิลิเกตที่มี โบรอนออกไซด์ ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) และทราย ( $\text{SiO}_2$ ) เป็นองค์ประกอบหลัก และมีอะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) รวมอยู่ด้วย และมีการเติมออกไซด์ในกลุ่มของอัลคาไลน์เอิร์ธ เช่น แบเรียมออกไซด์ ( $\text{BaO}$ ) และแคลเซียมออกไซด์ ( $\text{CaO}$ ) เป็นต้น ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ศึกษาข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับแก้วในระบบบอโรซิลิเกตที่นิยมนำมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นเพิ่มเติม ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ระบบแก้วบอโรซิลิเกตที่ใช้เป็นแก้วเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง

ระบบแก้ว	สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	เอกสารอ้างอิง
BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	11.4	Hong et al., 2015
MgO-BaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	11.0	Rodríguez-Lopez et al., 2016
SrO-CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	9.06 - 10.14	Goel et al., 2010
SrO-CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	10.6 - 10.8	Sasmal et al., 2014
CaO-SrO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	10.2	Silva et al., 2017
BaO/SrO-MgO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	9.2 (Sr) - 9.7 (Ba)	Rodríguez-Lopez et al., 2017
BaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (ระบบที่ทำการศึกษา)	8.2 - 11.3	Laorodphan and Ayawanna, 2017

จากตารางที่ 2.2 พบว่ามีการเติมออกไซด์ต่าง ๆ ในกลุ่มของอัลคาไลน์เอิร์ธ เช่น CaO MgO BaO SrO TiO<sub>2</sub> ZnO และแลนทาไนด์ เช่น La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็นต้น ทั้งนี้เพื่อปรับคุณสมบัติทางความร้อน ความแข็งแรงเชิงกล ความคงทนต่อสารเคมี และความเสถียรของแก้วเชื่อมประสานทั้งกับอากาศและเชื้อเพลิง ซึ่งนอกเหนือจากค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ยังต้องคำนึงถึงความเสถียรในระยะยาวและความเข้ากันได้ของวัสดุ โดยหน้าที่หลักของออกไซด์สารเติมแต่งที่มีผลต่อคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของแก้วแสดงในตารางที่ 2.3 ขณะที่ตารางที่ 2.4 แสดงผลของการเติมออกไซด์สารเติมแต่งต่อคุณสมบัติของแก้วเชื่อมประสานในระบบต่าง ๆ



ตารางที่ 2.3 สมบัติของตัวเติมออกไซด์ที่ใช้ในแก้ว (Fergus, 2005)

ออกไซด์	ผลต่อสมบัติแก้วเชื่อมประสาน
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	เพิ่มค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน เพิ่ม T <sub>g</sub> T <sub>m</sub> และควบคุมความหนืด
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	เพิ่มการหลอม ลดแรงดึงผิว ลดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน
ZnO PbO	เพิ่มการหลอม เป็นตัวรีดิวซ์ (Reducing agent)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	เป็นตัวชะลอการเกิดผลึก (Retarding crystallization)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ลดแรงดึงผิว ทำให้การเปียกผิวดีขึ้น
NiO CuO CoO MnO	เพิ่มการยึดเกาะผิวแก้ว
TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> SrO	ก่อให้เกิดผลึก (Promotes crystallization) ทำให้เกิดการตกผลึกดีขึ้น
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing agent)

ตารางที่ 2.4 ผลการเติมออกไซด์ต่อคุณสมบัติแก้วเชื่อมประสานระบบต่าง ๆ

ระบบแก้ว	ออกไซด์ปรับคุณสมบัติแก้ว	ผลการปรับคุณสมบัติ	เอกสารอ้างอิง
BaO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	BaO CaO	- มีค่า COE เข้ากันได้ดีกับอิเล็กทรอนิกส์ YSZ และแอโนด Ni-YSZ - สามารถทนสภาวะการทดสอบการเพิ่มอุณหภูมิจาก 750 องศาเซลเซียส ลงมาที่อุณหภูมิห้องได้กว่า 10 รอบ และไม่พบรอยแตกหลังการทดสอบ	Hong et al., 2015
MgO-BaO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	MgO BaO ZnO	- ไม่พบการแพร่หรือระเหยของโบรอน ในการทดสอบสภาวะจริงต่อเนื่องกว่า 1500 ชั่วโมง - เกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์ (Oxidize) รุนแรงในแก้วที่มี ZnO	Rodn'iguez-Lopez et al., 2016

ตารางที่ 2.4 ผลการเติมออกไซด์ต่อคุณสมบัติแก้วเชื่อมประสานระบบต่าง ๆ (ต่อ)

ระบบแก้ว	ออกไซด์ปรับคุณสมบัติแก้ว	ผลการปรับคุณสมบัติ	เอกสารอ้างอิง
MgO-BaO- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	MgO BaO ZnO	- การทดสอบทั้งในสภาวะอากาศปกติและในสภาวะ 10% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> พบว่าแก้วที่ไม่มี ZnO มีสมบัติการเป็นฉนวนไฟฟ้าดีที่สุด	Rodri'guez-Lopez et al., 2016
SrO-CaO- MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	SrO CaO ZnO La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- เพิ่มอุณหภูมิในการตกผลึก (มี T <sub>x</sub> สูงขึ้น) และที่ 4 mol% ของ La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> มีความเสถียรทางความร้อนสูงสุด	Sasmal et al., 2014
CaO-SrO- B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub>	CaO SrO TiO <sub>2</sub>	- เกิด Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> และ Sr(TiO <sub>3</sub> ) สามารถช่วยป้องกันการเกิดอันตรกิริยาระหว่างพื้นผิวกับโลหะได้	Silva et al., 2017
BaO/SrO- MgO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	BaO SrO MgO	- แก้วเชื่อมประสานที่มี SrO มีค่าความแข็งแรงเชิงกลสูงกว่าแก้วที่มี BaO เป็นองค์ประกอบ	Rodri'guez Lopez et al., 2017
BaO-CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	BaO CaO	- สามารถเข้ากันได้กับอเล็กโทรไลต์ YSZ และโลหะอัลลอยด์เชื่อมต่อ Crofer 22 APU - เกิดเฟส BaCrO <sub>4</sub> กับโลหะเชื่อมต่อพวกเหล็กกล้าไร้สนิม 446 และ AL29-4C ที่นำมาเป็นส่วนของโลหะเชื่อมต่อ	Laorodphan and Ayawanna, 2017
BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	BaO B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- เกิดเฟส BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (Hexacelsian) และ BaSiO <sub>3</sub> - มี T <sub>g</sub> เท่ากับ 630 - 680 องศาเซลเซียส และ T <sub>s</sub> เท่ากับ 734 - 828 องศาเซลเซียส	Silva, Bartolomé, Aza, and Mello Castanho, 2016

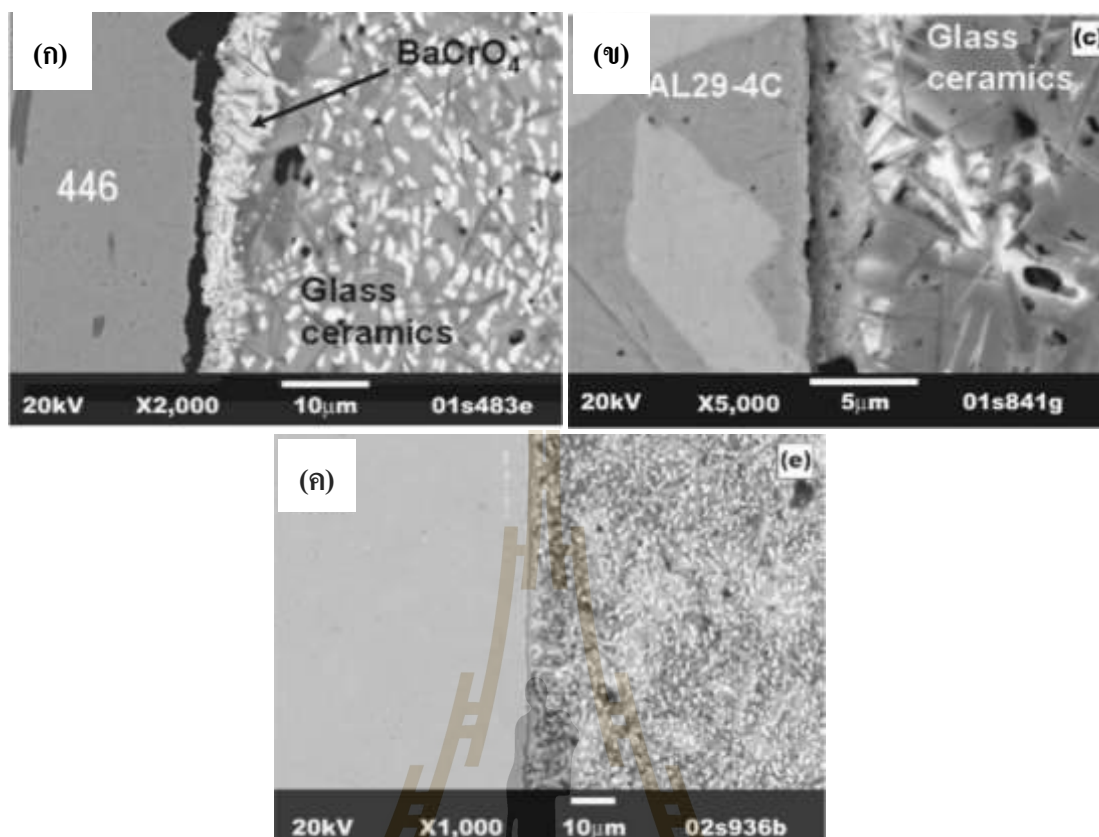
ตารางที่ 2.4 ผลการเติมออกไซด์ต่อคุณสมบัติแก้วเชื่อมประสานระบบต่าง ๆ (ต่อ)

ระบบแก้ว	ออกไซด์ปรับ คุณสมบัติ แก้ว	ผลการปรับคุณสมบัติ	เอกสารอ้างอิง
BaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub>	BaO B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- มีค่า COE ในช่วง <math>8.8 - 10.5 \times 10^{-6}</math> องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถเข้ากันได้กับ อิเล็กโทรไลต์ YSZ</li> <li>- มีความแข็งแรงทางพันธะประมาณ <math>33 \pm 7</math> MPa ซึ่งขึ้นกับปริมาณ BaO</li> </ul>	Silva, Bartolomé, Aza, and Mello Castanho, 2016
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CaO-SiO <sub>2</sub>	CaO ZnO	<ul style="list-style-type: none"> <li>- สามารถเข้ากันได้ดีกับเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ระบบ CeO<sub>2</sub></li> <li>- สามารถทนสภาวะการทดสอบการเพิ่มลดอุณหภูมิจาก 700 องศาเซลเซียส ลงมาที่อุณหภูมิห้องได้จำนวน 100 รอบ และยังมีสภาพรอยต่อที่สมบูรณ์</li> <li>- เกิดผลึกฮาร์ดิสโทไนต์ (Hardystonite) 2 ชนิด คือ <math>(Ca_{0.09}Zn_{0.03})_2(Al_{0.63}Zn_{0.37})(Si_{0.69}Al_{0.31})_2O_7</math> และ Ca<sub>2</sub>ZnSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> บริเวณรอยต่อ</li> <li>- มีความเสถียรทางความร้อนและทางกลเพิ่มขึ้น</li> </ul>	Fang, Zhang, Tang, and Zhang, 2015

จากข้อมูลในตารางที่ 2.4 จะพบว่ามีสารออกไซด์หลายตัวที่น่าสนใจในการใช้ปรับปรุงระบบแก้วเชื่อมประสาน สารออกไซด์ที่ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะนำมาใช้ในการปรับปรุงคุณสมบัติแก้วเชื่อมประสานมี 3 ชนิด ได้แก่ SrO ZnO และ CaO เนื่องจากสารออกไซด์ทั้ง 3 ชนิดนี้สามารถเกิดเฟสร่วมกับแก้วในระบบแบบเรียบบอโรซิลิเกตที่มี BaO B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> เป็น

องค์ประกอบ แล้วนำไปสู่การสร้างเฟสใหม่ที่มีความเสถียรทางความร้อน และทางกลที่ดีภายใต้สภาวะการใช้งานจริงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น อีกทั้งการเติม SrO สามารถสร้างเฟสที่มีความคงทนกับแก้วแบบเรียบบอโรซิลิเกตได้มากกว่าการเติม BaO เป็นองค์ประกอบเดียวในแก้วแบบเรียบบอโรซิลิเกต<sup>[19]</sup> ส่วนการเติม ZnO ซึ่งมีคุณสมบัติช่วยลดจุดหลอมตัว (Flux) และเพิ่มการไหลตัวของแก้ว ช่วยเพิ่มสมบัติการเปียกผิว (Wetting) ระหว่างแก้วกับผิววัสดุอื่นภายในองค์ประกอบเซลล์เชื้อเพลิงได้ดี กล่าวคือมุมสัมผัสระหว่างแก้วกับผิววัสดุอื่นควรมีค่าต่ำ อีกทั้งจากการศึกษาของ Zhang et al. (2011) พบว่า ZnO สามารถช่วยลดการเกิดผลึกของ BaCrO<sub>4</sub> ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่สูงอยู่ในช่วง (18 - 20 × 10<sup>-6</sup> ต่อองศาเซลเซียส) นำไปสู่การแตกร้าวบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานและโลหะเชื่อมต่อ ทำให้เซลล์เชื้อเพลิงเกิดความเสียหาย

Fang et al. (2015) พบว่าแก้วที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบในระบบ (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>) สามารถนำมาใช้งานและเข้ากันได้ดีกับเซรามิกอิเล็กโทรไลต์ระบบซีเรีย ซึ่งอิเล็กโทรไลต์ในกลุ่มของซีเรีย จะมีค่าการนำออกซิเจนไอออนสูงกว่ากลุ่มอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนีย และสามารถเกิดการนำออกซิเจนไอออนในอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอีกด้วย และ Yang, Xia, Meinhardt, Scott well, and Steven (2014) พบว่าแก้วในระบบ (BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; BCAS) ยังสามารถเชื่อมต่อเข้ากันได้ดีกับโลหะอัลลอยด์ Crofer 22 APU โดยไม่เกิดการก่อตัวของผลึก BaCrO<sub>4</sub> เกิดขึ้นเหมือนกับโลหะอัลลอยด์ชนิดอื่น เช่น เหล็กกล้าไร้สนิม 446 และ AL29-4C ดังแสดงในรูปที่ 2.5 เนื่องมาจากที่อุณหภูมิสูงโลหะอัลลอยด์ Crofer 22APU จะเกิดการสร้างชั้นออกไซด์ของ Cr ในระดับไมครอน เพื่อป้องกันการแพร่มาทำปฏิกิริยากับ BaO ในแก้ว BCAS ได้ ดังนั้น Crofer 22 APU จึงเป็นโลหะตัวหนึ่งที่น่าสนใจที่จะสามารถนำมาปรับใช้ในการทดลองต่อไป



รูปที่ 2.5 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคบริเวณรอยต่อระหว่างชนิดของโลหะเชื่อมต่อกับแก้ว BCAS และวัสดุ YSZ อิเล็กโทรไลต์ โดยมีชนิดของโลหะเชื่อมต่อ ดังนี้ (ก) เหล็กกล้าไร้สนิม 446 (ข) เหล็กกล้าไร้สนิม AL29-4C และ (ค) โลหะเชื่อมต่อกับเหล็กกล้าไร้สนิมชนิด Crofer 22 APU (Fang, Zhang, Tang, and Zhang, 2015)

### 2.10.3 แนวทางการพัฒนาแก้วเชื่อมประสานสำหรับการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

จากข้อมูลข้างต้นเกี่ยวกับองค์ประกอบแก้ว และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการพัฒนาแก้วเชื่อมประสานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง นำมาสู่งานวิจัยนี้โดยมุ่งเน้น

- (1) การพัฒนาออกแบบแก้วเชื่อมประสานในระบบแบเรียมบอโรซิลิเกต ( $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  : BaBS) โดยการปรับปรุงองค์ประกอบทางเคมีของแก้วด้วยสารประกอบออกไซด์ SrO ZnO และ CaO เพื่อนำมาใช้เป็นแก้วเชื่อมประสานในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ชนิดของแข็งแบบแผ่น ที่มีซีเรียเจือด้วย

ซามาเรียเป็นอิเล็กโทรไลต์ และเชื่อมต่อกับโลหะเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริตชนิด Crofer 22 APU

- (2) ติดตามการเปลี่ยนแปลงของแก้วเบเรียมบอโรซิลิเกตหลังจากการปรับปรุงองค์ประกอบทางเคมีของแก้ว ตลอดจนตรวจสอบผลึกที่เกิดขึ้นระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับวัสดุส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นจากการใช้งานต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส
- (3) ตรวจสอบรอยเชื่อมต่อกับเชื่อมประสานกับอิเล็กโทรไลต์ชนิดซีเรียเจือด้วยซามาเรีย และโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริตชนิด Crofer 22 APU หลังการใช้งานยาวนานต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง
- (4) ประกอบแก้วเชื่อมประสานกับเซลล์จริงและทดสอบประสิทธิภาพแก้วภายใต้สภาวะการทำงานเสมือนจริงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นภายใต้สภาวะที่มีแรงดันแก๊สในระบบแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนและออกซิเจน

โดยมุ่งหวังว่าจะได้มาซึ่งแก้วเชื่อมประสานที่มีทั้งความแข็งแรงทางกลและคุณสมบัติทางความร้อนและเคมีเข้ากันได้เพื่อนำมาซึ่งความสามารถในการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งได้ยาวนานขึ้น

### บทที่ 3

## วิธีการดำเนินการวิจัย

### 3.1 สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการหลอมแก้ว

สารเคมี	สูตรเคมี	ผู้ผลิต
แบเรียมคาร์บอเนต (Barium carbonate)	BaCO <sub>3</sub>	HIMEDIA
กรดบอริก (Boric acid)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	QR&C
ทราย (Sea sand)	SiO <sub>2</sub>	UNILAB
ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide)	ZnO	KEMAUS
สตรอนเชียมคาร์บอเนต (Strontium carbonate)	SrCO <sub>3</sub>	ALDRICH
แคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide)	CaO	ACROS
ไอโซโพรพานอล (Iso-propanol)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	QR&C

ตารางที่ 3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

วัสดุและอุปกรณ์
แผ่นอิเล็กโทรไลต์ซีเรียเจือด้วยซามาเรีย (Samaria doped ceria; SDC)
โลหะเชื่อมต่อนิตเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก (Crofer 22 APU; Ferritic stainless steel)
ถ้วยหลอมอะลูมินา (Alumina crucible)
เตาเผาไฟฟ้า (Electric Kiln)
โกร่งบดสาร (Agate mortar and pestle set)
กระดาษทราย (Abrasive paper)
ผงขัด (Polish power)
ชุดกันความร้อน (Heat protection suit)
เครื่องตัดชิ้นงาน (Specimen cutting machine)



ตารางที่ 3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย (ต่อ)

วัสดุและอุปกรณ์
ตะแกรงร่อนรูเปิด 230 (Sieve No. 230 mesh, 63 micron)
ชุดหล่อเรซิน (Resin kit)
กีมคีบ (Crucible tong)
แผ่นร่อนน้ำแก้วจากพิมพ์เหล็กกล้าไร้สนิม (Steel paste)

ตารางที่ 3.3 เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ

เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบ
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer : XRD) รุ่น Bruker D8 ADVANCE
เครื่องวิเคราะห์ธาตุวิธีรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence Spectroscopy : XRF) ชนิด Energy Dispersive XPF (EDXRF) รุ่น Horiba XGT-5200 X-ray Analytical Microscope
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและรังสีเอกซ์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : SEM-EDS) รุ่น JEOL JSM-6010LV
เครื่องวิเคราะห์หาสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของวัสดุ (Coefficient of Thermal Expansion : COE) (Dilatometer) รุ่น NETZSCH DIL 402 PC
ชุดเตาเผาภายใต้แก๊สเชื้อเพลิงและออกซิเจน (จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย) : ทดสอบสถานะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้สถานะเสมือนจริง

### 3.2 องค์ประกอบแก้ว

องค์ประกอบแก้วที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วยองค์ประกอบทางเคมีแสดงดังในตารางที่ 3.4 โดยมีแบเรียมออกไซด์ โบรอนออกไซด์ และซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก และปรับปรุงองค์ประกอบแก้วด้วยการเติมซิงค์ออกไซด์ แคลเซียมออกไซด์ และสตรอนเทียมออกไซด์

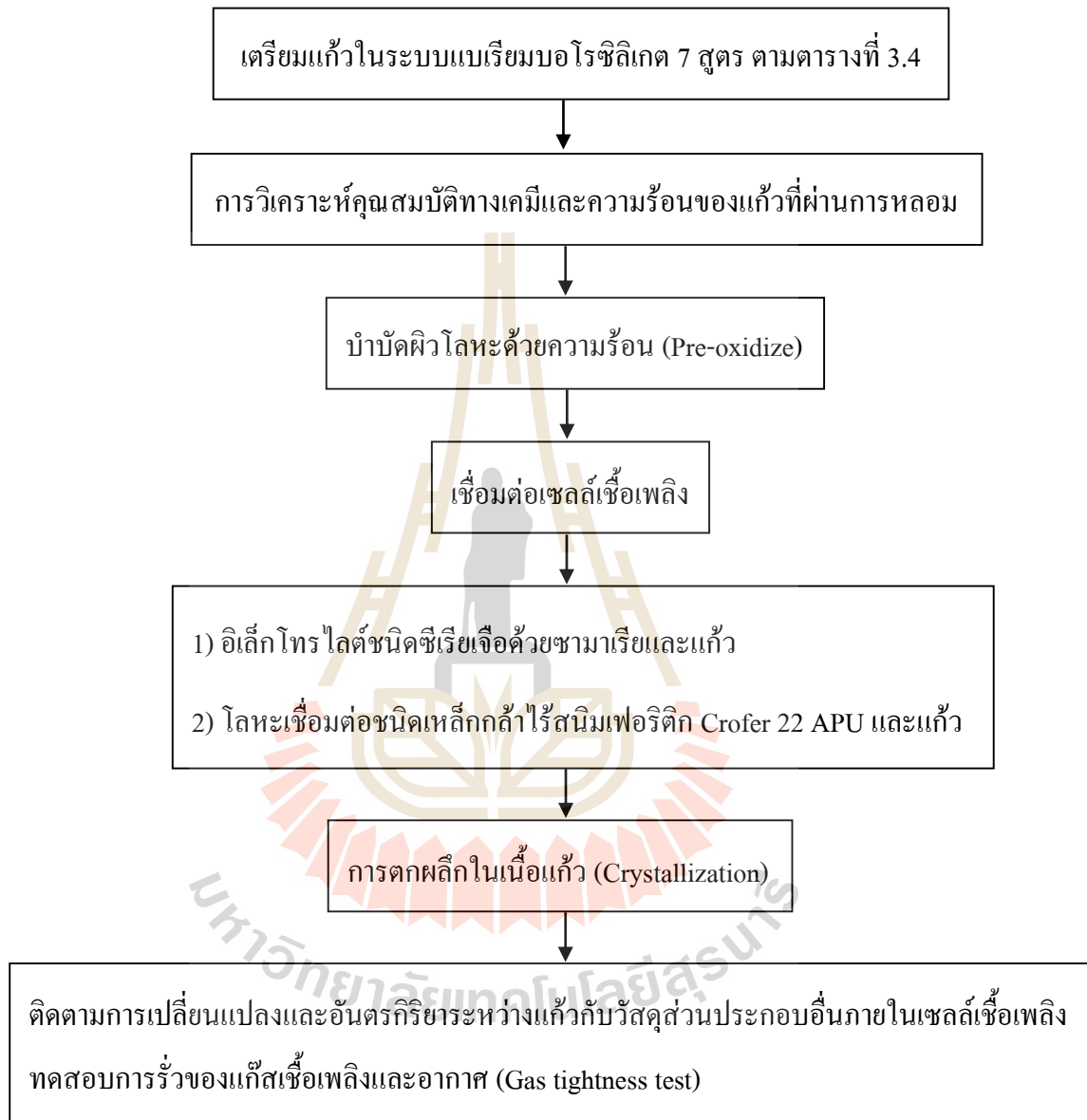
ตารางที่ 3.4 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วเพื่อใช้ในการเตรียมวัสดุคืบ

สูตรแก้ว	ร้อยละองค์ประกอบทางเคมีโดยน้ำหนัก (%wt)					
	สารประกอบหลักออกไซด์			สารประกอบออกไซด์ตัวเติม		
	BaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZnO	SrO	CaO
BaBS	75.59	17.77	6.64	-	-	-
BaBS-10ZnO; BZ	75.59	17.77	6.64	10.00	-	-
BaBS-10CaO; BC	75.59	17.77	6.64	-	-	10.00
BaBS-10SrO; BS	75.59	17.77	6.64	-	10.00	-
BaBS-5ZnO-5CaO; BZC	75.59	17.77	6.64	5.00	-	5.00
BaBS-5ZnO-5SrO; BZS	75.59	17.77	6.64	5.00	5.00	-
BaBS-5CaO-5SrO; BCS	75.59	17.77	6.64	-	5.00	5.00

โดยแบเรียมออกไซด์ (BaO) ร้อยละ 75.59 โดยน้ำหนัก สามารถเตรียมได้จากแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO<sub>3</sub>) ร้อยละ 29.19 โดยน้ำหนัก และโบรอนออกไซด์ (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ร้อยละ 17.77 โดยน้ำหนัก สามารถเตรียมได้จากกรดบอริก (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) ร้อยละ 9.47 โดยน้ำหนัก และสตรอนเชียมออกไซด์ (SrO) สามารถเตรียมได้จากสตรอนเชียมคาร์บอเนต (SrCO<sub>3</sub>) ร้อยละ 4.27 โดยน้ำหนัก ส่วนออกไซด์ตัวอื่น ๆ ได้แก่ ซิลิกา (SiO<sub>2</sub>) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และแคลเซียมออกไซด์ (CaO) มีร้อยละโดยน้ำหนักสัดส่วนคงเดิม ดังตารางที่ 3.4 เนื่องจากวัสดุคืบที่ใช้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสารประกอบออกไซด์

### 3.3 แบบแผนวิธีการวิจัย

มีรายละเอียดขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3.1



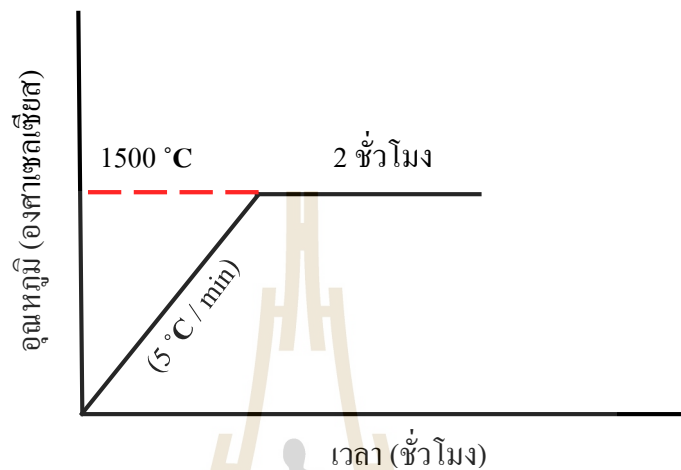
รูปที่ 3.1 แบบแผนขั้นตอนวิธีการวิจัย

### 3.4 การเตรียมแก้ว

การเตรียมแก้วในระบบบอโรซิลิเกตสามารถเตรียมได้ดังนี้

- 1) ชั่งวัตถุดิบตามตารางที่ 3.4 ทำการผสมให้เข้ากันและเทใส่ด้วยหลอมอะลูมินา

2) นำถ้วยหลอมอะลูมินาหลังจากใส่สารแล้ว นำเข้าเตาเผาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ขึ้นไฟเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อัตราเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ดังรูปที่ 3.2



