

ผลของ  $R_2O_3$  (R = Bi, La, Cr) ต่อสมบัติของวัสดุกันรั้วไร้แบเรียมจากกลาสเซรามิก  
ฐานไอโคอร์มาไนต์และไดออปไซด์



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต  
สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2560  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF  $R_2O_3$  (R = Bi, La, Cr) ON PROPERTIES OF BARIUM-FREE SEALANTS  
FROM ÅKERMANNITE AND DIOPSIDE BASED GLASS-CERAMICS



A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Doctor of Philosophy Program in Materials Science

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของ  $R_2O_3$  ( $R = Bi, La, Cr$ ) ต่อสมบัติของวัสดุกันรั่วไร้  
แบเรียมจากกลาสเซรามิกฐานโอเคอร์มาไนต์และไดออป  
ไซด์

โดย

นางสาวพรชนก ลาวิตา

สาขาวิชา

วัสดุศาสตร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร.อภิรัฐ อธิภาวิเศษพงษ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดุจฤทัย พงษ์เก๋า คະซีมา)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ดร.อภิรัฐ อธิภาวิเศษพงษ์)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข)

..... กรรมการ  
(ดร.ณัฐพล แรงทน)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.อนุชา วรรณก้อน)

พรชนก ลาวิตา : ผลของ  $R_2O_3$  ( $R = Bi, La, Cr$ ) ต่อสมบัติของวัสดุกันรั้วไร้แบเรียมจาก  
 กลาสเซรามิกฐานโอเคอร์มาไนต์และไดออปไซด์ (EFFECTS OF  $R_2O_3$  ( $R = Bi, La, Cr$ ) ON  
 PROPERTIES OF BARIUM-FREE SEALANTS FROM ÅKERMANITE AND DIOPSIDE  
 BASED GLASS-CERAMICS) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ, อ.  
 ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร.อภิรัฐ ธีรภาพพิเศษพงษ์, 131 หน้า.

กลาสเซรามิกกันรั้วไร้แบเรียมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง จากระบบ  $R_2O_3$ -  
 $CaO-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  ( $R = Bi, La, Cr$ ) ถูกพัฒนาขึ้น และได้ทำการตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ  
 แก้วถูกเตรียมโดยการหลอมที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ก่อนที่จะทำการตรวจสอบสมบัติทาง  
 ความร้อน ได้แก่ อุณหภูมิสภาพแก้ว อุณหภูมิตกผลึก อุณหภูมิอ่อนตัว และค่าสัมประสิทธิ์การ  
 ขยายตัวเชิงความร้อน ทำการทดสอบการยึดติดของกลาสเซรามิกและแผ่นโลหะผสม Fe-Cr  
 ZMG232G10 ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วผ่านกระบวนการความร้อนที่  
 อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง และตรวจสอบด้วย SEM/EDS กลาสเซรามิกที่  
 ผ่านกระบวนการความร้อนเป็นเวลานานถูกตรวจสอบความมีเสถียรภาพด้วยการศึกษาการ  
 เปลี่ยนแปลงการเกิดผลึก และการเปลี่ยนแปลงสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน ด้วยเครื่อง  
 XRD และไดลาโทมิเตอร์ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่ากลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมาทออกไซด์ ( $Bi_2O_3$ )  
 และแลนทานัมออกไซด์ ( $La_2O_3$ ) มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนสูงขึ้น เนื่องมาจากการ  
 เกิดผลึกโอเคอร์มาไนต์ (åkermanite;  $Ca_2MgSi_2O_7$ ) ที่เพิ่มขึ้นหลังจากผ่านกระบวนการความร้อนที่  
 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การผ่านกระบวนการความร้อนเป็นเวลานานที่อุณหภูมิ 800  
 องศาเซลเซียส พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของกลาสเซรามิกที่เจือด้วย  
 $Bi_2O_3$  และ  $La_2O_3$  สูงขึ้น อันเนื่องมาจากการเกิดผลึกมอนทิเซลไลต์ (monticellite;  $CaMgSiO_4$ ) และ  
 การเพิ่มขึ้นของปริมาณผลึกโอเคอร์มาไนต์ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่ากลาสเซรามิกทุก  
 องค์ประกอบสามารถยึดติดได้ดีกับแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 และอัตราการรั่วของกลาส  
 เซรามิกจะมีค่าลดลงเมื่อเจือด้วย  $Bi_2O_3$ ,  $La_2O_3$  และ  $Cr_2O_3$  สภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิก  
 จากแก้วทุกสูตรในระบบนี้มีค่าสูงกว่าความต้องการขั้นต่ำสำหรับการนำกลาสเซรามิกไปใช้เป็นวัสดุกัน  
 รั้วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ( $> 1 \times 10^4 \Omega \cdot cm$ )

ภาควิชา	วัสดุศาสตร์	ลายมือชื่อนิสิต	.....
สาขาวิชา	วัสดุศาสตร์	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก	.....
ปีการศึกษา	2560	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม	.....



# # 5672829823 : MAJOR MATERIALS SCIENCE

KEYWORDS: SOFC / SEALANT / GLASS-CERAMICS / BARIUM-FREE

PORNCHANOK LAWITA: EFFECTS OF  $R_2O_3$  (R = Bi, La, Cr) ON PROPERTIES OF BARIUM-FREE SEALANTS FROM ÅKERMANITE AND DIOPSIDE BASED GLASS-CERAMICS. ADVISOR: ASST. PROF. SIRITHAN JIEMSIRILERS, Ph.D., CO-ADVISOR: APIRAT THEERAPAPVISETPONG, Ph.D., 131 pp.

Barium-free glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cell from the system  $R_2O_3$ -CaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R = Bi, La, Cr) were developed and investigated their properties. The glass compositions were prepared by melting at 1500 °C. Their thermal properties including glass transition temperature, crystallization temperature, dilatometric softening temperature, and coefficient of thermal expansion (CTE) were determined. The joins of glass-ceramics and Fe-Cr ferritic alloys ZMG232G10 were heat treated at 900 °C for 2 h, thermally treated at 800 °C for 100 h and observed by SEM/EDS. The stability of the glass-ceramics after long term heat treatment was assessed through the crystallization of the mineral phases and the change in CTE using XRD and dilatometry, respectively. The results showed that glass-ceramics containing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had higher CTE after thermal treatment at 900 °C for 2 h, which can be explained by increased formation of åkermanite (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Long-time exposure at 800 °C of these glass-ceramics containing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> caused an increase in their CTE, which can be explained by the crystallization of monticellite (CaMgSiO<sub>4</sub>) and increased formation of åkermanite, respectively. It is also found that all glass-ceramics can be adhered to the Fe-Cr ferritic alloys ZMG232G10 and the leak rate of glass-ceramics were improved with increasing of doping content. The electrical resistivity of all glass-ceramics in this system is higher than minimum requirement to be used as sealant materials for solid oxide fuel cells ( $> 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ).

Department: Materials Science

Student's Signature .....

Field of Study: Materials Science

Advisor's Signature .....

Academic Year: 2017

Co-Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จสมบูรณ์ลุล่วงไปด้วยดี ต้องขอขอบพระคุณ ความช่วยเหลือ และสนับสนุนจากหลายภาคส่วนดังนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่ให้ความรู้ ความเมตตา อบรมสั่งสอน ทั้งทางด้านงานวิจัยและการดำเนินชีวิต ตลอดจนมอบโอกาส และประสบการณ์ที่ดี

อาจารย์ ดร.อภิรัฐ อธิภาวิเศษพงษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้ความรู้ ความเมตตา อบรมสั่งสอน ให้คำปรึกษาเพื่อแก้ไขปัญหา ให้ความช่วยเหลือในงานวิจัยนี้

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ให้ความรู้ คำแนะนำต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงแก้ไข วิทยานิพนธ์นี้ให้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

อาจารย์ภาควิชาวัสดุศาสตร์ทุกท่าน ที่ให้ความรู้ ความเมตตา ตลอดจนเจ้าหน้าที่และบุคลากรของภาควิชาวัสดุศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลืออำนวยความสะดวกในทุก ๆ ด้าน ทำให้มีความทรงจำที่ดีที่ได้จากบ้านสี่เทาแห่งนี้

หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับเครื่องมือ อุปกรณ์และ สถานที่ในการทำวิจัย

ทุน 100 ปี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนทุนการศึกษา และค่าดำเนินงานวิจัย

ครอบครัวของผู้วิจัย ที่ให้การสนับสนุน เป็นกำลังใจ และ เพื่อน ๆ พี่ ๆ น้อง ๆ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ที่ความช่วยเหลือในทุก ๆ ด้าน

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	19
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	19
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	20
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	20
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	21
2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง.....	21
2.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง.....	22
2.2.1 แคโทด (cathode).....	22
2.2.2 อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte).....	23
2.2.3 แอโนด (anode).....	23
2.2.4 โลหะ Interconnect.....	23
2.3 รูปแบบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง.....	24
2.3.1 แบบท่อ (tubular design).....	24
2.3.2 แบบเซลล์แบบแบ่งส่วน (segmented cell design).....	25
2.3.3 แบบโมนอลิติก (monolithic design).....	26
2.3.4 แบบแผ่น (planar design).....	26

2.4	วัสดุกันรั้วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น.....	27
2.5	ประเภทของวัสดุกันรั้วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง.....	28
2.5.1	วัสดุกันรั้วแบบแข็ง.....	28
2.5.2	วัสดุกันรั้วแบบกอดอัด.....	30
2.6	การใช้แก้วเป็นวัสดุกันรั้วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง.....	31
2.6.1	คุณสมบัติที่สำคัญของวัสดุกันรั้ว.....	31
2.7	การออกแบบองค์ประกอบของแก้วสำหรับวัสดุกันรั้ว.....	32
2.7.1	โครงสร้างของแก้ว.....	33
2.7.2	ตัวปรับโครงสร้างของแก้ว.....	33
2.7.3	สารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวกลาง.....	34
2.8	องค์ประกอบของแก้วที่ใช้เป็นวัสดุกันรั้วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง.....	35
2.9	ผลขององค์ประกอบของแก้วต่อสมบัติของแก้วและกลาสเซรามิกกันรั้ว.....	41
2.9.1	สมบัติทางความร้อน.....	41
2.9.2	ความเสถียรทางเคมี.....	45
2.9.3	สมบัติเชิงกล.....	47
2.9.4	สมบัติทางไฟฟ้า.....	48
บทที่ 3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	51
3.1	สารเคมีวัตถุดิบและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	51
3.1.1	สารเคมีและวัตถุดิบ.....	51
3.1.2	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	52
3.1.3	เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	52
3.2	ขั้นตอนการวิจัย.....	53
3.2.1	การเตรียมแก้ว.....	53

3.2.2 การวิเคราะห์อุณหภูมิสภาพแก้วและอุณหภูมิตกผลึก .....	54
3.2.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ .....	55
3.2.4 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์ (Dilatometer) .....	57
3.2.5 การทดสอบการเชื่อมติด .....	58
3.2.6 วัฏจักรความร้อนและการทดสอบการร้าวไหล .....	59
3.2.7 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า .....	60
3.3 แผนผังการทดลอง .....	61
3.3.1 แผนผังของการทดลองทั้งหมดซึ่งประกอบด้วยการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางความร้อน ค่าความต้านทานไฟฟ้า การทดสอบการเชื่อมติดและการ ทดสอบการร้าวไหลของแก้ว .....	61
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล .....	62
4.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของแก้ว .....	62
4.1.1 แก้วที่เจือด้วยบิสมาทออกไซด์ .....	62
4.1.2 แก้วที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ .....	63
4.1.3 แก้วที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ .....	65
4.2 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ .....	66
4.2.1 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมาทออกไซด์ .....	66
4.2.2 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ .....	71
4.2.3 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ .....	75
4.3 ผลการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วและกลาสเซรามิกหลัง ผ่านกระบวนการทางความร้อนและเสถียรภาพของการขยายตัวเชิงความร้อน .....	79
4.3.1 แก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมาทออกไซด์ .....	79
4.3.2 แก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ .....	82
4.3.3 แก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ .....	85

4.4 ผลการทดสอบการเชื่อมติด .....	87
4.5 ผลการทดสอบวัฏจักรความร้อนและการรั่วไหล.....	95
4.5.1 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ .....	96
4.5.2 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ .....	96
4.5.3 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ .....	97
4.6 ผลการตรวจสอบค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า.....	99
4.6.1 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ .....	99
4.6.2 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ .....	100
4.6.3 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ .....	101
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	107
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	107
5.1.1 ผลการเจือของบิสมัทออกไซด์ .....	107
5.1.2 ผลการเจือของแลนทานัมออกไซด์.....	108
5.1.3 ผลการเจือของโครเมียมออกไซด์ .....	109
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	110
รายการอ้างอิง .....	111
ภาคผนวก.....	121
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	131

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 อิทธิพลของสารประกอบออกไซด์ต่าง ๆ ต่อคุณสมบัติของแก้วซิลิเกต .....	34
ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของแก้วแต่ละสูตร.....	53
ตารางที่ 4.1 สมบัติทางความร้อนของแก้วที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ .....	62
ตารางที่ 4.2 สมบัติทางความร้อนของแก้วที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์.....	64
ตารางที่ 4.3 สมบัติทางความร้อนของแก้วที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ .....	65
ตารางที่ 4.4 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ .....	80
ตารางที่ 4.5 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ .....	83
ตารางที่ 4.6 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ .....	85
ตารางที่ 4.7 พลังงานกระตุ้นของกลาสเซรามิกที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส.....	106

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 แสดงแผนภาพการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง.....	21
รูปที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งในรูปแบบท่อ.....	24
รูปที่ 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งในรูปแบบแบ่งส่วน.....	25
รูปที่ 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งในรูปแบบโมนอลิทิก.....	26
รูปที่ 2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งในรูปแบบแผ่น.....	27
รูปที่ 2.6 วัสดุกันรั่วชนิดต่าง ๆ ในชั้นของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น.....	28
รูปที่ 2.7 โครงสร้างเครือข่ายของแก้ว.....	32
รูปที่ 2.8 ปฏิริยาที่พื้นผิวบริเวณรอยต่อระหว่างกลาสเซรามิกกันรั่ว G18 และเหล็กกล้าไร้สนิม Crofer22 APU: (a) ภาพประกอบของชิ้นงานที่ประกบแล้ว (Crofer22 APU/G18/Crofer22 APU) และภาพ SEM ของส่วนตัดขวางที่: (b) ส่วนขอบของบริเวณ A, (c) พื้นที่ด้านในบริเวณ B, (d) ภาพขยายจากบริเวณที่มีเครื่องหมาย a ในรูป (b) และ (e) ภาพขยายจากบริเวณที่มีเครื่องหมาย b ในรูป (c) เมื่อชิ้นงานประกบผ่านกระบวนการทางความร้อนในอากาศที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามด้วย 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	37
รูปที่ 2.9 ปฏิริยาที่พื้นผิวบริเวณรอยต่อระหว่างกลาสเซรามิกกันรั่ว G18 และเหล็กกล้าไร้สนิม Crofer22 APU: (a) ภาพประกอบของชิ้นงานที่ประกบแล้ว (Crofer22 APU/G18/Crofer22 APU) และภาพ SEM ของส่วนตัดขวางที่: (b) ส่วนขอบของบริเวณ A, (c) พื้นที่ด้านในบริเวณ B, (d) ภาพขยายจากบริเวณที่มีเครื่องหมาย a ในรูป (b) และ (e) ภาพขยายจากบริเวณที่มีเครื่องหมาย b ในรูป (c) เมื่อชิ้นงานประกบผ่านกระบวนการทางความร้อนในอากาศที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามด้วย 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	38
รูปที่ 2.10 แสดงส่วนตัดขวางของแก้วกับ Crofer22 APU.....	39
รูปที่ 2.11 ความหลากหลายของ $T_g$ , $T_s$ และค่า CTE ตามสัดส่วนของ $B_2O_3/SiO_2$ ในแก้วบอโรซิลิเกตที่มีแบเรียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ และแก้วบอโรซิลิเกตที่มีสตรอนเชียมออกไซด์และแลนทานัมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ.....	43



รูปที่ 2.12 สมบัติทางความร้อนของกลาสเซรามิกกันรั่วตามหน้าที่ของโครงสร้างของแก้ว : (a)  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วซิลิเกตและแก้วบอเรต, (b)  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วบอโรซิลิเกต, (c) CTE ของแก้วซิลิเกตและแก้วบอเรต และ (d) CTE ของแก้วบอโรซิลิเกต CTE ที่ต้องการถูกทำเครื่องหมายด้วยเส้นประ HT seal, IT seal และ LT seal แสดงถึงวัสดุกันรั่วที่อุณหภูมิสูง, วัสดุกันรั่วที่อุณหภูมิปานกลางและวัสดุกันรั่วที่อุณหภูมิต่ำตามลำดับ..... 45

รูปที่ 2.13 ผังวงจรสำหรับการทดลองวัดค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานไฟฟ้า..... 50

รูปที่ 3.1 แก้วฟริต..... 54

รูปที่ 3.2 ตะแกรงร้อน..... 54

รูปที่ 3.3 การวิเคราะห์ผลึกโดยใช้เครื่องมือการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์..... 56

รูปที่ 3.4 ชิ้นงานของผงแก้วที่ผ่านการอัด..... 57

รูปที่ 3.5 ชิ้นงานกลาสเซรามิก..... 57

รูปที่ 3.6 หลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวของวัสดุ..... 58

รูปที่ 3.7 แก้วเฟสดีที่ถูกพิมพ์สกรีนลงบนแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10..... 59

รูปที่ 3.8 ภาพประกอบของชิ้นงานที่นำมาประกบกันและปิดผนึกด้วยกลาสเซรามิกกันรั่ว..... 60

รูปที่ 3.9 ภาพประกอบการตั้งค่าอุปกรณ์ในการทดสอบการรั่ว..... 60

รูปที่ 3.10 แผนผังการทดลอง..... 61

รูปที่ 4.1 กราฟ DTA ของแก้วที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์..... 63

รูปที่ 4.2 กราฟ DTA ของแก้วที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์..... 64

รูปที่ 4.3 กราฟ DTA ของแก้วที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์..... 66

รูปที่ 4.4 องค์ประกอบทางเฟสของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 68

รูปที่ 4.5 ปริมาณเฟสผลึกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 69

รูปที่ 4.6 องค์ประกอบทางเฟสของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง..... 70



รูปที่ 4.18 กราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมีท์ออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง .....	82
รูปที่ 4.19 กราฟไดลาโทเมตริกของแก้วที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ .....	83
รูปที่ 4.20 กราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง .....	84
รูปที่ 4.21 กราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง .....	84
รูปที่ 4.22 กราฟไดลาโทเมตริกของแก้วที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ .....	86
รูปที่ 4.23 กราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง .....	86
รูปที่ 4.24 กราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง .....	87
รูปที่ 4.25 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวบริเวณรอยต่อของชิ้นงานแซนด์วิช .....	88
รูปที่ 4.26 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก G0 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง .....	89
รูปที่ 4.27 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GB2.5 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง .....	89
รูปที่ 4.28 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GB5 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง .....	90



รูปที่ 4.36 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GC2.5 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง.....	94
รูปที่ 4.37 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GC3.75 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง.....	94
รูปที่ 4.38 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GC5 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง.....	95
รูปที่ 4.39 กราฟแสดงอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมีท์ออกไซด์ หลังผ่านการเผาในแต่ละรอบ (อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง).....	96
รูปที่ 4.40 กราฟแสดงอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ หลังผ่านการเผาในแต่ละรอบ (อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง).....	97
รูปที่ 4.41 กราฟแสดงอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ หลังผ่านการเผาในแต่ละรอบ (อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง).....	98
รูปที่ 4.42 กราฟแสดงอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกทุกองค์ประกอบ หลังผ่านการเผาในแต่ละรอบ (อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง).....	99
รูปที่ 4.43 กราฟแสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมีท์ออกไซด์ .....	100
รูปที่ 4.44 กราฟแสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์.....	101
รูปที่ 4.45 กราฟแสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ .....	102
รูปที่ 4.46 กราฟแสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกทุกองค์ประกอบ .....	103
รูปที่ 4.47 กราฟ Arrhenius ของค่า $\log$ resistivity เทียบกับ $1000/T$ ของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมีท์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส .....	104
รูปที่ 4.48 กราฟ Arrhenius ของค่า $\log$ resistivity เทียบกับ $1000/T$ ของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส.....	104

รูปที่ 4.49 กราฟ Arrhenius ของค่า  $\log$  resistivity เทียบกับ  $1000/T$  ของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส ..... 105



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง (SOFCs) เป็นเทคโนโลยีทางเลือกที่มีประสิทธิภาพในการผลิตพลังงานที่สะอาด อีกทั้งยังเป็นอุปกรณ์สำหรับผลิตกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของแก๊สเชื้อเพลิงและอากาศที่อุณหภูมิสูง สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบระนาบจำเป็นต้องมีการป้องกันการรั่วไหลของแก๊สเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนบริเวณช่องว่างระหว่างส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิการทำงาน ซึ่งการรั่วไหลนี้จะทำให้ประสิทธิภาพการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงลดลงและทำให้ปริมาณการผลิตกระแสไฟฟ้าต่ำลง หนึ่งในวิธีการแก้ปัญหาหนึ่งคือการใช้วัสดุกันรั่ว

สมบัติที่สำคัญของวัสดุกันรั่วคือป้องกันการรั่วไหลของเชื้อเพลิงและอากาศที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยังใช้สำหรับปิดผนึกตัวอิเล็กทรอนิกส์กับส่วนประกอบที่เป็นโลหะของอุปกรณ์ ดังนั้นความต้องการทั่วไปของวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งคือต้องมีความเสถียรในช่วงกว้างของความดันออกซิเจน มีความเข้ากันได้ทางเคมีกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (CTE) ที่ดีสามารถเข้ากันได้กับตัวอิเล็กทรอนิกส์และตัวโลหะที่เชื่อมต่อระหว่างเซลล์ และต้องมีเสถียรภาพในระยะยาวเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงมากกว่าอุณหภูมิสภาพแก้ว ( $T_g$ ) [1, 2]

วัสดุกันรั่วที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบ่งออกเป็นประเภทใหญ่ ๆ ได้ 2 ประเภท ได้แก่ วัสดุกันรั่วแบบกดอัด และวัสดุกันรั่วแบบแข็ง สำหรับวัสดุกันรั่วแบบกดอัด วัสดุจะไม่ยึดติดกับส่วนประกอบเซลล์เชื้อเพลิงตั้งแต่แรก ดังนั้นวัสดุกันรั่วจึงไม่จำเป็นต้องมีค่า CTE ที่เข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง แต่วัสดุกันรั่วประเภทนี้ต้องใช้แรงกดอัดจากภายนอกอย่างต่อเนื่องเพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊ส เนื่องจากวัสดุกันรั่วประเภทนี้ไม่ได้เชื่อมติดกับพื้นผิวจึงทำให้ไม่สามารถป้องกันการรั่วไหลของแก๊สได้ดีเท่าที่ควรและประสิทธิภาพการทำงานก็จะลดลงเมื่อใช้งานในระยะยาว [3] ในกรณีของวัสดุกันรั่วแบบแข็งจะไม่มีแรงกดอัดจากภายนอก เนื่องจากวัสดุกันรั่วจะถูกเชื่อมติดกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นจึงต้องมีค่า CTE ที่เข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ แก้วและกลาสเซรามิกถือเป็นวัสดุในกลุ่มนี้ที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุกันรั่ว เนื่องจากสมบัติของแก้วสามารถปรับแต่งได้ง่ายโดยการควบคุมส่วนประกอบของแก้ว มีความสามารถเข้ากันได้ดีกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งที่อุณหภูมิการทำงาน (800-

1000 องศาเซลเซียส) นอกจากนี้แก๊วยังมีความสามารถในการไหลตัวและเชื่อมติดกับวัสดุอื่น ๆ ได้ดี [4-7]

ระบบแก้วหลายระบบได้รับการศึกษาเพื่อพัฒนากระจกเซรามิกกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง เช่น แก้วซิลิเกตที่มีธาตุแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทเป็นส่วนประกอบ แก้วอะลูมิโนซิลิเกต แก้วบอโรซิลิเกต และแก้วอะลูมิโนฟอสเฟต [6-8] ในการที่จะพัฒนากระจกเซรามิกกันรั่วที่เหมาะสมนั้น จำเป็นที่จะต้องเข้าใจสมบัติของวัสดุกันรั่วและการทำปฏิกิริยาทางเคมีกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์ รวมทั้งปัญหาที่อาจเกิดขึ้น เช่น ความไม่เข้ากันของค่า CTE ความเสถียรทางเคมีที่ไม่ดี และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างผิวหน้าของส่วนประกอบที่อยู่ติดกัน ยกตัวอย่างเช่น กระจกเซรามิกกันรั่วที่มีแบเรียมเป็นส่วนประกอบจะแสดงให้เห็นการเกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงกับตัวโลหะที่เชื่อมต่อระหว่างเซลล์ซึ่งมีโครเมียมเป็นส่วนประกอบ (เช่น Crofer22 APU) ที่อุณหภูมิ 800-900 องศาเซลเซียส เกิดเป็นแบเรียมโครเมต ( $BaCrO_4$ ) ที่มีค่า CTE สูง ซึ่งจะอยู่ตรงบริเวณผิวหน้าระหว่างรอยต่อทำให้เกิดความไม่แข็งแรงและมีรูพรุน และทำให้เสถียรภาพเชิงกลในระยะยาวของวัสดุกันรั่วลดลง [9]

ในงานวิจัยนี้ กระจกเซรามิกกันรั่วไร้แบเรียมจะได้รับการออกแบบและเตรียมขึ้นจากแก้วในระบบของ  $R_2O_3-CaO-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  (โดย  $R = Bi, La, Cr$ ) รวมทั้งตรวจสอบคุณสมบัติหลักของกระจกเซรามิกกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ได้แก่  $T_g$  อุณหภูมิตกผลึก ( $T_c$ ) ค่า CTE และความสามารถในการเชื่อมต่อกับโลหะ โดยส่วนประกอบของ  $Bi_2O_3$ ,  $La_2O_3$  และ  $Cr_2O_3$  จะถูกเติมลงไป ปริมาณที่ต่างกัน แล้วนำมาวัดสมบัติทางความร้อนของชิ้นงาน รวมถึงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเฟสของกระจกเซรามิกกันรั่วหลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 พัฒนาส่วนประกอบของแก้วที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุกันรั่วในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

1.2.2 ศึกษาผลของ  $Bi_2O_3$ ,  $La_2O_3$  และ  $Cr_2O_3$  ต่อสมบัติของวัสดุกันรั่วจากกระจกเซรามิกฐานโอเคอร์มาไนต์และไดออปไซด์

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

กระจกเซรามิกกันรั่วที่ได้มีสมบัติเหมาะสมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งภายใต้ อุณหภูมิการทำงานตั้งแต่ 600 องศาเซลเซียสถึง 800 องศาเซลเซียส