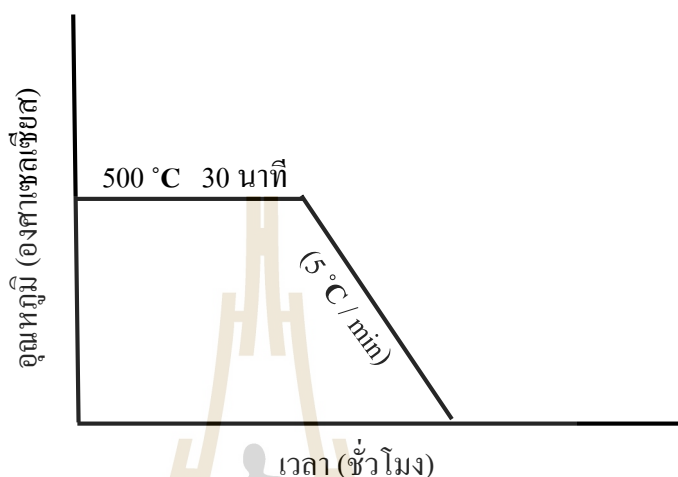
รูปที่ 3.2 กราฟอุณหภูมิการหลอมแก้ว

3) เมื่อขึ้นไฟที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ครบ 2 ชั่วโมง จากนั้นเปิดเตาไฟฟ้า ใช้คีมคีบถ้วยหลอมอะลูมินาออกมา แล้วเทน้ำแก้วใส่แผ่นโลหะอย่างรวดเร็ว ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 การเทน้ำแก้วลงบนแผ่นโลหะ

4) จากนั้นนำแก้วไปอบอ่อนด้วยเตาไฟฟ้าอีกเตาหนึ่ง ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อบอุ่นเป็นเวลา 30 นาที ดังรูปที่ 3.4 จากนั้นลดอุณหภูมิเตาด้วยอัตรา 5 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำชิ้นแก้วออกมาจากเตาเพื่อนำไปทดสอบในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 3.4 กราฟอุณหภูมิการอบอุ่นแก้ว

5) จากนั้นนำแก้วที่ผ่านการอบอ่อนมาบดด้วยโม่บดสาร และร่อนผ่านด้วยตะแกรงร่อนรูเปิด 230 เมช (63 ไมครอน) เพื่อนำไปทดสอบในขั้นตอนต่อไป

### 3.5 การทดสอบคุณสมบัติทางเคมีของแก้ว

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้ว สามารถเตรียมได้จากการนำแก้วมาบดด้วยโม่บดสาร และร่อนผ่านด้วยตะแกรงร่อนรูเปิด 230 เมช เพื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ดังนี้

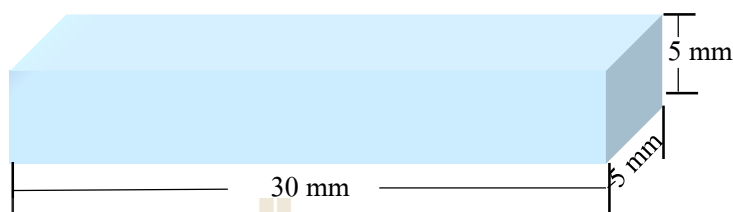
- 1) เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) เพื่อใช้วิเคราะห์และตรวจสอบความเป็นอสัณฐานของแก้วที่ผ่านการหลอม
- 2) เครื่องวิเคราะห์ธาตุวิธีรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ (Energy Dispersive XRF; EDXRF) เพื่อใช้ตรวจสอบปริมาณธาตุองค์ประกอบของแก้ว

### 3.6 การทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนของแก้ว

การวิเคราะห์คุณสมบัติด้านความร้อนของแก้ว ได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนแก้ว และอุณหภูมิการอ่อนตัวของแก้ว สามารถทดสอบได้ด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดสอบด้วยเครื่องไคลาโตมิเตอร์ มีรายละเอียดดังนี้

- 1) เตรียมแท่งแก้วโดยตัดและขัดชิ้นงานเป็นแท่งขนาดประมาณ  $30 \times 5 \times 5$  มิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ขนาดชิ้นงานแท่งแก้ว

- 2) นำชิ้นงานมาขัดผิวให้เรียบและปรับระนาบให้สม่ำเสมอด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180
- 3) นำชิ้นงานที่ได้ทดสอบด้วยเครื่องไคลาโตมิเตอร์ รุ่น NETZSCH DIL 420 PC ทดสอบหาการเปลี่ยนทางความร้อนเชิงเส้นของแก้วจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิต่ำสุดของแก้ว โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

### 3.7 การเตรียมแผ่นโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกชนิด Crofer 22 APU

การบำบัดผิวโลหะด้วยความร้อน (Pre-oxidize) คือ การนำโลหะมาผ่านกระบวนการให้ความร้อนก่อนนำไปใช้งานจริง จากงานวิจัยของ Gorr, Burk, Trindade, and Christ (2010) พบว่าการบำบัดผิวโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกชนิด Crofer 22 APU จะเกิดการสร้างขึ้นของโครเมียมออกไซด์ (Chromium Oxide layer;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) สามารถช่วยลดอัตราการเกิดออกซิเดชัน (Oxidation resistance) ของอัลลอยด์ในอากาศและเชื้อเพลิง และลดอัตราการกัดกร่อนผิวโลหะ (Corrosion resistance) และช่วยการเชื่อมต่อระหว่างโลหะและแก้ว ซึ่งมีพันธะไอออนิก

- 1) การทดลองมีรายละเอียดขั้นตอนการเตรียมแผ่นโลหะเพื่อบำบัดผิวด้วยความร้อนดังต่อไปนี้

- (1) ตัดแผ่นโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกชนิด Crofer 22 APU เป็นแผ่นสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด  $6 \times 6$  มิลลิเมตร
- (2) จากนั้นนำไปวางบนแผ่นรองเผาอะลูมินา ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส คงอุณหภูมิเป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที



### 3.8 การเชื่อมต่อเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

1) การเชื่อมต่อระหว่างแผ่นอิเล็กโทรไลต์ซีเรียเจือด้วยซามาเรียกับผงแก้ว

- (1) นำผงแก้วที่ผ่านการบดและร่อนจากขั้นตอนการเตรียมแก้ว นำมาผสมกับ ไอโซโพรพานอล (Iso-propanol) ให้มีลักษณะเป็นเนื้อข้นกึ่งเหลว (Paste)
- (2) นำผงแก้วที่ลักษณะเนื้อข้นกึ่งเหลว มาเชื่อมติดลงบนชั้นระหว่างแผ่นอิเล็กโทรไลต์ซีเรียเจือด้วยซามาเรียกับผงแก้ว

2) การเชื่อมต่อระหว่างแผ่นโลหะชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU กับผงแก้ว

- (1) นำผงแก้วที่ผ่านการบดและร่อนจากขั้นตอนการเตรียมแก้ว นำมาผสมกับ ไอโซโพรพานอลให้ มีลักษณะเป็นเนื้อข้นกึ่งเหลว
- (2) นำผงแก้วที่ลักษณะเนื้อข้นกึ่งเหลวมาทาลงบนชั้นระหว่างแผ่นโลหะเชื่อมต่อกับเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU กับผงแก้ว

### 3.9 การตกผลึกในเนื้อแก้ว (Crystallization)

การตกผลึกในเนื้อแก้วคือ การนำชิ้นงานมาทดสอบที่อุณหภูมิสถานะการใช้งานจริงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นเป็นเวลานานและต่อเนื่อง

1) กระบวนการตกผลึกเนื้อแก้ว สามารถทำได้ดังนี้

- (1) หลังจากติดตัวอย่างเรียบร้อยแล้วจากขั้นตอนที่ 3.8 นำชิ้นงานไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลาต่อเนื่อง 50 ชั่วโมง
- (2) นำชิ้นงานที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง มาศึกษาการเปลี่ยนแปลงและอันตรกิริยาที่เกิดขึ้น ด้วยการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและรังสีเอกซ์สเปคโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน

### 3.10 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีรายละเอียดดังนี้

1) หล่อเรซินชิ้นงานดูในส่วนของภาพตัดขวางของพื้นผิวรอยต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์ซีเรียเจือด้วยซามาเรีย และแผ่นโลหะชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU

2) นำชิ้นงานไปขัดผิวหน้าด้วยกระดาษทรายเบอร์ 100 180 320 400 600 800 1000 ตามลำดับ

3) จากนั้นนำชิ้นงานมาขัดละเอียด (Polishing) ด้วยผงขัดเพชรขนาด 1 ไมครอน

4) นำชิ้นงานไปเคลือบผิวด้วยคาร์บอน ที่ความหนาประมาณ 7 - 10 นาโนเมตร และเก็บชิ้นงานในตู้ดูดความชื้น เพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดต่อไป

### 3.11 การทดสอบการรั่วของแก๊ส (Gas tightness) และทดสอบความเสถียรของแก้วเชื่อมประสาน

การทดสอบการรั่วของแก๊ส คือการจำลองสภาวะการใช้งานเสมือนจริงของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นของวัสดุแก้วเชื่อมประสาน (Glass sealant)

1) การเตรียมตัวอย่างแก้ว เพื่อใช้ในการทดสอบการรั่วของแก๊ส

(1) หลอมแก้วที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 3.2

(2) จากนั้นเปิดเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ใช้คีบคีบด้วยหลอมอะลูมินาออกมา แล้วเทน้ำแก้วใส่แม่พิมพ์โลหะที่มีลักษณะดังรูปที่ 3.6 อย่างรวดเร็ว

(3) ถอดแบบจะได้แก้วลักษณะเป็นวงแหวน และนำไปอบอ่อนด้วยเตาไฟฟ้าอีกเตาหนึ่ง ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส อบอ่อนเป็นเวลา 30 นาที ดังรูปที่ 3.4 รอจนอุณหภูมิเตาตกลงจนถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำชิ้นแก้วออกมาจากเตา

(4) นำชิ้นแก้วขัดด้วยกระดาษทรายเบอร์ 180 เพื่อปรับความหนาเท่ากับ 3 มิลลิเมตร ดังรูปที่ 3.7



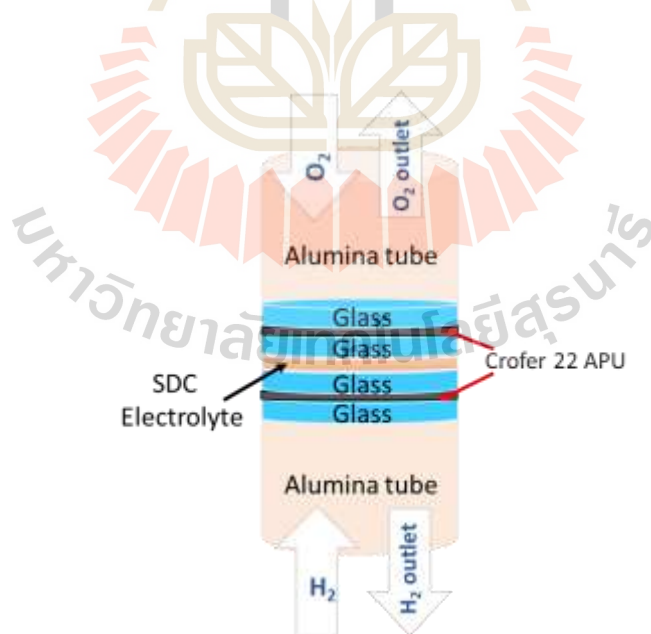
รูปที่ 3.6 แบบแม่พิมพ์โลหะ



รูปที่ 3.7 ลักษณะชิ้นแก้วที่ผ่านการขัด

2) การเตรียมตัวอย่างแก้ว เพื่อใช้ในการทดสอบการรั่วของแก๊ส

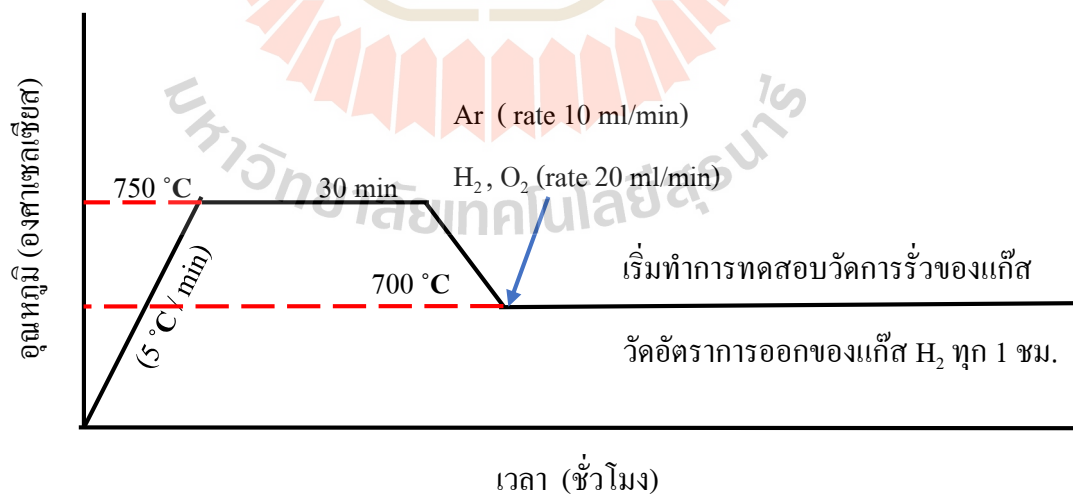
- (1) ทำการซ้อนเรียง (Stack) แผ่นอิเล็กโทรไลต์ซีเรียจือด้วยซามาเรียกกับชั้นแก้ว และแผ่นโลหะชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกชนิด Crofer 22 APU ดังรูปที่ 3.8 ภายในเตาเผา ทดสอบภายใต้แก๊สเชื้อเพลิงและออกซิเจน ดังรูปที่ 3.9
- (2) ให้อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้แก้วเกิดการอ่อนตัว และแผ่ตัวออกไปปิดรอยเชื่อมต่อ จากนั้นลดอุณหภูมิมลงมาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เพื่อทำการทดสอบแก๊สต่อไป ดังรูปที่ 3.10
- (3) ในเบื้องต้นจะให้แก๊สเฉื่อยเข้าไปก่อนในระบบ เพื่อเป็นการตรวจสอบเซลล์ เชื้อเพลิงและไล่แก๊สออกซิเจนค้างภายในท่ออะลูมินาก่อนทำการทดสอบจริง โดยให้แก๊สอาร์กอน (Ar) ที่อัตรา 10 มิลลิลิตรต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที
- (4) ทำการทดสอบการรั่วของแก๊ส โดยให้แก๊สไฮโดรเจนที่ชั่วแอนโนด และออกซิเจนเข้าไปที่ชั่วแคโทด ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส โดยให้แก๊สไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อัตรา 20 มิลลิลิตรต่อนาที
- (5) ทำการวัดอัตราการออกของแก๊สไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ทุก ๆ 1 ชั่วโมง ต่อเนื่อง เพื่อทดสอบความเสถียรและความคงทนของแก้วเชื่อมประสาน



รูปที่ 3.8 ลักษณะการจัดเรียงแผ่นอิเล็กโทรไลต์ซีเรียจือด้วยซามาเรียกกับชั้นแก้ว และแผ่นโลหะชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกชนิด Crofer 22 APU ก่อนการทดสอบการรั่วของแก๊ส



รูปที่ 3.9 ชุดเตาเผาภายใต้แก๊สเชื้อเพลิงและออกซิเจน สำหรับทดสอบสภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงภายใต้สภาวะเสมือนจริง



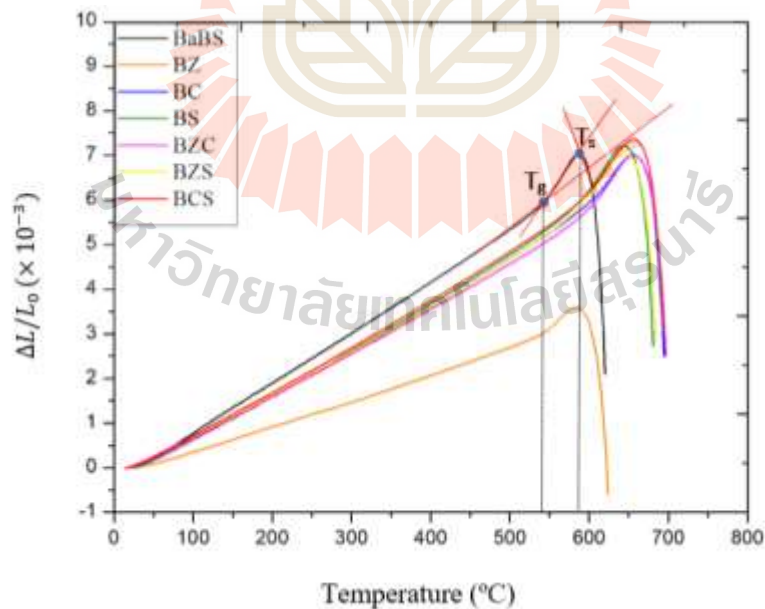
รูปที่ 3.10 กราฟอุณหภูมิการทดสอบการรั่วของแก๊ส

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการอภิปรายผล

บทนี้จะนำเสนอผลของการปรับปรุงองค์ประกอบของแก้วเชื่อมประสานในระบบบอโรซิลิเกต ( $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) ด้วยการเติมสารประกอบออกไซด์ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide;  $\text{ZnO}$ ) สตรอนเทียมออกไซด์ (Strontium oxide;  $\text{SrO}$ ) และแคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide;  $\text{CaO}$ ) ต่อคุณสมบัติทางความร้อน ได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน อุณหภูมิการเปลี่ยนแก้ว และอุณหภูมิการอ่อนตัวของแก้ว ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างจุลภาคและอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งรวมทั้งผลการทดลองใช้งานแก้วภายใต้สภาวะการทำงานเสมือนจริง

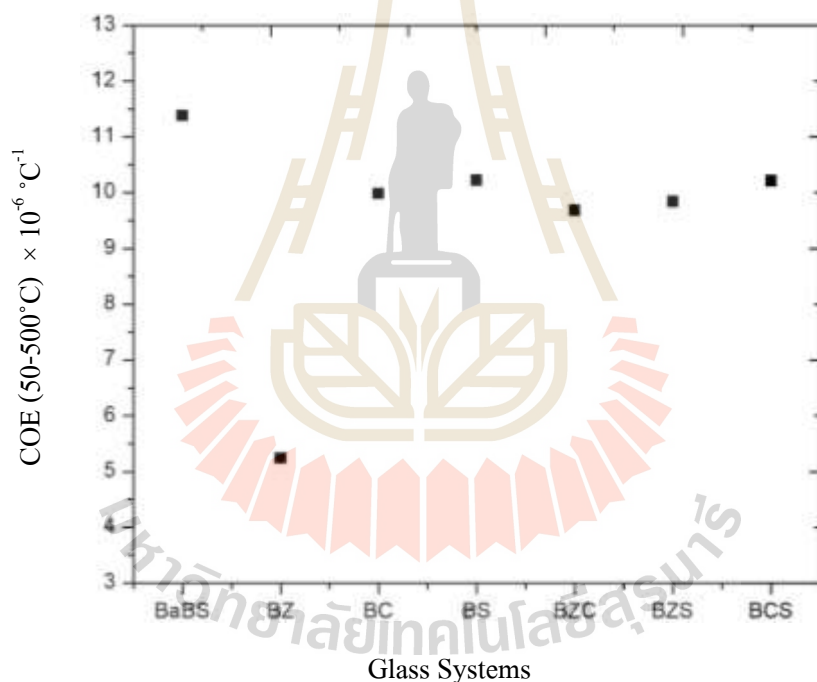
#### 4.1 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของแก้ว



รูปที่ 4.1 ความยาวที่เปลี่ยนไปของชิ้นแก้วในช่วงอุณหภูมิการทดสอบระหว่าง 20 ถึงประมาณ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งจะแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพแก้ว ( $T_g$ ) และอุณหภูมิการอ่อนตัวเป็นแก้ว ( $T_s$ ) และสามารถนำมาหาค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้ว

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางความร้อนของแก้วในระบบบอโรซิลิเกต

สูตรแก้ว	$T_g$ (°C)	$T_s$ (°C)	COE (50 - 500°C) °C <sup>-1</sup>
BaBS	540.0	590.0	$11.38 \times 10^{-6}$
BZ	510.0	550.0	$5.24 \times 10^{-6}$
BC	602.1	672.1	$9.98 \times 10^{-6}$
BS	592.2	655.4	$10.22 \times 10^{-6}$
BZC	603.0	669.8	$9.68 \times 10^{-6}$
BZS	536.1	661.1	$9.84 \times 10^{-6}$
BCS	598.8	669.7	$10.21 \times 10^{-6}$



รูปที่ 4.2 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวของชิ้นแก้วในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 500 องศาเซลเซียส

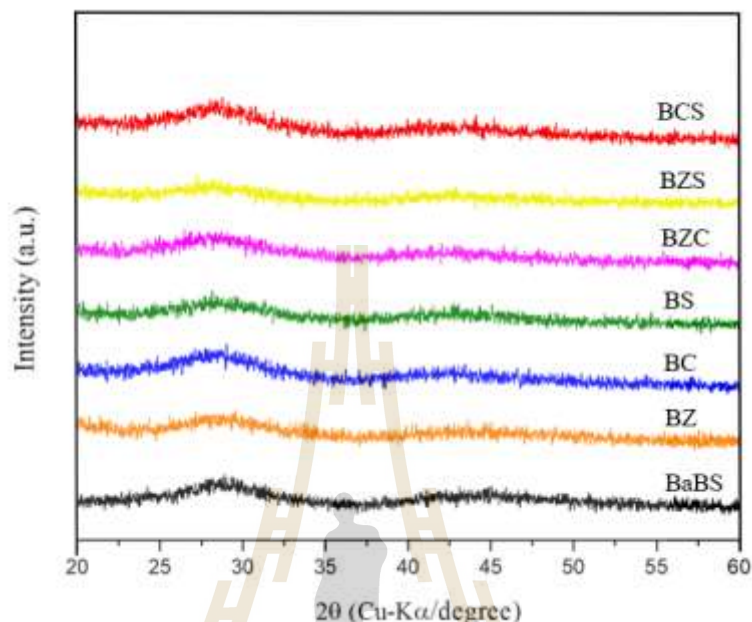
จากการทดสอบสมบัติทางความร้อนของแก้วในระบบบอโรซิลิเกตด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์ แสดงผลดังรูปที่ 4.1 และตารางที่ 4.1 พบว่า แก้วทั้ง 7 ระบบ มีค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพเป็นแก้ว อยู่ในช่วงประมาณ 510 - 603 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิการอ่อนตัวอยู่ในช่วงประมาณ 550 - 672 องศาเซลเซียส ซึ่งเหมาะสมกับการเชื่อมประสานในช่วงอุณหภูมิประมาณ 700 - 800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง โดยในส่วนของแก้ว BaBS



มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพแก้วและการอ่อนตัวค่อนข้างต่ำ อยู่ที่ 540 และ 590 องศาเซลเซียส ตามลำดับ กล่าวคือแก้วสามารถเริ่มเกิดการเชื่อมประสานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจนถึงอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง และจากค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนมีค่าเท่ากับ  $11.38 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับองค์ประกอบอื่นภายในเซลล์เชื้อเพลิง แต่เนื่องจากแก้ว BaBS มีโบรอนออกไซด์เป็นองค์ประกอบ เสี่ยงต่อการเกิดแบเรียมโครเมตมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนสูงเท่ากับ  $18 - 20 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส แล้วส่งผลเสียต่อเซลล์เชื้อเพลิง จึงมีการพัฒนาสูตรใหม่เพื่อลดการเกิดแบเรียมโครเมต ด้วยการเติมซิงค์ออกไซด์เข้ามาในแก้ว BaBS เป็นแก้ว BZ (BaBS + ZnO) อีกทั้งช่วยเพิ่มการหลอมตัว ลดอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพเป็นแก้ว และอุณหภูมิการอ่อนตัว เพื่อให้เกิดสมบัติการเปื่อยผิวดระหว่างผิวแก้วกับผิววัสดุอิเล็กทรอนิกส์และโลหะเชื่อมต่อที่ดีขึ้น พบว่าการเติมซิงค์ออกไซด์ ส่งผลทำให้ค่าการขยายตัวทางความร้อนของแก้ว BZ ลดลงอย่างมาก ( $5.24 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส) และเสี่ยงต่อการเกิดรอยแตกระหว่างบริเวณที่มีการเชื่อมต่อของแก้วเชื่อมประสานกับวัสดุอิเล็กทรอนิกส์และโลหะเชื่อมต่อ ต่อมาจึงมีการปรับปรุงองค์ประกอบแก้ว BaBS โดยการเติมแคลเซียมออกไซด์และสตรอนเซียมออกไซด์ เกิดเป็นแก้ว BC (BaBS + CaO) แก้ว BS (BaBS + SrO) และแก้ว BCS (BaBS + CaO + SrO) พบว่า แก้ว BC BS และ BCS มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพเป็นแก้วและอุณหภูมิการอ่อนตัวมีค่าเพิ่มสูงขึ้น แต่ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนลดต่ำลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ BaBS ( $9.98 \times 10^{-6}$   $10.22 \times 10^{-6}$  และ  $10.21 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส ตามลำดับ) ทั้งนี้จากที่กล่าวมาข้างต้น การเติมซิงค์ออกไซด์มีข้อดีคือช่วยเพิ่มการหลอมตัว แต่มีข้อเสีย คือมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ จึงมีการปรับปรุงองค์ประกอบทางเคมีของแก้วต่อ โดยการเติมทั้งแคลเซียมออกไซด์และสตรอนเซียมออกไซด์ร่วมกับซิงค์ออกไซด์ลงในแก้ว BZ เกิดเป็นแก้ว BZC (BaBS + CaO) และแก้ว BZS (BaBS + SrO) พบว่า แก้ว BZC และแก้ว BZS มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้วเท่ากับ  $9.68 \times 10^{-6}$  และ  $9.84 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเทียบกับแก้ว BZ ที่ไม่มีแคลเซียมและสตรอนเซียมในองค์ประกอบ พบว่ามีค่าสูงขึ้น และยังคงอยู่ในช่วงที่ใช้งานได้ จึงจะเห็นได้ว่าการมีแคลเซียมออกไซด์และสตรอนเซียมออกไซด์อยู่ร่วมกับซิงค์ออกไซด์ช่วยทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้วสูงขึ้น และจากรูปที่ 4.2 เป็นการสรุปค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้วทั้ง 7 ระบบ พบว่า ในแก้วทั้ง 7 ระบบ แก้ว BZ มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำที่สุด ซึ่งค่าดังกล่าวไม่อยู่ในช่วง ( $10 - 13 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส) ไม่สามารถนำมาใช้งานได้ จึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำแก้วทั้ง 6 ระบบที่เหลือมาศึกษาต่อ เพื่อใช้เป็นวัสดุแก้วเชื่อมประสานระหว่างอิเล็กทรอนิกส์เซมิคอนดักเตอร์ด้วยซามาเรียและโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU

## 4.2 ผลการวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบทางเฟสของแก้ว

### 4.2.1 องค์ประกอบทางเฟสของแก้วในระบบบอโรซิลิเกตก่อนการนำไปเชื่อมต่อเซลล์

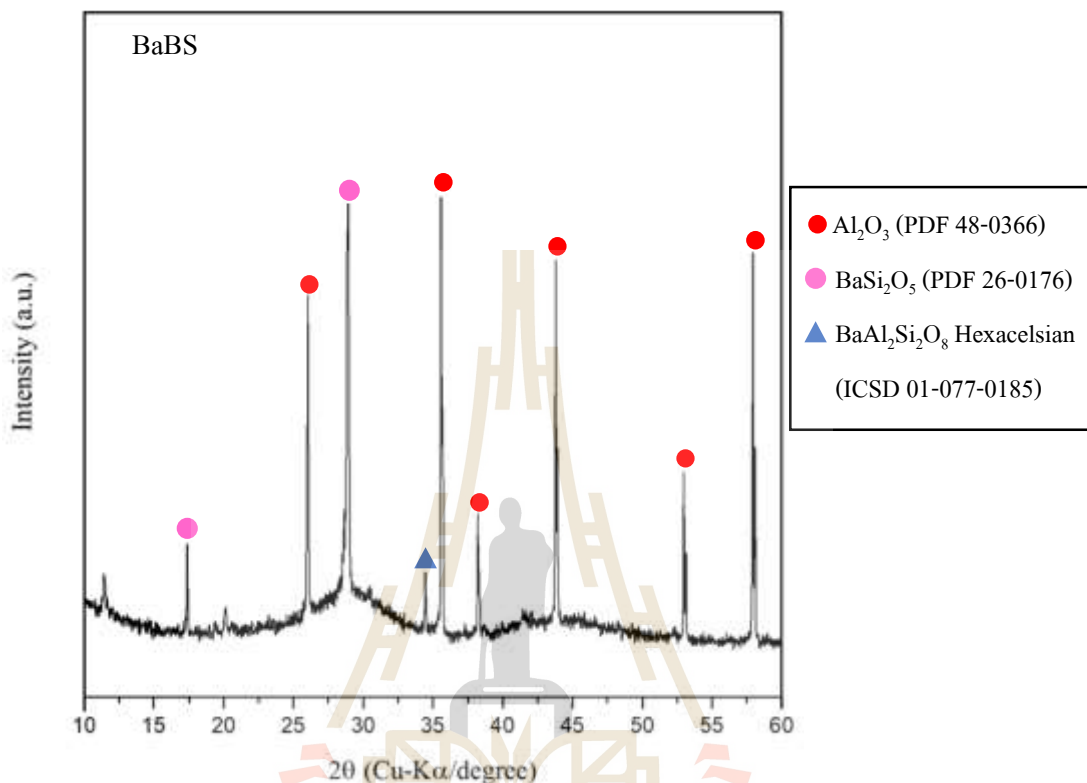


รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบทางเฟสของแก้วในระบบบอโรซิลิเกตก่อนการเชื่อมต่อเซลล์เชื้อเพลิง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer; XRD)

จากรูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ห้วงค์ประกอบทางเฟสของแก้วในระบบบอโรซิลิเกตทั้งหมด 7 ระบบก่อนทำการเชื่อมต่อเซลล์เชื้อเพลิงระหว่างแผ่นอิเล็กโทรไลต์ชนิดซีเรียเจือด้วยซามาเรีย และโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกชนิด Crofer 22 APU พบว่าแก้วทั้ง 7 ระบบหลังจากการผ่านหลอมและเย็นตัวอย่างรวดเร็วในอากาศ แสดงลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง (Broad peak) โดยบ่งบอกถึงความเป็นโครงสร้างอสัณฐาน (Amorphous) คือ โครงสร้างที่ไม่เป็นผลึก ซึ่งเป็นคุณสมบัติปกติโดยทั่วไปของแก้วที่แสดงโครงสร้างเป็นอสัณฐาน เป็นผลเกิดจากการเย็นตัวอย่างฉับพลันของวัสดุหลอมหนืดหรือแก้ว ทำให้แก้วเกิดการแข็งตัวอย่างรวดเร็วและไม่สามารถก่อผลึกได้ทัน

#### 4.2.2 องค์ประกอบทางเฟสของแก้วในระบบบอโรซิลิเกต

(1) แก้วเซรามิกชนิดเบเรียมบอโรซิลิเกต (Barium borosilicate glass; BaBS)

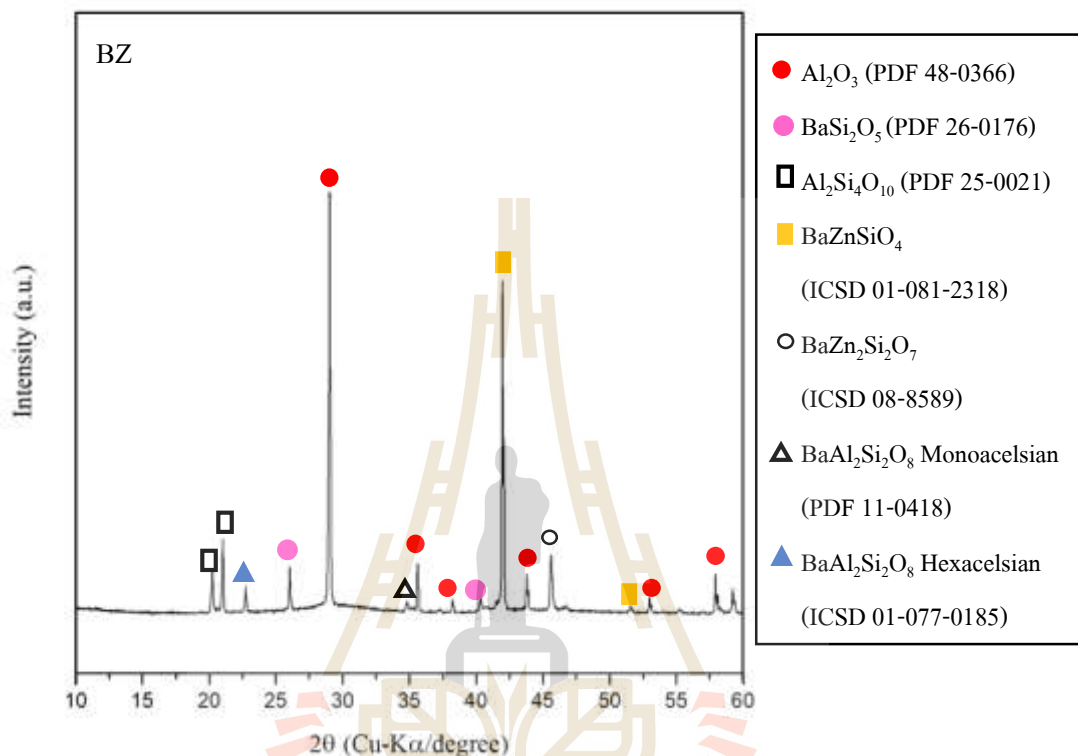


รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BaBS หลังผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแก้ว BaBS หลังผ่านการทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง พบว่า แก้ว BaBS ยังเกิดเป็นผลึกได้ไม่สมบูรณ์ คือมีการผสมผสานระหว่างเฟสของแข็งอสัณฐาน (Amorphous phase) และเฟสของผลึก (Crystal phase) โดยสังเกตได้จากรูปแบบของสัญญาณของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ยังไม่ปรากฏรูปแบบแสดงจุดยอด (Peak) ที่ชัดเจน รวมทั้งปรากฏสัญญาณรบกวน (Noise signal) บริเวณฐานกราฟอย่างเห็นได้ชัด และเมื่อเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของแก้ว BaBS กับฐานข้อมูลมาตรฐาน พบผลึกเบเรียมซิลิเกต (Barium silicate;  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ) และคาดว่าพบผลึกเฮกซะเซลเซียส (Hexacelsian;  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) ในตำแหน่ง  $2\theta$  มุมประมาณ 34 องศา โดยเปรียบเทียบจากตำแหน่งพีคที่มีความสอดคล้องกัน โดยผลึกของเฮกซะเซลเซียสนั้นมีอะลูมิเนียม (Al) เป็นองค์ประกอบ เป็นผลจากการเจือปนของอะลูมินาจากถ้วยหลอมในขั้นตอนการหลอมแก้ว และเฟสของอะลูมินาที่ตรวจพบ

เกิดจากการใช้แผ่นอะลูมินาเป็นฐานรองในการทดสอบแก้วที่อุณหภูมิเชื่อมต่อ ซึ่งจะปรากฏในทุก รูปแบบการเลี้ยวเบนที่มีการทดสอบ ดังรูปที่ 4.4 - 4.10

(2) แก้วเซรามิกชนิดเบเรียมซิงค์บอโรซิลิเกต (Barium zinc silicate glass; BZ)

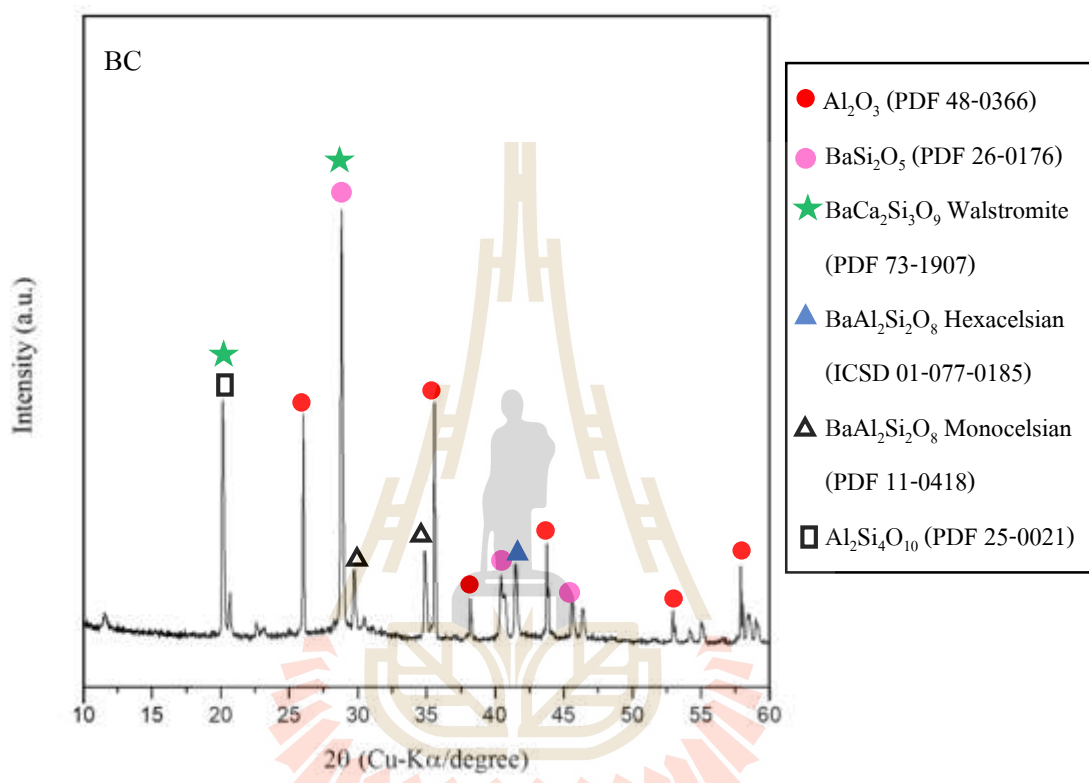


รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BZ หลังผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ของแก้ว BZ หลังผ่านการทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง จากการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของแก้ว BZ กับฐานข้อมูลมาตรฐาน พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นมีลักษณะสอดคล้องกับผลึกเบเรียมซิลิเกต (Barium silicate;  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ) โมโนเซลเซียน (Monocelsian;  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) อะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminum silicate;  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ) และคาดว่าพบผลึกเฮกซะเซลเซียน (Hexacelsian;  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) ในตำแหน่ง  $2\theta$  มุมประมาณ 22.5 องศา และเบเรียมซิงค์ซิลิเกต 2 รูปแบบ คือ (Barium zinc silicate;  $\text{BaZnSiO}_4$ ) ตำแหน่ง  $2\theta$  มุมประมาณ 42 และ (Barium zinc silicate;  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) ตำแหน่ง  $2\theta$  มุมประมาณ 45.5 องศาโดยเปรียบเทียบจากตำแหน่งพีคที่มีความสอดคล้องกันจากบทความวิจัยของ

Kingnoi, Ayawanna, and Laorodphan (2018) ที่มีการศึกษาแก้วในระบบ BaO-ZnO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มาก่อนหน้านี้

(3) แก้วเซรามิกชนิดเบเรียมแคลเซียมบอโรซิลิเกต (Barium calcium borosilicate glass; BC)

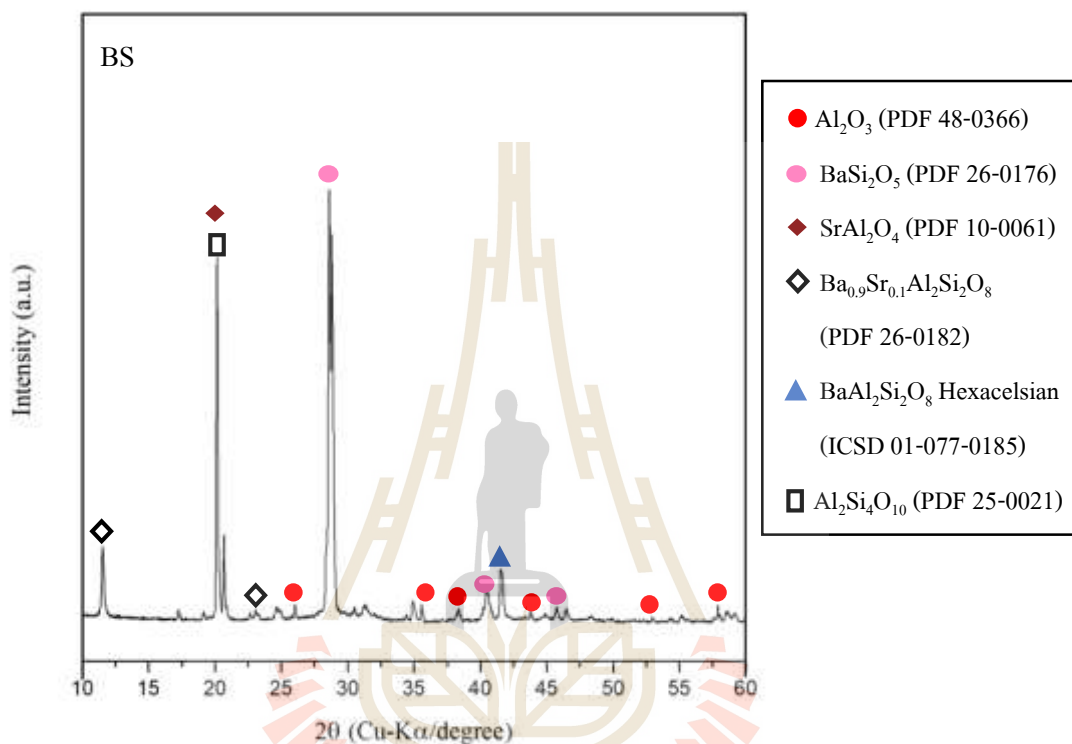


รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BC หลังผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ของแก้ว BC หลังผ่านการทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง จากการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของแก้ว BC กับฐานข้อมูลมาตรฐาน พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นมีลักษณะสอดคล้องกับผลึกเบเรียมซิลิเกต (Barium Silicate; BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) โมโนเซลเซียส (Monocelsian; BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) เฮกซะเซลเซียส (Hexacelsian; BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) อะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminum silicate; Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) และคาดว่าพบเบเรียมแคลเซียมซิลิเกต (Barium calcium silicate; BaCa<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) ที่ตำแหน่ง 2θ นุ่มประมาณ 20 และ 28 องศา โดยเปรียบเทียบจากตำแหน่งพีคที่มีความสอดคล้องกัน จากบทความวิจัยของ Brendt,

Gross-Barsnick, Babelot, and Batour (2018) ที่มีการศึกษาแก้วในระบบ BaO-CaO-SiO<sub>2</sub>-ZnO มาก่อนหน้านี้

(4) แก้วเซรามิกชนิดแบเรียมสตรอนเซียมบอโรซิลิเกต (Barium strontium borosilicate glass; BS)

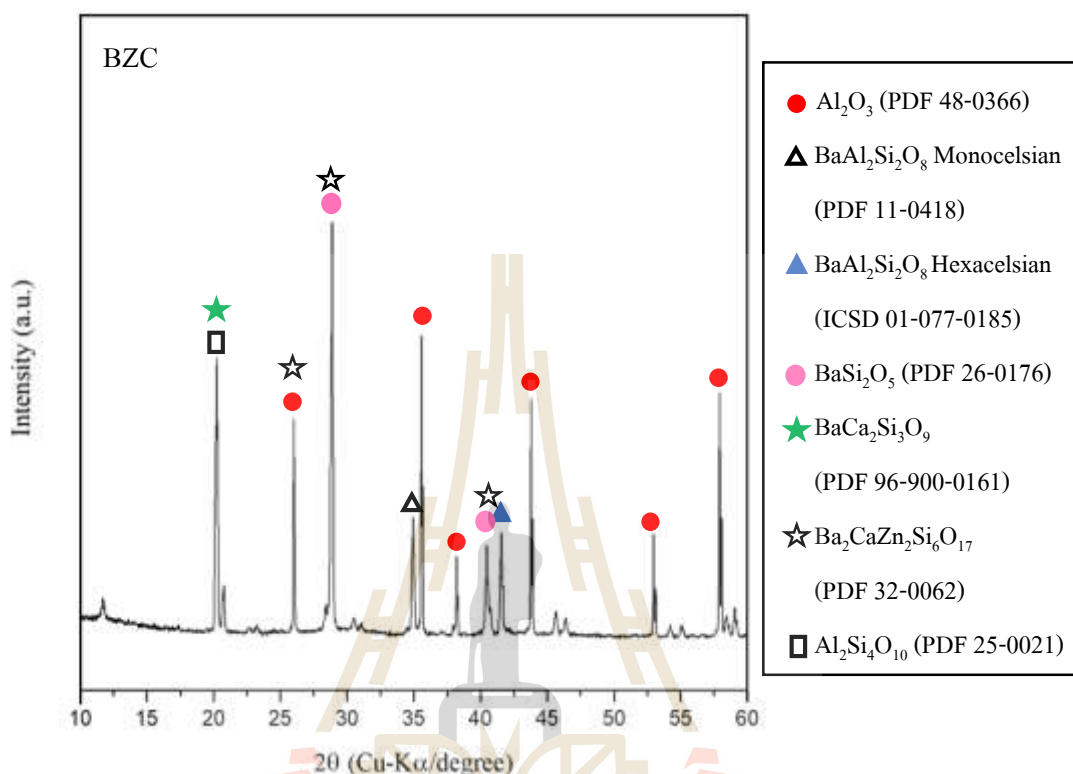


รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BS หลังผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแก้ว BS หลังผ่านการทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง จากการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของแก้ว BS กับฐานข้อมูลมาตรฐาน พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นมีลักษณะสอดคล้องกับผลึกแบเรียมซิลิเกต (Barium Silicate; BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) เฮกซะเซลเซียส (Hexacelsian; BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) อะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminum silicate; Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) สตรอนเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ (SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) และแบเรียมสตรอนเซียมอะลูมิเนียมซิลิเกต (Barium strontium aluminosilicate; Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)



(5) แก้วเซรามิกชนิดแบเรียมซิงค์แคลเซียมบอโรซิลิเกต (Barium zinc calcium borosilicate glass; BZC)

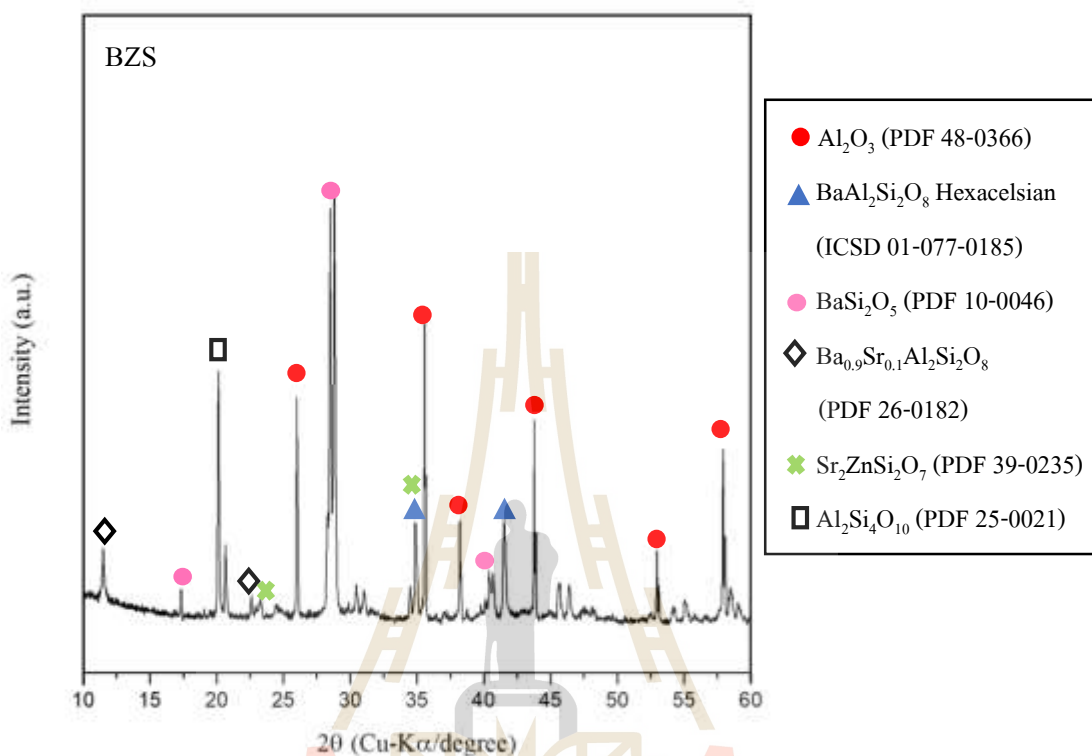


รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BZC หลังผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.8 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแก้ว BZC หลังผ่านการทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง จากการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของแก้ว BZC กับฐานข้อมูลมาตรฐาน พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นมีลักษณะสอดคล้องกับแบเรียมซิลิเกต (Barium silicate;  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ) โมโนเซลเซียน (Monocelsian;  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) เฮกเซลเซียน (Hexacelsian;  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) อะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminum silicate;  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ) และเนื่องจากในแก้วระบบนี้มีการปรับปรุงองค์ประกอบทางเคมีโดยการเติมซิงค์ออกไซด์ร่วมกับแคลเซียมออกไซด์ในแก้ว BaBS จึงคาดว่าน่าจะเกิดผลึกของแบเรียมแคลเซียมซิงค์ซิลิเกต (Barium calcium zinc silicate;  $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ ) และแบเรียมแคลเซียมซิลิเกต (Barium calcium silicate;  $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ) โดยเปรียบเทียบจากตำแหน่งพิกที่มีความสอดคล้องกัน จากบทความวิจัยของ Brendt et al. (2018) ที่มีการศึกษาแก้วในระบบ  $\text{BaO-CaO-SiO}_2\text{-ZnO}$  มาก่อนหน้านี้



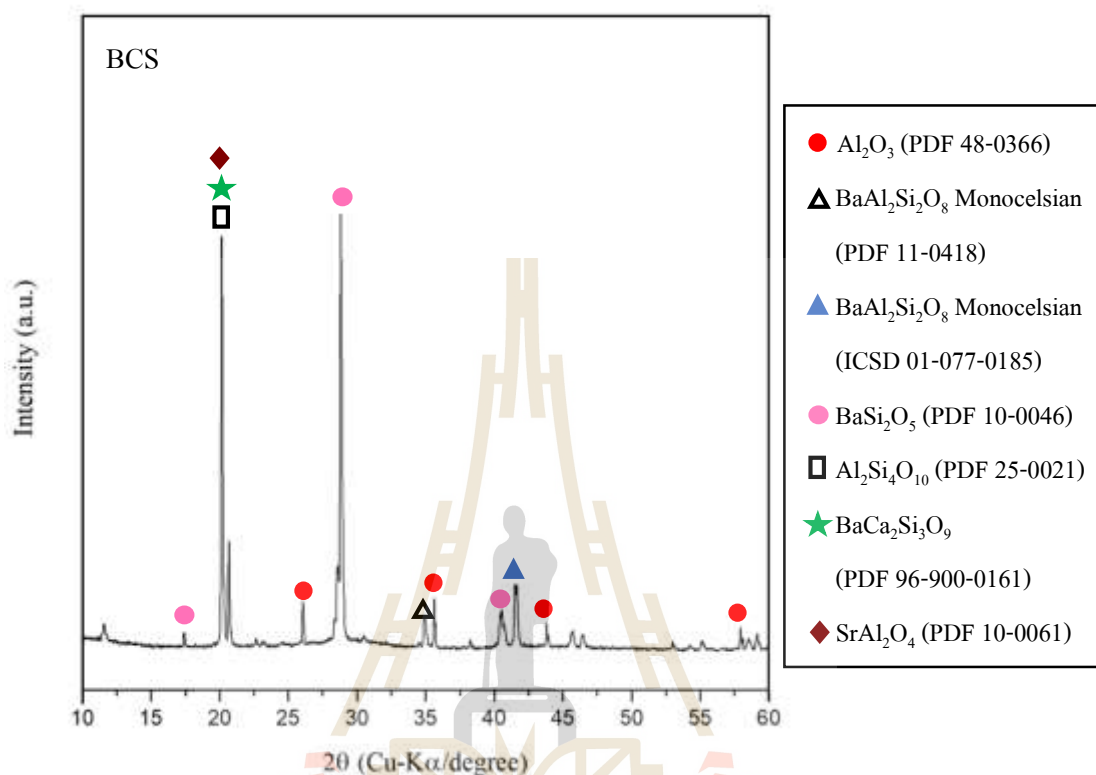
(6) แก้วเซรามิกชนิดแบเรียมซิงค์สตรอนเซียมบอโรซิลิเกต (Barium zinc strontium borosilicate glass; BZS)



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BZS หลังผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

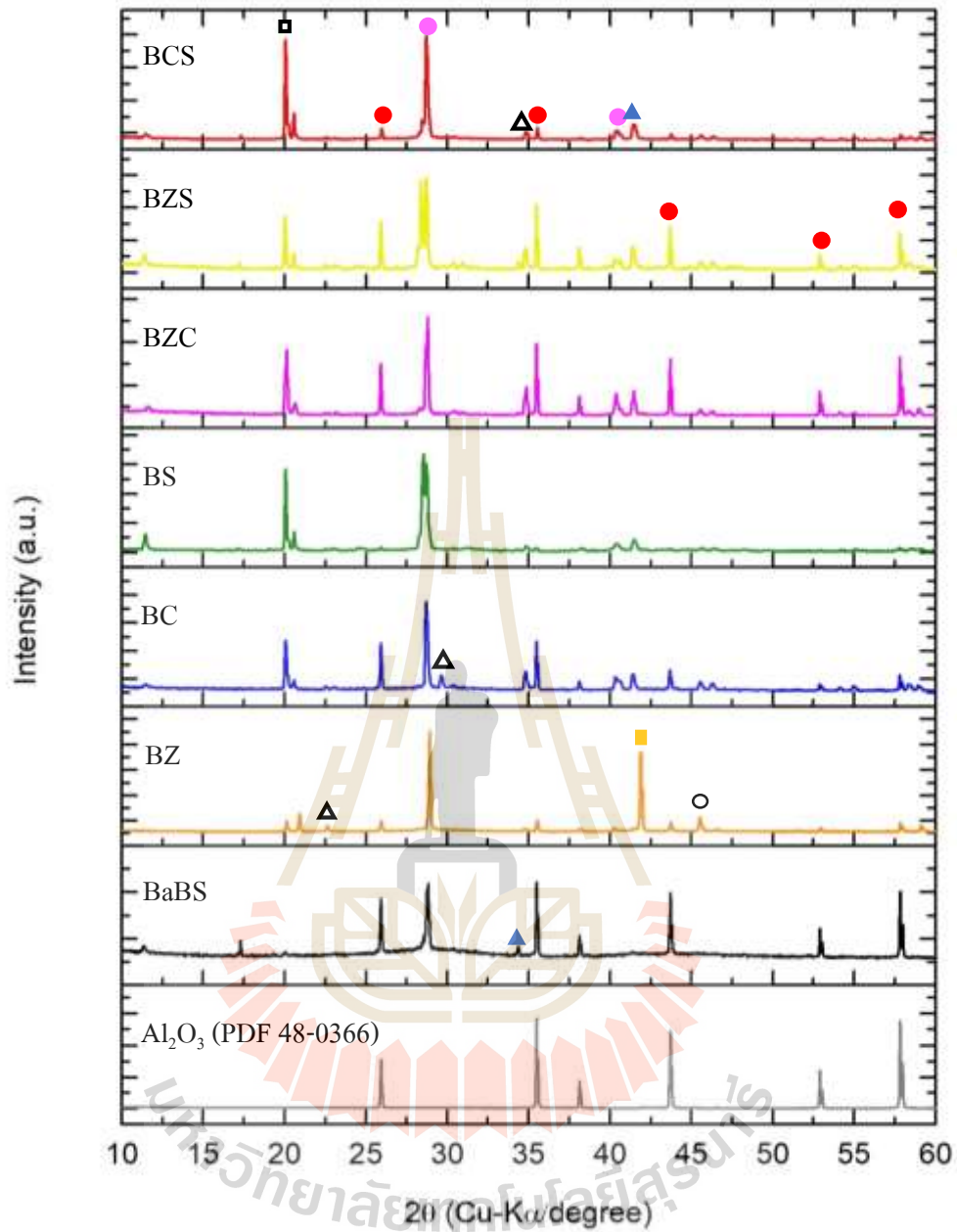
จากรูปที่ 4.9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแก้ว BZS หลังผ่านการทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง จากการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของแก้ว BZS กับฐานข้อมูลมาตรฐาน พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นมีลักษณะสอดคล้องกับแบเรียมซิลิเกต (Barium Silicate;  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ) เฮกซะเซลเซียส (Hexacelsian;  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) อะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminum silicate;  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ) สตรอนเซียมซิงค์ซิลิเกต (Strontium zinc silicate;  $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ ) และแบเรียมสตรอนเซียมอะลูมิโนซิลิเกต (Barium strontium aluminosilicate;  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_8$ ) ซึ่งจะเห็นได้ว่าผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วระบบ BZS มีความคล้ายคลึงกับผลึกในแก้วระบบ BS