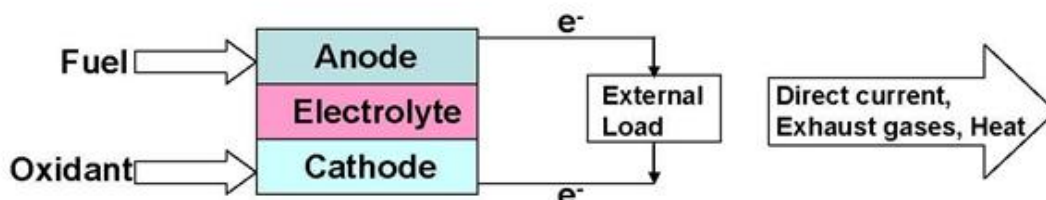


## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

เซลล์เชื้อเพลิงเป็นอุปกรณ์ในการแปลงพลังงานซึ่งจะแปลงพลังงานเคมีของเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนไปเป็นพลังงานไฟฟ้า เซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว (ขั้วแอโนดและแคโทด) ที่คั่นด้วยอิเล็กโทรไลต์ แก๊สไฮโดรเจนจะถูกป้อนเข้าไปที่ขั้วแอโนดและแพร่เข้าสู่ตัวเร่งปฏิกิริยาด้านแอโนด แตกตัวออกเป็นไฮโดรเจนไอออนและอิเล็กตรอน ไฮโดรเจนไอออนจะวิ่งผ่านเยื่อกันไปที่ด้านแคโทด ในขณะที่อิเล็กตรอนจะวิ่งเข้าสู่วงจรไฟฟ้าภายนอกและเคลื่อนที่ไปยังขั้วแคโทด ในด้านของขั้วแคโทดนั้นจะป้อนแก๊สออกซิเจนเข้าไป โมเลกุลของออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับอิเล็กตรอน ซึ่งวิ่งมาจากด้านแอโนด และมาพบกับออกซิเจนและไฮโดรเจนไอออนที่ด้านนี้กลายเป็นน้ำ การไหลของอิเล็กตรอนจากด้านแอโนดไปยังด้านแคโทดผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกจะก่อให้เกิดกระแสไฟฟ้า [10] แผนภาพแผนผังหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงจะแสดงในรูปที่ 2.1 [1]



รูปที่ 2.1 แสดงแผนภาพการดำเนินงานของเซลล์เชื้อเพลิง

เซลล์เชื้อเพลิงสามารถแบ่งออกเป็นประเภทใหญ่ ๆ ได้เป็น 2 ประเภทคือเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำและเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูง เซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ (เซลล์เชื้อเพลิงแบบแอลคาไลน์ [11] เซลล์เชื้อเพลิงชนิดเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน [12] และเซลล์เชื้อเพลิงแบบกรดฟอสฟอริก [13]) มักมีประสิทธิภาพการผลิตไฟฟ้าและความหนาแน่นของพลังงานต่ำกว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูง (เซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนทอเลอมนเหลว [14] และเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง [15]) แม้ว่าเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิต่ำจะเหมาะสมสำหรับรถยนต์และระบบไฟฟ้าแบบพกพาเนื่องจากสามารถเริ่มต้นการทำงานได้อย่างรวดเร็ว แต่สำหรับการผลิตพลังงานขนาดใหญ่อย่างต่อเนื่องนั้น เซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงจะมีความเหมาะสมมากกว่า ในกลุ่มของเซลล์เชื้อเพลิงที่ทำงานที่อุณหภูมิสูงนั้น เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งจะ

สามารถผลิตพลังงานได้อย่างต่อเนื่องมากกว่าเมื่อเทียบกับเซลล์เชื้อเพลิงแบบคาร์บอนเนตหลอมเหลว เนื่องจากมีความหนาแน่นของพลังงานและประสิทธิภาพในการผลิตไฟฟ้าสูงกว่า [16]

เพื่อให้สามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้ ปริมาณไอออนของออกซิเจนของอิเล็กโทรไลต์จะต้องสูงมากพอสมควร ค่าการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและในกรณีของ YSZ (Yttria Stabilized Zirconia) ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์ที่นิยมใช้มากที่สุดสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงเพียงพอจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสหรือสูงกว่า [17] ดังนั้นเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งจึงมีอุณหภูมิในการทำงานที่สูง ซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อให้ได้ระดับการนำไฟฟ้าของไอออนที่เพียงพอในอิเล็กโทรไลต์เซรามิก ในทางกลับกันเนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการทำงานค่อนข้างสูง การพัฒนาเซลล์ประเภทนี้จำเป็นต้องศึกษาแนวทางการแก้ปัญหาที่อาจมีสาเหตุมาจากความร้อน สมบัติทางเคมี และความไม่เสถียรเชิงกลของส่วนประกอบของวัสดุที่อุณหภูมิสูง รวมถึงการเกิดการรั่วไหลของแก๊สที่อุณหภูมิสูงก็เป็นปัญหาสำคัญที่ต้องได้รับการแก้ไขเช่นกัน

ดังนั้นวัสดุที่ใช้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งจะต้องมีสมบัติทางไฟฟ้าตรงตามความต้องการของแต่ละส่วนประกอบเพื่อทำหน้าที่ในเซลล์ นอกจากนี้ส่วนประกอบต่าง ๆ ในเซลล์จะต้องมีความเสถียรทางเคมีและโครงสร้างอย่างเพียงพอเพื่อให้ทนต่อสภาวะที่รุนแรงในระหว่างกระบวนการผลิตและการทำงานที่อุณหภูมิสูง การเกิดปฏิกิริยาและการแพร่ระหว่างส่วนประกอบต่าง ๆ ต้องอยู่ในระดับต่ำที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ ค่า CTE ของแต่ละส่วนประกอบจะต้องใกล้เคียงกัน เพื่อลดความเค้นจากความร้อนซึ่งอาจนำไปสู่การแตกหักและความล้มเหลวทางกล

## 2.2 ส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

### 2.2.1 แคโทด (cathode)

วัสดุแคโทดต้องเป็นวัสดุที่มีรูพรุนเพื่อให้โมเลกุลของออกซิเจนสามารถผ่านเข้าไปถึงผิวหน้าที่อยู่ระหว่างขั้วไฟฟ้ากับอิเล็กโทรไลต์ได้ วัสดุที่นิยมนำมาใช้เป็นวัสดุแคโทด ได้แก่ แลนทานัมแมงกานด์ ( $\text{LaMnO}_3$ ) ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ชนิดพี (p-type perovskite) [18] ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะมีการเจือด้วยธาตุแอลคาไลหรือธาตุหายาก (เช่น Sr, Ce, Pr) [19] เพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้า ส่วนใหญ่มักใช้สตรอนเชียมในการเจือ เรียกว่า LSM ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) [20] การนำไฟฟ้าของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์เหล่านี้ จะเป็นวัสดุที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นตัวนำไฟฟ้าเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นที่เหมาะสม เนื่องจากอิเล็กตรอนจากวงจรจะไหลย้อนกลับผ่านเซลล์โดยผ่านแคโทด เพื่อลดโมเลกุลของออกซิเจนทำให้ไอออนของออกซิเจนผ่านอิเล็กโทรไลต์ได้

### 2.2.2 อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte)

เมื่อโมเลกุลของออกซิเจนได้รับการแปลงเป็นไอออนของออกซิเจนมันต้องโยกย้ายผ่านอิเล็กโทรไลต์ไปยังด้านเชื้อเพลิงของเซลล์ เพื่อให้เกิดการโยกย้ายดังกล่าววัสดุอิเล็กโทรไลต์ควรมีการนำไฟฟ้าโดยไอออนที่สูง อิเล็กโทรไลต์ต้องเป็นวัสดุที่มีความหนาแน่นสูงเพื่อป้องกันการลัดวงจรที่อาจเกิดจากการทำปฏิกิริยากับแก๊สที่ไหลผ่าน นอกจากนี้วัสดุอิเล็กโทรไลต์ควรมีความบางที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้เพื่อลดการสูญเสียของตัวต้านทานในเซลล์ และคล้ายกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์ วัสดุอิเล็กโทรไลต์ต้องมีความเสถียรทางเคมี ทางความร้อน และโครงสร้างในช่วงอุณหภูมิกว้าง [21]

Yttria Stabilized Zirconia เป็นวัสดุที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุอิเล็กโทรไลต์ อิตเทรียทำหน้าที่ในการสร้างเสถียรภาพของเซอร์โคเนียให้เป็นโครงสร้างลูกบาศก์ที่อุณหภูมิสูงและทำให้เกิดตำแหน่งว่างของออกซิเจนในอัตราหนึ่งตำแหน่งที่ว่างต่อโมลของสารเจือปน ระดับสารเจือปนโดยทั่วไปคือ 8-10 รั้อยละโดยโมลของอิตเทรีย ซีเรียมออกไซด์มีข้อดีคือมีการนำไฟฟ้าโดยไอออนสูงที่อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า 700 องศาเซลเซียส) [22]

### 2.2.3 แอโนด (anode)

วัสดุแอโนดควรมีคุณสมบัติที่เหมือนกันกับวัสดุแคโทดในแง่ของการนำไฟฟ้า ความเข้ากันได้ของการขยายตัวเชิงความร้อนและความพรุน นอกจากนี้วัสดุเหล่านี้ควรมีความเสถียรภายใต้บรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจน ด้วยเงื่อนไขของสภาวะบรรยากาศรวมทั้งข้อกำหนดเรื่องการนำไฟฟ้าทำให้โลหะเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจสำหรับวัสดุแอโนด ในบรรดาโลหะหลายประเภทการพัฒนาส่วนใหญ่จะมุ่งเน้นไปที่นิกเกิลเนื่องจากหาซื้อได้ง่ายและมีราคาถูก แต่อย่างไรก็ตามการขยายตัวเชิงความร้อนของนิกเกิลมีค่าประมาณ  $13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ซึ่งสูงเกินไปเมื่อเทียบกับ YSZ (ซึ่งมีค่าประมาณ  $10.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) นอกจากนี้ยังมีแนวโน้มที่จะเกิดการเผาไหม้และทำให้ปัดรูปของมันที่อุณหภูมิการทำงาน [23] ปัญหาเหล่านี้ได้รับการแก้ไขโดยการใช้แอโนดที่ทำจากวัสดุผสม Ni-YSZ [24] โดยโครงสร้าง YSZ จะช่วยแยกอนุภาคของนิกเกิลออกจากกันเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้กัน นอกจากนี้ยังทำให้การยึดติดของแอโนดกับอิเล็กโทรไลต์ดีขึ้นอีกด้วย

### 2.2.4 โลหะ Interconnect

เพื่อให้มีความต่างศักย์และกระแสไฟฟ้าที่เพียงพอ จำเป็นต้องมีการเชื่อมต่อเซลล์เชื้อเพลิงหลายเซลล์เข้าด้วยกันและต้องมีกลไกในการเก็บรวบรวมกระแสไฟฟ้า ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการเชื่อมต่อแผ่นโลหะระหว่างกัน ด้วยอุณหภูมิในการทำงานที่สูงของเซลล์ร่วมกับสภาพแวดล้อมที่รุนแรง แผ่นโลหะเชื่อมต่อต้องเป็นไปตามข้อกำหนดของส่วนประกอบของเซลล์ทั้งหมด ได้แก่ มีค่าการนำไฟฟ้าสูง ไม่มีรูพรุน (เพื่อหลีกเลี่ยงการผสมกันของเชื้อเพลิงและออกซิเจน) มีความเข้ากันได้ของการ

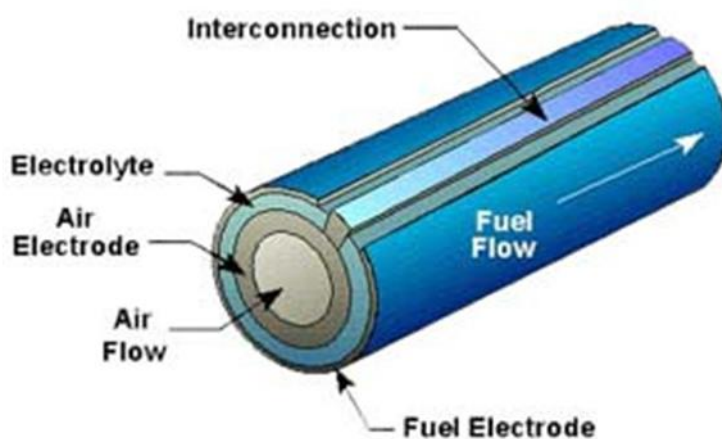
ขยายตัวเชิงความร้อนและความเข้ากันได้ทางเคมีกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง [25] สำหรับ SOFC ที่มีอุณหภูมิใช้งานอยู่ในช่วงที่สูงกว่า 900-1000 องศาเซลเซียส แผ่นโลหะเชื่อมต่อกจะทำมาจากโลหะผสมฐานนิกเกิล เช่น Inconel 600 [26] ที่อุณหภูมิใช้งานประมาณ 800 องศาเซลเซียส สามารถใช้เหล็กเฟอร์ไรท์ได้ [27] และที่อุณหภูมิใช้งานประมาณ 700 องศาเซลเซียส สามารถใช้เหล็กกล้าไร้สนิมได้ ซึ่งมีราคาไม่แพงและสะดวกในการใช้งาน [28]

### 2.3 รูปแบบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

รูปแบบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งมีทั้งหมด 4 แบบ ได้แก่ แบบท่อ (tubular design) แบบเซลล์แบบแบ่งส่วน (segmented cell design) แบบโมนอลิธิก (monolithic design) และแบบแผ่น (planar design) รูปแบบเหล่านี้จะมีความแตกต่างกันในแง่ของจำนวนของการสูญเสียการกระจายประจุภายในเซลล์แต่ละตัวในลักษณะของการกันรั่วระหว่างเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจน และในการกำหนดค่าของการเชื่อมต่อไฟฟ้าแบบเซลล์ต่อเซลล์ ขั้นตอนการผลิตและการประกอบยังแตกต่างกันออกไปในแต่ละรูปแบบอีกด้วย

#### 2.3.1 แบบท่อ (tubular design)

ในรูปแบบนี้ ส่วนประกอบของเซลล์ถูกกำหนดให้เป็นชั้นบาง ๆ บนท่อรองรับปลายปิดด้านหนึ่ง (รูปที่ 2.2) [29] ในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง อากาศจะถูกปล่อยเข้าไปภายในท่อขณะที่เชื้อเพลิงจะไหลออกนอกท่อรองรับ เชื้อเพลิงที่ไม่เกิดปฏิกิริยาจะถูกเผาไหม้ด้วยความร้อนที่ออกมาจากเซลล์

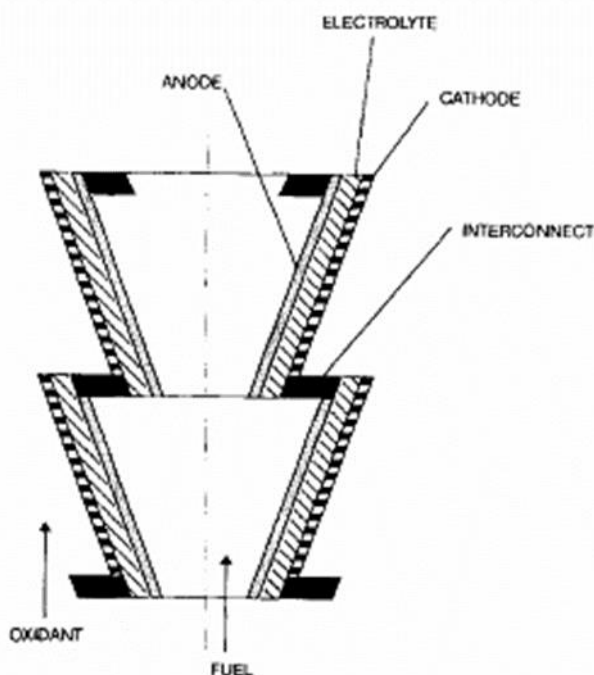


รูปที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งในรูปแบบท่อ

รูปแบบเซลล์ประเภทนี้ไม่จำเป็นต้องใช้วัสดุกันรั่วที่อุณหภูมิสูงและจะกำจัดปัญหาการรั่วไหลของแก๊สที่อุณหภูมิที่สูงได้ แต่ปัญหาของเซลล์รูปแบบนี้ขึ้นอยู่กับความจริงที่ว่าเส้นทางการไหลของกระแสผ่านเซลล์ที่มีความยาวมากจะส่งผลให้เกิดการสูญเสียความต้านทานมากขึ้น ในทางกลับกัน ความหนาของท่อรองรับจะเป็นตัวจำกัดปริมาณของออกซิเจนที่สามารถส่งผ่านไปยังพื้นผิวรอยต่อระหว่างแคโทดกับอิเล็กโทรไลต์และส่งผลให้เกิดขีดจำกัดของกระแสไฟฟ้าสูงสุดที่เกิดจากเซลล์ [30]

### 2.3.2 แบบเซลล์แบบแบ่งส่วน (segmented cell design)

รูปแบบเซลล์นี้ค่อนข้างคล้ายกับแบบท่อ แต่แตกต่างกันที่โครงสร้างรองรับในภายหลัง นั่นคือแบบท่อเซลล์จะได้รับการรองรับบนท่อเซรามิกที่มีรูพรุน แต่ในเซลล์แบบแบ่งส่วนนี้จะได้รับการรองรับด้วยตัวของมันเอง เนื่องจากการจัดเรียงของเซลล์เป็นไปในลักษณะที่เซลล์หนึ่งตัวจะต่อเข้าพอดีกับเซลล์อีกหนึ่งตัวและเกิดเป็นโครงสร้างที่รองรับตัวเองด้วยรูปแบบท่อ (รูปที่ 2.3) [31] การเชื่อมต่อระหว่างกันทำให้เกิดการผนึกกันและเกิดการเชื่อมต่อทางไฟฟ้าระหว่างขั้วแอโนดของเซลล์หนึ่งกับขั้วแคโทดของเซลล์ถัดไป



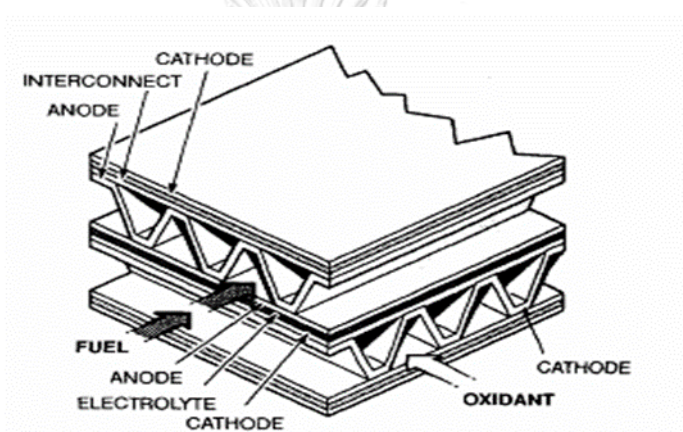
รูปที่ 2.3 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งในรูปแบบแบ่งส่วน

รูปแบบนี้มีประสิทธิภาพดีขึ้นเมื่อเทียบกับรูปแบบท่อ เนื่องจากโครงสร้างรองรับมีขนาดบางลงทำให้มีความเป็นไปได้ที่จะใช้เชื้อเพลิงได้มีประสิทธิภาพมากขึ้น แต่เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้ก็มีข้อเสียบางประการ นั่นคือ แม้ว่าตัวอิเล็กโทรไลต์ที่รองรับตัวเองจะช่วยลดความสูญเสียที่เกิดจากสิ่งกีดขวาง

ในการขนส่งแก๊ส แต่สามารถเพิ่มการสูญเสียความต้านทานได้มาก และการป้องกันการรั่วของแก๊สที่ปลายทั้งสองด้านของเซลล์จำเป็นต้องแยกต่างหากระหว่างเชื้อเพลิงกับออกซิเจน นอกจากนี้การป้องกันการรั่วของแก๊สจะต้องมีการบำรุงรักษาระหว่างเซลล์แต่ละเซลล์ที่บริเวณที่เชื่อมต่อกัน [31]

### 2.3.3 แบบโมโนลิทิก (monolithic design)

รูปแบบนี้ประกอบด้วยส่วนประกอบของเซลล์แบบบางที่ประกอบขึ้นเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายลูกฟูกที่บดอัดกันอยู่ (รูปที่ 2.4) [32] สำหรับรูปแบบนี้การไหลของแก๊สสามารถจัดเรียงได้ทั้งในแบบการไหลร่วมกันหรือกำหนดค่าการไหลเวียน สำหรับรูปแบบของการไหลเวียนจะส่งผลให้ความหนาแน่นของพลังงานลดลงเมื่อเทียบกับรูปแบบการไหลร่วมกัน

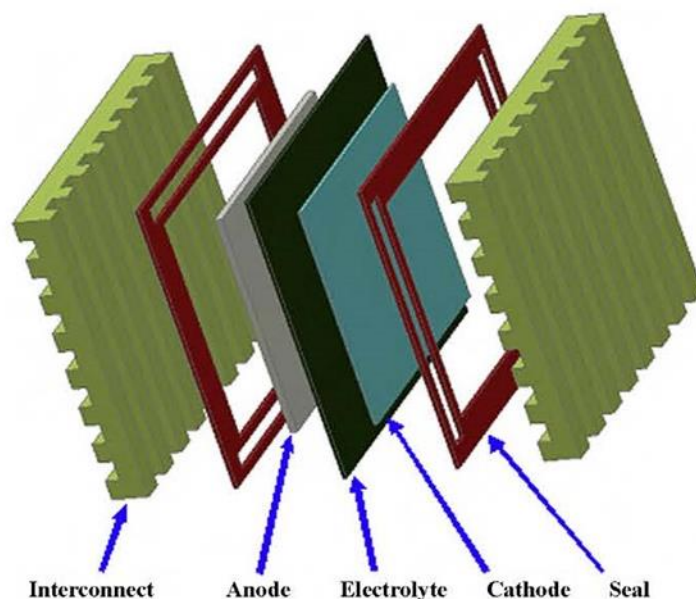


รูปที่ 2.4 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งในรูปแบบโมโนลิทิก

คุณสมบัติหลักของรูปแบบนี้คือความหนาแน่นของพลังงานที่สูงและไม่ต้องมีวัสดุกันรั่วใด ๆ แต่ข้อเสียหลักของรูปแบบนี้คือความยากในการขึ้นรูปโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายลูกฟูก ความสมบูรณ์ของโครงสร้างลูกฟูกแบบหลายชั้นขึ้นอยู่กับลักษณะการขยายตัวของส่วนประกอบของเซลล์ ทั้งสี่อย่าง การขยายตัวและการหดตัวที่ไม่เข้ากันของวัสดุที่ต่างชนิดกันเหล่านี้อาจทำให้เกิดความเค้นในตัวเซลล์และอาจทำให้เกิดรอยร้าวในระหว่างการใช้งาน [32]

### 2.3.4 แบบแผ่น (planar design)

สำหรับรูปแบบนี้ ส่วนประกอบของเซลล์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นแบนจะถูกประกอบเข้าด้วยกันเป็นเซลล์ (แอโนด/อิเล็กโทรไลต์/แคโทด) และแผ่นโลหะเชื่อมต่อจะถูกจัดเรียงเพื่อสร้างชั้นของเซลล์หลาย ๆ ชั้น แผ่นโลหะเชื่อมต่อนี้มีลักษณะเป็นซี่ ๆ อยู่ทั้งสองด้านซึ่งเป็นช่องสำหรับให้แก๊สผ่านและยังทำหน้าที่แยกแก๊สทั้งสองที่อยู่ติดกับขั้วแอโนดปากหนึ่งของเซลล์หนึ่งและขั้วแคโทดอีกปากหนึ่งของอีกเซลล์ที่อยู่ติดกัน (รูปที่ 2.5) [33]



รูปที่ 2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งในรูปแบบแผ่น

เซลล์เชื้อเพลิงรูปแบบแผ่นนี้มีความหนาแน่นของพลังงานและประสิทธิภาพที่ดีขึ้นเมื่อเทียบกับรูปแบบเซลล์แบบท่อและแบบแบ่งส่วน นอกจากนี้เซลล์เชื้อเพลิงแบบแผ่นนี้ยังสามารถขึ้นรูปได้ง่ายและมีเสถียรภาพมากขึ้นเมื่อเทียบกับแบบโมโนลิทิก เนื่องจากการนำไฟฟ้าในแบบแผ่นนั้น การสูญเสียความต้านทานภายในของ SOFC แบบแผ่นจะไม่ขึ้นกับพื้นที่ของเซลล์ดังนั้นจึงสามารถเรียกได้ว่าเป็นหน่วยแบบแยกส่วน นอกจากนี้รูปแบบแผ่นนี้ยังช่วยให้สามารถตรวจสอบส่วนประกอบของเซลล์แต่ละส่วนระหว่างกระบวนการผลิตเซลล์ได้และทำให้มั่นใจได้ถึง การควบคุมคุณภาพที่ดีขึ้น [33]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

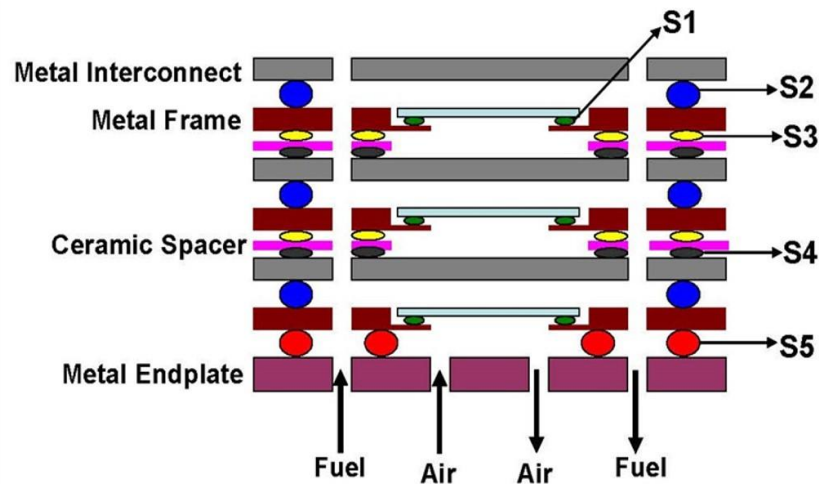
CHULALONGKORN UNIVERSITY

#### 2.4 วัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

นอกจากวัสดุกันรั่วที่เห็นได้ชัดเหล่านี้แล้ว เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นยังต้องการวัสดุกันรั่วอื่น ๆ อีกด้วย รูปที่ 2.6 [34] แสดงมุมมองแบบภาคตัดขวางของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบแผ่นซึ่งมีเซลล์วางซ้อนกันอยู่ วัสดุกันรั่วเหล่านี้สามารถแบ่งได้เป็นวัสดุกันรั่วระหว่างโลหะกับโลหะและโลหะกับเซรามิก วัสดุกันรั่วทั้งหมดนี้ควรมีความสามารถในการผนึกตัวอย่างแน่นหนาที่อุณหภูมิสูง (650-800 องศาเซลเซียส) เป็นระยะเวลาเวลานานที่มาก (5,000 - 40,000 ชั่วโมง) การกันรั่วระหว่างโลหะกับโลหะสามารถทำได้ง่ายตายโดยใช้เทคนิคการเชื่อมโลหะและการบัดกรีโลหะ แม้ว่าผลกระทบของการเกิดออกซิเดชันของส่วนประกอบโลหะที่อุณหภูมิสูงจะเป็นปัญหาใหญ่ แต่ในกรณีของวัสดุกันรั่วระหว่างโลหะกับเซรามิกจะมีความซับซ้อนมากขึ้นเนื่องจากส่วนประกอบที่เป็นเซรามิกจะมีลักษณะเปราะ [34]



หน้าที่หลักของวัสดุกันรั่วระหว่างโลหะกับเซรามิกในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งคือการหลีกเลี่ยงการผสมกันของเชื้อเพลิงและแก๊สออกซิเจนภายในเซลล์ นอกจากนี้ยังมีหน้าที่และสมบัติที่จำเป็นอื่น ๆ ซึ่งจะกล่าวถึงในส่วนถัดไป



- S1: วัสดุกันรั่วระหว่างเซลล์กับกรอบโลหะ  
 S2: วัสดุกันรั่วระหว่างกรอบโลหะกับโลหะ interconnect  
 S3: วัสดุกันรั่วระหว่างกรอบโลหะกับเซรามิกตัวกั้น  
 S4: วัสดุกันรั่วระหว่างเซรามิกตัวกั้นกับโลหะ interconnect  
 S5: วัสดุกันรั่วระหว่างกรอบโลหะกับโลหะแผ่นปิด

รูปที่ 2.6 วัสดุกันรั่วชนิดต่าง ๆ ในชั้นของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งแบบแผ่น

## 2.5 ประเภทของวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

วัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ วัสดุกันรั่วแบบแข็งและวัสดุกันรั่วแบบกดอัด วัสดุกันรั่วแต่ละแบบจะมีข้อดีและข้อจำกัดบางประการ

### 2.5.1 วัสดุกันรั่วแบบแข็ง

สำหรับวัสดุกันรั่วแบบแข็งนั้น วัสดุกันรั่วจะถูกขึ้นรูปและเชื่อมรอยต่อโดยจะไม่สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากรอยต่อจะเปราะและเสี่ยงต่อการแตกหักเมื่อสัมผัสกับความเค้นแรงดึงที่เกิดขึ้นในระหว่างการเกิดความร้อนที่ไม่สมดุลหรือเกิดจากความไม่เข้ากันของการขยายตัวเชิงความร้อนระหว่างวัสดุกันรั่วกับพื้นผิวที่อยู่ติดกัน ดังนั้นวัสดุกันรั่วจะต้องสามารถปรับแต่งค่า CTE ได้ เพื่อให้เข้ากันได้กับพื้นผิวที่อยู่ติดกัน ความไม่เข้ากันของการขยายตัวเชิงความร้อนจะ



สามารถทำให้เกิดความเค้นและการแตกของวัสดุกันรั่วซึ่งอาจทำให้เกิดการกระจายตัวของเชื้อเพลิงและอากาศในชั้นของเซลล์และทำให้ประสิทธิภาพของระบบแย่งลง ด้วยเหตุนี้ส่วนประกอบที่เป็นโลหะมักจะทำมาจากเหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรท์ (ค่า CTE  $12-13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) เพื่อให้เข้ากันกับค่า CTE ของส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์ ( $10.5-12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ขึ้นอยู่กับว่าเซลล์เป็นอิเล็กโทรไลต์หรือแอโนดที่รองรับหรือไม่)

- **วัสดุกันรั่วแก้วและกลาสเซรามิก**

วัสดุกันรั่วที่นิยมใช้กันมากที่สุดในกลุ่มของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งคือแก้วและกลาสเซรามิกที่อุณหภูมิสูง [35-39] วัสดุเหล่านี้แสดงให้เห็นถึงความเสถียรที่ยอมรับได้ในบรรยากาศรีดักชันและออกซิเดชันของชั้นเซลล์ โดยทั่วไปมักจะราคาถูกสามารถนำไปใช้ปิดผนึกพื้นผิวที่ต้องการได้โดยอยู่ในรูปของผงที่กระจายตัวในเพสหรือแผ่นเทพหล่อ นอกจากนี้ยังแสดงพฤติกรรมการยึดติดที่ดีทั้งกับพื้นผิว yttria-stabilized zirconia (YSZ) และพื้นผิวโลหะผสม Fe-Cr มีพฤติกรรมเป็นฉนวนไฟฟ้าและสามารถออกแบบค่า CTE ให้มีความเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ลักษณะของแก้วที่อุณหภูมิสูงกว่า  $T_g$  สมบัติทางกลของวัสดุเหล่านี้จะเปลี่ยนจากเปราะไปเป็นพลาสติก อย่างไรก็ตามความเปราะของแก้วที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $T_g$  ทำให้วัสดุกันรั่วเหล่านี้มีความเสี่ยงต่อการแตกร้าว ปัญหาอื่น ๆ ของวัสดุเหล่านี้ก็คือความเสถียรของเพสหลังจากที่ได้รับอุณหภูมิที่สูงขึ้นเป็นเวลานาน โดยปกติแล้วแก้วจะเกิดการตกผลึกที่อุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ซึ่งอาจส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมากกับพฤติกรรมของการขยายตัวเชิงความร้อนของวัสดุเหล่านี้ ในการที่จะลดปัญหานี้ได้มีการพยายามเลือกองค์ประกอบของแก้วเพื่อสร้างเพสผลึกใหม่ให้มีพฤติกรรมของการขยายตัวเชิงความร้อนที่คล้ายคลึงกับแก้วต้นแบบ องค์ประกอบของแก้วเหล่านี้จะทำให้เกิดเป็นกลาสเซรามิกที่มีเสถียรภาพที่อุณหภูมิการทำงาน of เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง การตกผลึกของแก้วสามารถก่อให้เกิดประโยชน์ได้นั่นคือ กลาสเซรามิกที่ได้มักจะมีค่าความแข็งแรงมากกว่าแก้วเริ่มต้นและการควบคุมการตกผลึกเพื่อให้ได้เพสที่ต้องการจะสามารถปรับปรุงสมบัติของกลาสเซรามิกกันรั่วได้

ระบบแก้วหลายระบบถูกศึกษาเพื่อนำมาใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ซึ่งประกอบด้วยแก้วฐานฟอสเฟส [40] แก้วฐานบอเรต [41] และแก้วฐานซิลิเกต [42, 43] อย่างไรก็ตามงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าแก้วฐานฟอสเฟสและบอเรตไม่มีเสถียรภาพเพียงพอในสภาพแวดล้อมของแก๊สเชื้อเพลิงที่ชื้น ทำให้มีแนวโน้มที่จะเกิดการกัดกร่อนโดยการก่อตัวของสารจำพวกที่ทำให้เกิดการระเหย ในปัจจุบันเพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่ดีที่สุดจึงมีการใช้องค์ประกอบของแก้วที่มาจากแก้วฐานซิลิเกตผสมกับสารประกอบต่าง ๆ ที่เติมเข้าไปเพื่อปรับค่าต่าง ๆ ยกตัวอย่างเช่น เพื่อ

เพิ่มค่า CTE เพื่อปรับเปลี่ยนพฤติกรรมการณ์อ่อนตัวของแก้ว และเพื่อปรับปรุงการยึดติดและความแข็งแรงของรอยเชื่อม

ในการพัฒนาแก้วและกลาสเซรามิกเพื่อเป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ประการแรกจะต้องพัฒนาการออกแบบองค์ประกอบของแก้วที่เหมาะสมซึ่งจะส่งผลต่อวัสดุให้มีคุณสมบัติตามที่ต้องการ ค่า CTE อุณหภูมิอ่อนตัว ( $T_s$ ) ของแก้ว พฤติกรรมการยึดติดและความหนืดของแก้วที่อุณหภูมิการปิดผนึกซึ่งสมบัติทั้งหมดนี้ต้องอยู่ในช่วงที่ต้องการ ตัวอย่างเช่น แก้วต้องมีความเหลวเพียงพอที่อุณหภูมิของการปิดผนึกเพื่อให้แก้วสามารถเกาะบนพื้นผิวที่ต้องการจะปิดผนึกได้ แต่ต้องไม่ให้ของเหลวไหลออกมาจากระหว่างพื้นผิวเพราะจะทำให้เกิดช่องว่างและการรั่วไหลตามมา นอกจากนี้ สำหรับองค์ประกอบของแก้วที่เตรียมไว้เพื่อขึ้นรูปเป็นกลาสเซรามิกจำเป็นต้องมีการปรับองค์ประกอบของแก้วตั้งแต่แรกและกำหนดอุณหภูมิที่จะให้ความร้อนเพื่อควบคุมอัตราการตกผลึกและลักษณะของเฟสผลึก

ประการที่สองในการพัฒนาแก้วและกลาสเซรามิกกันรั่ว คือต้องทำให้ค่า CTE ของวัสดุมีเสถียรภาพในระยะเวลานานที่อุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ซึ่งสามารถทำได้โดยการเลือกแก้วที่ยังคงมีลักษณะคล้ายแก้วอยู่เมื่อผ่านอุณหภูมิการใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงเป็นเวลานาน

ประการที่สามและอาจสำคัญที่สุดในการออกแบบองค์ประกอบของแก้วและกลาสเซรามิกกันรั่วคือการควบคุมปฏิกิริยาขององค์ประกอบเหล่านี้ด้วยส่วนประกอบของโลหะออกไซด์ แก้วและกลาสเซรามิกมักจะยึดติดได้อย่างดีกับ YSZ โดยมีปฏิสัมพันธ์ทางเคมีเพียงเล็กน้อย แต่มีแนวโน้มที่จะก่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างผิวหน้าเช่นแบเรียมโครเมต ( $BaCrO_4$ ) กับออกไซด์ที่เหลือน้อยของโลหะ ด้วยระยะเวลาที่ยาวนานที่อุณหภูมิในการทำงานของชั้นเซลล์ จะทำให้เฟสเหล่านี้มีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้นและกลายเป็นพื้นผิวที่มีรูพรุน ซึ่งจะให้ความแข็งแรงของผิวหน้าระหว่างรอยต่ออ่อนแอลงและอาจนำไปสู่การเกิดรอยแตกได้ ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการออกแบบโลหะชนิดใหม่ซึ่งก่อให้เกิดการยึดติดที่มากขึ้นและเกิดปฏิกิริยากับออกไซด์น้อย นอกจากนี้ยังสามารถปรับแต่งองค์ประกอบของแก้วเพื่อลดปริมาณส่วนประกอบที่จะก่อให้เกิดปฏิกิริยานั้น

## 2.5.2 วัสดุกันรั่วแบบกอดอัด

วัสดุกันรั่วแบบกอดอัดจะใช้วัสดุที่สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้โดยที่วัสดุจะไม่ยึดติดกับส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง แต่ใช้เป็นปะเก็น ดังนั้นการปิดผนึกจะเกิดขึ้นเมื่อมีการให้แรงกอดอัดเข้าไป เนื่องจากวัสดุกันรั่วจะอยู่ติดกับกับพื้นผิวที่อยู่ติดกันและอยู่ภายใต้การกอดอัดที่คงที่ในระหว่างการใช้งาน นั่นคือพื้นผิวปิดผนึกสามารถเลื่อนผ่านกันและกันได้โดยไม่ทำให้เกิดความเสียหายในตัวและส่วนประกอบของชั้นเซลล์แต่ละชั้นสามารถขยายและหดตัวระหว่างที่ผ่าน

วัฏจักรความร้อนโดยไม่จำเป็นต้องคำนึงถึงความเข้ากันได้ของค่า CTE นอกจากนี้ยังสามารถซ่อมแซมชั้นของเซลล์ในระยะกลางของการใช้งานได้ด้วยการปลดปล่อยแรงกดอัด การถอดชิ้นส่วนของชั้นเซลล์และการเปลี่ยนชิ้นส่วนเซลล์ที่เสียหายหรือการแยกส่วนประกอบของเซลล์ อย่างไรก็ตามในการใช้วัสดุกันรั่วแบบกดอัดในชั้นเซลล์ จำเป็นต้องมีเครื่องวัดแรงเพื่อรักษาระดับการกดอัดที่ต้องการบนชั้นเซลล์ตลอดช่วงของการทำงาน และส่วนประกอบของชั้นเซลล์จะต้องสามารถทนต่อแรงกดอัดได้

### ● ปะเก็นโลหะ

โลหะมีตระกูล เช่น ทองและเงินอาจมีความเป็นไปได้ในการใช้เป็นวัสดุกันรั่วภายใต้ความดันภายนอกที่อุณหภูมิการทำงานของชั้นเซลล์ แต่แน่นอนว่าโลหะมีตระกูลพวกนี้มีราคาค่อนข้างสูง นอกจากนี้ประสิทธิภาพในการทำงานของวัสดุกันรั่วที่ทำจากเงินจะเสื่อมสภาพอย่างรุนแรงเนื่องจากเงินมีความเสถียรต่ำมากในบรรยากาศออกซิเดชันและรีดักชัน [44] โลหะผสมที่ทนต่อการเกิดออกซิเดชัน อย่างเช่น เหล็กกล้าไร้สนิมและโลหะผสมฐานนิกเกิลจะได้รับความสนใจในการนำมาใช้เป็นวัสดุกันรั่ว แต่ข้อมูลเกี่ยวกับประสิทธิภาพของวัสดุกันรั่วเหล่านี้มีน้อยมาก อย่างไรก็ตามข้อเสียที่เห็นได้ชัดของวัสดุเหล่านี้ คือ มีการนำไฟฟ้าที่สูงซึ่งอาจนำไปสู่การลัดวงจรภายในได้

## 2.6 การใช้แก้วเป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

### 2.6.1 คุณสมบัติที่สำคัญของวัสดุกันรั่ว

คุณสมบัติที่สำคัญที่สุดของวัสดุกันรั่วมีอยู่สองคุณสมบัติหลัก ๆ คือ มีค่า  $T_s$  ของแก้วและค่า CTE อยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง  $T_s$  ของแก้วควรจะมีค่าต่ำพอที่จะช่วยให้แก้วเกิดการแพร่กระจายอย่างเหมาะสมบนพื้นผิวปิดผนึกที่อุณหภูมิการปิดผนึก แต่ก็ควรจะสูงพอที่จะหลีกเลี่ยงการบิ้อออกของแก้วจากชั้นเซลล์ที่อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง สำหรับแก้วในอุดมคติควรจะมีค่า  $T_s$  ในช่วงอุณหภูมิ 550-750 องศาเซลเซียส ค่า CTE ของแก้วควรใกล้เคียงกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง คือ yttria stabilized zirconia (YSZ) และแผ่นโลหะ โดย YSZ มีค่า CTE ที่  $10.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ดังนั้นแก้วควรมีค่า CTE อยู่ในช่วง  $9-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

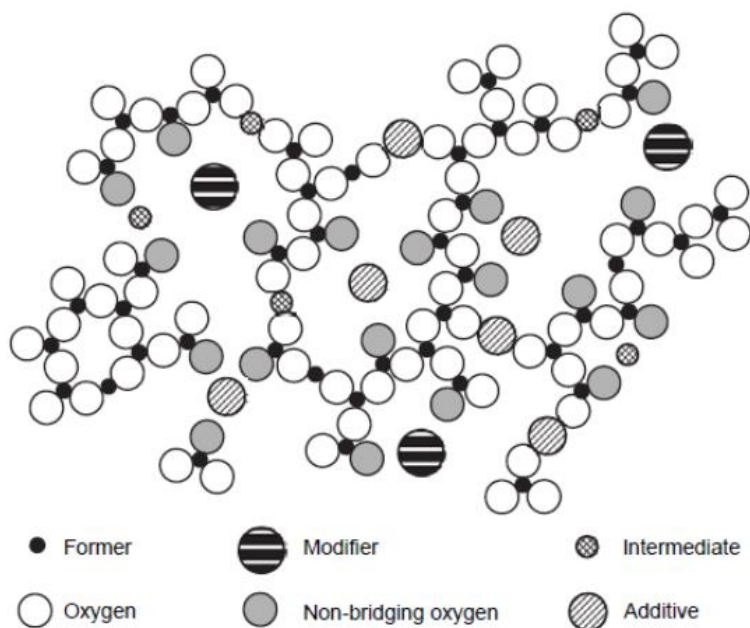
คุณสมบัติที่จำเป็นอีกอย่างหนึ่ง คือ ต้องมีความต้านทานไฟฟ้าสูงที่อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง โดยทั่วไปแก้วมีความต้านทานไฟฟ้าสูงมากในอุณหภูมิปกติ แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้นความต้านทานไฟฟ้าของแก้วจะลดลงเนื่องจากชนิดของไอออนที่แตกต่างกันมีการเคลื่อนไหวไปมามากขึ้น [45] นอกจากนี้แก้วควรมีพฤติกรรมกรรมการยึดติดที่ดีกับพื้นผิวที่จะปิดผนึกทั้งกับแผ่นโลหะและ YSZ

แก้วที่ใช้เป็นวัสดุกันรั่วควรมีความเฉื่อยทางเคมีในระดับสูงต่อการเกิดปฏิกิริยากับแผ่นโลหะ และ YSZ ทั้งในบรรยากาศออกซิเดชันและรีดักชัน นอกจากนี้แก้วที่ใช้กันรั่วควรมีเสถียรภาพทางเคมี และเฟสในระยะยาวภายใต้สภาวะการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

## 2.7 การออกแบบองค์ประกอบของแก้วสำหรับวัสดุกันรั่ว

การออกแบบองค์ประกอบของแก้วสำหรับวัสดุกันรั่วที่เหมาะสมสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งต้องใช้ความเข้าใจอย่างละเอียดเกี่ยวกับผลกระทบของแต่ละองค์ประกอบต่อสมบัติของแก้ว ดังนั้นเพื่อที่จะสรุปองค์ประกอบของแก้วที่เหมาะสมอย่างน้อยเราจึงควรรู้ถึงผลกระทบของออกไซด์ที่แตกต่างกันต่อสมบัติของแก้ว

แก้วออกไซด์ในหลายระบบมักจะประกอบด้วยโครงสร้างของแก้ว ตัวปรับโครงสร้างของแก้ว และสารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวกลาง โครงสร้างของแก้วที่ประกอบไปด้วยส่วนประกอบทั้งหมดแสดงไว้ดังรูปที่ 2.7 [46] สารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นโครงสร้างของแก้วจะมีหน้าที่ในการสร้างโครงข่ายสามมิติแบบสุมต่อเนื่องกันไปในโครงสร้างของแก้ว สารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวปรับโครงสร้างของแก้วจะไม่สามารถสร้างโครงข่ายอย่างต่อเนื่องได้และผลกระทบของสารประกอบออกไซด์เหล่านี้มักจะทำให้โครงข่ายของแก้วอ่อนแอลง ในทางกลับกันสารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวกลางถึงแม้ว่าจะไม่สามารถสร้างโครงข่ายแก้วได้ แต่สารประกอบออกไซด์เหล่านี้สามารถเป็นส่วนหนึ่งในโครงข่ายของแก้วได้



รูปที่ 2.7 โครงสร้างเครือข่ายของแก้ว

### 2.7.1 โครงสร้างของแก้ว

ออกไซด์หลักที่ทำหน้าที่เป็นโครงสร้างของแก้ว ได้แก่  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$  แต่สารออกไซด์อื่น ๆ ยกเว้น  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  และ  $\text{P}_2\text{O}_5$  ทั้งหมดจะไม่มีคุณสมบัติที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนจะทำให้ความเสถียรของสารเหล่านี้ลดลง [47] การใช้  $\text{P}_2\text{O}_5$  เป็นโครงสร้างแก้วสำหรับใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับ SOFC มีข้อจำกัดเนื่องจากแก้วฐานฟอสเฟตมีค่า CTE ต่ำ [40] และมีความแข็งแรงต่ำอีกทั้งยังมีความไม่เสถียรทางเคมีในสถานะที่มีความชื้น แต่เมื่อใช้  $\text{P}_2\text{O}_5$  ร่วมกันกับ  $\text{SiO}_2$  จะช่วยเพิ่มแนวโน้มในการตกผลึกของแก้วฐานซิลิเกต [48] สำหรับการใช้น้ำ  $\text{B}_2\text{O}_3$  เป็นโครงสร้างแก้วจะทำให้แก้วมีค่า  $T_g$  ต่ำและสามารถละลายน้ำได้ แต่เมื่อใช้  $\text{B}_2\text{O}_3$  ร่วมกันกับ  $\text{SiO}_2$  จะช่วยลดความหนืดและแนวโน้มในการตกผลึกของแก้วฐานซิลิเกต แต่จะกลายเป็นสารประกอบที่ระเหยได้เมื่อมีไอน้ำ [49] ดังนั้น  $\text{SiO}_2$  จึงเป็นแก้วที่นิยมนำมาใช้เป็นโครงสร้างแก้วมากที่สุดเนื่องจากมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงทั้งในบรรยากาศออกซิเดชันและรีดักชัน

### 2.7.2 ตัวปรับโครงสร้างของแก้ว

ออกไซด์ของโลหะแอลคาไล ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) ทำหน้าที่เป็นฟลักซ์และเพิ่มค่า CTE ในขณะที่ยังช่วยลด  $T_g$  ของแก้ว แต่สารประกอบออกไซด์เหล่านี้ อาจทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีอย่างรุนแรงระหว่างแก้วและส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงที่อยู่ติดกัน (โลหะ) ซึ่งอาจส่งผลให้เกิดความผันผวนที่เพิ่มขึ้นของโครเมียมและเกิดความเสียหายต่อขั้วแคโทด [50] นอกจากนี้ไอออนของโลหะเหล่านี้ยังมีขนาดเล็กและมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่อุณหภูมิจำกัดการทำงานของ SOFC สูงมากซึ่งอาจทำให้ความต้านทานไฟฟ้าของแก้วลดลงอย่างมากที่อุณหภูมิสูงขึ้น  $\text{Li}_2\text{O}$  เป็นฟลักซ์ที่มีการใช้งานมากที่สุดและช่วยลดความหนืดของแก้ว ในทำนองเดียวกัน ถ้าในแก้วมี  $\text{Na}_2\text{O}$  และ  $\text{K}_2\text{O}$  อยู่ในปริมาณที่สูงจะเป็นการเพิ่มแนวโน้มในการตกผลึกของแก้ว [51, 52] ในหมู่โลหะแอลคาไลน์เอิร์ท ออกไซด์ของ  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  และ  $\text{BaO}$  ทั้งหมดจะถูกเติมเข้าไปในแก้วเพื่อใช้เป็นวัสดุกันรั่ว การเติม  $\text{MgO}$  จะช่วยลดความหนืดของแก้วที่อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียส [48] และลดแนวโน้มในการที่จะเกิดผลึกของแก้ว การเติม  $\text{CaO}$  จะทำหน้าที่เป็นฟลักซ์และลดความหนืดของแก้วขณะช่วยเพิ่มค่า CTE ด้วย ในบรรดาออกไซด์ของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท การเติม  $\text{SrO}$  และ  $\text{BaO}$  จะทำให้ความหนืดของแก้วลดลงมากที่สุดในช่วง  $T_g$  ของแก้ว [53, 54] และช่วยเพิ่มค่า CTE ของแก้ว [55] แต่ปัญหาในการเติม  $\text{BaO}$  คือ การเกิดเฟส celsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) ซึ่งมีค่า CTE ที่ต่ำมาก ( $2.29 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ในกลุ่มของออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน การเติม  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  จะทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันของแก้วและอาจทำให้เกิดการนำไฟฟ้าได้ [48] การเติม  $\text{Y}_2\text{O}_3$  จะช่วยเพิ่ม  $T_g$  และค่า CTE [56] ในกลุ่มของออกไซด์ของธาตุหายาก การเติม  $\text{La}_2\text{O}_3$  จะช่วยเพิ่มค่า CTE เป็นอย่างมาก (คล้ายกับ  $\text{SrO}$  และ  $\text{BaO}$ )

[57] นอกจากนี้การเติม  $\text{La}_2\text{O}_3$  ยังช่วยเพิ่มค่า CTE และ  $T_g$  มากกว่า  $\text{Y}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [58] สำหรับ ออกไซด์ธาตุหายากอื่น ๆ จะมีสมบัติคล้ายคลึงกับ BaO และ SrO

### 2.7.3 สารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวกลาง

ถึงแม้ว่าออกไซด์ของโลหะทรานซิชันอาจช่วยปรับปรุงการยึดเกาะของแก้วกับโลหะได้ [59] แต่ออกไซด์ของโลหะส่วนใหญ่จะทำให้เกิดการนำไฟฟ้าในแก้วที่อุณหภูมิสูงด้วยกระบวนการกระโดดของอิเล็กตรอน [48] การเติม  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Cu}_2\text{O}$  เป็นที่รู้กันดีว่าจะช่วยทำให้เกิดการนำไฟฟ้าในแก้ว [60] การเติม  $\text{TiO}_2$  จะช่วยกระตุ้นการตกผลึกโดยการทำหน้าที่เป็นสารที่ช่วยในการก่อผลึก อีกทั้งยังสามารถทำให้เกิดการแยกเฟสในแก้วและมีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสที่รอยต่อระหว่างผิวหน้า [61] นอกจากนี้การเติม  $\text{TiO}_2$  ยังทำให้ค่า CTE ของแก้วลดลง การเติม  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  จะช่วยลดความตึงผิวของแก้วและทำให้เกิดพฤติกรรมการไหลตัวของแก้วดีขึ้น [62] แต่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและทำปฏิกิริยากับ BaO เกิดเป็น  $\text{BaCrO}_4$  [9] ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดสถานะที่ไม่ดีต่อข้อแคะโหด การเติม ZnO จะช่วยลดความหนืดและค่า CTE ของแก้ว [63] การเติม  $\text{ZrO}_2$  จะช่วยลดค่า CTE และเพิ่มความหนืดของแก้ว นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มความทนทานต่อสารเคมีของแก้วซิลิเกตแม้ว่าจะมีอยู่ในปริมาณที่น้อยมาก แต่การเติม  $\text{ZrO}_2$  ทำให้สมบัติในการเชื่อมต่อไม่ดี [63] การเติม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ทำหน้าที่เป็นฟลักซ์และชะลอการตกผลึกหากมีอยู่ในปริมาณที่น้อยมาก [64] นอกจากนี้ยังเพิ่มความทนทานต่อสารเคมีของแก้ว [65] ตารางที่ 2.1 สรุปอิทธิพลของสารประกอบออกไซด์ต่าง ๆ ต่อสมบัติของแก้วซิลิเกต

ตารางที่ 2.1 อิทธิพลของสารประกอบออกไซด์ต่าง ๆ ต่อคุณสมบัติของแก้วซิลิเกต

ออกไซด์ต่าง ๆ	อิทธิพลต่อสมบัติของแก้ว
$\text{SiO}_2$	องค์ประกอบหลักของแก้วที่ทำหน้าที่เป็นโครงสร้างของแก้ว
$\text{B}_2\text{O}_3$	ลดความหนืดและความทนทานต่อสารเคมีของแก้ว, เพิ่มการขยายตัว
$\text{Al}_2\text{O}_3$	ระงับการตกผลึก, เป็นฟลักซ์ที่ดี
$\text{La}_2\text{O}_3$	ควบคุมลักษณะความหนืด
CaO, MgO	เพิ่มค่า CTE
ZnO	ตัวรีดิวซ์, ปรับปรุงฟลักซ์
$\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , NiO	สารช่วยในการก่อผลึก
CuO, MnO, NiO	ช่วยเพิ่มการยึดเกาะ
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$	ลดความตึงผิว
BaO, SrO	ฟลักซ์, เพิ่มค่า CTE