(7) แก้วเซรามิกชนิดเบเรียมแคลเซียมสตรอนเทียมบอโรซิลิเกต (Barium calcium strontium borosilicate glass; BCS)



รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของแก้ว BCS หลังผ่านการทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ของแก้ว BCS หลังผ่านการทดสอบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง จากการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของแก้ว BCS กับฐานข้อมูลมาตรฐาน พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นมีลักษณะสอดคล้องกับเบเรียมซิลิเกต (Barium silicate;  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ) โมโนเซลเซียน (Monocelsian;  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) เฮกซะเซลเซียน (Hexacelsian;  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) อะลูมิเนียมซิลิเกต (Aluminum silicate;  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ ) และเนื่องจากในแก้วระบบนี้มีการปรับปรุงองค์ประกอบทางเคมีโดยการเติมแคลเซียมออกไซด์ร่วมกับสตรอนเทียมออกไซด์ จึงคาดว่าน่าจะเกิดผลึกของเบเรียมแคลเซียมซิลิเกต (Barium calcium silicate;  $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ) และสตรอนเทียมอะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  มุมประมาณ 20 องศา โดยเปรียบเทียบจากตำแหน่งพิกที่มีความสอดคล้องกัน จากบทความวิจัยของ Brendt et al. (2018) ที่มีการศึกษาแก้วในระบบ  $\text{BaO-CaO-SiO}_2\text{-ZnO}$  มาก่อนหน้านี้



รูปที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction ; XRD) ของแก้ว 7 ระบบ คือ 1) BaBS 2) BZ 3) BC 4) BS 5) BZC 6) BZS และ 7) BCS หลังผ่านการตกผลึกที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.11 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสของแก้วจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบผลึก 2 ชนิด ได้แก่ แบเรียมซิลิเกต (Barium silicate;  $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ) และเซลเซียส (Celsian;  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) ในแก้วทั้ง 7 ระบบ เนื่องจากเป็นแก้วในระบบบอโรซิลิเกต ( $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) ที่มีแบเรียมออกไซด์ โบรอนออกไซด์ และซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลักโดยพื้นฐาน โดยตารางที่ 4.2 แสดงชนิดและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วทั้ง 7 ระบบ พบว่าผลึกที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนอยู่ในช่วง ( $10 - 13 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส) ซึ่งเป็นช่วงที่เหมาะสมกับการใช้งานเป็นแก้วเชื่อมประสานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น แต่พบว่าผลึก 3 ชนิดที่พบในแก้ว BZ BC BZC และ BCS คือ ผลึกโมนอเซลเซียส (Monocelsian;  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) แบเรียมแคลเซียมซิงค์ซิลิเกต (Barium calcium zinc silicate;  $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ ) และแบเรียมซิงค์ซิลิเกต (Barium zinc silicate;  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเท่ากับ  $3.0 \times 10^{-6}$   $7.2 \times 10^{-6}$  และ  $19.1 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งค่าดังกล่าวอยู่ในช่วงที่ไม่เหมาะสมกับการนำมาใช้งานเชื่อมประสาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลึกเซลเซียสระบบผลึกแบบโมนอคลินิกมีค่าการขยายตัวทางความร้อนค่อนข้างต่ำ และผลึกแบเรียมซิงค์ซิลิเกตมีค่าการขยายตัวทางความร้อนสูงแตกต่างกับค่าของวัสดุอื่นภายในองค์ประกอบเซลล์มาก จากความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนนี้ สามารถนำไปสู่การแตกร้าวบริเวณรอยต่อของแก้วเชื่อมประสานกับวัสดุอื่นภายในเซลล์เชื้อเพลิงได้ง่าย และส่งผลต่อการเสียหายของเซลล์เชื้อเพลิงในที่สุด

ตารางที่ 4.2 ชนิดของผลึกและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่พบในแก้วทั้ง 7 ระบบ

ระบบแก้ว	ชนิดของผลึกที่เกิดขึ้น	สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	เอกสารอ้างอิง
BaBS	Barium silicate ( $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ )	12.9	Kerstan and Rüssel, 2011
	Hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	9.0 - 11.0	Lanl et al., 2000

ตารางที่ 4.2 ชนิดของผลึกและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่พบในแก้วทั้ง 7 ระบบ (ต่อ)

ระบบแก้ว	ชนิดของผลึกที่เกิดขึ้น	สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	เอกสารอ้างอิง
BZ	Barium silicate ( $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ )	12.9	Kerstan and Rüssel, 2011
	Monocelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	3.0	Lanl et al., (2000)
	Hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	9.0 - 11.0	
	Barium zinc silicate ( $\text{BaZnSiO}_4$ )	10.4	Kerstan, Müller, and Rüssel, 2011
	Barium zinc silicate ( $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ )	19.1	
	Aluminum silicate ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ )	ไม่พบการรายงานค่า	
BC	Barium silicate ( $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ )	12.9	Kerstan and Rüssel, 2011
	Monocelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	3.0	Lanl et al., 2000
	Hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	9.0 - 11.0	
	Walstromite ( $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ )	11.7	Kerstan, Müller, and Rüssel, 2011
	Aluminum silicate ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ )	ไม่พบการรายงานค่า	

ตารางที่ 4.2 ชนิดของผลึกและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่พบในแก้วทั้ง 7 ระบบ (ต่อ)

ระบบแก้ว	ชนิดของผลึกที่เกิดขึ้น	สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	เอกสารอ้างอิง
BS	Barium silicate ( $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ )	12.9	Kerstan and Rüssel, 2011
	Hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	9.0 - 11.0	Lanl et al., 2000
	Strontium aluminum oxide ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ )	8.5 - 11.1	Zakharchuka, Yaremchenkoa, and Faggb 2014
	Barium strontium aluminosilicate ( $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	ไม่พบการรายงานค่า	
	Aluminum silicate ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ )	ไม่พบการรายงานค่า	
BZC	Barium silicate ( $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ )	12.9	Kerstan and Rüssel, 2011
	Monocelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	3.0	Lanl et al., 2000
	Hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	9.0 - 11.0	
	Walstromite ( $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ )	11.7	Kerstan, Müller, and Rüssel, 2011
	Barium calcium zinc silicate ( $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ )	7.2	
	Aluminum silicate ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ )	ไม่พบการรายงานค่า	

ตารางที่ 4.2 ชนิดของผลึกและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่พบในแก้วทั้ง 7 ระบบ (ต่อ)

ระบบแก้ว	ชนิดของผลึกที่เกิดขึ้น	สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	เอกสารอ้างอิง
BZS	Barium silicate ( $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ )	12.9	Kerstan and Rüssel, 2011
	Hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	9.0 - 11.0	Lanl et al., 2000
	Barium strontium aluminosilicate ( $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	ไม่พบการรายงานค่า	
	Strontium zinc silicate ( $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ )	ไม่พบการรายงานค่า	
	Aluminum silicate ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ )	ไม่พบการรายงานค่า	
BCS	Barium silicate ( $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ )	12.9	Kerstan and Rüssel, 2011
	Monocelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	3.0	Lanl et al., 2000
	Hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )	9.0 - 11.0	
	Walstromite ( $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ )	11.7	Kerstan, Müller, and Rüssel, 2011
	Strontium aluminum oxide ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ )	8.5 - 11.1	Zakharchuka, Yaremchenkoa, and Faggb, 2014



#### 4.3 ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเชื่อมประสานในระบบแบเรียมโบโรซิลิเกตและอิเล็กโทรไลต์ชนิดซีเรียเจือด้วยซามาเรีย

จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคบริเวณรอยเชื่อมต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานและซีเรียเจือด้วยซามาเรียอิเล็กโทรไลต์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.12 ก) ถึง ข) พบว่า แก้วทั้ง 7 ระบบ คือ 1) BaBS 2) BC 3) BS 4) BZC 5) BZS และ 6) BCS มีการเชื่อมต่อที่ติดกับซีเรียเจือด้วยซามาเรียอิเล็กโทรไลต์ กล่าวคือไม่พบรอยแยกหรือรอยแตกบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับอิเล็กโทรไลต์ โดยลักษณะเฟสที่พบในแก้วแต่ละชนิดแสดงดังนี้

แก้วระบบ BaBS ดังรูปที่ 4.12 ก) พบลักษณะของเฟส 2 เฟส ที่มีความแตกต่างกัน คือ บริเวณจุด A และ จุด B โดยที่จุด A พบผลึกลักษณะทรงเหลี่ยมยาวเกิดขึ้นบริเวณใกล้รอยต่อของแก้วเชื่อมประสานกับซีเรียเจือด้วยซามาเรียอิเล็กโทรไลต์ และจุด B เป็นบริเวณพื้น โดยทั้ง 2 เฟสนี้มีปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของแต่ละเฟสใกล้เคียงกัน โดยสังเกตได้จากความเข้มของสีที่ปรากฏมีความแตกต่างกันน้อยมาก จึงกล่าวได้ว่าเฟสทั้ง 2 เฟสนี้มีปริมาณธาตุแบเรียมใกล้เคียงกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.3 เนื่องจากธาตุแบเรียมมีเลขอะตอมค่อนข้างมากประมาณ 137.33 ทำให้เกิดการกระเจิงกลับของอิเล็กตรอนมาก จึงเห็นภาพลักษณะสว่างกว่าบริเวณอื่นที่มีธาตุแบเรียมในปริมาณน้อย กล่าวคือ บริเวณใดสว่างมากบริเวณนั้นมีปริมาณธาตุแบเรียมจำนวนมาก ซึ่งเมื่อพิจารณาจากตารางที่ 4.3 แสดงผลวิเคราะห์ธาตุด้วยอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเอ็กซ์เรย์ชนิดวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) พบว่าบริเวณ A ประกอบด้วยธาตุแบเรียม ซิลิกา และอะลูมิเนียม จึงคาดว่าจะเป็นผลึกของแบเรียมซิงค์ซิลิเกต ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเท่ากับ  $12.9 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส

แก้วระบบ BZ ดังรูปที่ 4.12 ข) พบลักษณะเฟส 2 เฟสที่แตกต่างกัน คือจุด C เป็นบริเวณสว่าง และจุด D บริเวณมืด เมื่อพิจารณาจากองค์ประกอบธาตุที่พบในตารางที่ 4.3 บริเวณ C และ D ประกอบด้วยธาตุแบเรียม ซิลิกอน ซิงค์ และออกซิเจนเป็นธาตุหลัก คือผลึกของแบเรียมซิงค์ซิลิเกต ที่มีโครงสร้างต่างกัน คือบริเวณ C เป็นผลึก  $\text{BaZnSiO}_4$  มีลักษณะแท่งสั้นจำนวนมากกระจายหนาแน่นในเนื้อแก้วไม่เกิดรอยแตก เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเท่ากับ  $10.4 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส ใกล้เคียงกับซามาเรียเจือด้วยอิทเทรียอิเล็กโทรไลต์ ( $12.8 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส) และจุด D เป็นบริเวณมืด พบผลึก  $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ที่มีปริมาณแบเรียมต่ำกว่าจุด C มีรอยแตกขนาดเล็กเกิดขึ้นบริเวณรอยต่อแต่ไม่ทำให้ออกแยกออกจากกัน เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเท่ากับ  $19.1 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส มากกว่าอิเล็กโทรไลต์ชนิดซามาเรียเจือด้วยอิทเทรีย ส่งผลให้แก้วเกิดการสะสมความเค้นและเกิดการรอยแตกร้าวเกิดขึ้น

แก๊วระบบ BC ดังรูปที่ 4.12 ค) พบลักษณะเฟสบริเวณจุด คือ E มีลักษณะทรงเหลี่ยมสี่เหลี่ยม และ เมื่อพิจารณาจากองค์ประกอบธาตุที่พบในตารางที่ 4.3 พบว่าบริเวณ E ประกอบด้วย ธาตุแบเรียม แคลเซียม ซิลิกอน อะลูมิเนียม และออกซิเจน จึงคาดว่าน่าจะเป็นผลึกของแบเรียม แคลเซียมซิลิเกต ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเท่ากับ  $11.7 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส

แก๊วระบบ BS แสดงดังรูปที่ 4.12 ง) พบลักษณะเฟสพื้นและผลึกแท่งสี่เหลี่ยมยาวกระจายตัวบริเวณเนื้อแก้ว จากรูปเห็นไม่ชัดเจน อาจเนื่องมาจากเฟสที่เกิดขึ้นช้า และผลึกยังเกิดไม่สมบูรณ์ และจากการมีสตรอนเซียมเป็นองค์ประกอบอาจส่งผลต่อการช่วยลดการเกิดผลึก

แก๊วระบบ BZC ดังรูปที่ 4.12 จ) พบผลึกลักษณะคล้ายแท่งเข็มสี่เหลี่ยม (จุด F) จำนวนมาก กระจายอยู่ภายในเนื้อแก้ว เมื่อพิจารณาจากองค์ประกอบธาตุที่พบในตารางที่ 4.3 พบว่าบริเวณจุด F ประกอบด้วยธาตุแคลเซียม ซิงค์ แบเรียม ซิลิกอน และออกซิเจน จึงคาดว่าบริเวณดังกล่าวจะพบผลึกของแบเรียมแคลเซียมซิงค์ซิลิเกต ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเท่ากับ  $7.2 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส

แก๊วระบบ BZS ดังรูปที่ 4.12 ฉ) พบผลึกลักษณะแท่งเข็มขนาดเล็ก (จุด G) กระจายใกล้บริเวณรอยต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับซีเรียเจือด้วยซามาเรียอเล็กโทรไลต์ เมื่อพิจารณาจากองค์ประกอบธาตุที่พบในตารางที่ 4.3 พบว่าบริเวณจุด G ประกอบด้วยธาตุแบเรียม สตรอนเซียม ซิงค์ ซิลิกอน อะลูมิเนียม และออกซิเจน จึงคาดว่าบริเวณดังกล่าวจะพบผลึกในกลุ่มของ สตรอนเซียมซิงค์ซิลิเกต

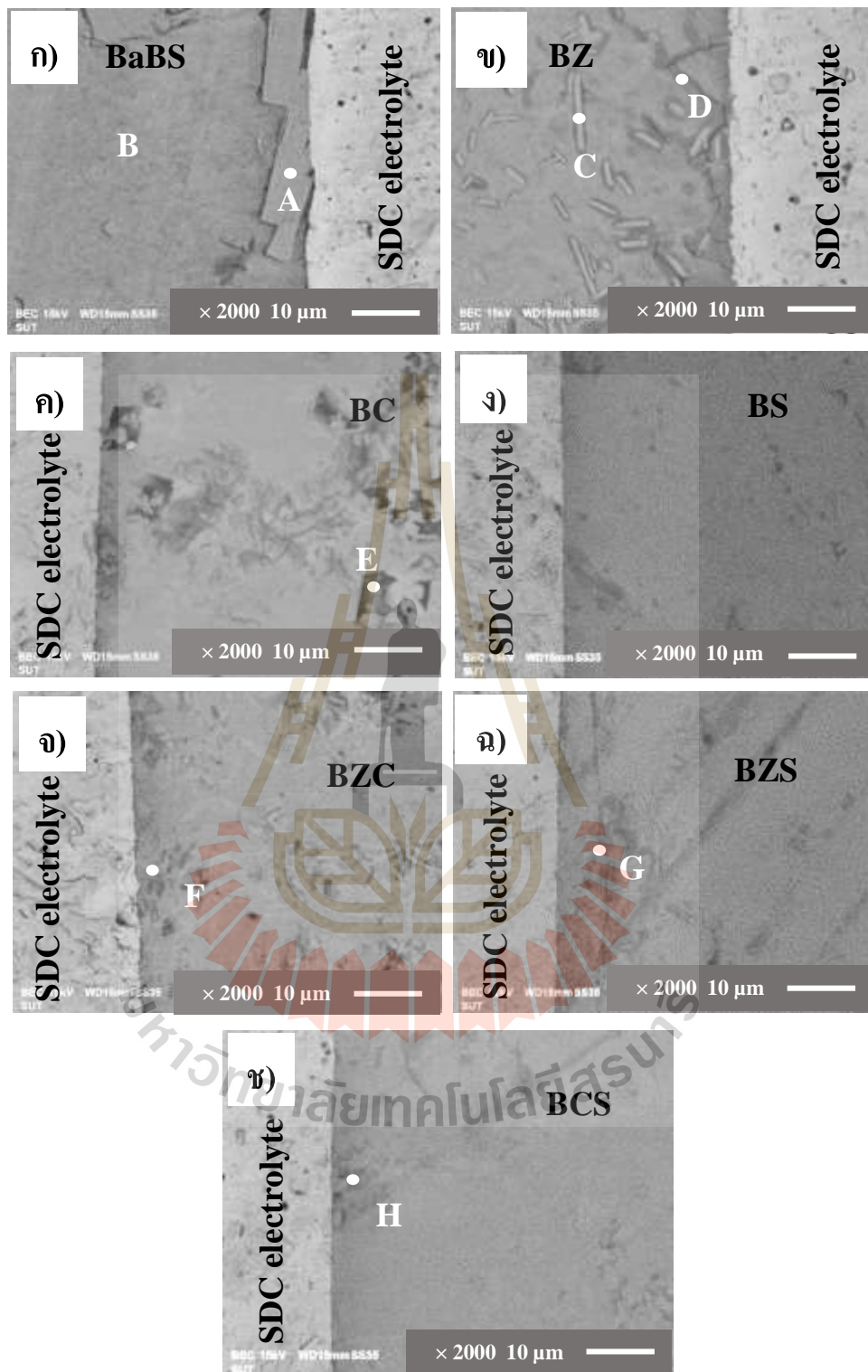
และแก๊วระบบ BCS ดังรูปที่ 4.12 ช) พบผลึกลักษณะทรงเหลี่ยมขนาดเล็ก (จุด H) จำนวนหนึ่งในเนื้อแก้วบริเวณใกล้และห่างจากรอยต่อ ซึ่งบริเวณจุด H ประกอบด้วยธาตุแบเรียม สตรอนเซียม แคลเซียม ซิลิกอน อะลูมิเนียม และออกซิเจน โดยมีแบเรียมเป็นองค์ประกอบหลัก

การทดสอบแก้วเชื่อมประสานทั้ง 7 ระบบต่อกับซีเรียเจือด้วยซามาเรียอเล็กโทรไลต์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง พบว่าแก้วในระบบ BaBS BC BS BZC BZS และ BCS สามารถเกิดการเชื่อมต่อได้ดีกับอเล็กโทรไลต์โดยไม่พบรอยแตกร้าวเกิดขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากผลึกที่เกิดขึ้นในระบบแก้ว ดังตารางที่ 4.2 มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับซีเรียเจือด้วยซามาเรียอเล็กโทรไลต์ ( $12.8 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส) ในทางกลับกัน แก๊วระบบ BZ พบว่าเกิดรอยแตกร้าวเกิดใกล้บริเวณรอยเชื่อมต่อ อันเนื่องมาจากความแตกต่างของการขยายตัวทางความร้อน ดังที่กล่าวข้างต้น จึงมีความเป็นไปได้ว่า แก้ว BaBS BC BS BZC BZS และ BCS สามารถที่จะนำมาใช้งานเป็นแก้วเชื่อมประสานเชื่อมต่อกับอเล็กโทรไลต์ชนิดซีเรียเจือด้วยซามาเรียอสำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นได้

ตารางที่ 4.3 ผลวิเคราะห์ธาตุด้วยอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเอ็กซ์เรย์ชนิดวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) บริเวณเชื่อมต่อระหว่างแก้วและอิเล็กทรอนิกส์เรียจือด้วยขามาเรีย

ระบบแก้ว	บริเวณ	ร้อยละองค์ประกอบธาตุโดยน้ำหนัก (%wt)								
		C	O	Al	Si	Ba	Zn	Ca	Sr	Total
BaBS	A	8.28	32.60	8.02	2.64	48.46	-	-	-	100
	B	6.67	33.54	6.07	2.70	51.02	-	-	-	100
BZ	C	14.51	28.59	1.31	5.33	44.39	5.87	-	-	100
	D	13.31	33.31	3.83	1.95	35.20	12.40	-	-	100
BC	E	-	36.92	9.42	2.20	47.68	-	3.78	-	100
BZC	F	-	34.57	13.96	2.25	44.44	3.46	1.32	-	100
BZS	G	-	33.50	7.64	3.31	44.03	5.89	-	5.63	100
BCS	H	-	34.59	12.40	2.78	45.60	-	1.78	2.85	100





รูปที่ 4.12 โครงสร้างทางจุลภาคบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วและแผ่นอิเล็กโทรไลต์ชนิดซีเรียเจือด้วยซามาเรีย (SDC) หลังการเชื่อมต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง ก) BaBS ข) BZ ค) BC ง) BS จ) BZC ฉ) BZS และ ช) BCS

#### 4.4 ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเชื่อมประสานในระบบแบเรียม บอโรซิลิเกตและโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU

จากการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของบริเวณเชื่อมต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานและโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU ภายหลังจากการเชื่อมต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.13 ก) ถึง ข) พบว่าแก้วในระบบ BC ดังรูปที่ 4.13 ค) เกิดช่องว่างระหว่างรอยต่อระหว่างโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU และในแก้ว BZ และ BCS พบรอยแตกบริเวณเนื้อแก้วห่างจากรอยต่อ

แก้วระบบ BaBS ดังรูปที่ 4.12 ก) พบผลึกลักษณะทรงเหลี่ยมขนาดใหญ่ (จุด D) กระจายตัวอยู่ในเนื้อแก้วซึ่งแสดงเป็นเฟสพื้น เมื่อพิจารณาจากองค์ประกอบธาตุ พบว่าบริเวณ I ประกอบด้วยธาตุแบเรียม ซิลิกอน อะลูมิเนียม และออกซิเจน จึงคาดว่าในบริเวณดังกล่าวจะพบผลึกของแบเรียมซิลิเกต และสังเกตว่าบริเวณจุด J เกิดลักษณะเป็นแถบมีดียวกั้นบริเวณรอยต่อระหว่างแก้ว BaBS และโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU โดยบริเวณ J จากตารางที่ 4.4 พบธาตุของโครเมียม (Cr) ซึ่งคาดว่าเกิดการสร้างชั้นโครเมียม (Chromium oxide;  $Cr_2O_3$  layer) ที่เป็นผลมาจากการนำโลหะไปผ่านการบำบัดผิวด้วยความร้อน (Pre-oxidation) ก่อนทำการเชื่อมต่อเซลล์ โดยชั้นโครเมียมออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีความหนาประมาณ 5 ไมครอน มีข้อดี คือช่วยเพิ่มความสามารถในการเชื่อมต่อได้ดีขึ้นและสามารถช่วยป้องกันการแพร่มาทำปฏิกิริยาระหว่างแบเรียมออกไซด์ (BaO) ในแก้วระบบ BaBS ได้

แก้วระบบ BZ ดังรูปที่ 4.12 ข) พบรอยแตกบริเวณเนื้อแก้ว โดยลักษณะผลึกที่พบมีลักษณะเช่นเดียวกันกับที่พบในการเชื่อมต่อกับอิเล็กโทรไลต์ คือบริเวณจุด K เฟสสว่างพบผลึก  $BaZnSiO_4$  ลักษณะแท่งแบบสั้นจำนวนมากกระจายอยู่ห่างจากบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานและโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU และบริเวณจุด L พบผลึกสีขาวเกิดขึ้นบริเวณรอยเชื่อมต่อ ซึ่งเมื่อพิจารณาองค์ประกอบธาตุในตารางที่ 4.4 พบว่า บริเวณจุด L พบธาตุแบเรียม โครเมียม และเหล็กเป็นองค์ประกอบ ซึ่งคาดว่าป็นผลมาจากการแพร่ของโครเมียมเข้ามาทำปฏิกิริยากับ BaO ในแก้วระบบ BZ เกิดเป็นผลึกแบเรียมโครเมต (Barium chromate;  $BaCrO_4$ ) ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนที่สูงอยู่ในช่วง  $18 - 20 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส ซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดรอยแตกในแก้วระบบ BZ ดังที่กล่าวมาข้างต้น

แก้วระบบ BC ดังรูปที่ 4.12 ค) พบช่องว่างขนาดใหญ่ประมาณ 30 ไมครอน ที่บริเวณรอยต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสานกับโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากโมโนซิลิเกตเซลเซียส (Monocelsian;  $BaAl_2Si_2O_8$ ) ที่เกิดขึ้นในระบบ BC ดังตารางที่ 4.2 โดยผลึกเซลเซียสที่เกิดขึ้นเป็นชนิดโมโนคลินิก มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน



ต่ำประมาณ  $3.0 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส จากเดิมแก่ระบบ BC มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเท่ากับ  $9.98 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส จึงเป็นไปได้ว่าผลึกที่เกิดขึ้นมาภายหลังการเชื่อมต่อที่อุณหภูมิ 800 องศา เป็นเวลานาน 50 ชั่วโมงนี้ ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงและลดลงของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก่ระบบ BC ทำให้เกิดความแตกต่างของการขยายตัวทางความร้อนระหว่างแก่กับโลหะเชื่อมต่อ นำไปสู่การสะสมความเค้นในเนื้อแก่และเกิดช่องว่างบริเวณรอยต่อระหว่างแก่เชื่อมประสานและโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU

แก่ระบบ BS ดังรูปที่ 4.12 ง) ไม่พบรอยแตกบริเวณรอยต่อระหว่างแก่และโลหะเชื่อมต่อ กล่าวคือแก่ BS มีความสามารถในการเชื่อมต่อที่ดีกับโลหะเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU และพบผลึกลักษณะไม่ชัดเจนมีรูปร่างไม่สม่ำเสมอ อาจเนื่องมาจากการมีสตรอนเชียมเป็นองค์ประกอบ ส่งผลต่อการลดและยับยั้งการเกิดผลึกขึ้นในเนื้อแก่ ทำให้ผลึกที่เกิดขึ้นยังไม่สมบูรณ์ จึงปรากฏเป็นลักษณะของเฟสพื้นที่ไม่ปรากฏเป็นผลึกชัดเจน

แก่ระบบ BZC ดังรูปที่ 4.12 จ) พบผลึกลักษณะแท่งสี่เหลี่ยมกระจายบริเวณรอยต่อและภายในเนื้อแก่ เมื่อสังเกตบริเวณรอยต่อ จุด M เกิดการสร้างชั้นของโครเมียมออกไซด์ ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer) เช่นเดียวกับจุด J ที่พบในแก่ระบบ BaBS ส่งผลทำให้ความสามารถในการเชื่อมต่อระหว่างโลหะดีขึ้น และลดการแพร่มาทำปฏิกิริยาระหว่างโครเมียม (Cr) ในโลหะ และแบเรียมออกไซด์ ( $\text{BaO}$ ) ในแก่ระบบแบเรียมบอโรซิลิเกตได้

แก่ระบบ BZS ดังรูปที่ 4.12 ฉ) พบผลึกลักษณะทรงเหลี่ยมไม่สมมาตรใกล้บริเวณรอยต่อระหว่างแก่เชื่อมประสานกับโลหะเชื่อมต่อ เมื่อพิจารณาองค์ประกอบธาตุพบว่ามีธาตุแบเรียม เป็นองค์ประกอบหลัก รวมทั้งพบสตรอนเชียม ซิลิกอน อะลูมิเนียม และซิงค์ในปริมาณเล็กน้อย