ค่า CTE ของแก้วเป็นฟังก์ชันต่อเนื่องขององค์ประกอบของแก้วและออกไซด์ของธาตุแต่ละชนิดจะมีผลต่อค่า CTE ของแก้ว ออกไซด์ที่มีค่าความเป็นไอออนบวกต่ำจะเพิ่มค่าการขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วมากกว่าออกไซด์ที่มีค่าความเป็นไอออนบวกสูง (เช่น  $\text{Na}_2\text{O}$  จะเพิ่มค่าการขยายตัวมากกว่า  $\text{MgO}$ ) สำหรับออกไซด์ที่มีค่าความเป็นไอออนบวกเท่ากัน ไอออนที่มีขนาดใหญ่จะมีผลต่อการเพิ่มขึ้นมากกว่าไอออนที่มีขนาดเล็ก (เช่น  $\text{Cs}_2\text{O}$  จะเพิ่มค่าการขยายตัวมากกว่า  $\text{Na}_2\text{O}$ ) [66-68]

## 2.8 องค์ประกอบของแก้วที่ใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

ออกไซด์ของแก้วทั้งสามชนิด ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  และ  $\text{SiO}_2$ ) เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งที่มีประสิทธิภาพ แก้วฐาน  $\text{B}_2\text{O}_3$  มีแนวโน้มที่จะเกิดการระเหยที่มากเกินไปในสภาพแวดล้อมของ SOFC แก้วที่มีปริมาณ  $\text{B}_2\text{O}_3$  สูงในระบบ  $\text{SrO-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ได้นำมาทดลองใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับ SOFC แต่แก้วในระบบนี้มีจุดอ่อนตัวที่ต่ำมาก สำหรับแก้วฐาน  $\text{P}_2\text{O}_5$  นั้นสามารถปรับลดการระเหยได้ แต่ค่า CTE ของแก้วที่ได้จะต่ำเกินไปและมีความแข็งแรงเชิงกลต่ำ ดังนั้นแก้วฐาน  $\text{SiO}_2$  จึงเหมาะสำหรับนำมาใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับ SOFC มากที่สุด การเติมธาตุแอลคาไลลงไปแก้วฐาน  $\text{SiO}_2$  มีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยากับส่วนประกอบของ SOFC ค่อนข้างมากและสารประกอบแอลคาไลออร์ซิลิเกตมีค่า CTE ต่ำมาก [69] แต่แก้วแอลคาไลน์เอิร์ทซิลิเกตและแก้วลูมินิซิลิเกตที่มีธาตุแอลคาไลน์เอิร์ทเป็นส่วนประกอบมีแนวโน้มค่า CTE ที่ดีขึ้น [70] นอกจากนี้แก้วเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะเกิดการตกผลึกและเกิดเป็นกลาสเซรามิก ส่วนใหญ่มีศึกษาแก้วในสองระบบ คือ แก้วในระบบที่มีแบเรียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ และแก้วในระบบที่ไร้แบเรียมเป็นส่วนประกอบ

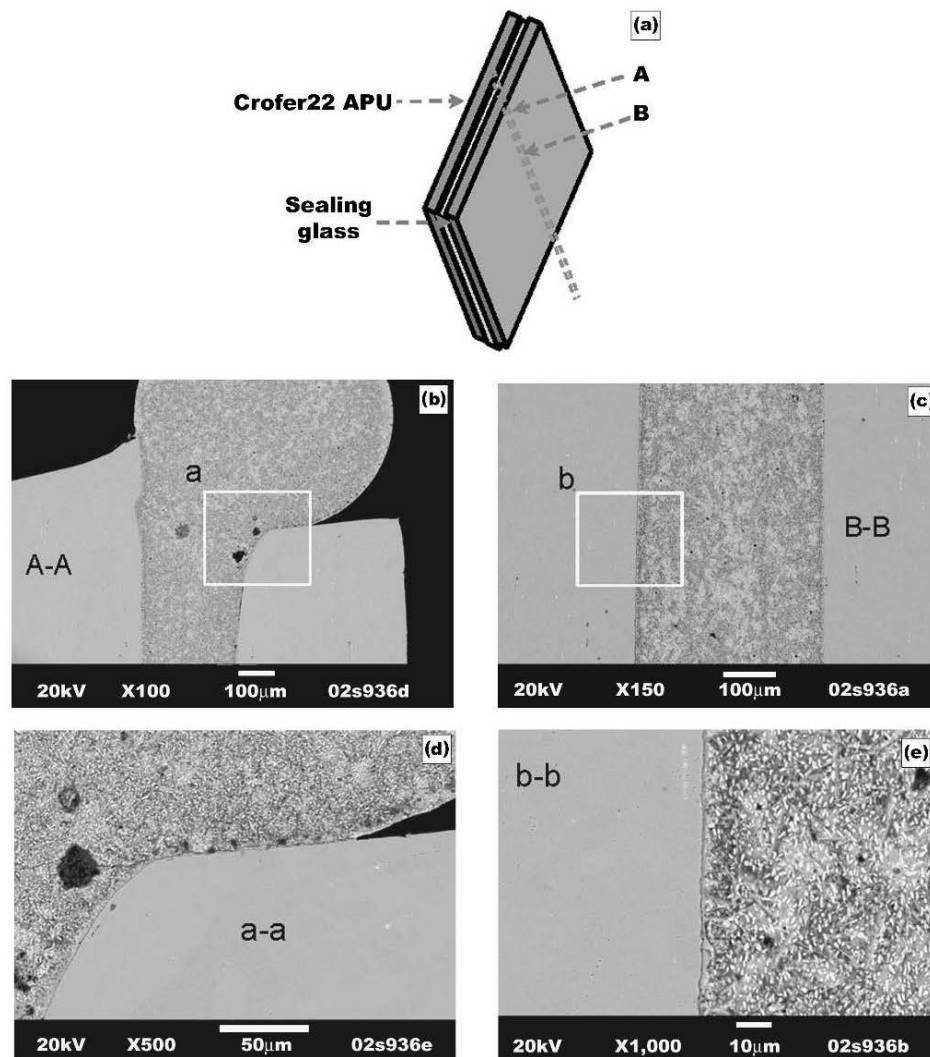
ในกรณีของแก้วที่มีแบเรียมเป็นส่วนประกอบ การตกผลึกจะช่วยเพิ่มการขยายตัวเชิงความร้อน การเพิ่มขึ้นของค่า CTE นี้เป็นผลมาจากการเกิดผลึกแบเรียมซิลิเกต ( $\text{BaSiO}_3$ ) ซึ่งมีค่า CTE สูง ( $9\text{-}13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [71]

แก้วที่มีแบเรียมเป็นส่วนประกอบในระบบ  $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง โดยศึกษาความเข้ากันได้ของแก้วกับ YSZ และแก้วกับแผ่นโลหะเชื่อมต่อ [9] แก้วที่มีแบเรียมเป็นส่วนประกอบจะเชื่อมต่อเป็นเนื้อเดียวกันอย่างต่อเนื่องกับ YSZ และไม่มีปฏิกิริยาที่สำคัญเกิดขึ้นระหว่างแก้วกับ YSZ และมีการยึดเกาะที่แข็งแรงเนื่องจากการเชื่อมต่อกันทางกลของสองพื้นผิว สำหรับโลหะผสมที่มีโครเมียมเป็นส่วนประกอบ เช่น เหล็กกล้าไร้สนิม 446 และ AL29-4C แก้วที่มีแบเรียมเป็นส่วนประกอบจะไม่เชื่อมต่อเป็นเนื้อเดียวกันกับโลหะ ขอบเขตและลักษณะของการปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างแก้วกับโลหะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของแก้วและโลหะผสม และสภาวะการสัมผัสกันของแก้วกับโลหะ ที่ขอบของผิวหน้าบริเวณรอยต่อระหว่างโลหะกับแก้วซึ่งมีออกซิเจนอยู่

แก้วจะทำปฏิกิริยากับโลหะและก่อตัวเป็นสารประกอบ  $BaCrO_4$  ซึ่งจะนำไปสู่การแยกตัวของแก้วออกจากแผ่นโลหะเหล็กกล้าไร้สนิม เนื่องจากความไม่สมดุลของการขยายตัวเชิงความร้อน เนื่องจาก  $BaCrO_4$  มีค่า CTE สูง ( $\alpha_a = 16.5$ ,  $\alpha_b = 33.8$ ,  $\alpha_c = 20.4 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) บริเวณผิวหน้ารอยต่อระหว่างแก้วกับโลหะจะมีลักษณะความพรุนตัวเนื่องจากการสะสมของไอระเหยจากปฏิกิริยาของ Cr กับน้ำที่ละลายและสารตกค้างจากออกไซด์ของธาตุแอลคาไลในแก้ว

ในบรรดาโลหะผสมที่มีโครเมียมเป็นส่วนประกอบความเข้ากันได้ของ Crofer22 APU กับแก้วที่มีแบเรียมเป็นส่วนประกอบจะดีกว่าการใช้เหล็กกล้าไร้สนิม 446 และ AL29-4C แก้วจะไม่ทำปฏิกิริยากับโลหะในบริเวณขอบมากเกินไป แต่ Crofer22 APU ยังไม่สามารถป้องกันการก่อตัวของ  $BaCrO_4$  และการก่อตัวของความพรุนได้ ปัญหาเหล่านี้จะเกิดขึ้นหลังจากที่ใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเป็นระยะเวลานาน ดังในงานวิจัยของ Z.Yang และคณะ [9] ซึ่งได้ศึกษาความเสถียรทางเคมีของผิวหน้าบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วแบเรียมแคลเซียมอลูมิเนียมซิลิเกตและ Crofer22 APU ซึ่งรูปที่ 2.8 (a) แสดงให้เห็นการเชื่อมต่อระหว่างแก้วกับ Crofer22 APU เมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากผลการทดลอง พบว่า ภาพ SEM จากขอบและพื้นที่ภายในของส่วนตัดขวางของรอยต่อ ซึ่งนำเสนอในรูปที่ 2.8 (b) และ (c) ตามลำดับ ส่วนพื้นที่ที่ทำเครื่องหมาย a ในรูปที่ 2.8 (b) และ b ในรูปที่ 2.8 (c) จะขยายใหญ่ขึ้นในรูปที่ 2.8 (d) และ (e) ตามลำดับ ปรากฏว่าโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวระหว่างรอยต่อของแก้วกับ Crofer22 APU โดยทั่วไปส่วนตัดขวางของรอยต่อทั้งหมดมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน นอกจากนี้กลาสเซรามิกกันรั่วก็ยังคงยึดติดกับแผ่นโลหะเหล็กกล้าไร้สนิมได้ดีและไม่มีช่องว่าง รูพรุน หรือปฏิกิริยาระหว่างแก้วและแผ่นโลหะเกิดขึ้น

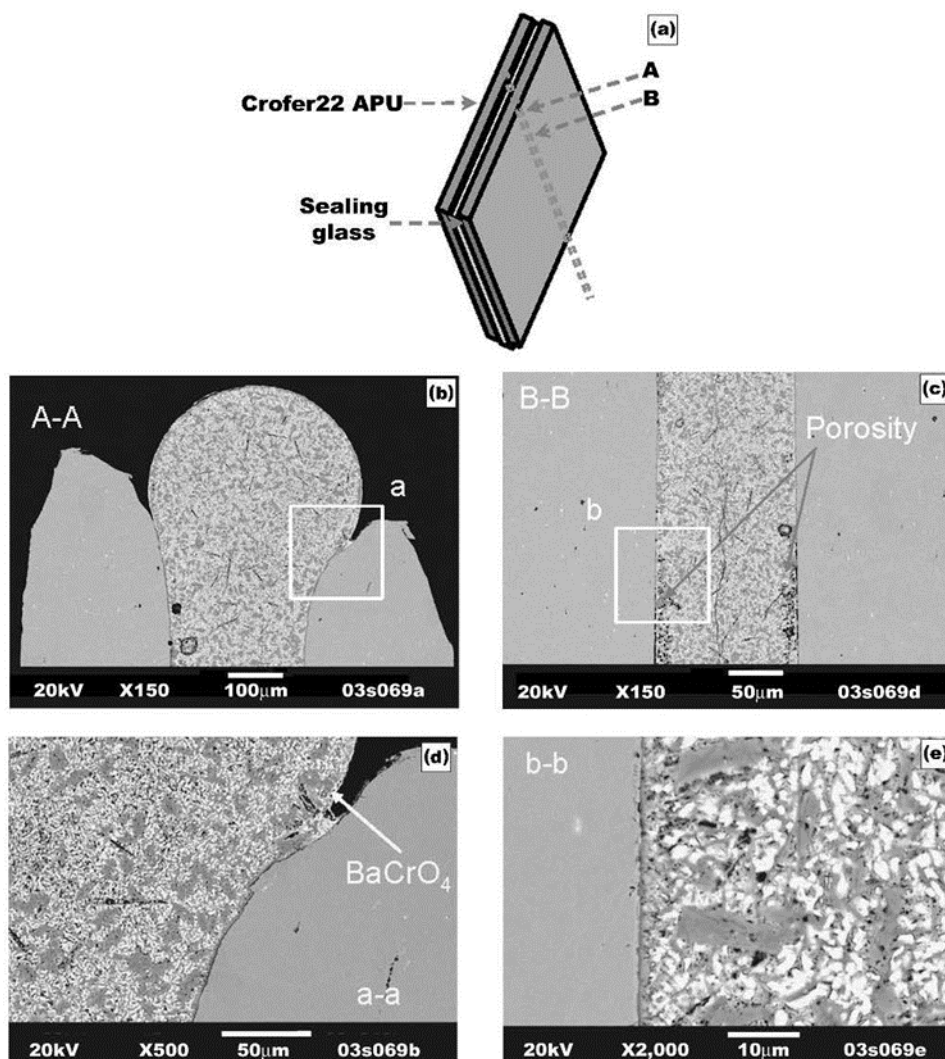




รูปที่ 2.8 ปฏิกริยาที่พื้นผิวบริเวณรอยต่อระหว่างกลาสเซรามิกกันรั่ว G18 และเหล็กกล้าไร้สนิม Crofer22 APU: (a) ภาพประกอบของชิ้นงานที่ประกบแล้ว (Crofer22 APU/G18/Crofer22 APU) และภาพ SEM ของส่วนตัดขวางที่: (b) ส่วนขอบของบริเวณ A, (c) พื้นที่ด้านในบริเวณ B, (d) ภาพขยายจากบริเวณที่มีเครื่องหมาย a ในรูป (b) และ (e) ภาพขยายจากบริเวณที่มีเครื่องหมาย b ในรูป (c) เมื่อชิ้นงานประกบผ่านกระบวนการทางความร้อนในอากาศที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามด้วย 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เพื่อตรวจสอบความเสถียรทางเคมีในระยะยาวระหว่าง Crofer22 APU และแก้ว แผ่น Crofer22 APU สองแผ่นจะถูกเชื่อมโดยแก้วแบเรียมแคลเซียมอลูมิโนซิลิเกต (รูปที่ 2.9 (a)) ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำไปผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (แทนก่อนหน้านี้ 4 ชั่วโมง) หลังจากผ่านกระบวนการทางความร้อนเป็นระยะเวลานานขึ้น พบว่า กลาสเซรามิกถูกบีบออกมาในระหว่างที่ทำการเผา กลาสเซรา

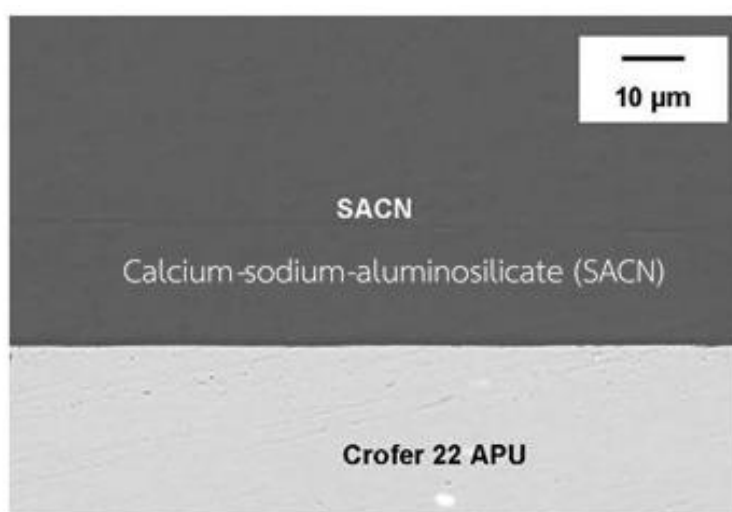
มิกกันร้าวดูเหมือนจะยังคงเชื่อมต่อกันดีกับ Crofer22 APU ดังแสดงในรูปที่ 2.9 (b) และ (d) ซึ่งเป็นการขยายพื้นที่ที่ทำเครื่องหมายไว้ในรูปที่ 2.9 (b) อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์โดยละเอียดแสดงให้เห็นว่าปริมาณ  $BaCrO_4$  ที่ตรวจพบได้ เกิดขึ้นทั้งบนพื้นผิวของกลาสเซรามิกที่ถูกบีบออกและตามขอบของพื้นผิวบริเวณรอยต่อ นอกจากนี้ยังเกิดรูพรุนที่เห็นได้ชัดที่บริเวณด้านในของรอยต่อดังแสดงในรูปที่ 2.9 (c) และภาพขยายในรูปที่ 2.9 (e) แสดงให้เห็นถึงความพรุนและโครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวระหว่างรอยต่อของแก้วและ Crofer22 APU



รูปที่ 2.9 ปฏิกริยาที่พื้นผิวบริเวณรอยต่อระหว่างกลาสเซรามิกกันร้าว G18 และเหล็กกล้าไร้สนิม Crofer22 APU: (a) ภาพประกอบของชิ้นงานที่ประกบแล้ว (Crofer22 APU/G18/Crofer22 APU) และภาพ SEM ของส่วนตัดขวางที่: (b) ส่วนขอบของบริเวณ A, (c) พื้นที่ด้านในบริเวณ B, (d) ภาพขยายจากบริเวณที่มีเครื่องหมาย a ในรูป (b) และ (e) ภาพขยายจากบริเวณที่มีเครื่องหมาย b ในรูป (c) เมื่อชิ้นงานประกบผ่านกระบวนการทางความร้อนในอากาศที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามด้วย 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

แก้วและกลาสเซรามิกไร้แบเรียมเป็นอีกหนึ่งแนวทางในการพัฒนา เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการเกิดปฏิกิริยาของแบเรียมและโลหะผสมที่มีโครเมียมเป็นส่วนประกอบ

F. Smeacetto และคณะ [72] ได้ศึกษากลาสเซรามิกกันรั่วในระบบ  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  เพื่อใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง จากรูปที่ 2.10 แสดงส่วนตัดขวางของแก้วกับ Crofer22 APU ซึ่งจากการตรวจสอบโดยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและจุลวิเคราะห์ พบว่า ไม่มีการแพร่กระจายของ Cr จาก Crofer22 APU ไปยังกลาสเซรามิก นอกจากนี้ค่า CTE ของกลาสเซรามิกหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เท่ากับ  $10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ซึ่งสามารถเข้ากันได้กับโลหะผสม Crofer22 APU



รูปที่ 2.10 แสดงส่วนตัดขวางของแก้วกับ Crofer22 APU

N. Sasmal และคณะ [73] ได้ศึกษาผลกระทบของการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ต่อสมบัติของวัสดุกันรั่วไร้แบเรียมแอลคาไลน์เอิร์ทบอโรซิลิเกตในระบบแก้ว  $\text{SrO-CaO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  จากผลทดลอง พบว่า  $T_g$ ,  $T_s$  และ  $T_c$  ของแก้วจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ค่า CTE ของแก้วที่ปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ร้อยละ 4 โดยโมล เป็น  $11.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  นอกจากนี้แก้วในปริมาณการเจือนี้ยังแสดงให้เห็นถึงความแข็งแรงสูงกว่าปริมาณการเจืออื่น ๆ

A. Goel และคณะ [74] ได้ศึกษาผลกระทบของการเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ต่อการตกผลึกและสมบัติของกลาสเซรามิกฐานไดออกไซด์ที่มี  $\text{La}_2\text{O}_3$  เป็นส่วนประกอบ พบว่า ค่า CTE ของกลาสเซรามิกที่มีการเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  จะมีค่าสูงกว่ากลาสเซรามิกที่ไม่มีการเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  มีความเข้ากันได้ที่ดีของค่า CTE และการยึดติดที่ดีกับ Crofer22 APU แม้ว่าการนำไฟฟ้าของกลาสเซรามิกจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  แต่กลาสเซรามิกทั้งหมดยังคงแสดงสมบัติของฉนวนที่ดี

นอกจากนี้คณะวิจัยได้มีการศึกษาผลของการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ต่อสมบัติของกลาสเซรามิกกันรั่วในระบบ  $\text{SrO-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [75] จากผลการทดลอง พบว่า ค่า CTE ของกลาสเซรามิกจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  และค่า CTE อยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับการนำมาใช้งานเป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ( $9\text{-}12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) นอกจากนี้กลาสเซรามิกปราศจากแบเรียมในระบบนี้ยังแสดงการนำไฟฟ้าที่ต่ำ จึงสามารถบอกได้ว่ากลาสเซรามิกกันรั่วเหล่านี้มีประสิทธิภาพสำหรับการใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง

เนื่องจากกลาสเซรามิกกันรั่วสำหรับการประยุกต์ใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งควรมีค่า CTE ในช่วง  $9\text{-}12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ดังนั้นในงานวิจัยของ A. Theerapapvisetpong และคณะ [76] จึงได้ทำการศึกษากลาสเซรามิกกันรั่วไร้แบเรียมจากระบบ  $\text{CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ในงานวิจัยนี้องค์ประกอบของกลาสเซรามิกได้ถูกเลือกจากเฟสไดอะแกรมที่อยู่ในช่วงของเฟส åkermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) - forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) - anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) กลาสเซรามิกในระบบของเฟส åkermanite จะมีค่า CTE ที่สูง โดยอยู่ในช่วง  $10\text{-}11.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  จากการทดลองพบว่า ค่า CTE ของกลาสเซรามิกในระบบนี้อยู่ในช่วงที่เหมาะสมสำหรับการนำมาใช้งานเป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง โดยค่า CTE ที่สูงที่สุดของกลาสเซรามิกหลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าเป็น  $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

แม้ว่าออกไซด์ของโลหะจำพวกแอลคาไลน์เอิร์ททั้ง  $\text{MgO}$   $\text{CaO}$  และ  $\text{BaO}$  จะทำหน้าที่เป็นตัวปรับเปลี่ยนโครงสร้างของแก้ว แต่ก็มีความแตกต่างของความแรงของสนามไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า ซึ่งส่งผลต่อความแตกต่างของแนวโน้มในการตกผลึกและการเกิดปฏิกิริยากับวัสดุอื่น ๆ แก้วที่มี  $\text{BaO}$  และ  $\text{CaO}$  เป็นส่วนประกอบแสดงให้เห็นการตกผลึกและการเกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงกับโลหะ แก้วที่มี  $\text{CaO}$  เป็นส่วนประกอบจะทำปฏิกิริยากับ YSZ เกิดเป็น  $m\text{-ZrO}_2$  [61] ซึ่งเป็นเฟสที่ไม่พึงปรารถนาเนื่องจากมีปริมาตรจำเพาะสูงมากเมื่อเทียบกับ YSZ ปฏิกิริยาระหว่างแก้วที่มี  $\text{CaO}$  เป็นส่วนประกอบและ YSZ เกิดจากการแพร่ของ  $\text{Ca}$  ไปสู่ YSZ ในทางกลับกันแก้วที่มี  $\text{MgO}$  เป็นส่วนประกอบจะแสดงแนวโน้มในการตกผลึกน้อยกว่าเช่นเดียวกับการเกิดปฏิกิริยากับโลหะและ YSZ ที่รุนแรงน้อยกว่า แก้วที่มี  $\text{MgO}$  เป็นส่วนประกอบจะไม่ก่อให้เกิดปฏิกิริยาใด ๆ กับ YSZ นอกจากนี้ยังไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ใด ๆ ที่ผิวหน้าบริเวณรอยต่อกับโลหะที่มีโครเมียมเป็นส่วนประกอบด้วย

## 2.9 ผลขององค์ประกอบของแก้วต่อสมบัติของแก้วและกลาสเซรามิกกันรั่ว

### 2.9.1 สมบัติทางความร้อน

สมบัติทางความร้อนที่สำคัญ 3 ประการที่ควรพิจารณาสำหรับวัสดุกันรั่วจำพวกแก้วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง : อุณหภูมิสภาพแก้ว ( $T_g$ ) อุณหภูมิอ่อนตัวของแก้ว ( $T_s$ ) และค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (CTE)

- **อุณหภูมิสภาพแก้วและอุณหภูมิอ่อนตัวของแก้ว**

เนื่องจากค่า  $T_g$  และ  $T_s$  ของวัสดุกันรั่วจำพวกแก้วค่อนข้างมีความสำคัญ ดังนั้นค่า  $T_g$  ของวัสดุกันรั่วควรอยู่ต่ำกว่าอุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงเล็กน้อย เพื่อลดความเค้นทางความร้อนและรอยแตก สำหรับวัสดุกันรั่วที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิสูง อุณหภูมิปานกลางและอุณหภูมิต่ำจะต้องมีค่า  $T_g$  อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 750-850 องศาเซลเซียส 650-750 องศาเซลเซียสและ 450-650 องศาเซลเซียสตามลำดับ นอกจากนี้ค่า  $T_s$  ของแก้วควรสูงกว่าอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิง เพื่อหลีกเลี่ยงการไหลของแก้วที่มากเกินไป สำหรับวัสดุกันรั่วที่ใช้กับเซลล์เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิสูง อุณหภูมิปานกลางและอุณหภูมิต่ำ  $T_s$  ของแก้วควรอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 900-1000 องศาเซลเซียส 700-900 องศาเซลเซียส และ 500-700 องศาเซลเซียสตามลำดับ [33]

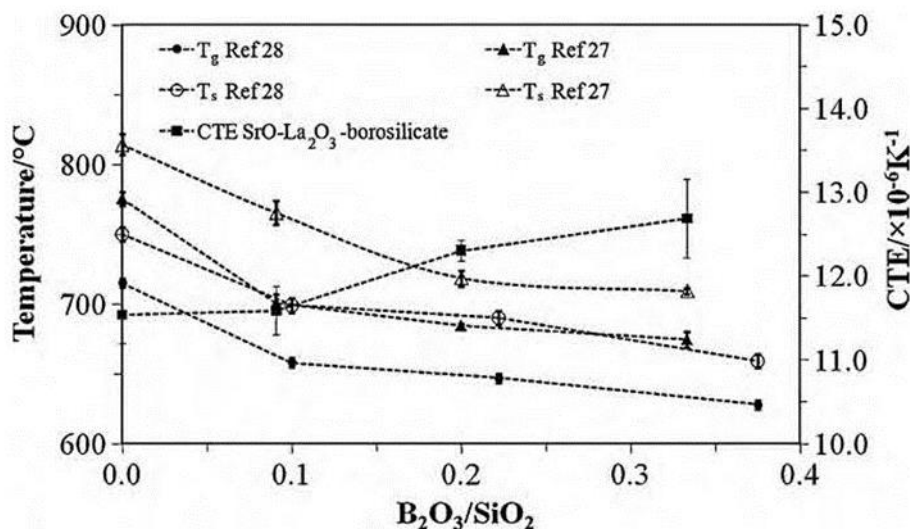
วัสดุกันรั่วจำพวกแก้วโดยทั่วไปมีโครงสร้างของแก้วร้อยละ 40-70 โดยโมล สำหรับแก้วซิลิเกต ค่า  $T_g$  อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 675-775 องศาเซลเซียสและ  $T_s$  ของแก้วอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 725-875 องศาเซลเซียส [77-80]  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วโดยทั่วไปจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ  $\text{SiO}_2$  เนื่องจากปริมาณออกซิเจนที่เชื่อมต่อ (Bridging Oxygens; BO) ที่สูงขึ้น การเชื่อมต่อเครือข่ายที่สูงขึ้นและ  $T_g$  และ  $T_s$  ของ  $\text{SiO}_2$  ที่สูงขึ้น สำหรับแก้วบอเร็ตจะมีค่า  $T_g$  อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 500-580 องศาเซลเซียส [42, 57, 72] เนื่องจากโบรอนออกไซด์บริสุทธิ์มีค่า  $T_g$  ที่ต่ำ (ประมาณ 275 องศาเซลเซียส) ทำให้แก้วที่มีโบรอนออกไซด์เป็นส่วนประกอบจะมีค่า  $T_g$  ที่ต่ำ [81, 82] สำหรับแก้วบอโรซิลิเกตจะมีค่า  $T_g$  อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 480-740 องศาเซลเซียสและค่า  $T_s$  ของแก้วอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 600-750 องศาเซลเซียส [83-85]  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วจะลดลง 50-100 องศาเซลเซียส โดยการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วน  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ดังแสดงในรูปที่ 2.11 [79] สาเหตุดังต่อไปนี้ ประการแรก การเพิ่มปริมาณ  $\text{B}_2\text{O}_3$  จะช่วยลดความน่าจะเป็นของการโคออร์ดิเนชันของซิลิคอนกับ  $\text{BO}_4$  และทำให้โครงสร้างของแก้วมีความแข็งแรงน้อยลง ดังนั้น  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วจะลดลง ประการที่สองการเพิ่มปริมาณ  $\text{B}_2\text{O}_3$  จะเพิ่มสัดส่วนของออกซิเจนที่ไม่ได้เชื่อมต่อซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างของบอเร็ตและซิลิเกต ปริมาณออกซิเจนที่ไม่ได้เชื่อมต่อที่สูงขึ้นทำให้การเชื่อมต่อของเครือข่ายลดลงและทำให้  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วลดลง [79, 86]

วัสดุกันรั้วจำพวกแก้วโดยทั่วไปมีตัวปรับโครงสร้างของแก้วร้อยละ 20-45 โดยโมล  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วอยู่ในช่วงค่อนข้างกว้าง เนื่องจากส่วนประกอบของออกไซด์ของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทที่อยู่ในแก้ว แก้วบอโรซิลิเกตที่มีแบเรียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบจะมีค่า  $T_g$  อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 500-675 องศาเซลเซียส ค่า  $T_s$  ของแก้วอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 650-750 องศาเซลเซียส [49, 77, 80] แก้วในระบบ  $SrO-Al_2O_3-La_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  [87, 88] มีค่า  $T_g$  อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 625-775 องศาเซลเซียส ค่า  $T_s$  ของแก้วอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 700-825 องศาเซลเซียส แก้วบอโรซิลิเกตที่มีแมกนีเซียมออกไซด์และแคลเซียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ [41, 83] มีค่า  $T_g$  อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 610-720 องศาเซลเซียส ออกไซด์ของตัวปรับโครงสร้างจะลด  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วลงในแก้วซิลิเกต สำหรับแก้วในระบบ  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  และ  $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  การเพิ่มขึ้นของออกไซด์ของโลหะแอลคาไลร้อยละ 5-10 โดยโมล จะทำให้  $T_g$  ลดลง 30-270 องศาเซลเซียสและ  $T_s$  ของแก้วจะลดลง 60-300 องศาเซลเซียส [89, 90] ส่วนแก้วซิลิเกตนั้น การเพิ่มปริมาณ  $Na_2O$  ร้อยละ 5 โดยโมลจะทำให้  $T_g$  ลดลงประมาณ 270 องศาเซลเซียส (จาก 786 ถึง 515 องศาเซลเซียส) และ  $T_s$  ของแก้วลดลงประมาณ 300 องศาเซลเซียส (จาก 910 ถึง 607 องศาเซลเซียส) [89]

สำหรับวัสดุกันรั้วจำพวกแก้วซิลิเกต  $Al_2O_3$  เป็นสารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวกลาง (intermediate) ที่ถูกใช้บ่อยที่สุด โดยทั่วไปอยู่ที่ร้อยละ 5-10 โดยโมล  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วจะเพิ่มขึ้นถ้า  $Al_2O_3$  ทำหน้าที่เป็นโครงสร้างของแก้ว เนื่องจากระดับการเชื่อมต่อเครือข่ายที่สูงและสัดส่วนของออกซิเจนที่ไม่ได้เชื่อมต่อ (Non-Bridging Oxygens; NBO) ที่ต่ำ  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วจะลดลงถ้า  $Al_2O_3$  ทำหน้าที่เป็นตัวปรับโครงสร้างของแก้ว เนื่องจากระดับการเชื่อมต่อเครือข่ายที่ต่ำและสัดส่วนของ NBO ที่สูง มีรายงานว่า  $T_g$  เพิ่มขึ้น 20 องศาเซลเซียส (จาก 625 ถึง 645 องศาเซลเซียส) เมื่อปริมาณของ  $Al_2O_3$  เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 9.5 ถึง 17 โดยโมลในแก้วระบบ  $SrO-Al_2O_3-La_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  [91] การศึกษาอื่นแสดงให้เห็นว่า  $T_g$  ลดลง 30 องศาเซลเซียส (จาก 638 ถึง 608 องศาเซลเซียส) ในแก้วบอโรซิลิเกตที่มีแคลเซียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ เมื่อปริมาณของ  $Al_2O_3$  เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 6.9 เป็น 17.0 โดยโมล [41]

สารเติมแต่งหลายชนิด เช่น ออกไซด์ของโลหะมีสกุลและออกไซด์ของโลหะทรานซิชันจะถูกใช้เป็นองค์ประกอบของแก้วเพื่อปรับสมบัติทางความร้อน  $La_2O_3$  เป็นธาตุที่ใช้กันทั่วไปในองค์ประกอบของแก้ว ปริมาณ  $La_2O_3$  น้อยกว่าร้อยละ 10 โดยโมลเพียงพอที่จะเพิ่ม  $T_g$  ได้ 30-50 องศาเซลเซียส ถึงแม้ว่าจะมีการใช้ปริมาณมากกว่าร้อยละ 20 โดยโมลในแก้วบางชนิด [38, 55, 79]  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$  และ  $Y_2O_3$  เป็นออกไซด์ของโลหะทรานซิชันที่ใช้กันทั่วไปในองค์ประกอบของแก้ว ผลกระทบของออกไซด์ของโลหะทรานซิชันต่อ  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของแก้วโดยเฉพาะ  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วจะเพิ่มขึ้นเมื่อออกไซด์เหล่านี้ทำหน้าที่เป็นโครงสร้างของแก้วและจะลดลงหรือคงที่เมื่อออกไซด์เหล่านี้ทำหน้าที่เป็นตัวปรับโครงสร้างของแก้ว ตัวอย่างเช่น การเติม

ZrO<sub>2</sub> ในปริมาณร้อยละ 2 โดยโมลในแก้วบอโรซิลิเกตที่มีแมกนีเซียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบจะไม่ส่งผลต่อ T<sub>g</sub> [83] แต่การเติม ZrO<sub>2</sub> ในปริมาณร้อยละ 3 โดยโมลในแก้วบอโรซิลิเกตที่มีแบเรียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบจะเพิ่ม T<sub>g</sub> 15-20 องศาเซลเซียส [6] และในแก้วซิลิเกตที่มีออกไซด์ของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทเป็นส่วนประกอบจะทำให้ T<sub>g</sub> ของแก้วเพิ่มขึ้น 50-70 องศาเซลเซียส [42]



รูปที่ 2.11 ความหลากหลายของ T<sub>g</sub> T<sub>s</sub> และค่า CTE ตามสัดส่วนของ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ในแก้วบอโรซิลิเกตที่มีแบเรียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ และแก้วบอโรซิลิเกตที่มีสตรอนเซียมออกไซด์และแลนทานัมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ

#### ● คำสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน

คำสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (CTE) ของแก้วและกลาสเซรามิกกันร้าวเป็นคุณสมบัติที่สำคัญที่สุดในการพิจารณาเพื่อนำมาใช้งาน นอกจากนี้ค่า CTE ควรจะเข้ากันได้กับส่วนประกอบอื่น ๆ ของ SOFC เพื่อหลีกเลี่ยงความเค้นจากความร้อน ความเค้นจากความร้อนจะเพิ่มขึ้นเสมอเนื่องจากความแตกต่างของค่า CTE ระหว่างส่วนประกอบของ SOFC ที่อยู่ติดกันและระหว่างการใช้งานวัสดุกันร้าว

ค่า CTE ของอิเล็กโทรไลต์ (YSZ) และโลหะ interconnect คือ  $8.5-10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  และ  $11-15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ตามลำดับ [28] ดังนั้นวัสดุกันร้าวที่จะใช้กับส่วนประกอบต่าง ๆ ของเซลล์เหล่านี้ควรมีค่า  $9-12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

หลังจากการผ่านกระบวนการทางความร้อนแล้ว ค่า CTE ของแก้วสามารถเปลี่ยนได้ด้วยสองเหตุผลคือ (1) การจัดโครงสร้างใหม่และ (2) การตกผลึกของเฟสผลึกที่มีค่า CTE ที่แตกต่างกัน

สำหรับโครงสร้างของแก้ว ค่า CTE ของแก้วซิลิเกตมีค่า  $9-13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  แก้วบอเร็ตมีค่า  $9.5-10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  และแก้วบอโรซิลิเกตมีค่า  $9-13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [84, 87, 92-95] สำหรับแก้วบอโรซิลิเกตในระบบ  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ค่า CTE จะเพิ่มขึ้น  $1-2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  เมื่อเพิ่มอัตราส่วน  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ดังแสดงในรูปที่ 2.11 สำหรับค่า CTE ที่สูงขึ้นของแก้ว  $\text{B}_2\text{O}_3$  บริสุทธิ์ ( $14.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) โครงสร้างที่ไม่สมมาตรของกลุ่มโครงสร้างบอเร็ตและการลดลงของการเชื่อมต่อของเครือข่ายเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่า CTE เพิ่มขึ้น [82]

สำหรับตัวปรับโครงสร้างของแก้ว ค่า CTE จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวปรับโครงสร้างของแก้ว ยกตัวอย่างเช่น ค่า CTE จะเพิ่มขึ้นจาก  $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ถึง  $12.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  สำหรับแก้วซิลิเกตที่มีแบเรียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ เมื่ออัตราส่วนของ  $\text{BaO/MgO}$  เพิ่มขึ้นจาก 0.67 เป็น 4.0 เนื่องจากความแรงสนามที่ต่ำกว่าของแบเรียมออกไซด์ [57] ค่า CTE จะเพิ่มขึ้นจาก  $8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ถึง  $11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  สำหรับแก้วบอโรซิลิเกตที่มีแบเรียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ เมื่อปริมาณของแบเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 20 เป็น 40 โดยโมล [49, 96] ค่า CTE จะเพิ่มขึ้นจาก  $8.08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ถึง  $9.20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  สำหรับแก้วบอโรซิลิเกตที่มีสตรอนเชียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ เมื่อปริมาณของสตรอนเชียมออกไซด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 35.31 เป็น 41.76 โดยโมล [87]

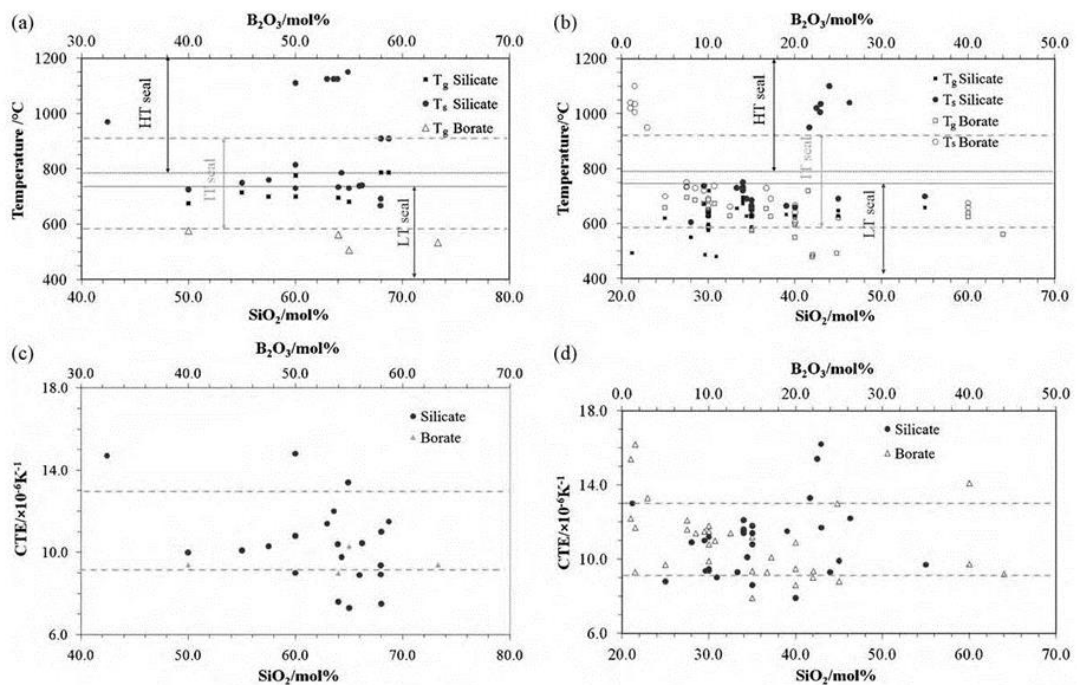
สารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวกลางมีบทบาททั้งสองแบบในการส่งผลกระทบต่อค่า CTE ตัวอย่างเช่น ค่า CTE จะลดลงเมื่อ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ทำหน้าที่เป็นโครงสร้างของแก้วและจะเพิ่มขึ้นเมื่อ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ทำหน้าที่เป็นตัวปรับโครงสร้างของแก้ว สำหรับแก้วซิลิเกตและบอโรซิลิเกตการเติม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในปริมาณร้อยละ 1-2 โดยโมลจะทำให้ค่า CTE ลดลงประมาณ  $1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [97] สำหรับแก้วในระบบ  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  การเติม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในปริมาณร้อยละ 0.5-1.5 โดยโมลจะทำให้ค่า CTE ลดลงประมาณ  $0.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [98] อย่างไรก็ตาม ในแก้วระบบเดียวกันนี้ หากเติม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในปริมาณน้อยกว่าร้อยละ 0.5 โดยโมลจะทำให้ค่า CTE เพิ่มขึ้นประมาณ  $0.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [98]

ผลกระทบของสารเติมแต่งต่อค่า CTE จะไม่มีแนวโน้มที่แน่นอน การเพิ่ม  $\text{La}_2\text{O}_3$  ในปริมาณร้อยละ 2-3 โดยโมลในแก้วบอโรซิลิเกตที่มีแบเรียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบและแก้วบอโรซิลิเกตที่มีสตรอนเชียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบจะทำให้ค่า CTE เพิ่มขึ้นประมาณ  $1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  เนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนที่ไม่ได้เชื่อมต่อเพิ่มมากขึ้น [6, 87] การเติมออกไซด์ของโลหะทรานซิชันจะทำให้ค่า CTE เพิ่มขึ้น หากออกไซด์เหล่านี้ทำหน้าที่เป็นตัวปรับโครงสร้างของแก้ว แต่หากออกไซด์เหล่านั้นทำหน้าที่เป็นโครงสร้างของแก้วจะทำให้ค่า CTE ลดลง สำหรับแก้วบอโรซิลิเกตที่มีแบเรียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบการเติม  $\text{NiO}$  ในปริมาณร้อยละ 3 โดยโมลจะทำให้ค่า CTE เพิ่มขึ้นประมาณ  $1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [6] สำหรับแก้วซิลิเกต [42] และแก้วบอโรซิลิเกตที่มีแบเรียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ [6] การ



เติม  $ZrO_2$  ในปริมาณร้อยละ 2 โดยโมลจะทำให้ค่า CTE ลดลงประมาณ  $0.5-0.7 \times 10^{-6} K^{-1}$  แต่การเติม  $ZrO_2$  นี้จะไม่มีผลต่อแก้วบอโรซิลิเกตที่มีแมกนีเซียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ [83]

$T_g$  และ  $T_s$  และค่า CTE ในแก้วซิลิเกต แก้วบอเรตและแก้วบอโรซิลิเกตที่หลากหลายแสดงในรูปที่ 2.12 [33] แก้วซิลิเกตและแก้วบอโรซิลิเกต (ปริมาณ  $B_2O_3$  ร้อยละ 1-3 โดยโมล) สามารถใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งที่มีอุณหภูมิสูงได้ แก้วซิลิเกต แก้วบอเรตและแก้วบอโรซิลิเกต (ปริมาณ  $B_2O_3$  มากกว่าหรือเท่ากับร้อยละ 5 โดยโมล) สามารถใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า แก้วซิลิเกต แก้วบอเรตและแก้วบอโรซิลิเกตมีความหลากหลายเหมาะสมสำหรับใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็งโดยไม่ต้องคำนึงถึงอุณหภูมิในการทำงานของเซลล์ในแง่ของค่า CTE [99, 100]



รูปที่ 2.12 สมบัติทางความร้อนของกลาสเซรามิกกันรั่วตามหน้าที่ของโครงสร้างของแก้ว : (a)  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วซิลิเกตและแก้วบอเรต, (b)  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วบอโรซิลิเกต, (c) CTE ของแก้วซิลิเกตและแก้วบอเรต และ (d) CTE ของแก้วบอโรซิลิเกต CTE ที่ต้องการถูกทำเครื่องหมายด้วยเส้นประ HT seal, IT seal และ LT seal แสดงถึงวัสดุกันรั่วที่อุณหภูมิสูง, วัสดุกันรั่วที่อุณหภูมิต่ำปานกลางและวัสดุกันรั่วที่อุณหภูมิต่ำตามลำดับ

## 2.9.2 ความเสถียรทางเคมี

กลาสเซรามิกกันรั่วต้องทำงานได้ทั้งในสภาวะการเกิดออกซิไดซ์และการเกิดรีดักชันและเชื่อมต่อกับทั้งส่วนประกอบเซรามิกและโลหะที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นจึงต้องมีความเสถียรทางเคมีสูง

ความเสถียรทางเคมีควรพิจารณาทั้งสองลักษณะคือ ความเสถียรของตัวแก้วและความเสถียรของพื้นผิวบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง

#### ● ความเสถียรทางเคมีของตัวแก้ว

ความเสถียรทางเคมี 2 ประการที่ควรพิจารณาเป็นลำดับแรก ๆ คือ การกลายเป็นไอของแก้ว และการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับบรรยากาศออกซิเดชันและบรรยากาศรีดักชัน การกลายเป็นไอจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของแก้ว สมบัติเชิงกลและสมบัติทางไฟฟ้า ออกไซด์ของโลหะ แอลคาไลและออกไซด์ของโบรอนมีการระเหยกลายเป็นไอสูงขึ้นที่อุณหภูมิการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำและความดันไอสูง ในขณะที่ออกไซด์ของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท ออกไซด์ของโลหะมีตระกูลและอะลูมินาจะไม่ระเหยกลายเป็นไอจากกลาสเซรามิกกันรั่ว [81, 82]

แก้วบอเรตและแก้วบอโรซิลิเกตที่มีออกไซด์ของโลหะแอลคาไลเป็นส่วนประกอบสามารถเกิดการระเหยได้ในรูปของแก๊สบอเรตและเมตาบอเรตแอลคาไล การระเหยของ  $\text{Na}_2\text{O}$  จากแก้วซิลิเกตกันรั่วที่มี  $\text{Na}_2\text{O}$  เป็นส่วนประกอบที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส และจากแก้วโซเดียมบอเรตที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส โดยมีการสูญเสียในบรรยากาศที่มีความชื้นสูงมากถึงร้อยละ 13 โดยน้ำหนัก เกิดเป็น  $\text{Si}(\text{OH})_4$  [101]

การกลายเป็นไอของ  $\text{B}_2\text{O}_3$  สามารถเพิ่มขึ้นได้ในสภาพแวดล้อมที่มีความชื้นสูง  $\text{B}_2\text{O}_3$  จะทำปฏิกิริยากับน้ำเพื่อสร้างแก๊ส  $\text{HBO}_2$  และทำให้โครงสร้างของแก้วเกิดการแตกหัก แก๊ส  $\text{HBO}_2$  จากแก้วในระบบ  $\text{CaO-SrO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาที่ผ่านกระบวนการทางความร้อน การสูญเสียน้ำหนักที่เกิดจากการกลายเป็นไอของแก๊ส  $\text{HBO}_2$  จะเพิ่มขึ้นจาก 0.16 ถึง 0.98 มิลลิกรัมต่อตารางเซนติเมตร เมื่อบรรยากาศเปลี่ยนไปจากบรรยากาศการออกซิเดชันไปสู่บรรยากาศรีดักชันร้อยละ 30 ของน้ำ หลังจากผ่านกระบวนการความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 168 ชั่วโมง การสูญเสียน้ำหนักของแก้วเพิ่มขึ้นจาก 2 ถึง 20 ร้อยละโดยโมล [102]

การเติม  $\text{CaO}$  ในแก้วซิลิเกตที่มี  $\text{Na}_2\text{O}$  เป็นส่วนประกอบสามารถเพิ่มความต้านทานทางเคมีต่อการแยกเฟสที่เกิดจากน้ำ ในขณะที่  $\text{B}_2\text{O}_3$  จะทำให้มีผลตรงข้าม [81] นอกจากนี้  $\text{Al}_2\text{O}_3$  จะแสดงให้เห็นถึงผลต่อการปรับปรุงความเสถียรทางเคมีของแก้วที่ใช้เป็นวัสดุกันรั่ว การเพิ่มขึ้นของออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน เช่น  $\text{ZrO}_2$  และ  $\text{TiO}_2$  ยังสามารถช่วยเพิ่มความเสถียรทางเคมีด้วย

- **ความเสถียรของพื้นผิวบริเวณรอยต่อ**

วัสดุกันรั่วควรมีความเสถียรสูงกับส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง โดยความแข็งแรงต้องไม่ลดลงและต้องไม่ก่อให้เกิดข้อบกพร่อง เพื่อให้มีความหนาแน่นของแก๊สสูง และมีหลายปัจจัยที่ควรพิจารณา เช่น องค์ประกอบทางเคมี พฤติกรรมการเปื่อยและเงื่อนไขการเกิดพันธะ (อุณหภูมิ ความดันและบรรยากาศ)

ปฏิกิริยาระหว่างแก้วและกลาสเซรามิกกันรั่วกับโลหะ interconnect จะรุนแรงกว่าส่วนประกอบอื่น ๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของแก้วและโลหะ interconnect บรรยากาศ และเงื่อนไขการกันรั่ว เหล็กกล้าไร้สนิมเฟอร์ไรต์เป็นที่นิยมในการใช้เป็นโลหะ interconnect เนื่องจากมีการนำไฟฟ้าสูงโดยเกิดสารประกอบ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [28] ดังนั้นจึงมีการพัฒนาส่วนประกอบต่าง ๆ ของโลหะผสมที่มีโครเมียมเป็นส่วนประกอบเพื่อใช้เป็นโลหะ interconnect เช่น โลหะผสม Crofer22 APU, AISI430 และ AISI441 [28]

โดยทั่วไปแล้ว วัสดุกันรั่วจำพวกแก้วจะยึดติดกับอิเล็กโทรไลต์ YSZ ได้ดี จะไม่มีปัญหาของความเสถียรของพื้นผิวบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วและอิเล็กโทรไลต์ YSZ เกิดขึ้น [49]

### 2.9.3 สมบัติเชิงกล

- **ความเสถียรทางความร้อน**

วัสดุกันรั่วต้องทำงานได้ถึงพันรอบความร้อน พื้นผิวบริเวณรอยต่อของแก้วและกลาสเซรามิกกันรั่วต้องอยู่ภายใต้ความเค้นแบบความร้อนเชิงกล การเกิดรอยแตกเกิดขึ้นที่พื้นผิวบริเวณรอยต่อหรือในแก้วหรือกลาสเซรามิกกันรั่ว [103] รอยแตกเป็นสาเหตุของการรั่วซึมของแก๊สและการเสื่อมสภาพของเซลล์ ความเค้นทางความร้อนเชิงกลที่พื้นผิวบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วหรือกลาสเซรามิกกันรั่วและโลหะ interconnect ทำให้เกิดความเครียดทางความร้อนและความเครียดเชิงกล ความเครียดทางความร้อนขึ้นอยู่กับค่า CTE ของแก้วและส่วนประกอบที่อยู่ติดกันและความแตกต่างของอุณหภูมิ ตามสมการดังนี้

$$\epsilon_t = (\alpha_g - \alpha_c)\Delta T \quad (2.1)$$

โดยที่  $\alpha_g$  และ  $\alpha_c$  เป็นค่า CTE ของแก้วและส่วนประกอบของเซลล์เชื้อเพลิงที่อยู่ติดกันตามลำดับ  $\Delta T$  คือ ความแตกต่างของอุณหภูมิในระหว่างผ่านความร้อนในแต่ละรอบ นอกจากนี้ความเค้นเชิงกลขึ้นอยู่กับความแตกต่างของความดันในเซลล์ ภาระของหน่วยเซลล์และภาระที่ใช้ภายนอก

การแตกหักของพื้นผิวบริเวณรอยต่อระหว่างแก้วกับโลหะ interconnect เกิดขึ้นเมื่อความเค้นทางความร้อนเชิงกลที่เกิดจากความร้อนสูงกว่าความต้านทานแรงดึง [104] ความเค้นจะมีความเข้มข้นที่ขอบเซลล์ที่มีการกันรั่วระหว่างแก้วกับส่วนประกอบอื่น ๆ ความเค้นนี้จะเพิ่มขึ้นตามขอบด้านในของแก้วที่อยู่ใกล้กับเชื้อเพลิงเนื่องจากอุณหภูมิจากปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีจะสูงขึ้น ความเค้นแบบความร้อนเชิงกลสูงสุดจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของวัสดุกันรั่ว เช่น ความหนาของวัสดุกันรั่ว วัสดุกันรั่วที่เรียบและบางจะมีความได้เปรียบมากกว่า