แก่ระบบ BCS ดังรูปที่ 4.12 ช) พบผลึกลักษณะแตกต่างกัน 2 ชนิด คือบริเวณสว่างและมืด ซึ่งพบรอยแตกบริเวณมืด จุด N แสดงให้เห็นว่าเฟสทั้งสองมีความแตกต่างของปริมาณแบเรียมอยู่มาก และบริเวณ จุด N เป็นบริเวณที่มีแบเรียมต่ำ เมื่อพิจารณาจากองค์ประกอบธาตุจากตารางที่ 4.4 พบว่า จุด N มีแบเรียม ซิลิกอน แคลเซียม และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งเป็นผลึกของแบเรียมแคลเซียมซิลิเกต มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนเท่ากับ  $11.7 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส

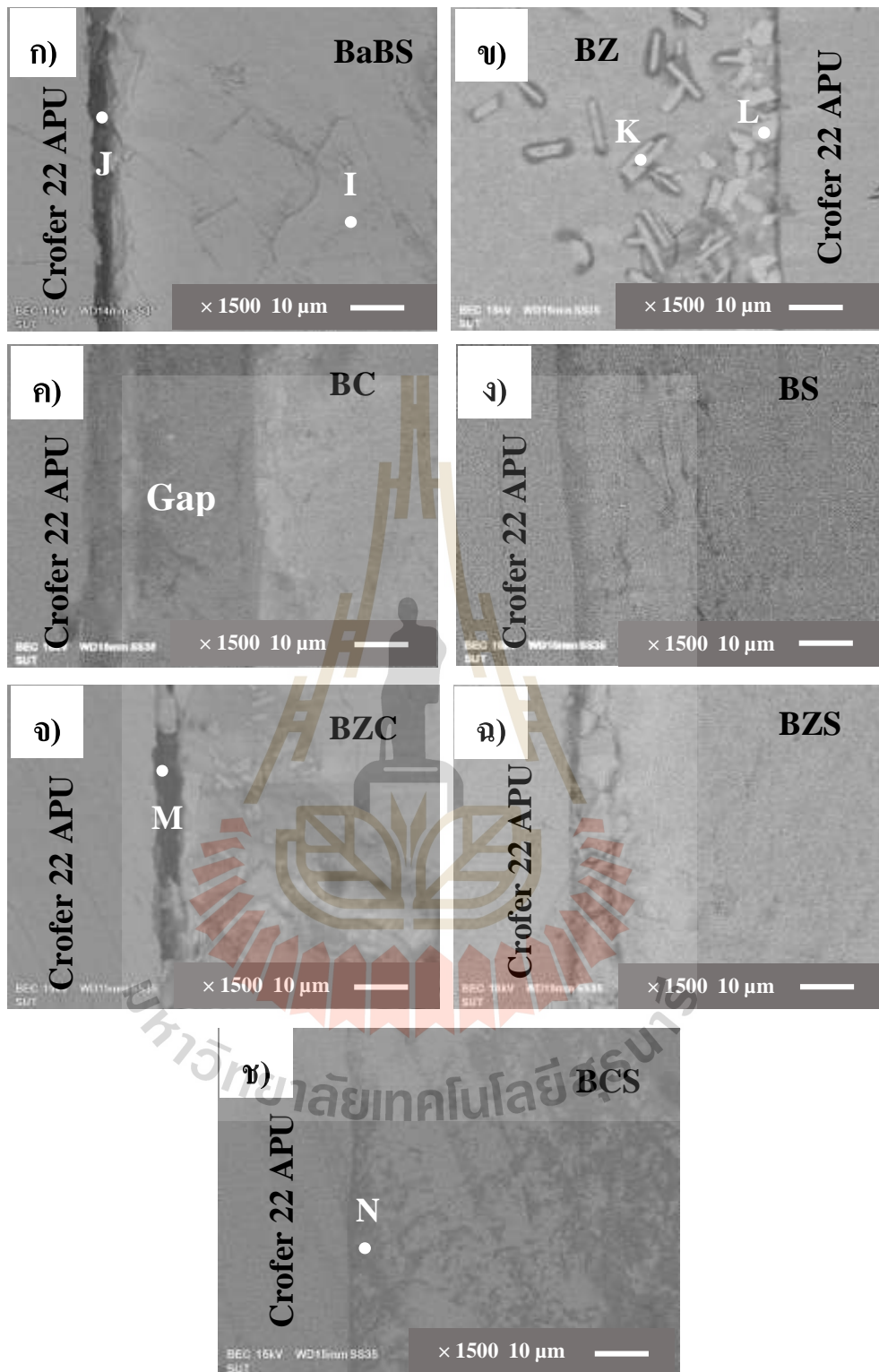
การทดสอบแก่เชื่อมประสานทั้ง 7 ระบบต่อกับโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง พบว่าแก่ในระบบ BaBS BS BZC และ BZS ยังสามารถเกิดการเชื่อมต่อได้ดีกับโลหะ โดยไม่พบรอยแตกหรือช่องว่างระหว่างรอยต่อเกิดขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากผลึกที่เกิดขึ้นในระบบแก่ทั้ง 4 ระบบนี้ แสดงดังตารางที่ 4.2 มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกับโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้า

ไร้สนิมเฟอร์ริตชนิด Crofer 22 APU ( $10.3 - 12.7 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส) ซึ่งในทางกลับกันแก้วในระบบ BZ BC และ BCS พบว่าเกิดรอยแตกร้าวและเกิดช่องว่าง อันเนื่องมาจากความแตกต่างของค่าการขยายตัวทางความร้อนจากผลึกที่เกิดขึ้นหลังอยู่ภายใต้สภาวะอุณหภูมิสูงเป็นเวลานาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในแก้วระบบ BZ ที่พบผลึกของแบเรียมโครเมต ซึ่งเกิดจากการแพร่ของโครเมียมเข้ามาทำปฏิกิริยากับแบเรียมออกไซด์ในแก้ว นำไปสู่การแตกของแก้วเชื่อมประสาน ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่าแก้วทั้ง 4 ระบบ คือ 1) BaBS 2) BS 3) BZC และ 4) BZS สามารถที่จะนำมาใช้งานเป็นแก้วเชื่อมประสานเชื่อมต่อกับโลหะเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริตชนิด Crofer 22 APU สำหรับใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นได้

ตารางที่ 4.4 ผลวิเคราะห์ธาตุด้วยอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเอ็กซ์เรย์ชนิดวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; EDS) บริเวณเชื่อมต่อระหว่างแก้วและโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริตชนิด Crofer 22 APU

ระบบแก้ว	จุด	ร้อยละองค์ประกอบธาตุโดยน้ำหนัก (%wt)									
		C	O	Al	Si	Ba	Zn	Ca	Cr	Fe	Total
BaBS	I	-	35.56	6.38	3.62	54.44	-	-	-	-	100
	J	39.32	11.07	-	-	4.94	-	-	9.87	34.80	100
BZ	K	6.97	33.52	3.99	1.88	47.70	5.94	-	-	-	100
	L	-	31.55	-	-	50.30	-	-	18.16	-	100
BZC	M	13.56	30.15	-	-	9.63	-	-	6.46	40.20	100
BCS	N	6.67	44.62	10.04	3.36	33.01	-	2.29	-	-	100



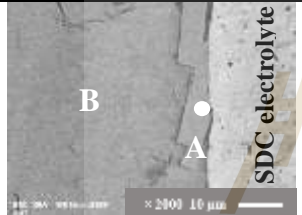

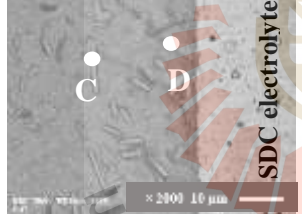

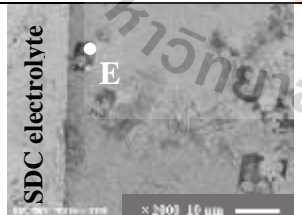
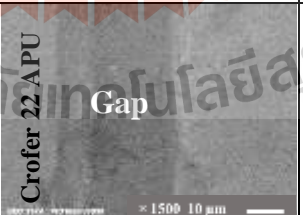

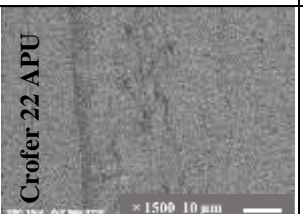


รูปที่ 4.13 โครงสร้างทางจุลภาคบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วและโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกชนิด Crofer 22 APU หลังการเชื่อมต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง ก) BaBS ข) BZ ค) BC ง) BS จ) BZC ฉ) BZS และ ช) BCS

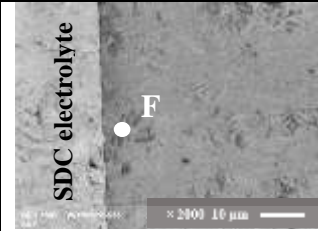
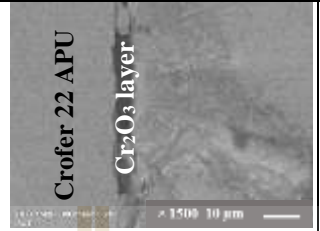
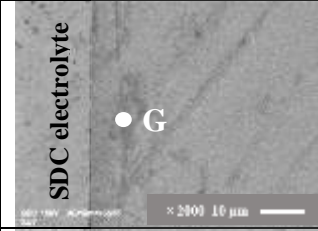
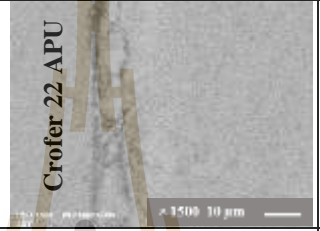


#### 4.5 ผลการศึกษาชนิดผลึกที่เกิดขึ้นภายหลังการเชื่อมต่อแก้วเชื่อมประสาน

จากการวิเคราะห์ชนิดของผลึกด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเชื่อมประสานที่พัฒนามาจากระบบแบบเรียบบอโรซิลิเกตทั้งหมด 7 ระบบ คือ 1) BaBS 2) BZ 3) BC 4) BS 5) BZC 6) BZS และ 7) BCS พบว่าผลึกที่เกิดขึ้นในแก้วภายหลังการเชื่อมต่อระหว่างอิเล็กโทรไลต์ชนิดซามาเรียเจือด้วยอิตเทรียมและโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอริติกชนิด Crofer 22 APU มีความแตกต่างกันตามองค์ประกอบทางเคมีของแก้ว โดยสามารถสรุปชนิดผลึกที่เกิดขึ้นได้ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ชนิดผลึกของแก้วเชื่อมประสานภายหลังการเชื่อมต่อเซลล์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

ระบบแก้ว	โครงสร้างทางจุลภาค		ชนิดผลึก	COE ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )
BaBS			A และ I : $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> layer	12.9 7.1
BZ			C และ K : $\text{BaZnSiO}_4$ D : $\text{BaZn}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ L : $\text{BaCrO}_4$	10.4 19.1 18 - 20
BC			E : $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$	11.7
BS			เฟลสปิน $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	-

ตารางที่ 4.5 ชนิดผลึกของแก้วเชื่อมประสานภายหลังการเชื่อมต่อเซลล์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง (ต่อ)

ระบบ แก้ว	โครงสร้างทางจุลภาค		ชนิดผลึก	COE ( $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )
BZC			F : $\text{Ba}_2\text{CaZn}_2\text{Si}_6\text{O}_{17}$ Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> layer	7.2 7.1
BZS			G : $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	-
BCS			N : $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$	11.7

#### 4.6 ผลการทดสอบการรั่วของแก๊ส (Gas tightness) บริเวณแก้วเชื่อมประสาน

การรั่วของเซลล์เชื้อเพลิงมักเกิดจากบริเวณเนื้อแก้วเชื่อมประสานหรือบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วเชื่อมประสาน อันเนื่องมาจากค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนมีค่าแตกต่างกัน การรั่วจะบอกถึงการเสื่อมสภาพของเซลล์เชื้อเพลิงมีผลทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลง ขั้นตอนนี้จึงเป็นการทดสอบความคงทนของแก้วเชื่อมประสานต่อการเชื่อมต่อกับวัสดุอิเล็กทรอนิกส์และโลหะเชื่อมต่อ ณ สภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเสมือนจริง กล่าวคือในสภาวะบรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน โดยทำการทดสอบความคงทนของแก้วผ่านการทดสอบการรั่วของแก้วเชื่อมประสานขณะที่มีการเชื่อมต่อเซลล์ในบรรยากาศไฮโดรเจนและออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส โดยในงานวิจัยนี้ใช้วิธีการวัดอัตราการเข้าและออกของแก๊สไฮโดรเจนในระบบ เพื่อใช้อธิบายการรั่วของแก้วเชื่อมประสาน โดยการรั่วของแก้วเชื่อมประสานสามารถบอกได้จากการวัดอัตราการเข้าและออกของแก๊สไฮโดรเจน กล่าวคือ ถ้าอัตราการเข้าและออกของแก๊สไฮโดรเจนในระบบมีค่าเท่ากันหรือใกล้เคียงกัน แสดงว่าแก้วสามารถเกิดการพ่นกและเชื่อมต่อกับอิเล็กทรอนิกส์ได้ดีโดยที่โมเลกุลของแก๊สไม่สามารถเกิดการรั่วออกมาได้ ซึ่ง

ในความเป็นจริงเป็นไปได้ยากที่อัตราการเข้าและออกของแก๊สไฮโดรเจนจะเท่ากันเนื่องจากจะมีแก๊สไฮโดรเจนส่วนหนึ่งที่หายไปจากการทำปฏิกิริยาระหว่างแก๊วกับอิเล็กโทรไลต์

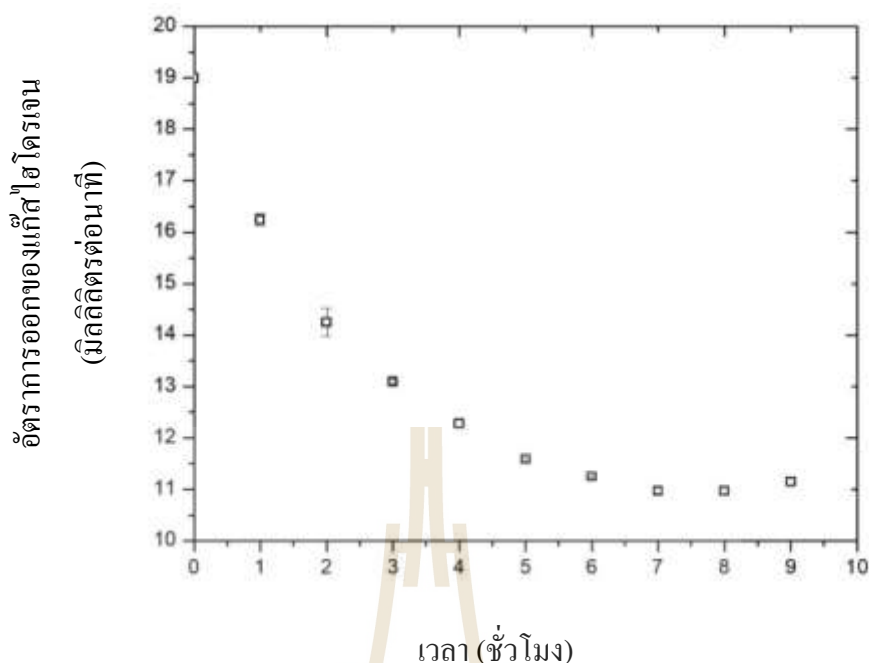
การทดสอบการรั่วของแก๊วเชื่อมประสานเลือกใช้แก๊ว BS และ BZS เนื่องจากข้อจำกัดในกระบวนการลดขนาดขึ้นแก๊ว เกิดการแตกของขึ้นแก๊ว BaBS และ BZC ระหว่างทำการขจัดขนาด ส่งผลให้จำนวนขึ้นแก๊วไม่เพียงพอต่อการทดลอง โดยการทดลองต่อครั้ง จะใช้แก๊วจำนวน 4 ขึ้นทางผู้วิจัยจึงเลือกใช้แก๊ว BS และ BZS ที่มีจำนวนขึ้นแก๊วเพียงพอต่อการทดลอง โดยในการทดลองครั้งที่ 1 ทดลองแก๊ว BS โดยประกอบแก๊วกับอิเล็กโทรไลต์ชนิดซามาเรียเจืออิตเทรียและโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU ดังรูปที่ 3.8 พบว่า ขณะทำการประกอบเซลล์ อิเล็กโทรไลต์ชนิดซามาเรียเจือด้วยอิตเทรียเกิดการเปราะและแตก ทั้งนี้เนื่องมาจากอิเล็กโทรไลต์ชนิดซามาเรียเจือด้วยอิตเทรียมีขนาดบางเท่ากับ 1 มิลลิเมตร ประกอบกับการต่อเซลล์ที่มีจำนวนหลายชั้น ส่งผลให้อิเล็กโทรไลต์เกิดการแตกเสียหาย จึงทำการประกอบเซลล์ใหม่อีกครั้ง โดยใช้อิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิตเทรีย (YSZ) ที่มีความหนาประมาณ 3 มิลลิเมตรทดแทน พบว่าเมื่อทำการให้อุณหภูมิประมาณ 700 องศาเซลเซียส แก๊ว BS เกิดการอ่อนตัวและยุบตัว เซลล์เกิดความเสียหายไม่สามารถทำการวัดอัตราการรั่วของแก๊สไฮโดรเจนได้ จึงนำมาสู่การทดลองในครั้งที่ 2 ทำการประกอบเซลล์ใหม่ โดยเลือกใช้ BZS ประกอบร่วมกับอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิตเทรีย และลดจำนวนขึ้นในการประกอบเซลล์เหลือ 3 ชั้น ดังรูปที่ 4.15

โดยผลการทดสอบการรั่วของแก๊วเชื่อมประสาน BZS แสดงในตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.14 แสดงอัตราการเข้าและออกของแก๊สไฮโดรเจนในระบบแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมงพบว่า อัตราการออกของแก๊สไฮโดรเจนในชั่วโมงแรก มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 19 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งมีค่าน้อยกว่าอัตราการป้อนเข้าของแก๊สไฮโดรเจนที่มีค่าเท่ากับ 20 มิลลิลิตรต่อนาที และพบว่าอัตราการออกของแก๊สไฮโดรเจนลดลงตามเวลาที่เพิ่มขึ้น และอัตราการออกของแก๊สไฮโดรเจนเริ่มคงที่ในชั่วโมงที่ 7 และ 8 ซึ่งการที่อัตราการเข้าและออกของแก๊สต่างกันมาก แสดงว่าเกิดการรั่วของแก๊สไฮโดรเจนออกนอกระบบ ซึ่งสาเหตุการออกของแก๊สไฮโดรเจนอาจเกิดจากการรั่วของแก๊วเชื่อมประสานบริเวณรอยต่อ โดยการรั่วตั้งแต่การทดสอบในชั่วโมงแรกเป็นไปได้ว่าแก๊วยังเกิดการหลอมและไหลตัวเพื่อที่จะปิดรอยต่อและเชื่อมต่อระหว่างวัสดุอิเล็กโทรไลต์และท่ออะลูมินาได้ยังไม่สมบูรณ์ เนื่องจากข้อจำกัดของแก๊วที่มีความหนาค่อนข้างมาก (3 มิลลิเมตร) โดยแก๊วที่ใช้ในการทดสอบการรั่วคือ แก๊วในระบบ BZS ที่มีค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพแก๊วและการอ่อนตัวแก๊วเท่ากับ 536.1 และ 661.1 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งจะพบว่าอุณหภูมิที่ใช้ทดสอบคือ 700 องศาเซลเซียส แก๊วระบบ BZS สามารถเกิดการอ่อนตัวได้

ตารางที่ 4.6 อัตราการเข้าและออกของแก๊สเชื้อเพลิงไฮโดรเจนในสภาวะการจำลองการใช้งาน  
เซลล์เชื้อเพลิง ณ อุณหภูมิการทำงาน 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง

อัตราการให้แก๊ส ไฮโดรเจน (Gas in of H <sub>2</sub> ) ml/min	เวลา (ชม.)	อัตราการออกของแก๊สไฮโดรเจน (Gas out of H <sub>2</sub> ) ml/min			
		ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	เฉลี่ย
		0	18.92	18.99	19.10
20 ml/min	1	16.22	16.37	16.14	16.24
	2	14.47	14.33	13.94	14.25
	3	13.14	13.07	13.08	13.10
	4	12.20	12.29	12.37	12.28
	5	11.61	11.60	11.56	11.59
	6	11.25	11.28	11.23	11.25
	7	10.97	10.92	11.02	10.97
	8	10.98	10.93	11.02	10.98
	9	11.22	11.12	11.10	11.15



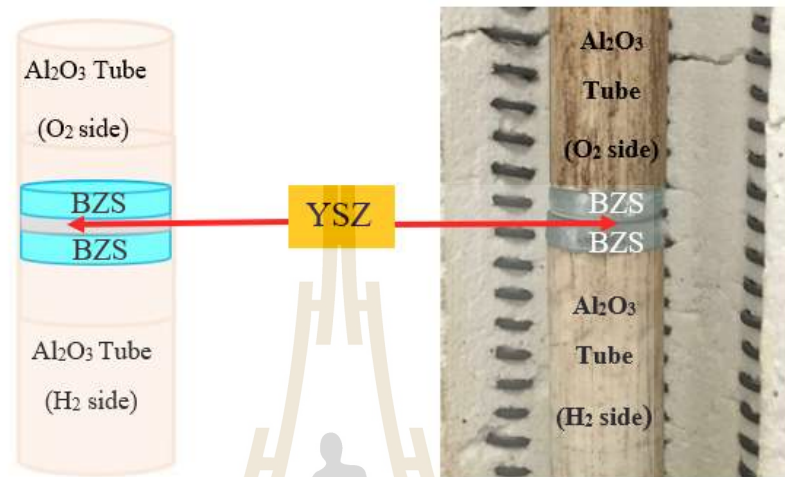


รูปที่ 4.14 อัตราการออกของแก๊สไฮโดรเจน ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ในสภาวะจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเสมือนจริง

#### 4.7 ลักษณะทางกายภาพของแก๊วก่อนและหลังการเชื่อมต่อเซลล์เชื้อเพลิง

การทดสอบการใช้งานแก๊วเชื่อมประสานในสภาวะจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเสมือนจริง จะทำการเชื่อมต่อเซลล์จำนวน 3 ชั้น โดยมีแผ่นอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิตเทรียมประกบด้วยแก๊วเชื่อมประสานชนิด BZS ดังรูปที่ 4.15 เพื่อทดสอบการเปลี่ยนแปลงภายหลังจากเชื่อมต่อของแก๊วเชื่อมประสานที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง มีผลการทดลองดังรูปที่ 4.16 พบว่าแก๊วสามารถเกิดการอ่อนตัวและทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมประสานระหว่างรอยต่อแก๊วกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิตเทรียมและท่ออะลูมินาได้ แต่ทั้งนี้พบรอยแตกร้าวบริเวณรอยเชื่อมต่อระหว่างแก๊วและท่ออะลูมินา เนื่องจากความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของอะลูมินาอยู่ในช่วง  $7.0 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส ซึ่งค่อนข้างแตกต่างกับของแก๊วเชื่อมประสาน ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนชนิด BZS ประมาณ  $9.84 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส (ดังตารางที่ 4.1) ทั้งนี้จากลักษณะทางกายภาพภายหลังจากการทดสอบที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.17 พบว่าแก๊วเชื่อมประสานสามารถเชื่อมต่อได้ดีกับแผ่นอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิตเทรียมโดยไม่หลุดออกจากกัน หลังการทดสอบ ทั้งในสภาวะบรรยากาศออกซิเจน ( $O_2$ ) และไฮโดรเจน ( $H_2$ ) นอกจากนี้ยังพบว่า

ภายหลังจากการเชื่อมต่อแก้ว BZS ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง แก้วยังคงมีความใสและความมันวาวของแก้วคงอยู่ จึงเป็นไปได้ว่า แก้ว BZS ยังไม่เกิดการตกผลึกเกิดขึ้นภายในเนื้อแก้ว

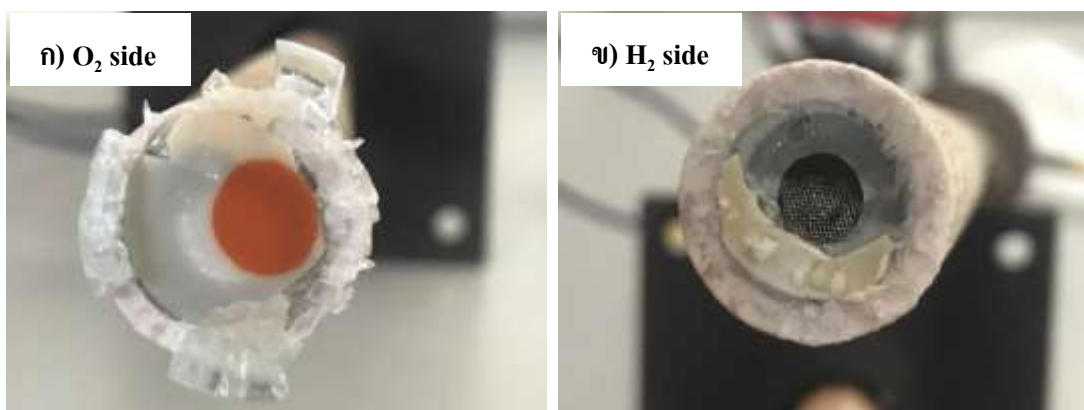


รูปที่ 4.15 ลักษณะการจัดเรียงแก้วและอิเล็กโทรไลต์ก่อนการทดสอบ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ในสภาวะจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเสมือนจริง



รูปที่ 4.16 ลักษณะของแก้วและอิเล็กโทรไลต์ภายหลังจากการทดสอบ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ในสภาวะจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเสมือนจริง

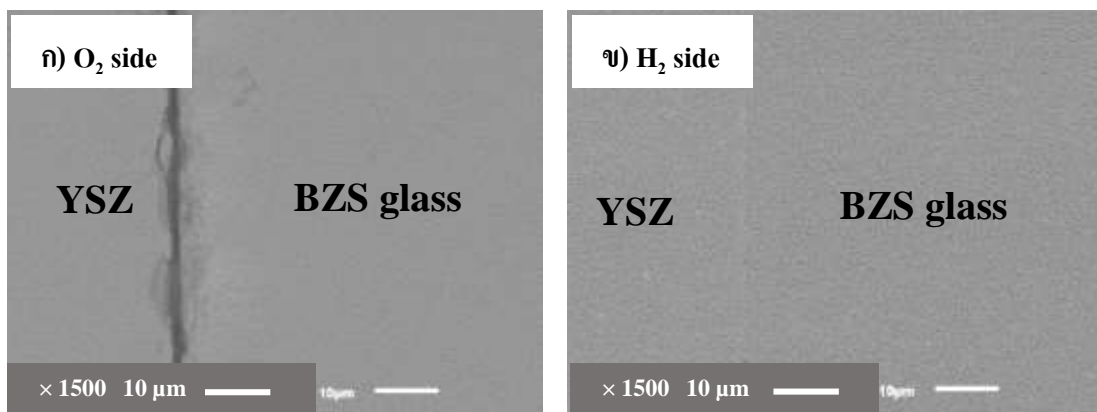




รูปที่ 4.17 ลักษณะทางกายภาพระหว่างอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิทเทรีย (YSZ) และ แก้วเชื่อมประสานชนิด BZS ภายหลังจากทดสอบ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็น เวลา 9 ชั่วโมง ในสภาวะจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเสมือนจริง ก) บรรยากาศ ออกซิเจน ( $O_2$ ) และ ข) บรรยากาศเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ( $H_2$ )

#### 4.8 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของแก้วเชื่อมประสาน BZS ภายหลังจากทดสอบ ภายใต้ออกซิเจนและไฮโดรเจน