#### ● ความสามารถในการกันรั่ว

ความสามารถในการกันรั่วคือ ความสามารถในการป้องกันการรั่วไหลของแก๊สและการผสมในชั้นของเซลล์ ในการประเมินความสามารถในการกันรั่วของแก้วและกลาสเซรามิกนั้นจะมีการวัดอัตราการรั่วซึม โดยทั่วไปแก้วจะคั้นระหว่างส่วนประกอบสองส่วนในเซลล์เชื้อเพลิง เช่น โลหะ interconnect และอิเล็กโทรไลต์เพื่อวัดอัตราการรั่วไหล มีการศึกษาที่ใช้วิธีการวัดแตกต่างกันและเปรียบเทียบกันไม่ได้ ตัวอย่างเช่นความแตกต่างของหน่วยวัดอัตราการรั่วไหลที่มีการรายงานในการศึกษาก่อนหน้านี้ อันดับแรกคือ อัตราการรั่วไหลโดยการวัดปริมาตรแก๊สที่รั่วออกจากชิ้นงานประกบต่อเวลาต่อความยาวของแนวกันรั่วที่ความดันคงที่และแสดงเป็นหน่วยลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที่ต่อเซนติเมตร ( $\text{sccm}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) อย่างไรก็ตามความแตกต่างของความดันที่จำเป็นต้องใช้ไม่ได้มีการกำหนดไว้อย่างชัดเจน [105] อันดับที่สองคือ การรั่วไหลของแก๊สจะวัดจากความดันที่ลดลงในตัวอย่างที่ถูกประกบแล้วในหน่วย  $\text{Pa}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  นอกจากนี้ยังมีความไม่ชัดเจนเกี่ยวกับพื้นที่ของชิ้นงานที่ถูกประกบหรือกลาสเซรามิกกันรั่วที่ใช้ในการแสดงผล [106] อีกวิธีหนึ่ง อัตราการรั่วไหลถูกรายงานเป็นปริมาณของแก๊สที่รั่วที่วัสดุกันรั่วในหน่วย  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  [46] ในกรณีนี้ความดันไม่ได้ถูกกำหนดไว้อย่างชัดเจน

การทดสอบการรั่วไหลมีการกำหนดการศึกษาที่แตกต่างกันและอาจขึ้นอยู่กับรูปทรงของชิ้นงานตัวอย่างและการออกแบบที่เฉพาะเจาะจง จึงจำเป็นต้องใช้ขั้นตอนการทดสอบการรั่วไหลที่เป็นมาตรฐานเพื่อให้สามารถยืนยันและเปรียบเทียบผลการค้นคว้าได้

### 2.9.4 สมบัติทางไฟฟ้า

#### ● ความต้านทานไฟฟ้า

การนำไฟฟ้าในแก้วและกลาสเซรามิกถูกควบคุมโดยประจุไอออนิกจากองค์ประกอบออกไซด์ของโลหะแอลคาไลและแอลคาไลน์เอิร์ทโดยใช้อิเล็กตรอนและโฮลจากโลหะทรานซิชันในองค์ประกอบของแก้วและกลาสเซรามิก [107] ความต้านทานไฟฟ้าของแก้วและกลาสเซรามิกขึ้นอยู่กับ

กับองค์ประกอบและการเบี่ยงเบนรวมถึงการแยกเฟสและการตกผลึกของเฟสแก้วเริ่มต้น นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการทำงานและควมมีค่ามากกว่า  $1 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$  เพื่อหลีกเลี่ยงการลัดวงจร [108]

แก้วบอเรตมีความต้านทานไฟฟ้าสูงกว่าแก้วซิลิเกตเมื่อมีการปรับเปลี่ยนอยู่ในทั้งสองระบบ เหตุผลก็คือ การเติมไอออนตัวปรับเปลี่ยนในแก้วบอเรตจะช่วยลดไอออนของออกซิเจนที่ไม่ได้เชื่อมต่อนี้เนื่องจากความผิดปกติของโบรอน ในขณะที่ไอออนของออกซิเจนที่ไม่ได้เชื่อมต่อนี้จะเพิ่มขึ้นในแก้วซิลิเกต ความต้านทานไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อรัศมีไอออนและวาเลนซ์ของไอออนตัวปรับเปลี่ยนเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น ค่าความต้านทานไฟฟ้าของ  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$  สำหรับแก้วที่มีออกไซด์ของโลหะแอลคาไลเป็นส่วนประกอบและ  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  สำหรับแก้วที่มีออกไซด์ของโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทเป็นส่วนประกอบ [107] เนื่องจากไอออนของตัวปรับเปลี่ยนจะสร้างชนิดออกซิเจนที่ไม่ได้เชื่อมต่อกันทำให้ความต้านทานไฟฟ้าลดลงโดยการเพิ่มปริมาณของตัวปรับเปลี่ยนมากขึ้น ดังนั้นควรหลีกเลี่ยงการใช้ปริมาณตัวปรับเปลี่ยนที่สูงในวัสดุกันรั่วจำพวกแก้วและกลาสเซรามิก

การเพิ่มขึ้นในชั้นต้นของสารประกอบออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวกลางอาจเพิ่มความต้านทานไฟฟ้าได้ แต่ค่าความต้านทานไฟฟ้าก็ลดลงได้หากเติมออกไซด์ในปริมาณที่มากขึ้น [101] ตัวอย่างเช่น ไอออนสองตำแหน่งในระบบแก้ว  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ซึ่งเป็นพื้นที่สำหรับออกซิเจนที่ไม่ได้เชื่อมต่อกับโซเดียมและพื้นที่  $\text{Na}^+[\text{AlO}_{4/2}]$  ความเข้มข้นของพื้นที่สำหรับออกซิเจนที่ไม่ได้เชื่อมต่อกับโซเดียมและไอออน  $\text{Na}^+$  จะลดลงเมื่อเพิ่ม  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ในชั้นต้น ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  จะเพิ่มความเข้มข้นของ  $\text{Na}^+[\text{AlO}_{4/2}]$  และลดความต้านทานไฟฟ้าเนื่องจากการเคลื่อนที่ของไอออนของ  $\text{Na}^+$  เพิ่มขึ้น

ผลของการตกผลึกในแก้วที่มีต่อความต้านทานไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและสัณฐานวิทยาของเฟสผลึก อุณหภูมิยังส่งผลต่อความต้านทานไฟฟ้าของแก้วและกลาสเซรามิก ค่าการนำไฟฟ้าของแก้วและกลาสเซรามิกจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เนื่องจากการแพร่ของไอออนตัวปรับเปลี่ยนเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ [109]

ลักษณะทางไฟฟ้าที่สำคัญที่สุดประการหนึ่งของวัสดุของแข็ง คือ ความสามารถในการส่งผ่านกระแสไฟฟ้า โดยกฎของโอห์มให้ความสัมพันธ์ระหว่างกระแส (current,  $I$ ) ซึ่งคืออัตราการเคลื่อนตัวของประจุไฟฟ้ากับความต่างศักย์ (voltage,  $V$ ) ที่ตกคร่อมเป็นดังสมการ 2.2

$$V = IR \quad (2.2)$$

โดยที่  $R$  คือ ความต้านทานของวัสดุต่อการส่งผ่านของกระแส ค่าของความต้านทานไม่ขึ้นอยู่กับปริมาณกระแส แต่จะขึ้นอยู่กับรูปร่างของวัสดุ ถ้าวัสดุมีขนาดสม่ำเสมอยาว  $l$  มีพื้นที่ภาคตัดขวาง

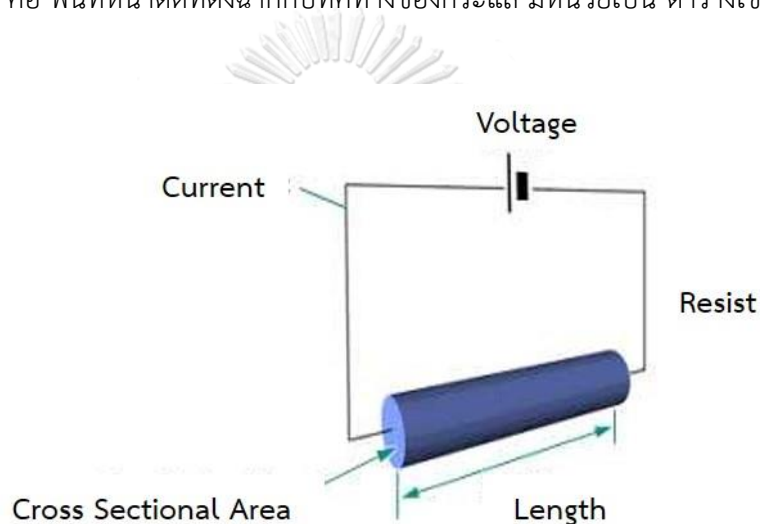
A มีกระแสไฟฟ้าผ่าน  $I$  และ ความต่างศักย์  $V$  ดังรูปที่ 2.13 สามารถเขียนแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการ 2.3 [109]

$$R = \left( \frac{\rho l}{A} \right) \quad (2.3)$$

เมื่อ  $\rho$  คือ สภาพต้านทาน มีหน่วยเป็น โอห์ม เซนติเมตร ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )

$l$  คือ ระยะห่างระหว่าง 2 จุดที่วัดความต่างศักย์ มีหน่วยเป็น เซนติเมตร (cm)

$A$  คือ พื้นที่หน้าตัดที่ตั้งฉากกับทิศทางของกระแส มีหน่วยเป็น ตารางเซนติเมตร ( $\text{cm}^2$ )



รูปที่ 2.13 ผังวงจรสำหรับการทดลองวัดค่าสัมประสิทธิ์ความต้านทานไฟฟ้า

สภาพต้านทานเป็นสมบัติเฉพาะของสารหนึ่ง ๆ ส่วนความต้านทานเป็นสมบัติของสารแต่ละชิ้น สารใดมีความต้านทานมากแสดงว่ามีกระแสไฟฟ้าผ่านน้อยหรือกล่าวได้ว่ามีค่าความนำไฟฟ้า (electrical conductance) น้อย โดยความนำไฟฟ้าเป็นสมบัติทางไฟฟ้าที่ตรงข้ามกับความต้านทานไฟฟ้าของสารหรือกล่าวได้ว่าความนำไฟฟ้าเป็นส่วนกลับของความต้านทาน

สภาพต้านทาน (Resistivity,  $\rho$ ) เป็นความสามารถของสารในการต้านกระแสไฟฟ้าของสารแต่ละชนิด ตัวนำที่ดีมีค่าสภาพต้านทานต่ำ ส่วนฉนวนจะมีสภาพต้านทานสูง สภาพต้านทานแปรผกผันกับสภาพนำไฟฟ้าของสารและมีค่าเพิ่มตามอุณหภูมิ สำหรับสารที่มีสภาพต้านทานมากจะมีสภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity) น้อย

### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของวัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการที่ใช้ในกระบวนการเตรียมแก้ว และกลาสเซรามิกกลาสฐานโอเคอร์มาไนต์และไดออกไซด์ในระบบของ  $R_2O_3$ -CaO-MgO- $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  (โดย  $R = Bi, La, Cr$ ) เพื่อใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง รวมทั้งวิธีการตรวจสอบวิเคราะห์กลาสเซรามิกในแง่ของสมบัติทางความร้อน การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี ความเสถียรทางเคมี สมบัติเชิงกล และสมบัติทางไฟฟ้า ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

#### 3.1 สารเคมีวัตถุดิบและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

##### 3.1.1 สารเคมีและวัตถุดิบ

- ททรายบด (Silica sand) ความบริสุทธิ์  $\geq 95\%$
- แคลเซียมคาร์บอเนต ( $CaCO_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท APS Ajex Finechem ประเทศออสเตรเลีย
- แมกนีเซียมคาร์บอเนต ( $MgCO_3$ ) ความบริสุทธิ์ 40-45% MgO ผลิตโดยบริษัท HiMedia Laboratories ประเทศอินเดีย
- กรดบอริก ( $H_3BO_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.99% ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ
- อะลูมินาไดออกไซด์ ( $Al_2O_3$ ) ความบริสุทธิ์  $\geq 95\%$  ผลิตโดยบริษัท APS Ajex Finechem ประเทศออสเตรเลีย
- บิสมัทออกไซด์ ( $Bi_2O_3$ ) ความบริสุทธิ์  $\geq 98\%$  ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- แลนทานัมออกไซด์ ( $La_2O_3$ ) ความบริสุทธิ์  $\geq 98\%$  ผลิตโดยบริษัท APS Ajex Finechem ประเทศออสเตรเลีย
- โครเมียมออกไซด์ ( $Cr_2O_3$ ) ความบริสุทธิ์  $\geq 98\%$  ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมันนี
- โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- เอทานอล (ethanol) ความบริสุทธิ์ 99.99% ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน

### 3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- ถ้วยแพลตินัม (platinum crucible)
- ถังน้ำสแตนเลส
- ปีกเกอร์ขนาด 100, 500 และ 1000 มิลลิเมตร
- ซ้อนตักสารทำด้วยสแตนเลส
- โกร่งบดสาร (mortar and pestle)
- เวอร์เนียคาลิปเปอร์ (Vernier caliper) ระบบดิจิตอล ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร
- แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูป
- กระดาษทรายน้ำเบอร์ 400, 600, 800, 1000 และ 1200
- ตะแกรงร่อน (Sieve) ขนาด 100 Mesh

### 3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- เตาทลอมแก้ว
- เตา bottom load
- เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (hydraulic press)
- เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม
- เตอบสารอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส
- เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)
- เครื่องมือวิเคราะห์ความแตกต่างทางความร้อน (Differential Thermal Analysis, DTA)
- เครื่องไทดilatอมิเตอร์ (Dilatometer)



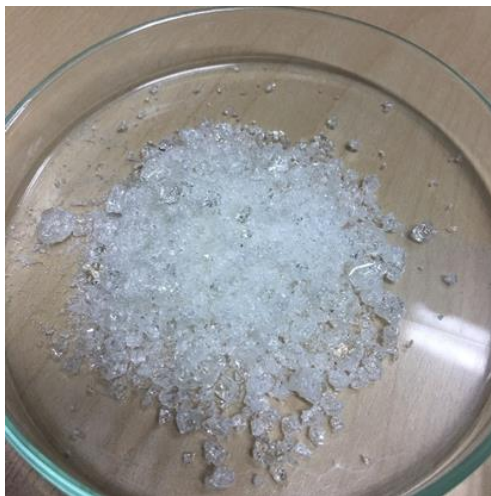
## 3.2 ขั้นตอนการวิจัย

### 3.2.1 การเตรียมแก้ว

ในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียมส่วนผสมประกอบของแก้วในระบบ  $R_2O_3$ -CaO-MgO- $B_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  (R = Bi, La, Cr) จากสารประกอบออกไซด์และคาร์บอเนต ได้แก่  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ,  $H_3BO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $La_2O_3$  และ  $Cr_2O_3$  ตามปริมาณที่แสดงในตารางที่ 3.1 จากนั้นนำสารประกอบออกไซด์ที่ผสมแล้วในแต่ละสูตรเทลงในถ้วยแพลตินัมแล้วนำไปหลอมที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงในเตาหลอมแก้ว จากนั้นเทแก้วที่หลอมละลายส่วนหนึ่งลงในแม่พิมพ์แกรไฟต์แล้วนำไปบอบอ่อนที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แก้วที่เย็นแล้วจะถูกตัดเพื่อวัดสมบัติทางความร้อนโดยใช้เครื่องไดลาโทมิเตอร์ แก้วหลอมละลายส่วนที่เหลือจะถูกเทลงในน้ำเย็นเพื่อให้ได้เม็ดแก้วเช่นเดียวกับที่แสดงในรูปที่ 3.1 จากนั้นนำไปบอบให้แห้งแล้วบดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 100 mesh ( $< 150 \mu m$ ) ดังแสดงในรูปที่ 3.2 เพื่อทำเป็นผงแก้วสำหรับการวัดและขึ้นรูปสำหรับทดสอบสมบัติอื่น ๆ ต่อไป

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบของแก้วแต่ละสูตร

ตัวอย่าง	องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละโดยน้ำหนัก)							
	$SiO_2$	$Al_2O_3$	CaO	MgO	$B_2O_3$	$Bi_2O_3$	$La_2O_3$	$Cr_2O_3$
G0	42.00	6.80	29.40	16.80	5.00	-	-	-
GB2.5	40.95	6.63	28.66	16.38	4.88	2.50	-	-
GB5	39.90	6.46	27.93	15.96	4.75	5.00	-	-
GB7.5	38.85	6.29	27.20	15.54	4.62	7.50	-	-
GB10	37.80	6.12	26.46	15.12	4.50	10.00	-	-
GL2.5	40.95	6.63	28.66	16.38	4.88	-	2.50	-
GL5	39.90	6.46	27.93	15.96	4.75	-	5.00	-
GL7.5	38.85	6.29	27.20	15.54	4.62	-	7.50	-
GL10	37.80	6.12	26.46	15.12	4.50	-	10.00	-
GC1.25	41.48	6.72	29.03	16.59	4.94	-	-	1.25
GC2.5	40.95	6.63	28.66	16.38	4.88	-	-	2.50
GC3.75	40.42	6.54	28.30	16.17	4.81	-	-	3.75
GC5	39.90	6.46	27.93	15.96	4.75	-	-	5.00



รูปที่ 3.1 แก้วฟريت



รูปที่ 3.2 ตะแกรงร้อน

### 3.2.2 การวิเคราะห์อุณหภูมิสภาพแก้วและอุณหภูมิตกผลึก

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของแก้วในงานวิจัยนี้ จะใช้เครื่องมือวิเคราะห์ความแตกต่างทางความร้อน (STA รุ่น PT1600, Linseis, Germany) โดยการนำผงแก้วที่ผ่านการบดแล้วใส่ลงในถ้วยแพลตินัมแล้วใส่ในที่วางตัวอย่างของเตา DTA จากนั้นสารตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องถึง 1100 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการให้ความร้อน  $10 \text{ K min}^{-1}$  เพื่อหาอุณหภูมิสภาพแก้ว ( $T_g$ ) และอุณหภูมิตกผลึก ( $T_c$ )

- เครื่องมือวิเคราะห์ความแตกต่างทางความร้อน (Differential Thermal Analysis, DTA)

การวิเคราะห์ความแตกต่างทางความร้อนของวัสดุ ใช้หลักการทำงานโดยเปรียบเทียบความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงโดยที่สารอ้างอิงนี้จะต้องมีความเฉื่อยต่อการ

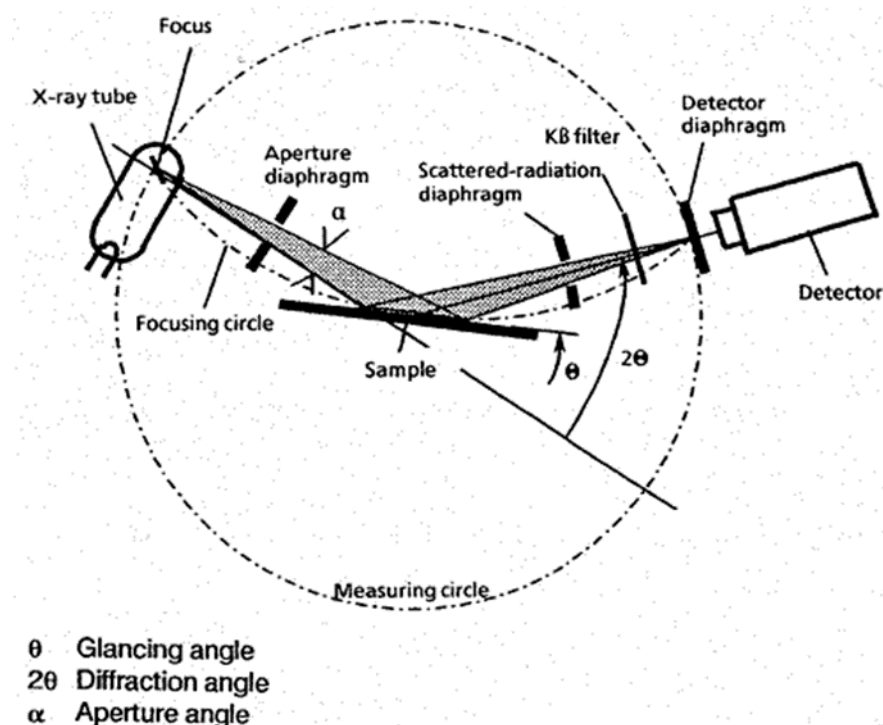
เปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในย่านที่จะทำการศึกษา ในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ต้องควบคุมสารตัวอย่างและสารอ้างอิงให้อยู่ในสิ่งแวดล้อมเดียวกัน เช่น การเพิ่มอุณหภูมิของสารตัวอย่างอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่แน่นอนแล้วตรวจสอบความแตกต่างของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นหรือลดลงของสารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิงที่อาจเกิดขึ้นได้จากการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารตัวอย่าง โดยจะปรากฏออกมาในรูปของความร้อน ถ้าอุณหภูมิของตัวอย่างต่ำกว่าสารอ้างอิงแสดงว่าเกิด การเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน (Endothermic) แต่ถ้าอุณหภูมิของตัวอย่างสูงกว่าสารอ้างอิงแสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อน (Exothermic) ซึ่งเป็นผลของการเปลี่ยนเฟส (Phase transition) หรือ การเกิดปฏิกิริยาทางเคมี (Chemical reaction)

เครื่องมือวิเคราะห์ความแตกต่างทางความร้อนจะประกอบด้วยเตาเผาที่มีเครื่องวัดอุณหภูมิ (Thermocouple) นอกจากนี้ยังมีเครื่องควบคุมบรรยากาศในการเผาซึ่งมีให้เลือกทดสอบได้หลายลักษณะ ได้แก่ บรรยากาศไนโตรเจน บรรยากาศปกติ หรือบรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นต้น หลักการทำงานของเครื่อง คือ มีเตาเผาให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างและสารอ้างอิงด้วยอุณหภูมิที่เท่ากัน ในขณะที่ให้ความร้อน สารอ้างอิงจะต้องไม่เกิดปฏิกิริยาใด ๆ แต่จะเป็นตัวรายงานความแตกต่างที่เกิดขึ้นกับสารตัวอย่าง นั่นคือเมื่อใดที่สารตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาเคมีจะต้องมีการดูดความร้อน (สารตัวอย่างมีอุณหภูมิต่ำกว่าสารอ้างอิง) หรือมีการคายความร้อน (สารตัวอย่างมีอุณหภูมิสูงกว่าสารอ้างอิง) เกิดขึ้น ซึ่งความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิของสารตัวอย่างและสารอ้างอิงจะถูก รายงานผลออกมาเป็นกราฟ

### 3.2.3 การวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในการตรวจสอบหาองค์ประกอบทางเคมีและชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น ซึ่งทำได้โดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบนขึ้นโดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (hkl) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้น ๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่า วัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความ สัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ของแบบอย่างการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึงสามารถนำแบบอย่างการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่าง ๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files หรือ ICSD files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มา

บรรจุใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (XRD, Bruker รุ่น D8 Advanced) แล้วจึงเดินเครื่องทดสอบ โดยใช้เป้าทองแดง ( $\text{CuK}\alpha$ ) ที่ให้รังสีเอกซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ  $1.54 \text{ \AA}$  ออกมาด้วย scanning speed 0.02 องศาต่อนาที จากค่ามุม  $2\theta$  ที่ 10 องศา ไปจนถึงมุม  $2\theta$  ที่ 70 องศา



รูปที่ 3.3 การวิเคราะห์ผลึกโดยใช้เครื่องมือการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลที่ได้จะแสดงออกมาอยู่ในรูปของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม  $2\theta$  จากนั้นนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม ICSD เพื่อตรวจสอบเฟสและความบริสุทธิ์ของผงตัวอย่างที่เกิดขึ้น โดยนำค่ามุม  $2\theta$  ที่ได้มาหาค่า d-spacing จากกฎของแบรกก์ตามสมการ 3.1

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.1)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)  
 $\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับ  $1.54$  อังสตรอม ( $\text{\AA}$ )

### 3.2.4 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องไดลาโตมิเตอร์ (Dilatometer)

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องไดลาโตมิเตอร์ (DIL รุ่น 402 PC, Netzsch, Germany) ในการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (CTE) อุณหภูมิสภาพแก้ว ( $T_g$ ) และอุณหภูมิมืดตัว ( $T_d$ ) ของแก้วและกลาสเซรามิก (Glass ceramics) ในการเตรียมชิ้นงานตัวอย่างแก้วจะถูกตัดให้ได้ขนาด 5 มม. x 5 มม. x 25 มม. ในกรณีชิ้นงานตัวอย่างกลาสเซรามิก จะนำผงแก้วที่บดแล้วใส่ในแม่พิมพ์ แล้วอัดขึ้นรูปให้เป็นลักษณะแท่งสี่เหลี่ยม ดังแสดงในรูปที่ 3.4 โดยใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก (hydraulic press) แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยเตา bottom load โดยมีอัตราการให้ความร้อนที่  $5 \text{ K min}^{-1}$  จะได้เป็นชิ้นงานกลาสเซรามิก ดังแสดงในรูปที่ 3.5 จากนั้นจะนำกลาสเซรามิกมาตัดให้ได้ขนาด 5 มม. x 5 มม. x 25 มม. ค่า CTE จะคำนวณจากความชันของช่วงที่เป็นเส้นตรงจากกราฟไดลาโตเมตริก



รูปที่ 3.4 ชิ้นงานของผงแก้วที่ผ่านการอัด

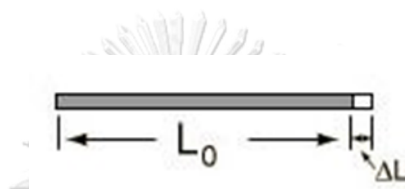


รูปที่ 3.5 ชิ้นงานกลาสเซรามิก

- เครื่องไทดิลาโทมิเตอร์ (Dilatometer)

ไทดิลาโทมิเตอร์เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาสัมประสิทธิ์การขยายตัวของวัสดุเมื่อได้รับความร้อน โดยเครื่องไทดิลาโทมิเตอร์จะทำการวัดขนาดความยาวของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับความร้อน ซึ่งจะวัดจากตำแหน่งของแกนเซรามิกที่เชื่อมต่อกับเซนเซอร์ความไวสูง นอกจากนี้จะใช้ในการวิเคราะห์หาค่า CTE ตามแกนยาวของวัสดุแล้ว ยังสามารถวิเคราะห์หาจุดหลอมเหลว หรือจุดอ่อนตัวหรือใช้หาอุณหภูมิซินเทอร์ของตัวอย่าง

การวัดค่า CTE ของวัสดุจะเป็นการวัดความแตกต่างของความยาวของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป 1 องศาเซลเซียส เทียบกับค่าความยาวเริ่มต้นก่อนทำการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 หลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวของวัสดุ

ดังนั้น การทดสอบจะเป็นการวัดความยาวที่เปลี่ยนไปของตัวอย่างเทียบกับอุณหภูมิแล้วนำมาคำนวณหาค่า CTE ของตัวอย่างจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวที่เปลี่ยนไปกับอุณหภูมิ สูตรการหาค่า CTE หาได้จากสมการ 3.2

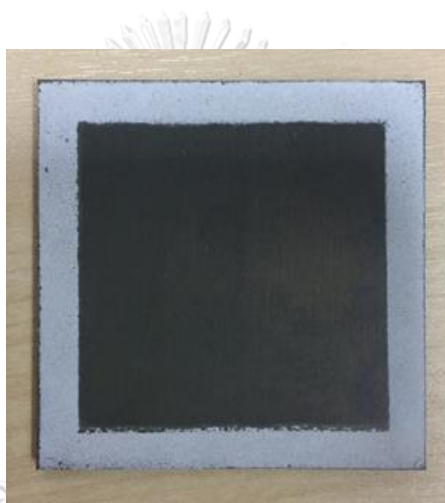
$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta T \quad (3.2)$$

โดยที่  $\alpha$  ก็คือค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวของตัวอย่างที่ทำการทดสอบ  $L_0$  และ  $\Delta L$  เป็นความยาวเริ่มต้นและความยาวที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อได้รับอุณหภูมิ  $\Delta T$  ก็คือค่าอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป

### 3.2.5 การทดสอบการเชื่อมติด

การทดสอบการเชื่อมติดจะเริ่มโดยการเตรียมแก้วให้มีลักษณะเป็นเพชร โดยจะนำผงแก้วไปผสมกับสารละลายยัดเกาะระหว่างเอทิลเซลลูโลสและเทอร์ฟีนีออล ในการเตรียมสารละลายจะนำเอทิลเซลลูโลสจำนวนร้อยละ 5 โดยน้ำหนักไปละลายในขวดแก้วที่ปิดสนิทของสารละลายเทอร์ฟีนีออลโดยใช้เครื่องผสมแบบแม่เหล็ก ในการทำแก้วเพชรจะนำผงแก้วมาผสมกับสารละลายระหว่างเอทิลเซลลูโลสและเทอร์ฟีนีออล แก้วเพชรจะถูกพิมพ์สกรีนลงบนแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 ขนาด 50 มม. x 50 มม. x 3 มม. (บริษัท ฮิตาชิ เมทัลส์ (ประเทศไทย) จำกัด) ดัง

แสดงในรูปที่ 3.7 จากนั้นนำแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 อีกแผ่นหนึ่งประกบด้านบนและนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการให้ความร้อนที่  $3 \text{ K min}^{-1}$  โดยระหว่างการเผาจะนำอิฐทนไฟน้ำหนัก 1 กิโลกรัมมาวางทับชิ้นงานตัวอย่างที่ถูกประกบแล้ว จากนั้นจะนำชิ้นงานเดียวกันนี้ไปเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง ชิ้นงานตัวอย่างจะถูกตัดและตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางและปฏิกิริยาระหว่างผิวหน้าระหว่างกลาสเซรามิกและแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (JEOL รุ่น JSM-6480 LV) พร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน EDS (เครื่องมือ OXFORD ISIS 300)

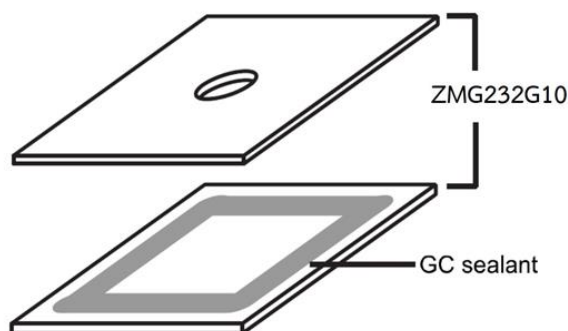


รูปที่ 3.7 แก้วเพสต์ที่ถูกพิมพ์สกรีนลงบนแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10

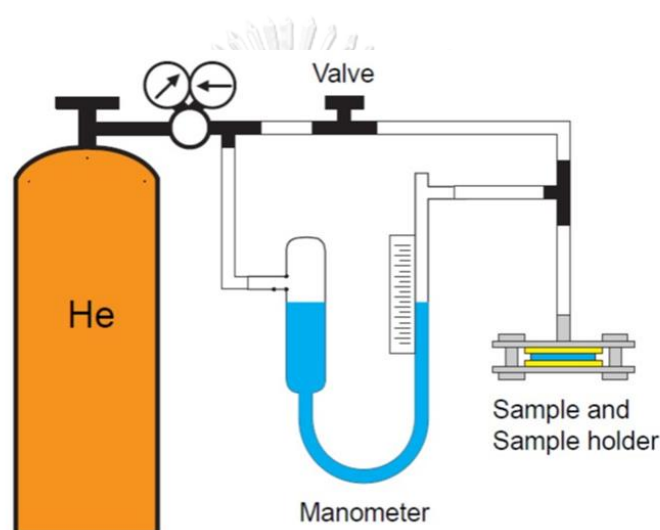
### 3.2.6 วัฏจักรความร้อนและการทดสอบการรั่วไหล

การทดสอบวัฏจักรความร้อนทำได้โดยการตรวจสอบการรั่วไหลของแก๊สของชิ้นงานตัวอย่างหลังผ่านการเผาในแต่ละรอบ ซึ่งกลาสเซรามิกจะถูกนำมาปิดผนึกระหว่างแผ่น ZMG232G10 โดยแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 แผ่นหนึ่งจะถูกเจาะให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 เซนติเมตรสำหรับช่องแก๊สดังแสดงในรูปที่ 3.8 [76] ในแต่ละรอบจะเริ่มด้วยการให้ความร้อนโดยมีอัตราในการให้ความร้อนที่  $3 \text{ K min}^{-1}$  จนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และทำการทดสอบการรั่วไหลที่อุณหภูมิห้อง โดยวิธีทดสอบอ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM F37-89 การตั้งค่าอุปกรณ์ในการทดสอบการรั่วจะแสดงในรูปที่ 3.9 [76] การวัดอัตราการรั่วไหลจะทำการตรวจสอบระดับน้ำในมานอมิเตอร์ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาภายใต้ความดันของแก๊สฮีเลียม 2 psi (ความบริสุทธิ์ 99.995% ห้างหุ้นส่วนจำกัด ธนบุรีวัฒนา) นอกจากนี้อัตราการรั่วไหลของระบบโดยไม่มีชิ้นงานตัวอย่าง (อัตราการรั่วไหลของพื้นหลัง) จะถูกวัดก่อนการทดสอบแต่ละครั้งและหักลบออกจากค่าอัตราการรั่วไหลที่วัดได้





รูปที่ 3.8 ภาพประกอบของชิ้นงานที่นำมาประกบกันและปิดผนึกด้วยกลาสเซรามิกกันรั่ว



รูปที่ 3.9 ภาพประกอบการตั้งค่าอุปกรณ์ในการทดสอบการรั่ว

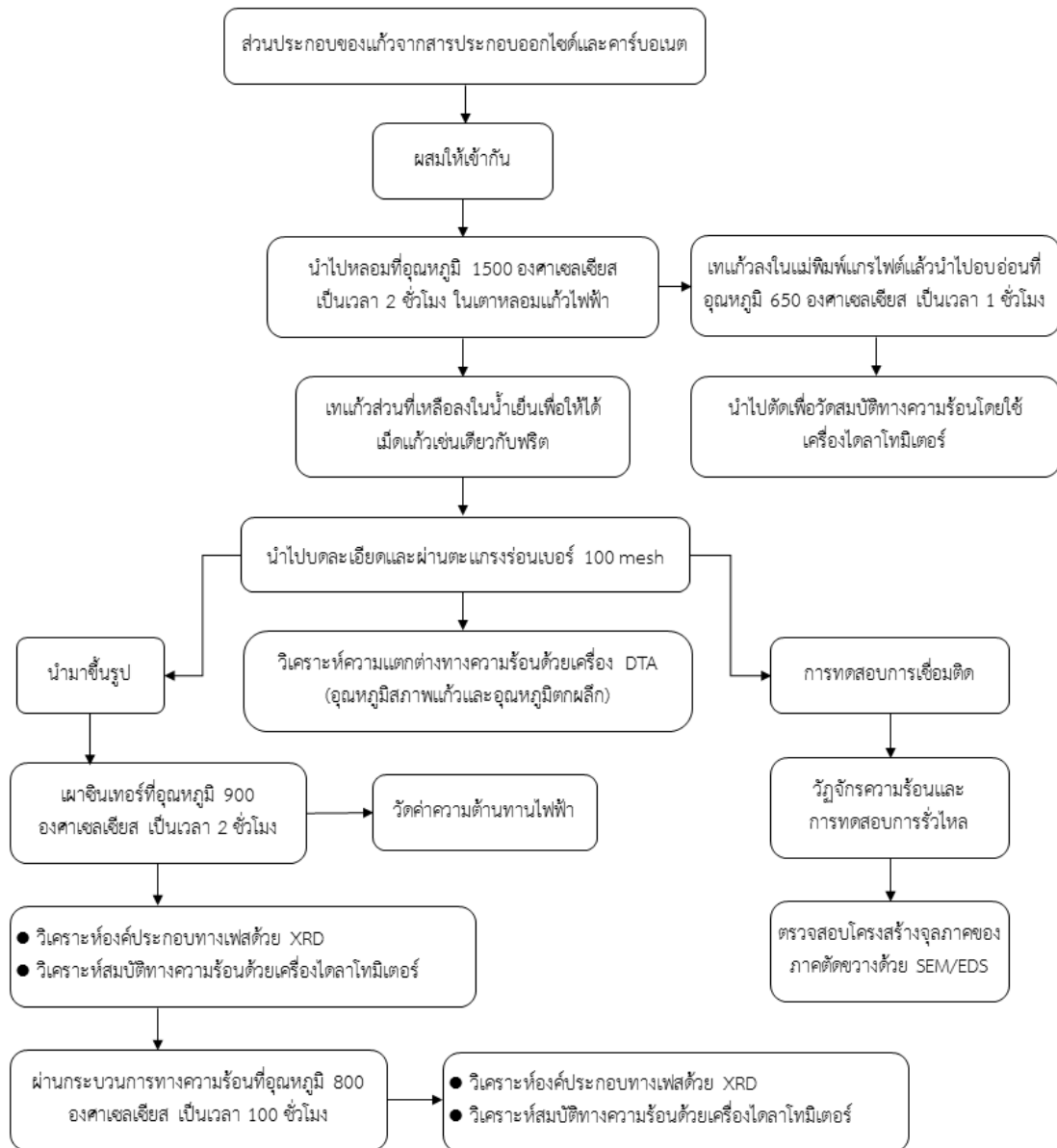
### 3.2.7 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

ในการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิก จะนำผงแก้วมาอัดให้มีรูปร่างเป็นเม็ดแล้วเผาซินเทอร์ในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยอัตราการให้ความร้อน  $5 \text{ K min}^{-1}$  นำชิ้นงานตัวอย่างมาทำการขัดเพื่อให้ชิ้นงานตัวอย่างเรียบและได้ระนาบก่อนที่จะนำไปเคลือบด้วยแพลตินัม ค่าความต้านทานไฟฟ้าจะถูกตรวจสอบในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ความต้านทาน Keysight B2901A (Keysight Technologies, USA) ค่าความต้านทานจะวัดในทุกช่วง 50 องศาเซลเซียส และชิ้นงานตัวอย่างจะถูกแช่ในแต่ละอุณหภูมิ 30 นาทีก่อนบันทึกข้อมูลเพื่อให้แน่ใจว่าอุณหภูมิมีความเสถียร ค่าความต้านทานที่วัดได้จะถูกนำมาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจากสมการ 2.2 และสมการ 2.3



### 3.3 แผนผังการทดลอง

3.3.1 แผนผังของการทดลองทั้งหมดซึ่งประกอบด้วย การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมี สมบัติทางความร้อน ค่าความต้านทานไฟฟ้า การทดสอบการเชื่อมติดและการทดสอบการรั่วไหลของแก๊ส



รูปที่ 3.10 แผนผังการทดลอง

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

บทนี้จะนำเสนอเกี่ยวกับผลการทดลองในส่วนของการเตรียมแก้วและกลาสเซรามิกฐานไอโคเรอร์มาไนต์และไดออปไซด์ในระบบของ  $R_2O_3-CaO-MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  (โดย  $R = Bi, La, Cr$ ) พร้อมผลการตรวจสอบการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล ความเสถียรทางเคมี และสมบัติทางไฟฟ้า พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองไว้เป็นลำดับดังนี้

#### 4.1 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของแก้ว

จากการนำแก้วปริตมาบดละเอียดผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 100 mesh จนได้เป็นผงแก้ว เพื่อทำการวิเคราะห์หาอุณหภูมิสภาพแก้ว ( $T_g$ ) อุณหภูมิเริ่มตกผลึก ( $T_x$ ) และอุณหภูมิตกผลึก ( $T_c$ ) โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ความแตกต่างทางความร้อน (DTA) ได้ผลการทดลองแบ่งตามกลุ่มตัวอย่างที่เจือด้วยสารประกอบโลหะออกไซด์ต่าง ๆ ดังนี้

##### 4.1.1 แก้วที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์

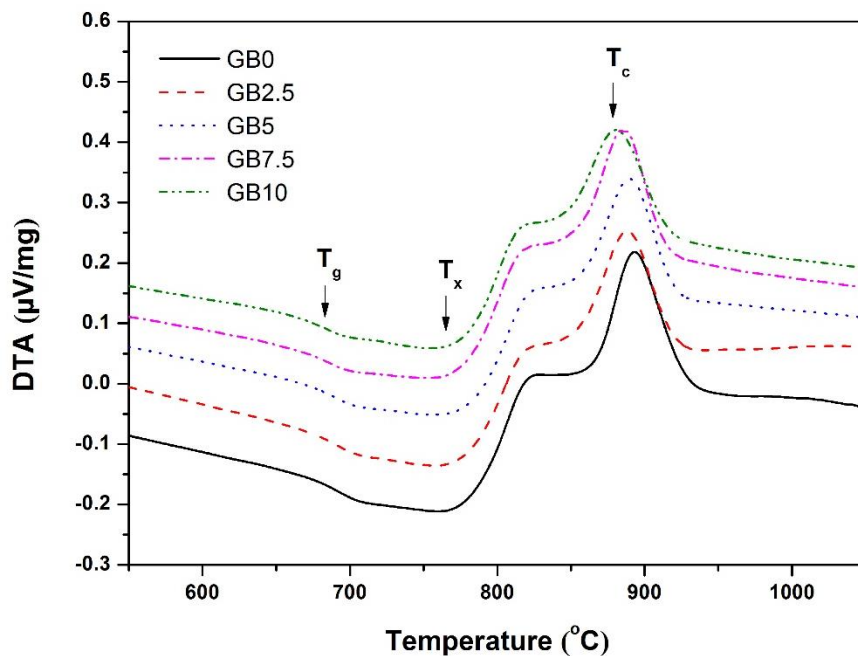
สมบัติทางความร้อนของแก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์แสดงในตารางที่ 4.1 ผลการทดลองพบว่าค่า  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วทั้งหมดอยู่ในช่วงที่สามารถใช้เป็นวัสดุกันรั่วได้ ซึ่งมีค่า  $T_s$  ต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส จึงมีความอ่อนตัวมากพอที่จะนำมาเชื่อมต่อได้ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางความร้อนของแก้วที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์

สมบัติทางความร้อน	GB0	GB2.5	GB5	GB7.5	GB10
$T_s$ จาก Dilatometer (°C)	741.40	745.60	739.50	735.70	734.50
$T_g$ จาก DTA (°C)	695.80	690.42	686.86	684.20	680.64
$T_x$ จาก DTA (°C)	762.12	756.56	755.18	753.08	751.70
$T_c$ จาก DTA (°C)	892.95	888.92	888.17	884.69	879.32

- ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิจากแก้วและอุณหภูมิตกผลึก

กราฟ DTA ซึ่งแสดงค่า  $T_g$ ,  $T_x$  และ  $T_c$  แสดงดังรูปที่ 4.1 จากผลการทดลองพบว่าค่า  $T_g$ ,  $T_x$  และ  $T_c$  ของแก้วทั้งหมดจะมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ซึ่งสาเหตุที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเช่นนี้อาจเป็นเพราะ  $\text{Bi}^{3+}$  มีสภาพความเป็นขั้วที่สูงเนื่องจากมีรัศมีไอออนขนาดใหญ่ มีความเข้มของสนามไฟฟ้าในไอออนบวกน้อยและมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของเวเลนซ์เชลล์น้อย ชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนของ  $\text{O}^{2-}$  ได้รับอิทธิพลจากสภาพความเป็นขั้วที่สูงของ  $\text{Bi}^{3+}$  ดังนั้นการเพิ่มปริมาณของ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  จึงทำให้มีการเพิ่มขึ้นของออกซิเจนที่ไม่ได้เชื่อมต่อ (Non-Bridging Oxygens) ซึ่งจะทำให้เครือข่ายแก้วเป็นอิสระมากขึ้น [110]



รูปที่ 4.1 กราฟ DTA ของแก้วที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์

#### 4.1.2 แก้วที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์

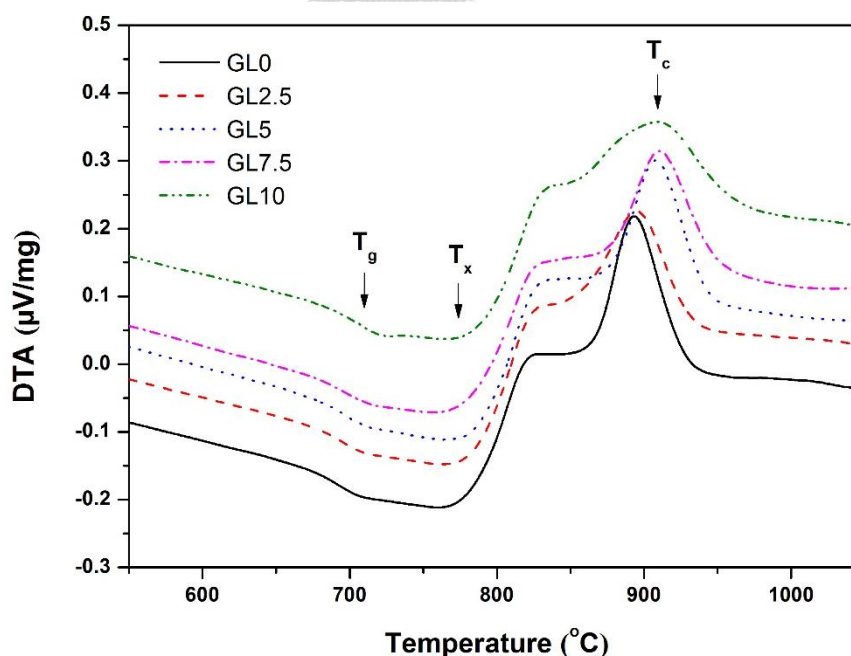
สมบัติทางความร้อนของแก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์แสดงในตารางที่ 4.2 ผลการทดลองพบว่าค่า  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วทั้งหมดอยู่ในช่วงที่สามารถใช้เป็นวัสดุกันรั่วได้ ซึ่งมีค่า  $T_s$  ต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส จึงมีความอ่อนตัวมากพอที่จะนำมาเชื่อมต่อได้ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.2 สมบัติทางความร้อนของแก้วที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์

สมบัติทางความร้อน	GL0	GL2.5	GL5	GL7.5	GL10
$T_s$ จาก Dilatometer ( $^{\circ}\text{C}$ )	741.40	751.20	749.30	749.80	757.00
$T_g$ จาก DTA ( $^{\circ}\text{C}$ )	695.80	707.96	711.91	713.04	719.90
$T_x$ จาก DTA ( $^{\circ}\text{C}$ )	762.12	763.81	767.20	765.50	771.92
$T_c$ จาก DTA ( $^{\circ}\text{C}$ )	892.95	894.12	908.22	910.48	913.65

- ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิสภาพแก้วและอุณหภูมิตกผลึก

กราฟ DTA ซึ่งแสดงค่า  $T_g$ ,  $T_x$  และ  $T_c$  แสดงดังรูปที่ 4.2 จากผลการทดลองพบว่าค่า  $T_g$ ,  $T_x$  และ  $T_c$  ของแก้วทั้งหมดจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  แนวโน้มของอุณหภูมิในลักษณะนี้เป็นตัวบ่งชี้ว่าเนื่องจากตัวปรับโครงสร้างแก้วนั้นคือ Ca และสารเติมแต่งนั้นคือไอออนของ La เกิดการกระจายตัวหรือประสานกันในโครงสร้างแก้วและความแข็งแรงของพันธะกับออกซิเจน ความแข็งแรงของพันธะ La - O (244 kJ/mol) มีค่าสูงกว่า Ca - O (134 kJ/mol) และความเข้มข้นของไอออน  $\text{La}^{3+}$  (0.52) มีค่าสูงกว่าของ  $\text{Ca}^{2+}$  (0.36) ดังนั้นการเพิ่มปริมาณของ  $\text{La}_2\text{O}_3$  จะทำให้แก้วมีพันธะที่แข็งแรงมากขึ้น ส่งผลให้  $T_g$  และ  $T_c$  มีค่าเพิ่มขึ้น [73]



รูปที่ 4.2 กราฟ DTA ของแก้วที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์

### 4.1.3 แก้วที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์

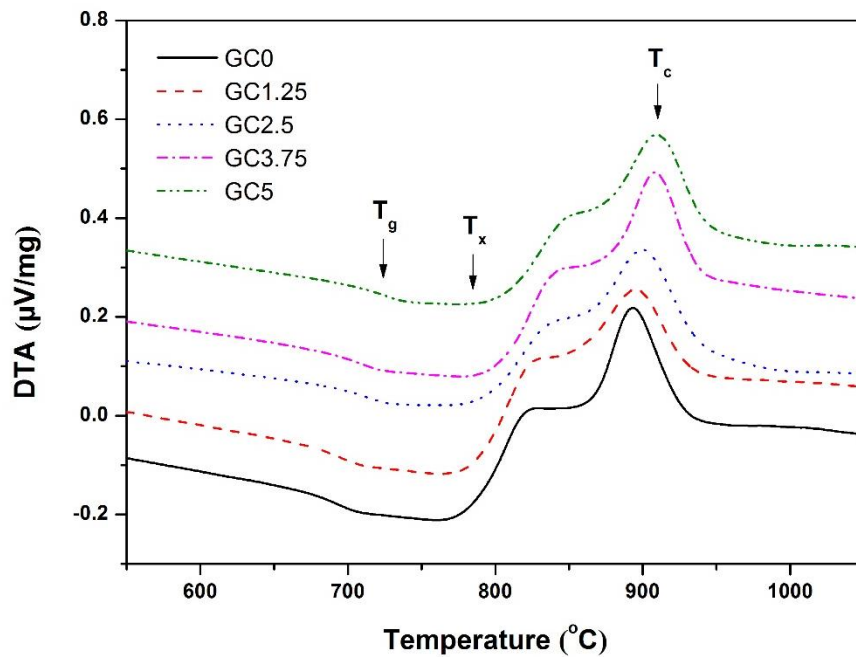
สมบัติทางความร้อนของแก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์แสดงในตารางที่ 4.3 ผลการทดลองพบว่าค่า  $T_g$  และ  $T_s$  ของแก้วทั้งหมดอยู่ในช่วงที่สามารถใช้เป็นวัสดุกันรั่วได้ ซึ่งมีค่า  $T_s$  ต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส จึงมีความอ่อนตัวมากพอที่จะนำมาเชื่อมต่อได้ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.3 สมบัติทางความร้อนของแก้วที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์

สมบัติทางความร้อน	GC0	GC1.25	GC2.5	GC3.75	GC5
$T_s$ จาก Dilatometer (°C)	741.40	747.40	750.90	753.90	759.80
$T_g$ จาก DTA (°C)	695.80	711.65	717.45	722.42	727.85
$T_x$ จาก DTA (°C)	762.12	768.65	773.85	780.25	784.35
$T_c$ จาก DTA (°C)	892.95	895.55	900.45	908.93	910.15

- ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิสภาพแก้วและอุณหภูมิตกผลึก

กราฟ DTA ซึ่งแสดงค่า  $T_g$ ,  $T_x$  และ  $T_c$  แสดงดังรูปที่ 4.3 จากผลการทดลองพบว่าค่า  $T_g$ ,  $T_x$  และ  $T_c$  ของแก้วทั้งหมดจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $Cr_2O_3$  แนวโน้มของอุณหภูมิในลักษณะนี้เป็นตัวบ่งชี้ว่าเนื่องจากตัวปรับโครงสร้างแก้วนั้นคือ Ca และสารเติมแต่งนั้นคือไอออนของ Cr เกิดการกระจายตัวหรือประสานกันในโครงสร้างแก้วและความแข็งแรงของพันธะกับออกซิเจน ความแข็งแรงของพันธะ Cr - O (238 kJ/mol) มีค่าสูงกว่า Ca - O (134 kJ/mol) และเนื่องจาก  $Cr_2O_3$  มีอุณหภูมิหลอมเหลวที่สูงกว่าสารประกอบออกไซด์ตัวอื่น ๆ (2,435 องศาเซลเซียส) ดังนั้นการเพิ่มปริมาณของ  $Cr_2O_3$  จะทำให้พันธะแก้วมีความแข็งแรงมากขึ้นและอุณหภูมิหลอมเหลวที่สูงของ  $Cr_2O_3$  จะส่งผลให้แก้วในระบบนี้มีค่า  $T_g$  และ  $T_c$  เพิ่มสูงขึ้น [111]



รูปที่ 4.3 กราฟ DTA ของแก้วที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์

## 4.2 ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

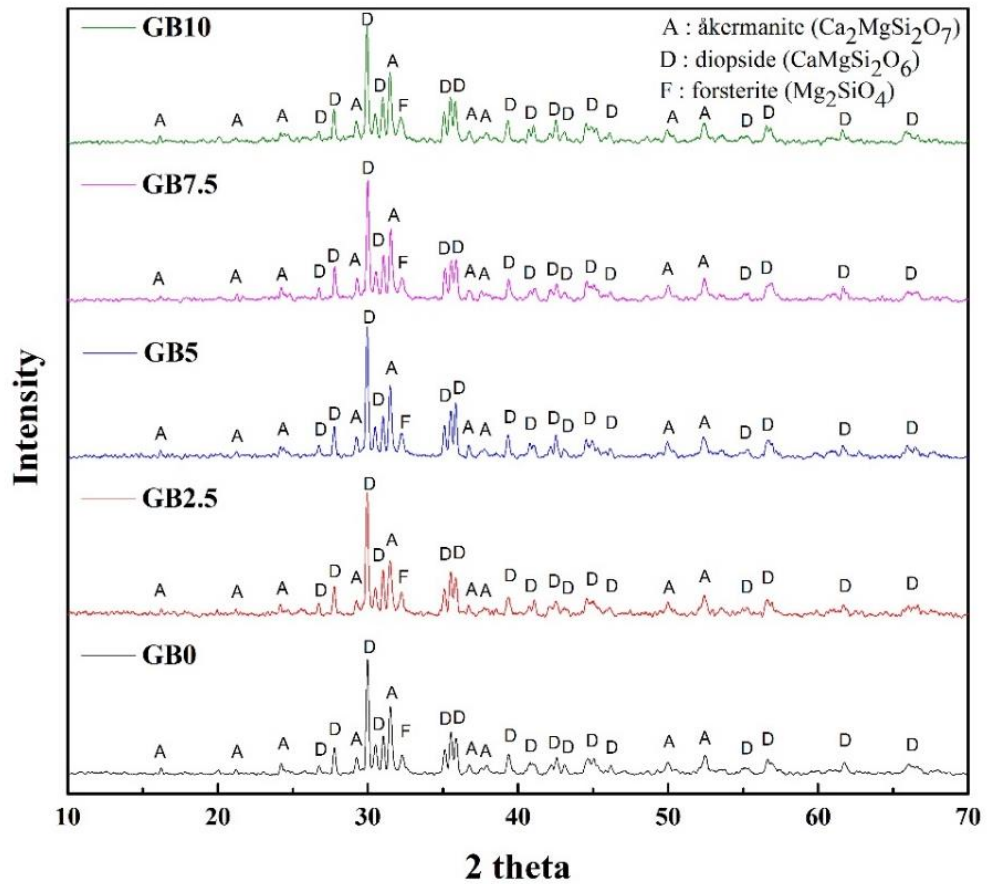
### 4.2.1 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์