ดังรูปที่ 4.18 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคบริเวณเชื่อมต่อระหว่างอิเล็กโทรไลต์ชนิด เซอร์โคเนียเจือด้วยอิทเทรีย (YSZ) และแก้วเชื่อมประสานชนิด BZS ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ในสภาวะจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเสมือนจริง พบว่า รูปที่ 4.18 ก) ใน บรรยากาศออกซิเจน แสดงเฟสพื้นคือเฟสของแก้วชนิดเดียวโดยไม่พบผลึกใด ๆ เกิดขึ้น แต่พบ ช่องว่างระหว่างรอยต่อของแก้วและอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิทเทรีย ขณะที่ ใน บรรยากาศไฮโดรเจน พบว่าแสดงผลคล้ายกันเฟสของแก้วไม่มีผลึกเกิดขึ้นเช่นกันเดียวกับ รูปที่ 4.18 ข) แต่รอยต่อระหว่างแก้วและอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วยอิทเทรียมีสภาพ สมบูรณ์ กล่าวคือมีการเชื่อมต่อที่ดี ไม่หลุดออกจากกันและไม่พบรอยแตกร้าวทั้งในเฟสแก้วและ บริเวณรอยต่อ การไม่พบผลึกจากภาพทางจุลภาคของแก้วเชื่อมประสานทั้งสองฝั่งสอดคล้องกับ สภาพทางกายภาพของแก้วที่ยังคงมีความใสหลังการทดสอบ



รูปที่ 4.18 โครงสร้างทางจุลภาคบริเวณรอยต่อระหว่างอิเล็กโทรไลต์ชนิดเซอร์โคเนียเจือด้วย อิทเทรียม (YSZ) และแก้วเชื่อมประสานชนิด BZS ภายหลังจากทดสอบ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมง ในสภาวะจำลองการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เสมือนจริง ก) บรรยากาศออกซิเจน ( $O_2$ ) และ ข) บรรยากาศเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ( $H_2$ )

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

จากการผลิตและศึกษาพัฒนาแก้วเชื่อมประสานในระบบเบรียมบอโรซิลิเกต สำหรับใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นที่มีเซรามิกกลุ่มสารประกอบซีเรียเจือด้วยซามาเรียเป็นอิเล็กโทรไลต์ และโลหะเชื่อมต่อชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก Crofer 22 APU โดยมีการปรับปรุงองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติทางความร้อนของแก้ว ได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อน อุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพแก้ว และอุณหภูมิการอ่อนตัวของแก้ว ตลอดจนติดตามการเปลี่ยนแปลงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างรอยต่อบริเวณแก้วเชื่อมประสานกับวัสดุอิเล็กโทรไลต์และโลหะเชื่อมต่อ สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

#### 5.1 สมบัติของแก้ว

- (1) แก้วที่ผลิตขึ้นทั้ง 7 ระบบ คือ 1) BaBS 2) BZ 3) BC 4) BS 5) BZC 6) BZS และ 7) BCS มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพเป็นแก้วในช่วง 510 ถึง 603 และอุณหภูมิการอ่อนตัวแก้วอยู่ประมาณ 550 ถึง 672 องศาเซลเซียส ซึ่งเหมาะสมกับการใช้เป็นแก้วเชื่อมประสานในช่วงอุณหภูมิ 700 ถึง 800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็ง
- (2) แก้วที่ผลิตขึ้นทั้ง 6 ระบบ คือ 1. BaBS 2. BC 3. BS 4. BZC 5. BZS และ 6. BCS มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนในช่วงประมาณ  $(10 - 12 \times 10^{-6})$  ต่อองศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงที่เหมาะสมกับซีเรียเจือด้วยซามาเรียอิเล็กโทรไลต์ และโลหะเชื่อมต่อชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก Crofer 22 APU
- (3) แก้ว BZ มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ เท่ากับ  $5.24 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงที่ไม่เหมาะสมกับการนำมาเชื่อมต่อกับซีเรียเจือด้วยซามาเรียอิเล็กโทรไลต์ และโลหะเชื่อมต่อชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติก Crofer 22 APU

## 5.2 ผลการปรับปรุงองค์ประกอบแก้วด้วยสารประกอบออกไซด์ในแก้วระบบแบบเรียบมอโรซิลิเกต

### 5.2.1 ต่อสมบัติด้านความร้อน

- (1) การเติมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และสตรอนเชียมออกไซด์ (SrO) มีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนของแก้ว BaBS ลดลงจากมากไปน้อยเท่ากับ 9.68 9.84 และ  $5.24 \times 10^{-6}$  ต่อองศาเซลเซียส ตามลำดับ

### 5.2.2 ต่อชนิดผลึกที่พบภายหลังการเชื่อมที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 50 ชั่วโมง

- (1) แก้วทั้ง 7 ระบบ ประกอบด้วยเฟสหลัก 2 ชนิด คือ แบบเรียบซิลิเกต ( $\text{BaSi}_2\text{O}_5$ ) และเซลเซียส ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )
- (2) การเติมซิงค์ออกไซด์ มีผลทำให้เกิดผลึกแบเรียมซิงค์ซิลิเกต ( $\text{BaZnSiO}_4$ )
- (3) การเติมแคลเซียมออกไซด์ มีผลทำให้เกิดแบเรียมแคลเซียมซิลิเกต ( $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ )
- (4) การเติมสตรอนเชียมออกไซด์ มีผลทำให้เกิดแบเรียมสตรอนเชียมอะลูมิเนียมซิลิเกต ( $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.1}\text{Si}_2\text{O}_8$ ) และสตรอนเชียมอะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ )
- (5) การเติมซิงค์ออกไซด์ควบคู่กับแคลเซียมออกไซด์และสตรอนเชียมออกไซด์ มีผลทำให้เกิดผลึกแบเรียมแคลเซียมซิงค์ซิลิเกตซิงค์ซิลิเกต ( $\text{Ba}_2\text{CaZnSi}_6\text{O}_{17}$ ) และสตรอนเชียมซิงค์ซิลิเกต ( $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ )

## 5.3 การเชื่อมต่อผงแก้วกับซีเรียเจือด้วยซามาเรียเป็นอิเล็กโทรไลต์ (SDC) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

พบว่าแก้วระบบ BaBS BC BS BZC BZS และ BCS สามารถเชื่อมต่อได้ดีกับอิเล็กโทรไลต์ โดยไม่พบรอยแตกร้าวบริเวณเนื้อแก้วและรอยต่อบริเวณแก้วเชื่อมประสาน แต่พบรอยแตกในเนื้อแก้วระบบ BZ ซึ่งเกิดขึ้นจากความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทาง ความร้อน

## 5.4 การเชื่อมต่อแก้วกับโลหะเชื่อมต่อชนิดเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ติก Crofer 22 APU ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง

แก้วระบบ BaBS BS BZC และ BZS สามารถเกิดการเชื่อมต่อที่ดีกับ โลหะเชื่อมต่อได้ดี โดยไม่พบรอยแตกร้าวบริเวณเนื้อแก้วหรือรอยต่อและไม่เกิดช่องว่างระหว่างรอยต่อ

## 5.5 ผลการผลิตแก้วเชื่อมประสาน

แก้วในระบบ BaBS BS BZC และ BZS สามารถเกิดการเชื่อมต่อที่ดีกับอิเล็กโทรไลต์ชนิดซีเรียเจือด้วยซามาเรียและโลหะเชื่อมต่อเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ริติกชนิด Crofer 22 APU ภายใต้การจำลองการใช้งานที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 ชั่วโมง ยังคงรักษาสภาพรอยต่อได้อย่างดี และไม่พบการแตกร้าวทั้งในบริเวณเนื้อแก้วและรอยต่อ ดังนั้นมีความเป็นไปได้ที่จะนำแก้วเชื่อมประสานในระบบดังกล่าวที่พัฒนาขึ้นมา สามารถนำไปใช้งานสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นได้

## 5.6 ผลการทดสอบการรั่วของแก๊ส (Gas tightness)

แก้วในระบบ BZS ภายหลังจากการทดสอบในสภาวะไฮโดรเจนและออกซิเจน ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 9 ชั่วโมงต่อเนื่อง พบว่า แก้ว BZS สามารถทำหน้าที่เชื่อมประสานรอยต่อระหว่าง YSZ อิเล็กโทรไลต์ได้ โดยไม่พบการแตกบริเวณรอยต่อและไม่มีผลึกเกิดขึ้นในเนื้อแก้ว

## 5.7 ข้อเสนอแนะ

แนวทางการพัฒนาและปรับปรุงงานวิจัยสามารถทำได้ ดังต่อไปนี้

- (1) ศึกษาหาวิธีการลดขนาดชิ้นแก้วที่ไม่ส่งผลเสียต่อการแตกของแก้ว อาจเลือกใช้ใบขัดที่มีเกรนละเอียด เช่น ใบขัดเพชร เพื่อลดปัญหาการเกิดความเค้นสะสมจากการขัดแก้ว
- (2) ศึกษาพฤติกรรมและลักษณะเปรียบเทียบความแตกต่างของการแก้วเชื่อมประสาน โดยทำการทดลองเชื่อมต่อแก้วเชื่อมประสานทั้งในลักษณะผงและชิ้นกับอิเล็กโทรไลต์และโลหะเชื่อมต่อ และทำการทดสอบภายใต้สภาวะการให้อุณหภูมิและบรรยากาศเดียวกัน
- (3) ศึกษาพฤติกรรมและอุณหภูมิในการอ่อนตัวและเกิดการเชื่อมต่อของแก้วทั้ง 7 ระบบ ด้วยวิธีกล้องจุลทรรศน์แบบแทนความร้อน (Hot stage microscopy; HSM) ซึ่งสามารถดูการลักษณะเปลี่ยนแปลงของแก้วได้ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ส่งผลดีต่อการเลือกใช้อุณหภูมิในการทำให้แก้วเกิดการเชื่อมประสานได้แม่นยำขึ้น เมื่อพิจารณาควบคู่กับค่าอุณหภูมิกการเปลี่ยนแปลงแก้วและอ่อนตัวแก้ว

## รายการอ้างอิง

- Bagheri, S. (2017). Catalysis in Fuel Cells (PEMC, SOFC). **Catalysis for Green Energy and Technology**. 37 - 58.
- Bansal, N.P., and Gamble, E.A. (2005-07). Crystallization kinetics of SOFC sealant glasses studied by DTA. **Proceeding of the Electrochemical Society (SOFC IX)**. 1932 - 1941.
- Brendt, J., Gross-Barsnick, S.M., Babelot, C., and Natour, G. (2018). The influence of ZnO and  $V_2O_5$  on the crystallization behavior of BaO-CaO-SiO<sub>2</sub> glass-ceramic sealants. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 501: 78 - 84.
- Fang, L., Zhang, Q., Lin, F., Tang, D., and Zhang, T. (2015). Interaction between gadolinia-doped ceria electrolyte and sealing glass-ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**. 35: 2201 - 2207.
- Fergus, J.W. (2005). Sealants for solid oxide fuel cell. **Journal of Power Sources**. 147: 46 - 57.
- Fokin, V.M., Yuritsyn, N.S., and Zanolto, E.D. (2005). Nucleation and crystallization kinetics in silicate glasses: Theory and experiment. **Nucleation Theory and Applications**. J.W. P. Schmelzer (Ed.), Wiley-VCH. 74 - 125.
- Goel, A., Pascual, M.J., and José Ferreira, M.F. (2010). Stable glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping. **International Journal of Hydrogen Energy**. 35: 6911 - 6923.
- Gorr, B., Burk, S., Trindade, V.B., and Christ, H.J. (2010). The effect of pre-oxidation treatment on the high temperature oxidation of Co - Re - Cr model alloys at laboratory air. **Oxidation of Metals**. 74: 239 - 253.
- Goswami, D.Y., and Zhao, Y. (2007). Solar energy and human settlement. **Proceedings of ISES World Congress**. 1 - 5: 2779.
- Hong, L., Lin, L.Y., Huang, Z., Wu, Y., Sun, L., Cheng, L., and Shi, J. (2015). Application of BaO - CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> glass ceramic seals in large size planar IT-SOFC. **Ceramics International**. 41: 9239 - 9243.

- Jamil, S.M., Othman, M.H.D., Rahman, M.A., Jaafar, J., Ismail, A.F., and Li, K. (2015). A review recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support. **Journal of the European Ceramic Society**. 35: 1 - 22.
- Karmakar, B. (2017). Functional glasses and glass-ceramics: Processing. **Properties and Applications**. 282 - 289.
- Kerstan, M., and Rüssel, C. (2011). Barium silicates as high thermal expansion seals for solid oxide fuel cells studied by high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD). **Journal of Power Sources**. 196: 7578 - 7884.
- Kerstan, M., Müller, M., and Rüssel, C. (2011). Binary, ternary and quaternary silicates of CaO, BaO and ZnO in high thermal expansion seals for solid oxide fuel cells studied by high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD). **Material Research Bulletin**. 46: 2456 - 2463.
- Kingnoi, N., Ayawanna, J., and Laorodphan, N. (2018). Barium (Zinc) borosilicate sealing glass joining interface with YSZ electrolyte and Crofer 22 APU interconnect in SOFCs. **Solid State Phenomena**. 238: 72 - 77.
- Lahl, N., Bahadur, D., Singh, K., Singheiser, L., and Hilpert, K. (2002). Chemical interactions between alu, inosilicate base sealant and the components on the anode side of solid oxide fuel cells. **Journal of The Electrochemical Society**. 49: 607 - 614.
- Laprodphan, N., Namwong, P., Thiemsorn, W., Jaimasith, M., Wannagon, A., and Chairuangri, T. (2009). A low silica barium borate glass-ceramic for use as seals in planar SOFCs. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 355: 38 - 44.
- Laorodphan, N., and Ayawanna, J. (2017). BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass-ceramic SOFC Sealant: Effect of ZnO additive. **Key Engineering Materials**. 751: 455 - 460.
- Mahapatra, M.K., and Lu, K. (2010). Review seal glass for solid oxide fuel cells. **Journal of power sources**. 195: 7129 - 7139.
- Meinhardt, K.D., Kim, D.S., Chou, Y.S., and Weil, K.S. (2008). Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant. **Journal of Power Sources**. 182: 188 - 196.



- Rhanga, T., Browb, R.K., Fahrenholtz, W.G., and Reis, S.T. (2012). Chromate formation at the interface between a solid oxide fuel cell sealing glass and interconnect alloy. **Journal of Power Sources**. 205: 301 - 306.
- Rodríguez-Lopez, S., Haanappel, V.A.C., Duran, A., Munoz, F., Mather, G.C., Pascual, M.J., and Gross - Barsnick, S.M. (2016). Glass–ceramic seals in the system MgO - BaO B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> operating under simulated SOFC conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**. 41: 15335 - 15345.
- Rodríguez-López, S., Wei, J., Laurenti, K.C., Mathias, I., Justo, V.M., Serbena, F.C., Baudín, C., Malzbender, J., and Pascual, M.J. (2017). Mechanical properties of solid oxide fuel cell glass ceramic sealants in the system BaO/SrO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. **Journal of the European Ceramic Society**. 37: 3579 - 3594.
- Sasmal, N., Atiar, M.G., Anal, R.M., Shiv, T., Singh, P., and Karmakar, B. (2014). Effects of lanthanum oxide on the properties of barium-free alkaline earth borosilicate sealant glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 387: 62 - 70.
- Silva, L.D., Rodrigues, A.M., Rodrigues, A.C.M., Pascual, M.J., Durán, A., and Cabral, A.A. (2017). Sintering and crystallization of SrO-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics with different TiO<sub>2</sub> contents. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 473: 33 - 40.
- Silva, M.J.D., Bartolomé, J.F., Aza, A.H.D., and Mello-Castanho, S. (2016). Glass ceramic sealants belonging to BAS (BaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>) ternary system modified with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition: A different approach to access the SOFC seal issue. **Journal of the European Ceramic Society**. 631 - 644.
- Sung, Y.M. (1996). The effect of additives on the crystallization and sintering of 2MgO 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5SiO<sub>2</sub> glass ceramics. **Journal of Materials Science**. 31: 5421 - 5427.
- Yang, Z., Xia, G., Meinhardt, K.D., Scott well, K., and Steven, J.W. (2014). Chemical stability of glass seal interface in intermediate temperature solid oxide fuel cells. **JMEPEG**. 13: 327 - 334.
- Zheng, Y., He, S., Ge, L., Zhou, M., Chen, H., and Guo, L. (2011). Effect of Sr on Sm-doped ceria electrolyte. **International Journal of Hydrogen Energy**. 36: 5128 - 5135.

Zakharchuka, K.V., Yaremchenko, A.A., and Faggb, P.D. (2014). Electrical properties and thermal expansion of strontium aluminates. **Journal of Alloys and Compounds**. 613: 232 - 237.





ภาคนว ก

การคำนวณส่วนผสมสำหรับการเตรียมแก้ว

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

## ภาคผนวก ก

### การคำนวณส่วนผสมสำหรับการเตรียมแก้ว

การเตรียมแก้วในระบบเบเรียมบอโรซิลิเกต ทั้งหมด 7 ระบบ คือ 1) BaBS 2) BZ 3) BC 4) BS 5) BZC 6) BZS 7) BCS สามารถเตรียมวัตถุดิบส่วนผสม ดังตารางที่ ก.1

ตารางที่ ก.1 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วเพื่อใช้เตรียมวัตถุดิบ

ระบบแก้ว	ออกไซด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก (wt%)	วัตถุดิบที่ใช้	ปริมาณที่ใช้ (กรัม)
BaBS	BaO	75.59	BaCO <sub>3</sub>	29.19
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.77	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9.47
	SiO <sub>2</sub>	6.64	SiO <sub>2</sub>	1.99
BZ	BaO	75.59	BaCO <sub>3</sub>	29.19
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.77	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9.47
	SiO <sub>2</sub>	6.64	SiO <sub>2</sub>	1.99
	ZnO	10.00	ZnO	10.00
BC	BaO	75.59	BaCO <sub>3</sub>	29.19
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.77	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9.47
	SiO <sub>2</sub>	6.64	SiO <sub>2</sub>	1.99
	CaO	5.00	CaO	5.00
BS	BaO	75.59	BaCO <sub>3</sub>	29.19
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.77	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9.47
	SiO <sub>2</sub>	6.64	SiO <sub>2</sub>	1.99
	SrO	10.00	SrCO <sub>3</sub>	4.27

ตารางที่ ก.1 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วเพื่อใช้เตรียมวัสดุคืบ (ต่อ)

ระบบแก้ว	ออกไซด์	ร้อยละโดย น้ำหนัก (wt%)	วัสดุคืบที่ใช้	ปริมาณที่ใช้ (กรัม)
BZC	BaO	75.59	BaCO <sub>3</sub>	29.19
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.77	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9.47
	SiO <sub>2</sub>	6.64	SiO <sub>2</sub>	1.99
	ZnO	5.00	ZnO	5.00
	CaO	5.00	CaO	5.00
BZS	BaO	75.59	BaCO <sub>3</sub>	29.19
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.77	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9.47
	SiO <sub>2</sub>	6.64	SiO <sub>2</sub>	1.99
	ZnO	5.00	ZnO	5.00
	SrO	5.00	SrCO <sub>3</sub>	2.14
BCS	BaO	75.59	BaCO <sub>3</sub>	29.19
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.77	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9.47
	SiO <sub>2</sub>	6.64	SiO <sub>2</sub>	1.99
	CaO	5.00	CaO	5.00
	SrO	5.00	SrCO <sub>3</sub>	2.14

วิธีคำนวณส่วนผสมแก้ว

$$\text{ปริมาณวัสดุคืบ} = \left( \frac{\text{ร้อยละออกไซด์โดยน้ำหนัก (wt\%)}}{100} \times N \right) \times Gf$$

โดย N คือ จำนวนกรัมต่อสูตรแก้ว (กรัม) ในงานวิจัยนี้ใช้จำนวน 30 กรัม  
Gf คือ Gravimetric factor

1) การเตรียม BaO จาก BaCO<sub>3</sub>

สามารถเตรียม BaO ร้อยละ 75.59 โดยน้ำหนัก จากวัตถุดิบ BaCO<sub>3</sub> ดังนี้

$$\text{BaCO}_3 = \left( \frac{75.59}{100} \times 30 \text{ กรัม} \right) \times 1.2871 (Gf_{\text{BaO}}) = 29.19 \text{ กรัม}$$

2) การเตรียม B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จาก H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

สามารถเตรียม B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ร้อยละ 17.77 โดยน้ำหนัก จากวัตถุดิบ H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ดังนี้

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = \left( \frac{17.77}{100} \times 30 \text{ กรัม} \right) \times 1.7763 (Gf_{\text{B}_2\text{O}_3}) = 9.47 \text{ กรัม}$$

3) การเตรียม SrO จาก SrCO<sub>3</sub>

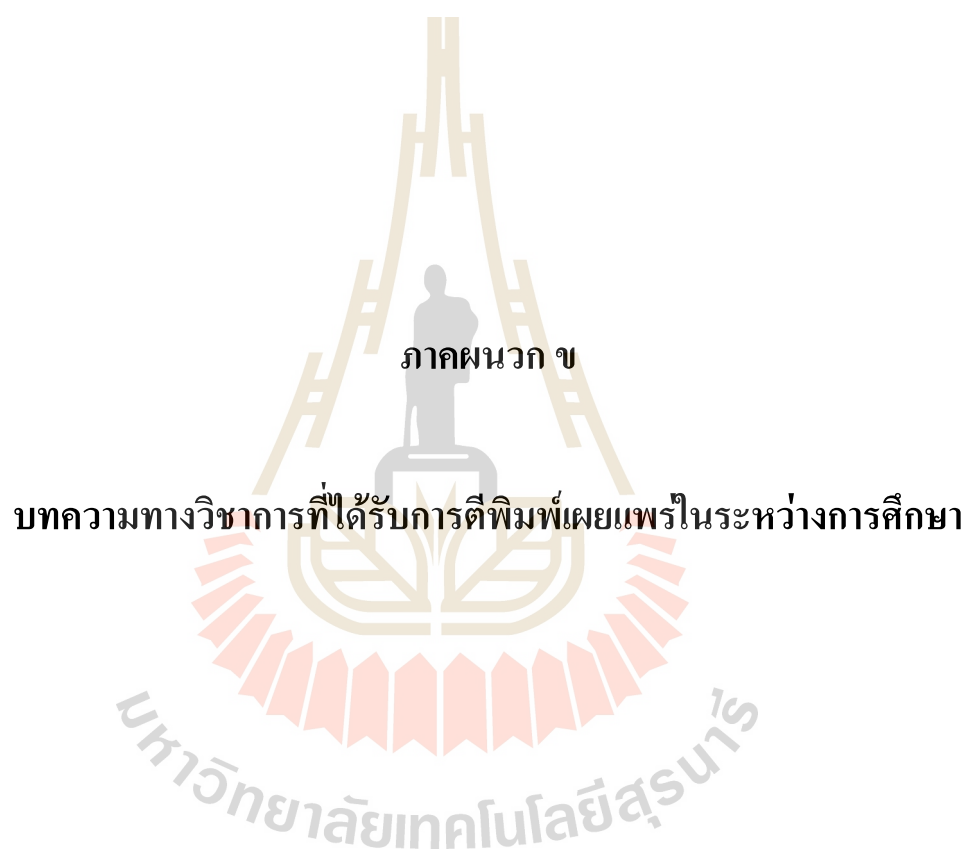
สามารถเตรียม SrO ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จากวัตถุดิบ SrCO<sub>3</sub> ดังนี้

$$\text{SrCO}_3 = \left( \frac{10.00}{100} \times 30 \text{ กรัม} \right) \times 1.4247 (Gf_{\text{SrO}}) = 4.27 \text{ กรัม}$$

4) การเตรียม SrO จาก SrCO<sub>3</sub>

สามารถเตรียม SrO ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก จากวัตถุดิบ SrCO<sub>3</sub> ดังนี้

$$\text{SrCO}_3 = \left( \frac{5.00}{100} \times 30 \text{ กรัม} \right) \times 1.4247 (Gf_{\text{SrO}}) = 2.14 \text{ กรัม}$$

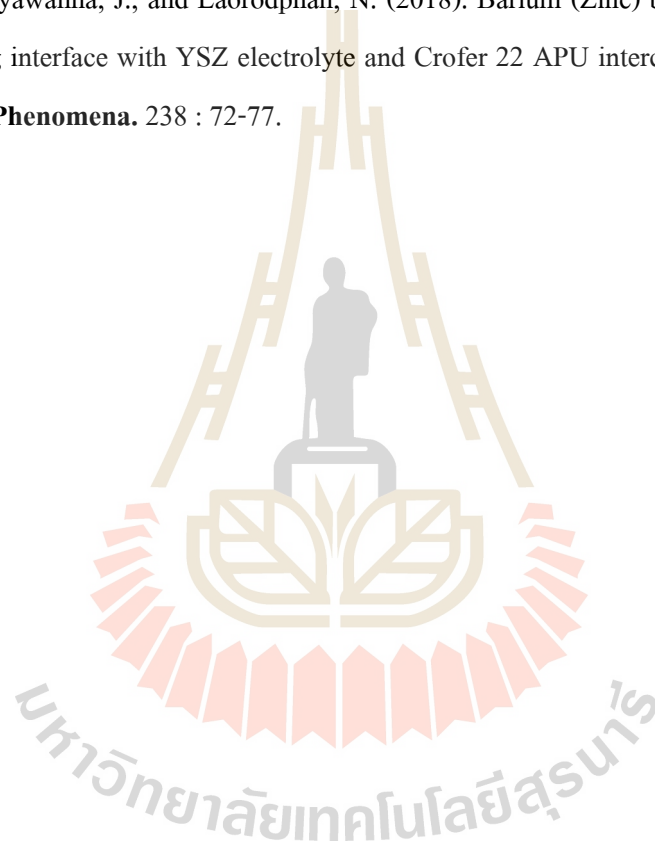




## รายชื่อบทความที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่ในระหว่างการศึกษา

Ayawanna, J., Kingnoi, N., and Laorodphan, N. (2019). Effect of bismuth oxide on crystallization and sealing behavior of barium borosilicate glass sealant for SOFCs. **Journal of Non - Crystalline Solids**. 509 : 48-53.

Kingnoi, N., Ayawanna, J., and Laorodphan, N. (2018). Barium (Zinc) borosilicate sealing glass joining interface with YSZ electrolyte and Crofer 22 APU interconnect in SOFCs. **Solid State Phenomena**. 238 : 72-77.





## Effect of bismuth oxide on crystallization and sealing behavior of barium borosilicate glass sealant for SOFCs

Jiratchaya Ayawanna<sup>a,\*</sup>, Namthip Kingnoi<sup>a</sup>, Nattapol Laorodphan<sup>b</sup>

<sup>a</sup> School of Ceramic Engineering, Suranaree University of Technology, Muang, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

<sup>b</sup> Department of Industrial Chemistry and Textile Technology, Faculty of Science, Maejo University, 63 Moo 4, Nongtham, Samsat, Chiang Mai 50200, Thailand

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Glasses  
Sealant  
Borosilicate  
Bismuth oxide  
Crystallization  
Solid oxide fuel cells

### ABSTRACT

Barium borosilicate glasses ( $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ) with the addition of 5–25 wt% bismuth oxide as additive (equivalent to 1.23–5.88 mol% of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in glasses) were prepared for using as a sealant for planar solid oxide fuel cells. The effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition on thermal properties, structure, crystallization and joining interface of the  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glasses was investigated. IR spectra showed a significant effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition in the  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glass structure, causing a progressive conversion of  $(\text{BO}_3)$  to  $(\text{BO}_4)$  unit in the glasses. The  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition made the  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glass network less rigid resulting in a decrease of a glass transition temperature and a softening point but still maintains the thermal expansion match between the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses and samaria-doped ceria solid electrolyte as well as an iron-chromium metallic interconnect. 5-wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  obviously decelerated the crystallization of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses. Good adhesion of the 5-wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass sealant with samaria-doped ceria electrolyte and iron-chromium metallic interconnect without any gaps was achieved at probing test for 30 h at 800 °C.

### 1. Introduction

One of the challenges for implementation of planar solid oxide fuel cells (SOFCs) is the development of hermetic sealant materials, which is used to separate the air and fuel gases and to combine SOFC components [1]. The sealants should have high electrical resistance and must be thermochemically and mechanically compatible with other SOFC materials, which are solid electrolyte, metallic interconnect, anode and cathode. The glass must also be stable and long-time durable under  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  atmosphere [1,2]. The main criteria for sealant materials selection is to consider the thermal expansion value, which must be in the range of  $9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  to  $13 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , which is close to that of the other SOFC components [3–5]. However, finding a good SOFC sealant, especially between rigid ceramics and metals, is not an easy task. Since ceramics are chemical inert, low diffusibility and high-melting temperature materials, joining with metals are usually not applicable [9,10]. Glasses, therefore, have been realized to be a potential material for joining ceramic and metal because of its chemical compatibility with the parent ceramics and metal [11,12]. In addition, the thermal expansion, viscosity, flow ability and melting characteristics of glasses can be modified over variation of the glass compositions and adherence of the glasses to the ceramics is usually quite good [13]. However, glass can be vitrified at the SOFC operation at high

temperature (600–1000 °C), which may cause the leakage of gases and degradation of SOFC. This is usually due to the thermal expansion mismatch between crystallized phases and other SOFC components [2,14].

Barium borate ( $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ) glass with thermal expansion coefficient (TEC) values of approximately  $10\text{--}12.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  and  $T_g$  of approximately 600–750 °C are promising for planar SOFCs [14–16]. Barium-containing glass sealants are reported no interface reaction with yttria-stabilized zirconia (YSZ), a common solid electrolyte for SOFC, after heat treatment at 800–850 °C for 100 h and no diffusion of elements between glass and YSZ after a long-term stability test at 800 °C [17,18]. Barium-containing glass sealants are reported no reaction with the alumina-forming interconnect alloy. However, it interacts with chromia forming alloys such as Ni-based super alloy (Nicrofer 6025HT) and ferritic stainless steel (AISI 436) forming a porous and weak interface composed of barium chromate ( $\text{BaCrO}_4$ ) [19]. Moreover, the presence of  $\text{B}_2\text{O}_3$  in barium borate glasses can decrease glass viscosity, delays crystallization and increases good wettability of glasses on the steel.  $\text{B}_2\text{O}_3$  can also hinder direct reaction between chromium oxide and barium-rich crystalline phase forming  $\text{BaCrO}_4$  [1]. However, some earlier studies reveal that Si diffusion from barium-containing glass into YSZ solid electrolyte causes a negative effect by decreasing ionic conductivity of the solid electrolyte [20]. Therefore, barium borate

\* Corresponding author.

E-mail address: [jiratchaya@su.ac.th](mailto:jiratchaya@su.ac.th) (J. Ayawanna).

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.028>

Received 29 October 2018; Received in revised form 10 January 2019; Accepted 13 January 2019

Available online 08 February 2019

0022-3093/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

glass-ceramic with a low silica content is of interest to study for long-term thermal and chemical stability of glass sealants [14,16]. The improvement of the adhesion between the glass and solid electrolyte or glass and metallic interconnect joining interface, as well as the crystallization of glass sealant forming glass-ceramic either during joining or operation processes are studied by addition of a modifier in the parent-glass compositions [14].

Bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) is classified as a conditional glass former because of its high polarizability. Both  $[\text{BiO}_6]$  and  $[\text{BiO}_4]$  glass networks building from  $\text{Bi}^{3+}$  can be formed in the presence of conventional glass-forming cations such as  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  and  $\text{Ge}^{4+}$  [21]. Although there are abundant studies on  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  glasses, the understanding of the atomic scale structure of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses is still under discussion due to the sensitivity of Bi ions in the glass network variation. The earlier study reports that when  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content is over 45 mol%, the  $\text{Bi}^{3+}$  ions act as the modifier in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  glass network [22], meanwhile the emerging  $[\text{BiO}_4]$  structure plays the same role in the glass with a high  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content [23]. The  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing borosilicate glasses are previously used as a sealant for sodium sulfur battery [13,24]. It is of great interest because that the glass transition temperature ( $T_g$ ) and softening temperature ( $T_s$ ) of glass can be effectively reduced by  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [23–26].  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass seals has also been used in SOFC application. The addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  can be effectively reduced the reaction between glass and lanthanum strontium cobalt ferrite (LSCF) cathode for SOFC [26].  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  can enhance the  $[\text{BO}_4]$  to  $[\text{BO}_3]$  transition in glass structure and the formation of  $\text{BiBO}_3$  phase in glass-ceramics, leading to the significant reduction in boron volatility and thus the prohibition of reaction between  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass and LSCF cathode [26].

Therefore, in this study,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  is of great interest as a glass modifier for improving thermal properties of the glass sealant, which is useful to lower sealing temperature of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses with other SOFC components. Regarding the modified thermal properties, the crystallization of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass seals during joining as well as during SOFC operation are also investigated. The effects of bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) content on characteristics and properties of a low silica barium borate glass;  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (BaBS) glass-ceramic after devitrification at 800 °C, which is the intermediate operation temperature of planar SOFCs, were studied. The local glass structure and thermal properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses as a function of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content were studied by FTIR and dilatometric techniques, respectively. Crystalline phase presented in glass-ceramic was determined by XRD and SEM-EDS techniques. Adhesion test of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses to  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$  (SDC) solid electrolyte and Fe-Cr alloy (Crofer22APU) interconnect was performed. Interfacial phenomena between  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses/SDC and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses/Crofer22APU were investigated using SEM-EDS. To our knowledge, this is the first report on the performance of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing BaBS glasses as a sealant with the SDC solid electrolyte and the Crofer22APU metallic interconnect for planar SOFCs. The finding on the sealant properties dependence of the glass/electrolyte reaction and the glass/metallic interconnect reaction will shed lights onto the design of reliable sealing materials for intermediate temperature (600–800 °C) planar SOFC application.

## 2. Materials and methods

The 57.4 mol%BaO–12.8 mol% $\text{SiO}_2$ –29.8 mol% $\text{B}_2\text{O}_3$  (BaBS) glasses were prepared by conventional melt-quenching method with analytical grade reagents, i.e.  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and  $\text{SiO}_2$  as raw materials.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  with the ratio of 5–25 wt% are used as a glass modifier, which is equivalent to 1.23–5.88 mol% in glasses as shown in Table 1. Batches of 30 g raw materials were melted in alumina crucibles at 1300 °C for 2 h using an electric kiln, then the melts were poured into stainless-steel mold prior to annealing at 500 °C for 30 min. The annealed glasses were then grinded and sieved through 230 mesh-sieves.

**Table 1**  
Compositions (mol%) of the prepared glasses.

wt% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ additive	Compositions (mol%)			
	BaO	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$
0 (parent glass)	57.37	12.86	29.76	–
5	56.66	12.71	29.40	1.23
10	55.97	12.55	29.04	2.44
15	55.30	12.40	28.69	3.61
20	54.64	12.25	28.35	4.75
25	54.00	12.11	28.01	5.88

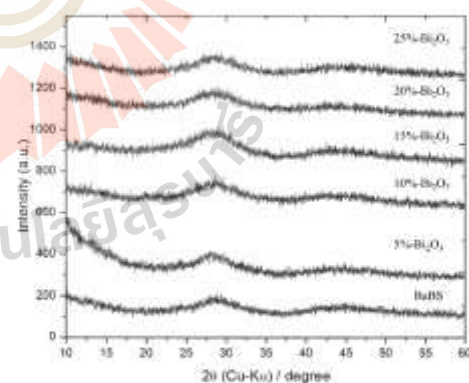
The local structure of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses was obtained by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, BRUKER TENSOR 27, Germany) at a wavenumber range between 400 and 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Thermal expansion coefficient (TEC) of the prepared glasses was measured with a dilatometer (NETZSCH DIL 402C, Germany) from room temperature to 600 °C at a heating rate of 5 °C/min. The glass transition temperature ( $T_g$ ) and softening temperature ( $T_s$ ) were then identified from the thermal expansion curve.

For joining test,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass powders were formed into a glass paste by mixing with isopropanol and applied onto the surfaces of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$  (SDC) ceramic electrolyte and 700 °C-preoxidized FeCr alloy (Crofer22APU) interconnect. All joining-test samples were then heated at 800 °C for 30 h. Joint interface and crystallization behavior of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass sealants with SDC electrolytes and Crofer22APU metallic interconnect after test were then examined via both X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 ADVANCE with Cu-K $\alpha$  radiation) and Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS, JEOL JSM-6010LV).

## 3. Results and discussion

### 3.1. XRD spectra of $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses

The XRD spectra of 5–25wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses in comparison with the BaBS parent glass samples is shown in Fig. 1. The broad humps appearing in the spectra confirm the amorphous nature of all the glass samples. In addition, a large broad peak at around 20–25–30° is observed, which is a typical character of borate glass [30].



**Fig. 1.** XRD patterns of 5–25wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses comparing with the  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  or BaBS parent glass.

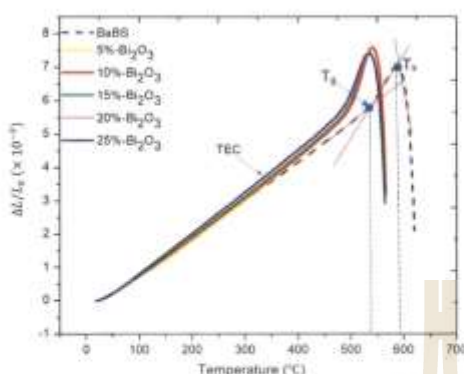


Fig. 2. Dilatometric curves of 5–25wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses comparing with the  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  or BaBS parent glass ( $T_g$  = glass transition,  $T_s$  = softening temperature and TEC = Thermal expansion coefficient determined from the slope of dilatometric linear line between 50 and 300 °C, and the small dash lines were also drawn for eye guide of  $T_g$  and  $T_s$  points).

### 3.2. Thermal analysis of $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses

The thermal expansion curves of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses in comparison with the BaBS parent glass samples are shown in Fig. 2. Thermal expansion coefficient (TEC), glass transition ( $T_g$ ) and softening ( $T_s$ ) temperature of the glasses obtained from the dilatometric curves are demonstrated as a function of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content in Fig. 3. Increasing the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  from 5 to 25 wt% results in a slight increase in TEC values of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses from  $11.2 \times 10^{-6}$  to  $12.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (50–300 °C), which is similar to that of BaBS parent glass ( $11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). This indicates that the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  has not much effect on the increasing TEC value of the BaBS parent glass. TEC of all the prepared glasses in this work is also close to that of SDC electrolyte ( $12\text{--}13 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [33] and Crofer22APU metallic interconnect ( $11.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [32] indicating a well match in the sealing process.

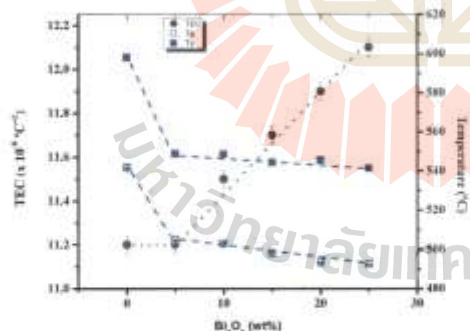


Fig. 3. Thermal expansion coefficient (TEC) determined from the slope of dilatometric linear line between 50 and 300 °C, glass transition ( $T_g$ ) and softening ( $T_s$ ) temperature as a function of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content in  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  or BaBS glasses. These include an instrumentation error of  $4 \times 10^{-8} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [34], 0.01 °C and 0.01 °C (NETZSCH Dilatometer Series data), respectively. The dash and dot lines were also drawn for eye guide.

However, the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  to the BaBS glass obviously decreases both  $T_g$  and  $T_s$  of the BaBS glasses, which is probably due to the lower bond strength of the ions and the looser glass network [23,24]. The previous report from S. Song et al. [24], revealed an interesting tendency of the  $T_g$  and  $T_s$  with different factors in the glasses. Their results also indicated that the  $T_g$  depends on the glass structure mainly, whereas, the  $T_s$  depends principally on the strength of chemical bonds. The bond strength of Bi–O (102.5 kJ/mol) is lower than that of Si–O (464 kJ/mol) and B–O (498 kJ/mol), therefore the glass network become looser with the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in BaBS glass network [24,33]. In addition, a large ionic radius but small cation field strength with a lone pair of valence shell electrons causes a high polarization of  $\text{Bi}^{3+}$  in bridging with  $\text{O}^{2-}$ . Therefore, the looser glass network, which is the increase of the non-bridging oxygens, occurred as the amount of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content increases [23]. The strong effect of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on the decrease of  $T_g$  values also confirms the role of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  as a network modifier in BaBS glass structure, which will also be observed in the following FTIR analysis.

### 3.3. FTIR spectra of $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses

Fig. 4 shows the infrared (IR) absorption spectra of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses. The IR spectra of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  free glass (BaBS) shows six main bands. The band at about  $471 \text{ cm}^{-1}$  is due to Si–O–Si asymmetric bending vibration and the shoulder located at  $724 \text{ cm}^{-1}$  is attributed to bending vibration of B–O–B in  $[\text{BO}_3]$  triangles [35]. The main intense band located at  $850\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$  represents a superposition of two bands situated close to each other, which are assigned to the stretching vibration of  $[\text{BO}_3]$  tetrahedral ( $\sim 925 \text{ cm}^{-1}$ ) and the combined stretching vibrations of Si–O–Si and B–O–B network of tetrahedral structural units ( $\sim 1012 \text{ cm}^{-1}$ ) [35,36]. The shoulder at  $1220 \text{ cm}^{-1}$  refers to the stretching vibration of the boroxol ring and the band centered at  $1402 \text{ cm}^{-1}$  is due to the B–O stretching vibration of  $[\text{BO}_3]$  triangles [37].

The addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  causes a change to the BaBS glass structure (Fig. 4). The Si–O–Si asymmetric bending vibration band at  $471 \text{ cm}^{-1}$  disappear. The bending vibration of B–O–B in  $[\text{BO}_3]$  band located at  $724 \text{ cm}^{-1}$  as seen in the parent glass becomes more intense with

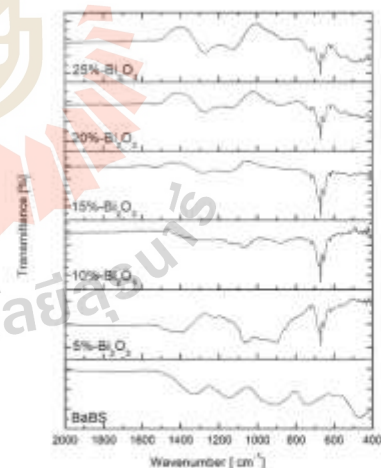


Fig. 4. Infrared (IR) absorption spectra of 5–25wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses comparing with the  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  or BaBS parent glass.



increasing of the content of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . This could lead the appearance of the sharp and distinct bands along with a shoulder at  $620\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ , which relevant to the bending vibrations of Si–O–B bridges [27]. A very small band at around  $828\text{ cm}^{-1}$  is related to the symmetrical stretching vibration of the Bi–O bonds in the  $[\text{BiO}_3]$  groups [30]. As seen in Fig. 4, the main band corresponding to the stretching vibration of Si–O–Si bond in  $[\text{SiO}_4]$  tetrahedron ( $\sim 1012\text{ cm}^{-1}$ ) become broad with the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , indicating that the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  addition make the BaBS glass network less rigid [23].

Those bands observed at  $850\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  region indicate the B–O bond stretching of the tetrahedral  $\text{BO}_4$  units that are connected by the  $\text{Bi}^{3+}$  cations [27]. The existence of  $[\text{BO}_2]$  units suggests that the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  into the  $\text{B}_2\text{O}_3$ -containing glass causes a progressive conversion of  $[\text{BO}_3]$  to  $[\text{BO}_4]$  units [27]. Although,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  is not a glass network former in this system, it is possible that  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  build a glass network composed of both  $[\text{BiO}_4]$  octahedral and  $[\text{BiO}_3]$  pyramidal units in the glass-network containing both  $\text{B}^{3+}$  and  $\text{Si}^{4+}$  glass-forming cations [23,30]. As seen in Fig. 4, the intensity of the band around  $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$  decreases with the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , suggesting the decrease of  $[\text{BO}_3]$  units because of the progressive conversion to  $[\text{BO}_4]$  units [23]. Meanwhile, the bands at  $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  correspond to the vibrations of  $[\text{BiO}_4]$  triangles, which become more intense with an increase of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content. The band at  $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  indicates the Bi–O stretching vibrations of  $[\text{BiO}_4]$  triangles, while the band at  $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  is attributed to asymmetrical stretching of  $[\text{BiO}_3]$  triangles [40–42].

#### 3.4. Phase identification of tested $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses

The XRD data (Fig. 5) reveals that prolonged heat treatment of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 30 h causes a significant variation in their crystallization behavior. The major phase in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass is the amorphous phase as typical broad hump was observed in the XRD patterns. The remaining glassy phase in the glass-ceramic seals acts as a major factor in deciding the flow behavior of the glass-ceramic seal and plays an important role in determining the reaction kinetics of chemical interaction between sealant and SOFC components [43]. A high amount of glassy phase in the glass ceramic

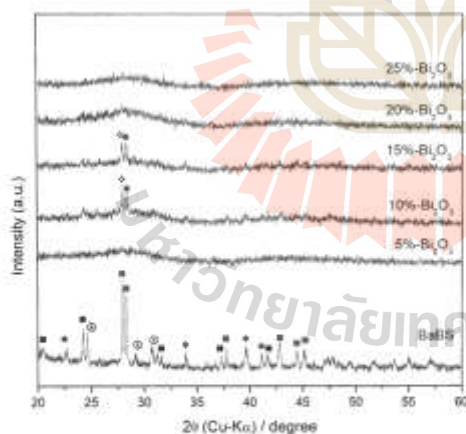


Fig. 5. XRD patterns of 5–25 wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing samples crystallized at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 30 h comparing with the  $\text{BaO-SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  or BaBS glass-ceramic:  $\bullet$   $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (PDF 17-0306),  $\diamond$   $\text{Bi}_{25}\text{BO}_{20}$  (PDF 42-0194),  $\blacksquare$   $\text{Ba}_3\text{Si}_3\text{O}_8$  (PDF 06-0206),  $\circ$   $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (ICSD 01-077-0185),  $\blacktriangle$   $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$  (PDF 044-0584).

seals is also expected to exhibit self-healing behavior during SOFC operation [43]. XRD peaks reveals the presence of barium silicate ( $\text{Ba}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , PDF 06-0206), hexacelsian barium aluminosilicate ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , ICSD 01-077-0185) and barium borate ( $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ , PDF 044-0584) with other unknown phases. The identified phases found in the glass-ceramics coincide with our previous study, while the aluminum content is up taken from the alumina crucible used during glass melting [16]. The formation of crystalline phase was not observed in the 5-wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass. The same phenomena are also found in the glass with the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  over 15 wt%. Crystallization was taken place in the sample containing 15 and 20-wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , in which the barium aluminate ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , PDF 17-0306) and bismuth boron oxide ( $\text{Bi}_{25}\text{BO}_{20}$ , PDF 42-0194) present as the major phases. Other unknown phases and amorphous phases may be presented at a very low concentration. The result indicates that the phase evolution in the crystallization of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses is variable with the concentration of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , in which  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  acts as a decelerating agent in glass. This is similar to the effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  containing glasses as reported by E.A. Kim et al. [44].

#### 3.5. Microstructure of Joint samples

Microstructures of the devitrified  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass-ceramics seals at the joint interface between glass/SDC electrolyte after heat-treating at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 30 h are shown in Fig. 6. All  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass-ceramics has good sealing adhesion to the SDC electrolyte without any observable gaps. SEM micrographs reveal the presence of various crystalline shapes in the BaBS glass-ceramic samples (Fig. 6a), while the formation of crystalline phase is not observed in the 5-wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass-ceramic (Fig. 6b). An increase of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  above 5 wt% results in the formation of crystalline phases in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass-ceramic. The rectangular and elongated crystalline phases are observed in the 10 wt% and 15 wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass-ceramic as seen in Fig. 6c and d, respectively. However, the crystalline size become smaller after the amount  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  is higher than 15 wt% (Fig. 6e) and finally disappear at the 25-wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Fig. 6f). The evolution of crystalline phases found in the glass-ceramics seals sample are in consistent with the identified phases from XRD analysis shown in Fig. 5. The formation of crystallized phases is decelerated with the addition of 5-wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , while barium aluminate ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ) and bismuth boron oxide ( $\text{Bi}_{25}\text{BO}_{20}$ ) are crystallized in only 10 and 15 wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glasses.

Fig. 7 shows the SEM image of the joint interface between  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass-ceramics seals and Crofer22APU metallic interconnect after heat treatment at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 30 h. The glass adhesion test in Fig. 7a–c confirms that good adhesion can be achieved with the glass-ceramics containing  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  up to 10 wt%. Bonding at this interface can be taken place by dissolution of the chromium oxide layer, formed during preoxidation or during joining with the glass [14]. Preoxidation of the interconnect metals has been reported to give also advantages on reducing pore at the interfacial zone [19] and increasing the interfacial bonding [45].

However, the presence of interlayer along with the crack formation starts to present in 15-wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass-ceramics/Crofer22APU interface and develop to a large gap along the interface of 25-wt%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -containing glass-ceramics and Crofer22APU interconnect. An interlayer, which is suspect to be a Cr diffusion layer into the glass (marked 'A' in Fig. 7e), is examined by EDS line-scanning. The element line-scanning in Fig. 8 shows the presence of Ba/Cr-rich area is obtained at the suspect interlayer, which is possibly an orthorhombic barium chromate ( $\text{BaCrO}_4$ ) phase. This phase is formed via the reactions of BaO in the sealing glass with chromia ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) or its vapor species at the edges or near edges of the seals where oxygen or air is accessible [19]. The  $\text{BaCrO}_4$  phase has higher TEC value ( $16\text{--}18 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) than those of the glass-ceramic seal and Crofer22APU metallic interconnect. The extensive reaction and the

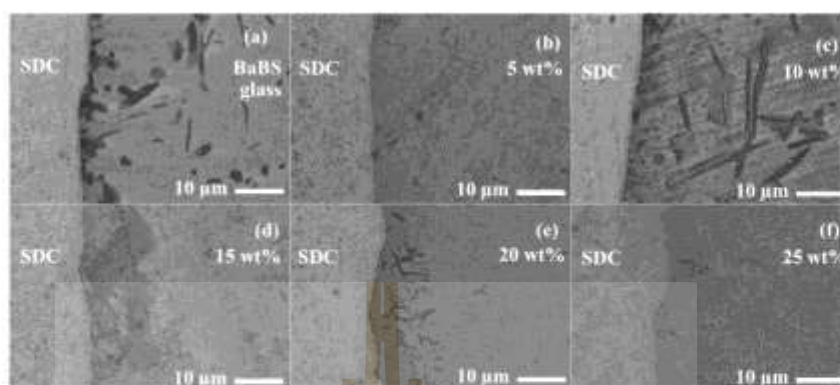


Fig. 6. Back scattered electron micrographs of cross-section interfaces between glass-ceramic sealants and SDC electrolyte after crystallization at 800 °C for 30 h; (a) BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or BaBS parent glasses and BaBS glasses with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5wt% (b), 10wt% (c), 15wt% (d), 20wt% (e) and 25wt% (f).

formation of BaCrO<sub>4</sub> is not only leads to depletion of barium in the glass-ceramic, but can also cause the separation of the glass-ceramic with the metallic alloy matrix due to the thermal expansion mismatch causing the crack formation at the joint interface of glass-ceramic/metallic interconnect [13].

#### 4. Conclusions

The addition of 5-wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> causes the changes in BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sealing glasses structure and the reduction of approximately 50 °C of a glass transition temperature and a softening temperature. The coefficient of thermal expansion values of glasses increase as Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content increase. However, the coefficient of thermal expansion value of 5-wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass is very close to the parent glass. Thus, the expansion of the glass keep matching with that of the SDC electrolyte and the Crofer22APU metallic interconnect, which is suitable to allow a good bonding with the sealed parts in planar solid oxide fuel cells. The crystallization in BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sealing glass at 800 °C for 30 h in operating planar SOFC can be decelerated by the addition of more than

5-wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Glasses with higher Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content lead to the presence of the cracks along the sealing interface, due to the formation of higher thermal expansion phase.

#### Declaration of interests

All authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude to Suranaree University of Technology and the Office of Agricultural Research and Extension, Maejo University (under the project number I-59-043 and I-60-015) for their funding support.

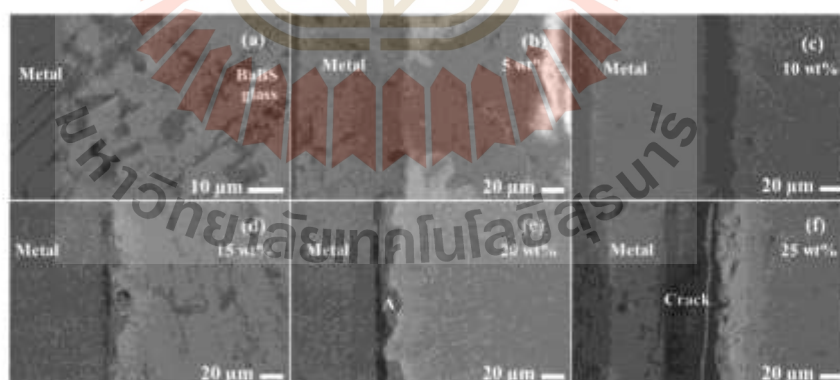


Fig. 7. Back scattered electron micrographs of cross-section joints between glass-ceramic sealants and Crofer22APU metallic interconnect after crystallization at 800 °C for 30 h; (a) BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or BaBS parent glasses and BaBS glasses with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5wt% (b), 10wt% (c), 15wt% (d), 20wt% (e) and 25wt% (f).

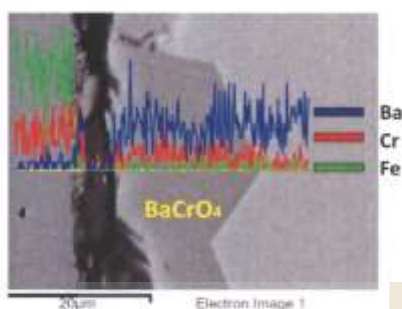


Fig. 8. Line-scanned elemental analysis at cross-section joint layer between 30Wt%  $\text{BaO}_2$ -containing glass-ceramic sealant and  $\text{CrO}_2/23\text{APU}$  metallic interconnect after crystallization at  $800^\circ\text{C}$  for 30h.

## References

- [1] M.J. Rasmal, A. Gullis, A. Duris, Optimization of glass-ceramic sealant compositions at the system  $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$  for solid oxide fuel cells (SOFC), *J. Power Sources* 169 (2007) 40–46.
- [2] N.P. Bansal, K.A. Gombis, Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis, *J. Power Sources* 147 (2005) 107–115.
- [3] E. Dittler, G. Salas, P. Otávik, W. Schaffrich,  $\text{BaO}(\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2)$  glasses for high temperature applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 1101–1104.
- [4] K.P. Sothir, J.W. Stevenson, Low-temperature seals for SOFC applications, *J. Power Sources* 161 (2001) 310–316.
- [5] C. Laro, M.J. Rasmal, M.G. Puyah, A. Duris, Sintering of glasses in the system  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{BaO}-\text{SiO}_2$  ( $\text{Ba}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ba}$ ) studied by two-stage crystallization, *Solid State Ionics* 190 (2004) 201–208.
- [6] C. Laro, M.J. Rasmal, E. Dittler, A. Duris, Electrical behaviour of glass-ceramics in the systems  $\text{BaO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$  ( $\text{R}=\text{Mg}, \text{Ba}$ ) for sealing SOFCs, *J. Power Sources* 189 (2008) 377–384.
- [7] Y.S. Chou, J.W. Stevenson, R.N. Gow, Novel alkaline earth silicate sealing glass for SOFC part I: the effect of metal ions on the thermal and mechanical properties, *J. Power Sources* 168 (2007) 426–433.
- [8] Y.S. Chou, J.W. Stevenson, R.N. Gow, Novel alkaline earth silicate sealing glass for SOFC Part II: sealing and interfacial microstructure, *J. Power Sources* 170 (2007) 395–400.
- [9] M.J. Samelis, A review of techniques for joining advanced ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71 (1992) 947–954.
- [10] J. Jancovich-Bach, D. Pissin, S.R. Wesselschell, Sintering of SiC fibre reinforced low viscosity glass matrix composite for hydrothermal seal and silicon bearing, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 3695–3701.
- [11] Z. Sun, D. Fan, J. Wu, C.K. Wang, Glasses bonding using molten glass salt, *J. Electroanal. Mater.* 23 (12) (2004) 1210–1223.
- [12] J.W. Fergus, Sintering for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources* 147 (2005) 65–73.
- [13] S. Song, Z. Wei, Y. Liu, X. Wu, J. Liu,  $\text{SiO}_2$ -based borosilicate glass as sealant for sodium sulfur battery, *J. Non-Cryst. Solids* 297 (2001) 3074–3076.
- [14] H. Lauerbach, P. Nannenberg, W. Triemerer, M. Jahnke, A. Witzmann, T. Chandrajagan, A low silica, boron borate glass-ceramic for use as seal in planar SOFCs, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2008) 35–44.
- [15] P. Goulet (Ed.), *The Preparation of Crystallizing Glass Sealants for High Temperature Planar Solid Oxide Fuel Cells*, Logan Verlag Berlin, Berlin, 2002.
- [16] H. Lauerbach, G.P. Pissin,  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{BaO}$  glass-ceramic SOFCs: a study of the effect of  $\text{BaO}$  addition, *J. Eur. Mater.* 251 (2007) 457–460.
- [17] S.H. Sohn, S.Y. Cho, Sealing glass-ceramic sealant for planar solid oxide fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 264–266.
- [18] S.H. Sohn, S.Y. Cho, G.H. Kim, H.S. Song, G.H. Kim, Sealing glass for planar solid oxide fuel cell, *J. Non-Cryst. Solids* 292 (2002) 105–112.
- [19] F. Yang, J.W. Stevenson, E.D. Meinhart, Chemical interactions of barium-sulfate-silicate-borate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys, *Solid State Ionics* 190 (2004) 213–223.
- [20] M. Hiroki, S.J. Gray, S. Sato, G. Mochizuki, R.E. Lammiman, Comparison between boron and aluminum glass compositions for sealing SOFCs, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3307–3313.
- [21] F. Miyaji, S. Sakka, Structure of  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}$  glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 134 (1991) 77–85.
- [22] Q. Liu, H. Yang, L. Xu, Y. Wang, A new environmentally friendly silver borate crystal phase for crystalline silver selenide, *J. Alloys Compd.* 549 (2013) 221–225.
- [23] S. Wang, Z. Wei, Q. Zhang, Y. Liu, A novel  $\text{B}_2\text{O}_3$ -doped borosilicate glass as sealant for sodium sulfur battery: Part I. Thermophysical characteristics and structure, *J. Power Sources* 125 (1) (2011) 384–388.
- [24] S. Song, Z. Wei, Y. Liu, Development and characterization of  $\text{B}_2\text{O}_3$ -containing glass-ceramic sealants for sodium sulfur battery, *J. Non-Cryst. Solids* 376 (2011) 23–30.
- [25] Y. Frith, A. Inoue, D. Berger, S. Podd, G. Vozzo, E. Toppo, Synthesis, structure and properties of doped  $\text{BaO}_2$ , *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (14) (2006) 3011–3015.
- [26] T. Masler, Review of  $\text{B}_2\text{O}_3$  based glasses for electronics and related applications, *Int. Mater. Rev.* 56 (1) (2011) 3–40.
- [27] R. Kaur, S. Singh, O.P. Pandey, Absorption spectroscopy studies on gamma irradiated borosilicate borosilicate glasses, *J. Mol. Struct.* 1689 (1) (2015) 386–391.
- [28] D. Sathish, Y. Manikandan, M. Selvam, M. Vinai, A. Singh, G. Muthumaran, Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on physical, optical and structural studies of  $\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$  glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 334 (12–14) (2008) 3273–3278.
- [29] L. Tang, H. Liu, D. Zhao, H. Yang, D. Tang, T. Zhang, Reducing the reaction between boron-containing sealing glass-ceramics and lanthanum-containing cathode: effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$ , *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 4463–4468.
- [30] G. Guo, L. Hu, H. Fan, G. Wang, H. Li, S. Song, S. Fan, H. Chen, Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on physical, optical and structural properties of boron silicate borosilicate glasses, *Opt. Mater.* 22 (2000) 129–133.
- [31] T. Hasegawa, Y. Yamazaki, T. Taji, Thermal expansion and Debye temperature of new ortho-rhombic ceria, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 1152–1156.
- [32] N. Kaur, G. Kaur, D. Kumar, K. Singh, Mechanical and thermal properties of  $\text{FeO}/\text{BaO}$  reinforced  $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses and their compatibility with solid oxide fuel cell components, *J. Phys. Chem. Solid* 718 (2011) 248–254.
- [33] T. Inoue, Y. Inoue, Y. Inoue, T. Inoue, T. Inoue, Approach to electrical properties and electronic polarizability from average single bond strength in  $\text{ZnO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 3079–3085.
- [34] Y.S. Tsoukatzis, R.E. Kirby, R.E. Taylor, F.D. East (Eds.), *Thermophysical Properties of Matter*, Vol. 12, Thermal Expansion Methods (Elastic and Alloy), IFI/Plenum, Plenum Research Foundation, 1976.
- [35] T. Kuri, H. Xiao, W. Guo, X. Zhang, Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content on  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass sealant for solid oxide fuel cell, *Ceram. Int.* 36 (2010) 821–826.
- [36] S. Mondal, A. Das, G. Barman, D. Bhattacharya, K.K. Singh, D.P. Choudhary, Radiative effects on  $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses by FTIR spectroscopy, *Mater. Innovat. Methods* 3 (2009) 817–820.
- [37] I. Zhou, H. Liu, W. Chen, L. Guo, H. and Hagan investigation on the structure of  $(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-(x/5)\text{BaO}-(x/5)\text{SiO}_2$  glasses, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 2499–2502.
- [38] H.A. Saeed, A.G. Mustafa, H. Shera, S.D. Hkziazim, H.A. Sultan, The structural properties of  $\text{CaO}-\text{BaO}$ , borosilicate glass system containing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and its role in attenuating gamma-rays and gamma-rays, *Physica* 368 (2011) 4801–4806.
- [39] P. Pasola, E. Calais, FTIR spectroscopy study of some borosilicate borosilicate glasses containing gadolinium ions, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4137–4139.
- [40] F. Ju, J. Wang, D. Deng, Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  on structure and wetting status of  $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses, *J. Alloys Compd.* 309 (2011) 6132–6136.
- [41] S. Kulkarni, N.S. Rao, S. Raghavan, Spectroscopic studies of  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses, *Solid State Ion.* 30 (2008) 526–531.
- [42] G. Sharma, R. Singh, S. Manojkumar, H. Mohan, S. Singh, Effects of gamma irradiation on optical and structural properties of  $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses, *Bull. Phys. Chem.* 79 (9) (2005) 824–826.
- [43] A. Gaur, M.L. Puri, J.M.P. Ferritos, Stable glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: influence of  $\text{B}_2\text{O}_3$  content, *Int. Hydro. Energ.* 28 (2010) 6911–6923.
- [44] K.A. Lee, H.W. Choi, Y.K. Yoo, *Journal of Alloys Compd.* 30 (1–4) (2000) 601–602.
- [45]  $(\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3)$  glass sealant for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 31 (2005) 6827–6829.
- [46] T. Senthilvelu, M. Sathish, M. Perumal, S. Ch. A.R. Inbarajagan, Glass and composite seals for the joining of YSZ-coated metallic interconnects in solid oxide fuel cells, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 901–906.



## Barium (Zinc) Borosilicate Sealing Glass and Joining Interface with YSZ Electrolyte and Crofer22APU Interconnect in SOFCs

NAMTHIP Kingnoi<sup>1,a\*</sup>, JIRATCHAYA Ayawanna<sup>2,b</sup>  
 and NATTAPOL Laorodphan<sup>3,c</sup>

<sup>1,2</sup>School of Ceramic Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, 111 University Avenue, Suranaree, Muang Nakhon Ratchasima, 30000 Thailand

<sup>3</sup>Department of Industrial Chemistry and Textile Technology, Faculty of Science, Maejo University, 63 Moo 4, Nongham, Sansai, Chiang Mai, 50290 Thailand

\*namthipkingnoi@hotmail.com, <sup>b</sup>jiratchaya@sut.ac.th, <sup>c</sup>nattapol.lao@gmail.com

**Keywords:** Barium borosilicate glass; Zinc oxide; glass sealant; solid oxide fuel cells; pre-oxidation

**Abstract.** This work describes the performance of two glass-ceramic compositions, BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Barium borosilicate glass: BaBS) and BaO-ZnO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Barium zinc borosilicate glass: BaBS-Zn), used for joining YSZ ceramic electrolytes and Crofer22APU metallic interconnects in solid oxide fuel cells (SOFCs) working at 800°C for 50 h. ZnO had a negative effect on the thermal expansion coefficient (TEC) value of the BaBS-Zn glass-ceramic. XRD and SEM results revealed the formation of rod-shaped barium zinc silicate crystalline phases in the BaBS-Zn glass, which was accompanied by cracks and poor adherence at the YSZ/BaBS-Zn joint interface after working at 800°C for 50 h. The formation of cracks parallel to the interface between the Crofer22APU interconnect and the BaBS-Zn glass-ceramic sealant was observed due to the severe TEC mismatch. The BaBS glass-ceramic adhered well to the YSZ electrolyte as well as the pre-oxidized Crofer22APU without cracks. Chromium oxide scale developed between the pre-oxidized Crofer22APU/BaBS glass-ceramic joint interface with increasing the pre-oxidation temperature. This study shows that BaBS glass-ceramic is more effective than BaBS-Zn as a sealant for joining YSZ electrolytes and Crofer22APU metallic interconnects in SOFCs working at 800°C for 50 h.

### Introduction

Planar solid oxide fuel cells (SOFCs) are an electrochemical device for generating electricity via chemical reactions between oxidant and fuel gases at high temperature (600 – 800°C) [1]. In order to obtain higher electrical power, multiple cells of planar – SOFCs are constructed. Therefore, hermetic sealants with suitable thermal-chemical compatibility and thermal expansion coefficient (TEC) during high temperature operation are required to combine the SOFC components, i.e. electrolyte, electrodes and metallic interconnect together and to separate fuel and oxidant gases preventing gas leakage leading to cell degradation during operation.

The most common approach is to use glass sealants that can be tailored through an adjustment of the glass compositions and microstructures of glass-ceramic by controlling the crystallization and the joining processes [2 – 4]. However, the glass sealant can be devitrified into a glass-ceramic form at the high temperature of SOFC working condition. This results in the formation of crystalline phases causing a TEC mismatch between the glass sealant and the other SOFC components, resulting in the leakage because of cracks [2,5 – 6].

In order to find a suitable glass sealant for planar SOFCs containing YSZ ceramic electrolyte and Crofer22APU metallic interconnects, two glass-ceramic compositions in barium (zinc) borosilicate glass system, BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BaBS) and BaO-ZnO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BaBS-Zn), were prepared and investigated for the joining performance between the YSZ electrolyte or the Crofer22APU interconnect and the glass sealants. The thermal properties of the prepared glasses were obtained by dilatometer. The crystallization of the glass sealant was investigated via both X-ray diffractometer and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy. The joined YSZ electrolyte/glass-ceramic and Crofer22APU/glass-ceramic were morphologically characterized and tested for 50 h at the SOFC working temperature of 800°C.

### Materials and Methods

Barium borosilicate glasses, 75.6wt%BaO-17.8wt%SiO<sub>2</sub>-6.6wt%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BaBS) and BaBS glass with 10wt% ZnO (BaBS-Zn), were prepared from barium carbonate (BaCO<sub>3</sub>), boric acid (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), sea sand (SiO<sub>2</sub>) and zinc oxide (ZnO) by melt-quenching technique at 1300°C for 2 h in an alumina crucible prior to annealing at 500°C for 30 min. The annealed glasses were ground into powder and sieved through 230 mesh-sieves prior to nucleation heat treatment at 590°C for 5 h. The thermal expansion coefficient (TEC), glass transition temperature (T<sub>g</sub>) and dilatometric softening point (T<sub>d</sub>) of the glass powders were obtained from NETZSCH DIL 402 PC dilatometer using a heating rate of 5°Cmin<sup>-1</sup>.

For the joining test, non-treated and heat-treated glass powders were mixed with iso-propanol to form glass paste and were applied on YSZ ceramic electrolytes. Surface treatment was performed on the Crofer22APU metallic interconnect at 700–900°C for 5 h in order to study the pre-oxidation effect of metallic surface on the joining surface. The glass paste was cast onto the Crofer22APU interconnect both with and without pre-oxidation. Then, all the joining-test samples were heated at 800 °C for 50 h using a 5°Cmin<sup>-1</sup> heating rate.

The crystalline phase of the tested glass sealants over 2θ range of 20° – 60° was confirmed using a Bruker D8 ADVANCE X-ray diffractometer with Cu-Kα radiation having wavelength 0.15405 nm. The microstructure of the joined YSZ electrolyte/glass-ceramic and Crofer22APU/glass-ceramic interfaces was examined by JEOL JSM-6010 LV scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS, Oxford Instrument X-MaxN).

### Results and Discussion

Fig. 1 reveals that the BaBS and BaBS-Zn glasses exhibit low T<sub>g</sub> and T<sub>d</sub>, which make them suitable for low-temperature sealing with SOFC components operating in the range of 600 – 800°C. The BaBS and BaBS-Zn glasses had almost the same T<sub>g</sub> and T<sub>d</sub> values indicating that there was no direct effect from the ZnO on the T<sub>g</sub> and T<sub>d</sub> of the BaBS glass. The local structure of the BaBS and BaBS-Zn glass, as evaluated by FTIR technique, are also similar (not shown here). However, ZnO had a negative effect on the TEC value of the BaBS-Zn glass, which decreased from 11.2×10<sup>-6</sup> °C to 5.5×10<sup>-6</sup> °C. This is probably due to the formation of crystalline phases in the BaBS-Zn glass (Fig. 2). Fig. 2 shows that different phases between the BaBS and BaBS-Zn glasses were observed after crystallization at 800°C for 50 h. Barium silicates-monoclinic phase (Ba<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), barium aluminosilicate-hexagonal phase (BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), barium borate-orthorhombic phase (Ba<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) and some unknown phases were found in the BaBS glass-ceramic regardless of the nucleation heat treatment. The aluminum content in the aluminum-containing BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> phases found in the BaBS glass-ceramic both with and without heat treatment was most likely taken up from the alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) crucible used for glass melting in this study. This effect was also reported in a previous study by Arora et al. [7]. The identified phases in the BaBS glass are in agreement with the findings from several studies [8-11]. The identified phase in the BaBS-Zn glass-ceramic was somewhat different from the BaBS glass-ceramic. Barium zinc silicate-hexagonal phase (BaZnSiO<sub>4</sub>) and barium zinc silicate-orthorhombic phase (BaZn<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) were observed together with minor Ba<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and unknown phases. Since the TEC value of these identified phases are in the same range of the BaBS glass, the decrease of the TEC value found in the BaBS-Zn glass is probably due to the formation of unknown phase when ZnO is added into BaBS glass.

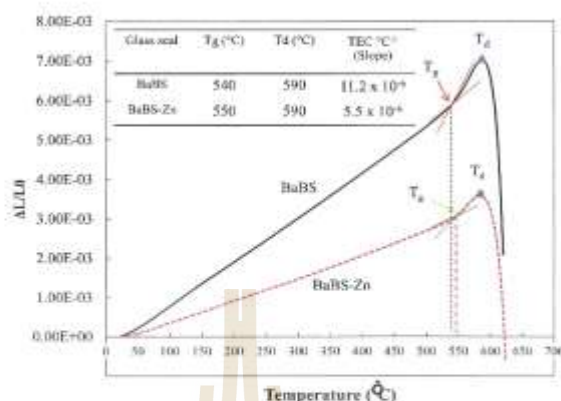


Fig. 1. Dilatometric results showing glass-transition temperature ( $T_g$ ), dilatometric softening point ( $T_d$ ) and thermal expansion coefficient (TEC) at 100-500°C of BaBS and BaBS-Zn glasses.

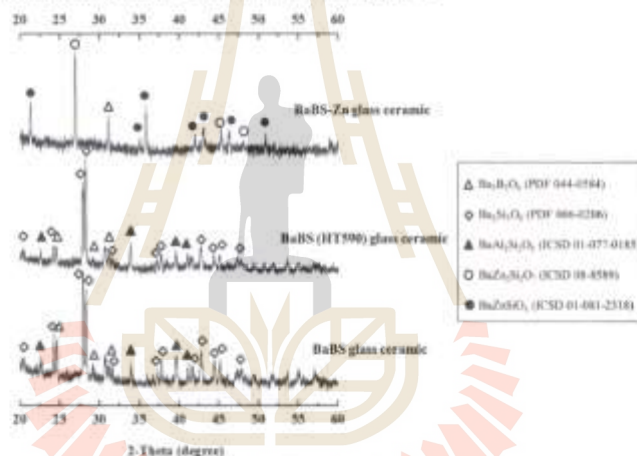


Fig. 2. XRD patterns of BaBS and BaBS-Zn glasses with and without heat treatment (HT590) showing various crystalline phases after crystallization test at 800°C.

Back scattered electron images of the joined YSZ/glass-ceramic as shown in Fig. 3 reveal that heat-treatment at 590°C prior to crystallization reduced the size of the rectangular low-silicon barium aluminosilicate phase (Fig. 3A and 3C) as a result of changes in the crystallization kinetics of the rectangular phase. This shows that the nucleation rate towards crystallization can be increased by heat treatment. This finding is in agreement with the report from Kumar et al. [6]. The BaBS glass-ceramic was found to adhere well to the YSZ ceramic electrolyte. From Fig. 3D, the formation of rod shape barium zinc silicate ("a") was observed in BaBS-Zn glass-ceramic sealant, which was confirmed to be  $\text{BaZnSiO}_4$  crystalline phase by Ba/Zn molar ratio from EDS analysis (not shown). The formation of  $\text{BaZnSiO}_4$  accompanies cracks at the YSZ/BaBS-Zn glass-ceramics due to the reduction in the TEC value of the BaBS-Zn glass to be  $5.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , which is incompatible with the TEC value of the YSZ electrolyte ( $10 - 12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [12].



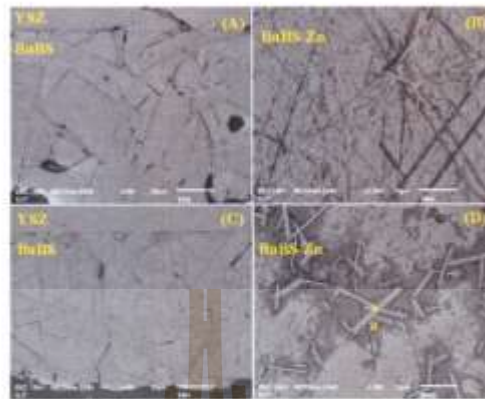


Fig. 3. Back scattered electron images of joined YSZ/glass-ceramic prepared from non-heated BaBS glass (A), BaBS-Zn glass (B) and heated (590°C, 5 h) BaBS glass (C), BaBS-Zn glass (D) after crystallization at 800°C for 50 h. (a = BaZnSiO<sub>4</sub> crystalline phase).

The joint interfaces between the glass sealants and the Crofer22APU metallic interconnect after testing at 800°C for 50 h are shown in Fig. 4. The BaBS glass-ceramic adhered well to the pre-oxidized Crofer22APU without cracks (Fig. 4 A1-A3). A pre-oxidation layer of chromium oxide scale ("b") gradually developed between the pre-oxidized Crofer22APU/BaBS glass-ceramic joint interface as the pre-oxidation temperature increased (Fig. 4 A1-A3). The presence of chromium oxide scale, as confirmed by the SEM surface images of pre-oxidized Crofer22APU, accompanies elemental analysis by EDS technique (Fig. 5). As the pre-oxidation temperature increased, an oxide layer was gradually grown on the surface of the Crofer22APU interconnect which was exposed to ambient atmosphere during pre-oxidation in the furnace. The surface topology exhibited a uniform polycrystalline structure with ridges creating polygonal shaped outlines throughout the surface (Fig. 5B - 5D). Elemental analysis of the variable pre-oxidized Crofer22APU surface in Figure 5E revealed a decrease in Fe content when the Crofer22APU surface was exposed to higher pre-oxidized temperatures, whereas the Cr and O content was found to have increased, indicating the development of a Cr-rich, low-Fe oxide layer on the pre-oxidized Crofer22APU surface [13].

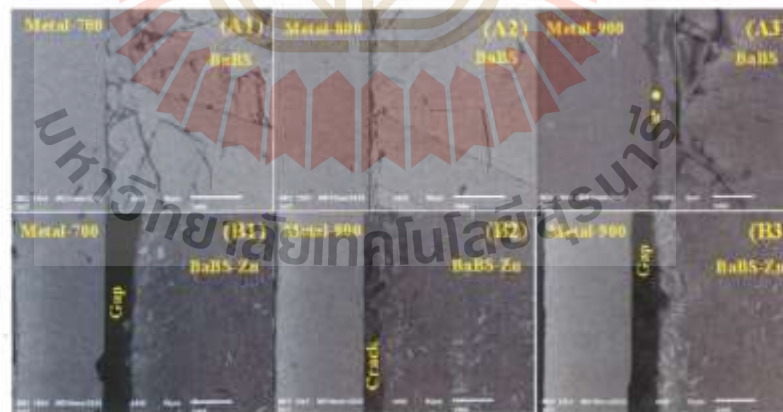


Fig. 4. Back scattered electron images of joints between glass-ceramic sealants prepared from (A) BaBS glass and (B) BaBS-10%wt ZnO containing glass and pre-oxidized Crofer22APU at (a) 700 °C, (b) 800 °C and (c) 900 °C for 5 h. All the joint samples are after crystallization at 800°C for 50 h. (C = Chromium oxide scale).

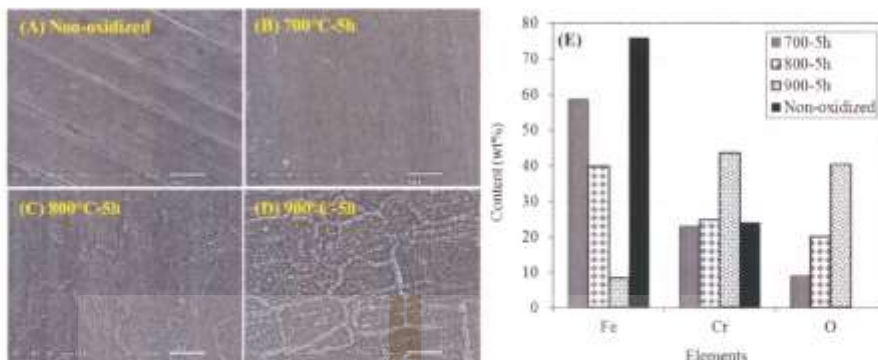


Fig. 5. SEM surface images and element analysis of pre-oxidized Crofer22APU metallic interconnect sheet for 5 h and at different temperature.

The presence of the Cr-rich oxide scale has a positive effect on the interface of the Crofer22APU/BaBS glass ceramic (Fig. 4 A1-A3). This layer acts as a protective oxide scale preventing diffusion of Cr atoms from the Crofer22APU towards the Ba-containing glass surface, which would lead to the formation of high TEC barium chromate phase ( $\text{BaCrO}_4$ ) and cracks at the joint interface because of severe TEC mismatch [6]. On the contrary, the formation of cracks and large gaps parallel to the interfaces between the Crofer22APU metallic interconnect and the BaBS-Zn glass-ceramic was found due to severe TEC mismatch regardless of the pre-oxidation (Fig. 4 B1-B3). This study shows that BaBS glass-ceramic sealant can be used well with YSZ ceramic electrolyte and Crofer22APU metallic interconnect in SOFCs, whereas BaBS-Zn glass-ceramic needs more improvement to use with these two SOFC components since the ZnO affects the reduction of the TEC value of the BaBS-Zn glass-ceramic sealant leading to cracks at the joint interface due to TEC mismatch.

### Summary

Two glass compositions,  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  and  $\text{BaO-ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , for use as a sealant in SOFC applications were prepared and their performances were tested at 800 °C for 50 h. The  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glass was more effective as a sealant material than the  $\text{BaO-ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glass when using with YSZ ceramic electrolyte and Crofer22APU metallic interconnect in the SOFC working condition at 800°C for 50 h. The pre-oxidation treatment of Crofer22APU metallic interconnect induced the formation of chromium rich oxide scale between the  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glass and the Crofer22APU joint interface leading to good adherence of the joined  $\text{BaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  glass/Crofer22APU during test for 50 h at 800 °C.

### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge Suranaree University of Technology and Maejo University for their funding support.

**References**

- [1] Taroco, H. A., Santos, J. A. F., Domingues, R. Z. and Matencio, T. Department, Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells, Department of Chemistry/Universidade Federal de Minas Gerais Brasil.
- [2] A. Arora, V. Kumar, K. Singh, O.P. Pandey, Structural, thermal and crystallization kinetics of ZnO-BaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based glass sealants for solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 37 (2011) 2101–2107.
- [3] A. Arora, K. Singh, O.P. Pandey, Thermal, structural and crystallization kinetics of SiO<sub>2</sub>-BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass samples as a sealant for SOFC, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 14948–14955.
- [4] C.K. Lin, Y.A. Liu, S.H. Wu, C.K. Liu, R.Y. Lee, Joint strength of a solid oxide fuel cell glass ceramic sealant with metallic interconnect in a reducing environment, *J. Power Sources* 280 (2015) 272–288.
- [5] F. Smeacetto, A. Chrysanthou, T. Moskalewicz, M. Salvo, Thermal cycling of Crofer22APU sealant-anode supported electrolyte joined structures for planar SOFCs up to 3000h, *Mater. Lett.* 111 (2013) 143–146.
- [6] V. Kumar, G. Kaur, K. Lu, G. Pickrell, Interfacial compatibility of alumino-borosilicate glass sealants with AISI 441 and YSZ for different atmospheres, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 1195–1202.
- [7] A. Arora, E.R. Shaaban, K. Singh, O.P. Pandey, Non-isothermal crystallization kinetics of ZnO-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 3944–3951.
- [8] T. Sun, H. Xiao, W. Guo, X. Hong, Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass sealant for solid oxide fuel cell, *Ceram. Int.* 36 (2010) 821–826.
- [9] M.J. Da Silva, J.F. Bartolomé, A.H. De Aza, S. Mello-Castanho, Glass ceramic sealants belonging to BAS (BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) ternary system modified with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition: A different approach to access the SOFC seal issue, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 631–644.
- [10] A. Arora, A. Goel, E.R. Shaaban, K. Singh, O.P. Pandey, J.M.F. Ferreira, Crystallization kinetics of BaO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass, *Physica B* 403 (2008) 1738–1746.
- [11] N. Laorodphan, J. Ayawanna, BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass-Ceramic SOFCs Sealant: Effect of ZnO additive, *Key Eng. Mater.* 751, (2017) 455–460.
- [12] M.K. Mahapatra, K. Lu, Review Seal glass for solid oxide fuel cells, *J. Power Sources* 195 (2010) 7129–7139.
- [13] R. Amendola, P. Gannon, B. Ellingwood, K. Hoyt, P. Piccardo, P. Genocchio, Oxidation behavior of coated and preoxidized ferritic steel in single and dual atmosphere exposures at 800 °C, *Surf. Coat. Tech.* 206 (2012) 2173–2180.

## ประวัติผู้เขียน

นางสาวน้ำทิพย์ กิ่งน้อย เกิดเมื่อวันที่ 5 เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2538 ณ จังหวัดสระบุรี สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนเสนาให้ “วิมลวิทยานุกูล” อำเภอเสนาให้ จังหวัดสระบุรี ในปีการศึกษา 2556 และเข้ารับการศึกษาระดับอุดมศึกษา ตลอดระยะเวลาการศึกษาได้รับทุนการศึกษาจากทุนเรียนดี จนสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีด้วยเกียรตินิยมอันดับหนึ่ง จากคณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมเซรามิก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปีการศึกษา 2559 และได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในปี 2560 โดยได้รับทุนการศึกษาสำหรับผู้มีผลการเรียนดีเด่น ระดับบัณฑิตศึกษาจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ในระหว่างการศึกษาได้ปฏิบัติงานในตำแหน่งผู้ช่วยสอน ในวิชาเชิงปฏิบัติการทางเซรามิก ของสาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จากประสบการณ์ดังกล่าวช่วยให้ผู้วิจัยเกิดการเรียนรู้และสามารถพัฒนาความรู้มาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ยังมีผลงานทางวิชาการที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่และนำเสนอในงานวิชาการ ดังปรากฏในภาคผนวก ข