จากการนำผงแก้วที่อัตราส่วนการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ปริมาณต่าง ๆ นำมาอัดขึ้นรูป แล้วนำไปเผาขึ้นเทอร์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาทีก่อน แล้วนำมาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ซึ่งได้ผลการทดลองดังนี้

ผลการตรวจสอบผลึกและเฟสองค์ประกอบของกลาสเซรามิกที่ได้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ได้ผลดังรูปที่ 4.4 พบว่ากลาสเซรามิกที่เตรียมได้ทั้งหมดมีเฟสของไดออปไซด์ (diopside;  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) เป็นเฟสหลัก ซึ่งมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 01-071-1067 และมีเฟสของไอเคอร์มานาइट (akermanite;  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) และฟอร์สเตอร์ไรต์ (forsterite;  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) เป็นเฟสรอง (JCPDS หมายเลข 01-087-0052 และ 00-034-0189 ตามลำดับ) เมื่อศึกษาปริมาณเฟสผลึกโดยการวิเคราะห์เชิงปริมาณด้วยการเทียบอัตราส่วนกับความเข้มอ้างอิง (Rietveld-R.I.P.; reference intensity ratio) ได้ผลดังรูปที่ 4.5 พบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ส่งผลให้ปริมาณของเฟสไอเคอร์มานาइटเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

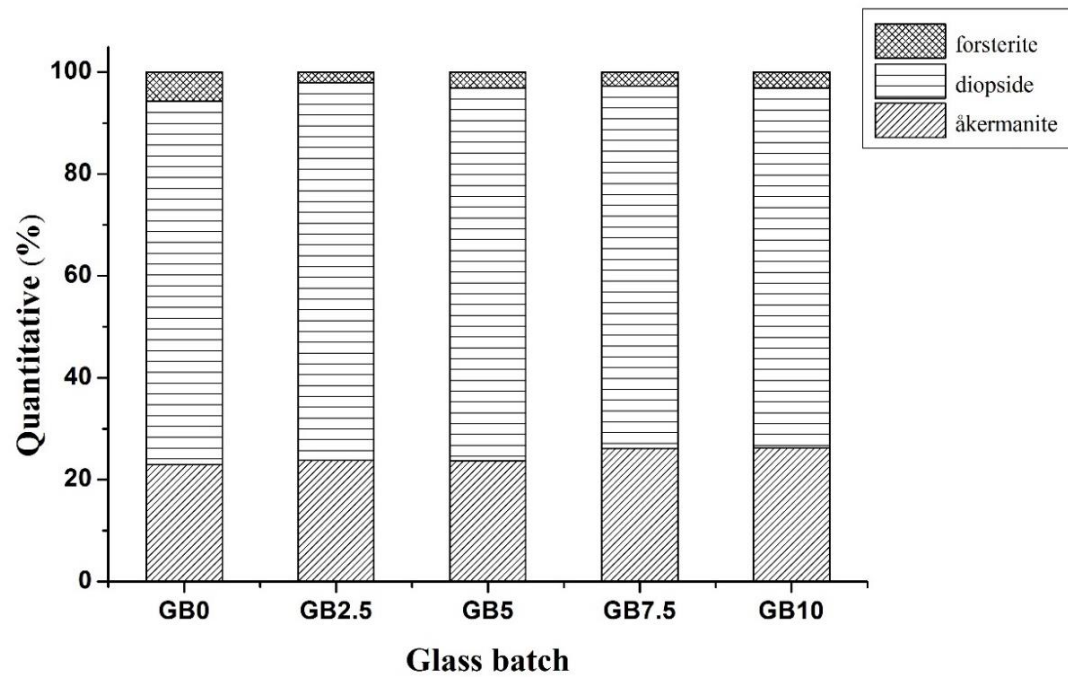
จากนั้นกลาสเซรามิกจะได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง เพื่อศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนต่อการเปลี่ยนเฟสผลึก (เสมือนผ่านการใช้งานที่

อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน) แล้วนำมาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเฟสแสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่ากลาสเซรามิกจะมีเฟสของไดออปไซด์ (diopside;  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) เป็นเฟสหลัก และมีเฟสของไอเคอร์มาไนต์ (åkermanite;  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) มอนทิเซลไลต์ (monticellite;  $\text{CaMgSiO}_4$ ) (JCPDS หมายเลข 00-035-0590) และฟอร์สเตอร์ไรต์ (forsterite;  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) เป็นเฟสรอง และเมื่อศึกษาปริมาณเฟสผลึกจะพบว่าการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  เข้าไปจะทำให้เกิดเฟสมอนทิเซลไลต์ขึ้นสาเหตุที่กลาสเซรามิกเกิดเฟสมอนทิเซลไลต์ขึ้นเมื่อได้รับความร้อนเป็นเวลานาน อาจเนื่องมาจากการเกิดการสูญเสียบิสมัท (bismuth loss) เนื่องจากบิสมัทออกไซด์มีอุณหภูมิหลอมเหลวที่ต่ำ (817 องศาเซลเซียส) และมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิง (800 องศาเซลเซียส) เมื่อผ่านการเผาเป็นเวลานานจึงทำให้เกิดการสูญเสียบิสมัทขึ้น ส่งผลให้อุณหภูมิตกผลึกของกลาสเซรามิกมีค่าสูงขึ้น ทำให้เกิดเฟสมอนทิเซลไลต์แทนที่เฟสไอเคอร์มาไนต์ซึ่งมีอุณหภูมิตกผลึกต่ำกว่า และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  มากขึ้น ส่งผลให้ปริมาณของเฟสไอเคอร์มาไนต์ลดลง และปริมาณของเฟสมอนทิเซลไลต์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.7

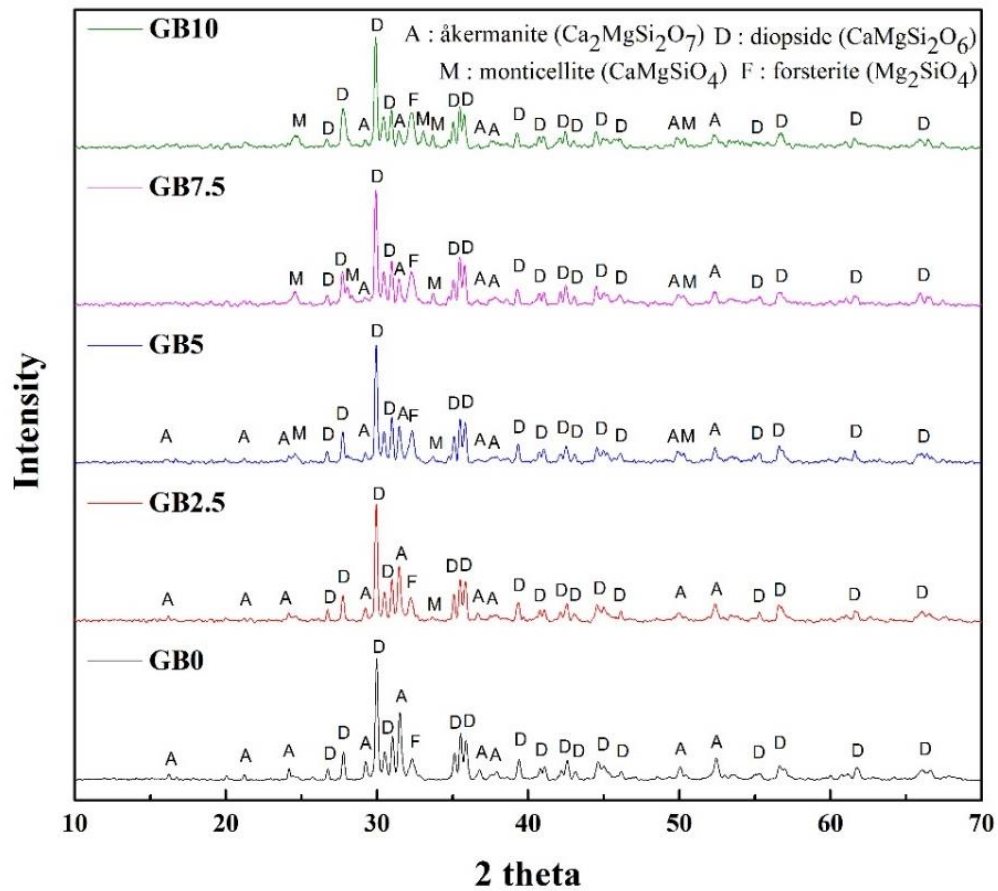


รูปที่ 4.4 องค์ประกอบทางเฟสของ gelasเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

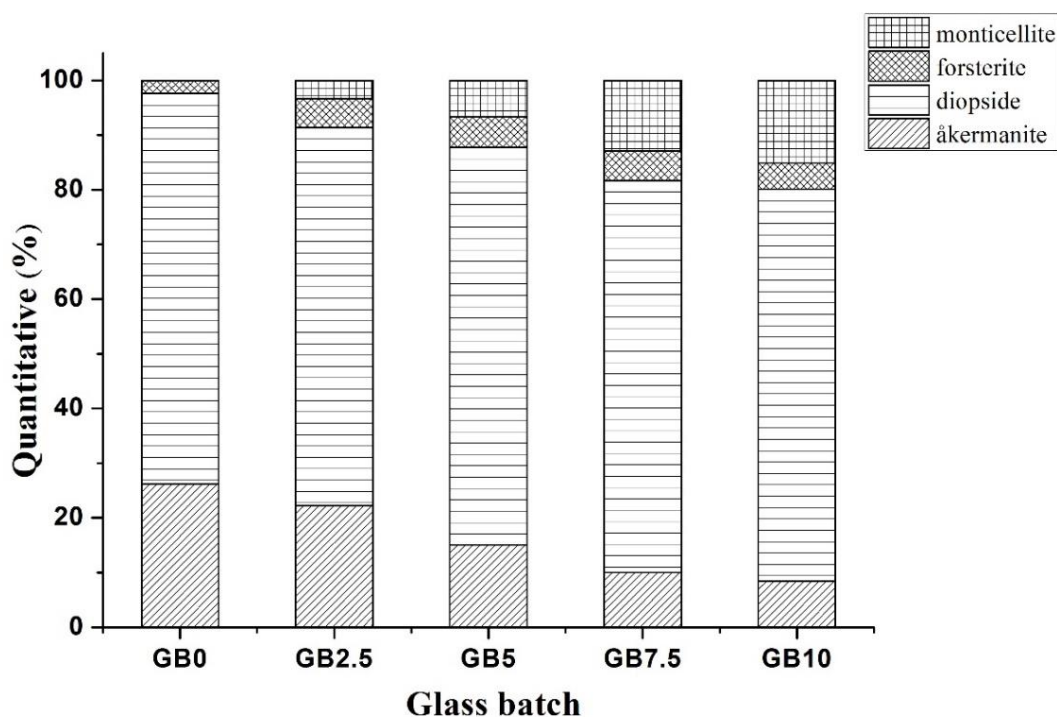




รูปที่ 4.5 ปริมาณเฟสผลึกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมีทออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.6 องค์ประกอบทางเฟสของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง



รูปที่ 4.7 ปริมาณเฟสผลึกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมีท์ออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

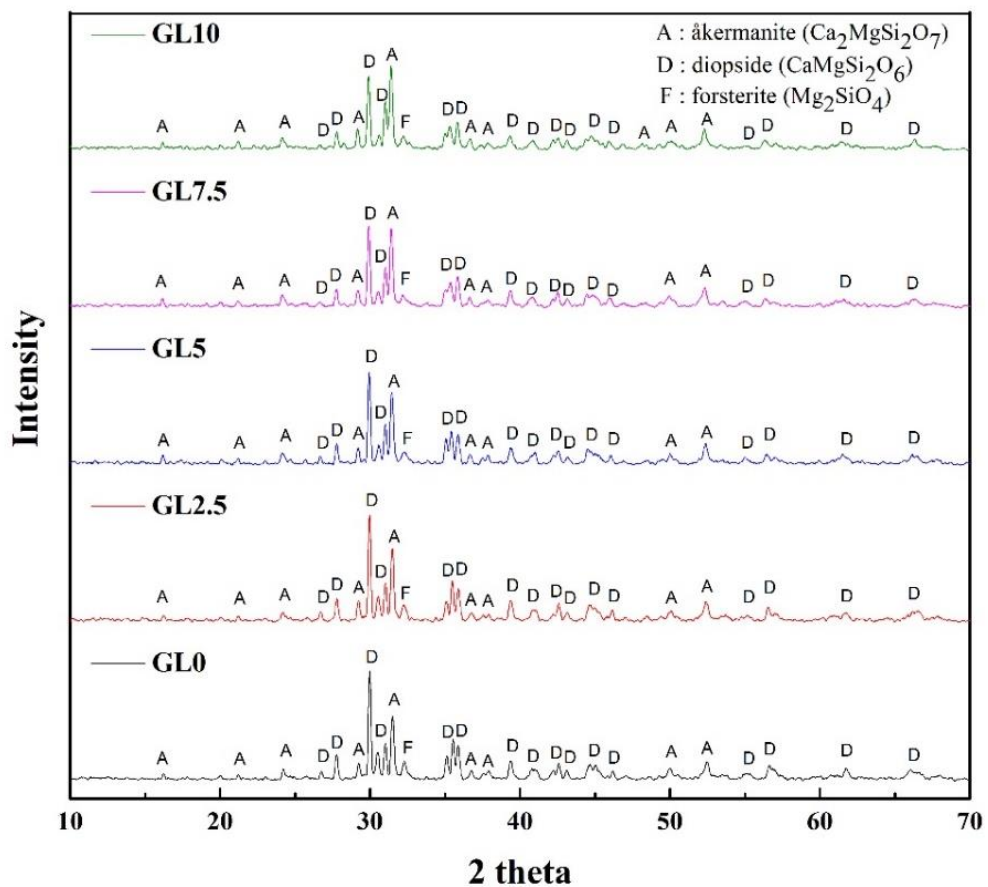
#### 4.2.2 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์

จากการนำผงแก้วที่อัตราส่วนการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ปริมาณต่าง ๆ นำมาอัดขึ้นรูป แล้วนำไปเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที แล้วนำมาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ซึ่งได้ผลการทดลองดังนี้

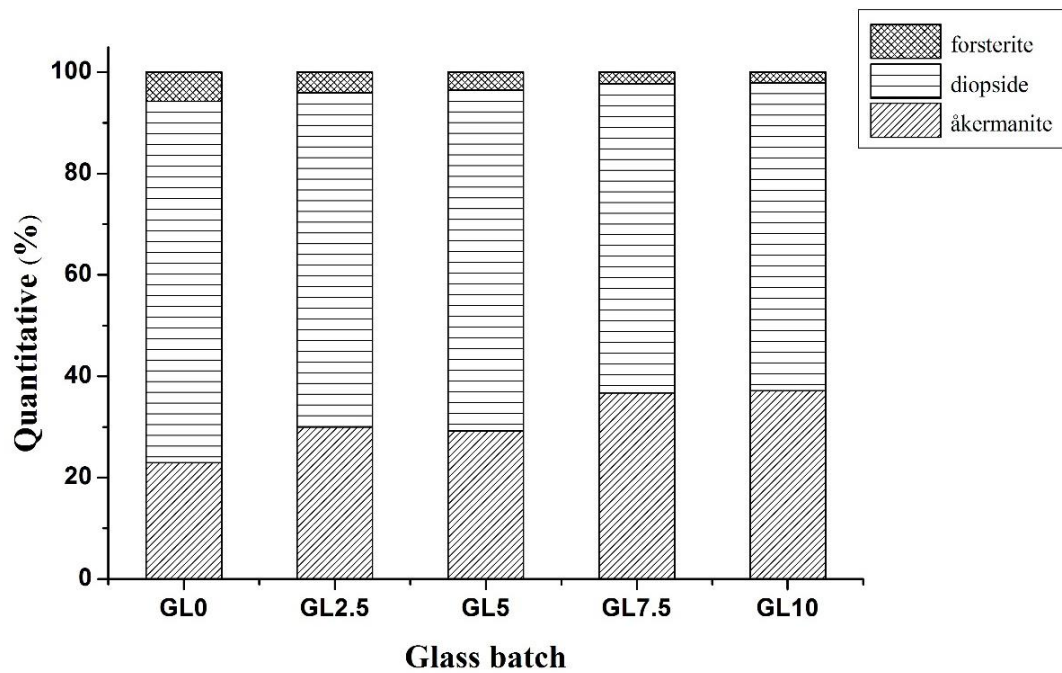
ผลการตรวจสอบผลึกและเฟสองค์ประกอบของกลาสเซรามิกที่ได้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ได้ผลดังรูปที่ 4.8 พบว่ากลาสเซรามิกที่เตรียมได้ทั้งหมดมีเฟสของไดออปไซด์ (diopside;  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) เป็นเฟสหลัก ซึ่งมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 01-071-1067 และมีเฟสของโอเคอร์มานาไนต์ (åkermanite;  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) และฟอร์สเตอร์ไรต์ (forsterite;  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) เป็นเฟสรอง (JCPDS หมายเลข 01-087-0052 และ 00-034-0189 ตามลำดับ) เมื่อศึกษาปริมาณเฟสผลึกโดยการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ผลดังรูปที่ 4.9 พบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ส่งผลให้ปริมาณของเฟสโอเคอร์มานาไนต์เพิ่มขึ้น

เพื่อศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนต่อการเปลี่ยนเฟสผลึก กลาสเซรามิกจะได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง แล้วนำมาตรวจสอบด้วยเทคนิค

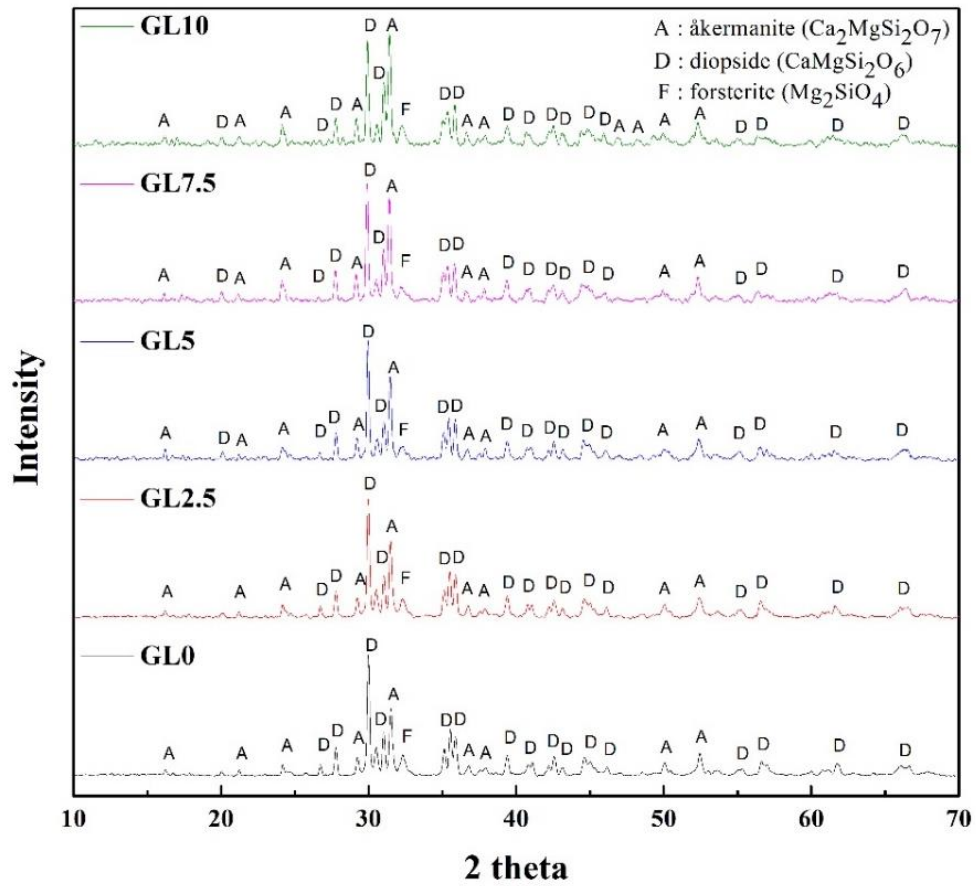
การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเฟสแสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่าเฟสผลึกของกลาสเซรามิกที่เกิดขึ้นจะเหมือนกับเฟสผลึกที่ได้จากการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของกลาสเซรามิกที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง คือมีเฟสของไดออปไซด์เป็นเฟสหลัก และเฟสของไอเคอร์มาไนต์และฟอร์สเตอร์ไรต์เป็นเฟสรอง และเมื่อศึกษาปริมาณเฟสผลึกดังแสดงในรูปที่ 4.11 พบว่า การเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ที่มากขึ้น จะส่งผลให้ปริมาณของเฟสไอเคอร์มาไนต์เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน



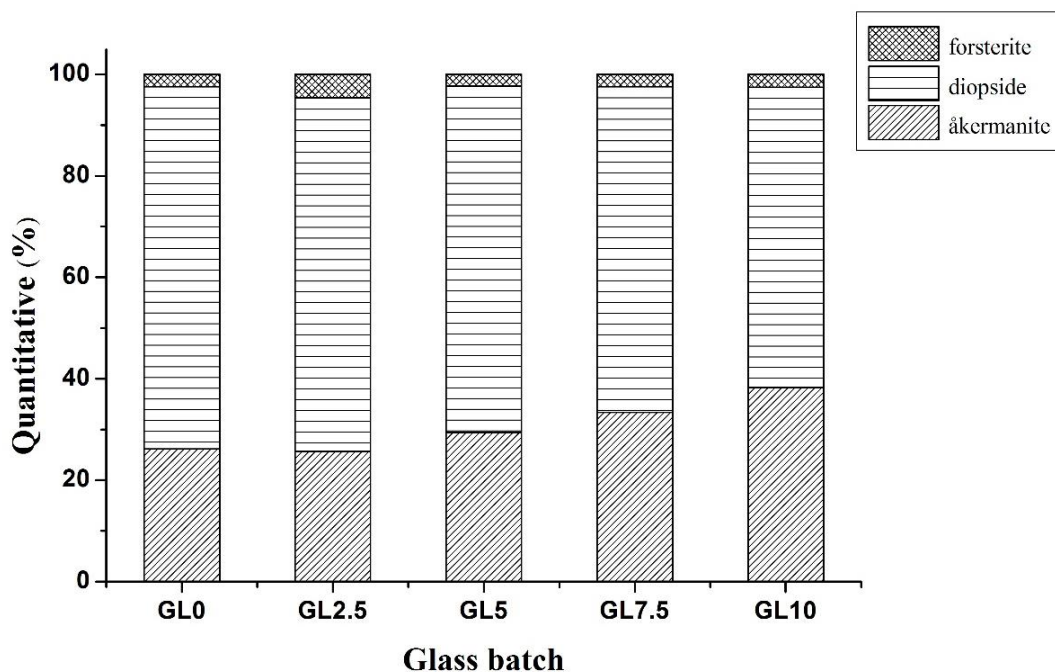
รูปที่ 4.8 องค์ประกอบทางเฟสของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.9 ปริมาณเฟสผลึกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.10 องค์ประกอบทางเฟสของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง



รูปที่ 4.11 ปริมาณเฟสผลึกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

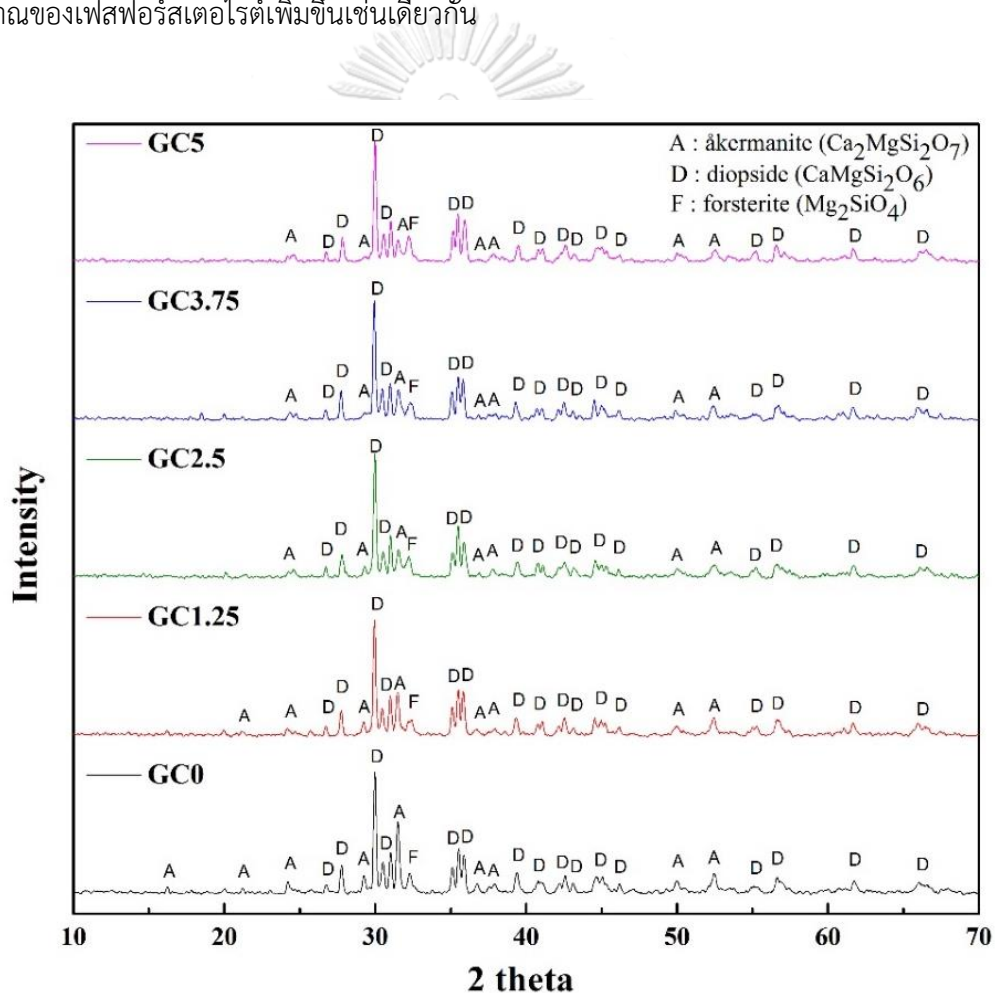
#### 4.2.3 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์

จากการนำผงแก้วที่อัตราส่วนการเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ปริมาณต่าง ๆ นำมาอัดขึ้นรูป แล้วนำไปเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที แล้วนำมาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ซึ่งได้ผลการทดลองดังนี้

ผลการตรวจสอบผลึกและเฟสองค์ประกอบของกลาสเซรามิกที่ได้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ได้ผลดังรูปที่ 4.12 พบว่ากลาสเซรามิกที่เตรียมได้ทั้งหมดมีเฟสของไดออปไซด์ (diopside;  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) เป็นเฟสหลัก ซึ่งมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูล JCPDS หมายเลข 01-071-1067 และมีเฟสของโอเคอร์มานาइट (åkermanite;  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) และฟอร์สเตอร์ไรต์ (forsterite;  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) เป็นเฟสรอง (JCPDS หมายเลข 01-087-0052 และ 00-034-0189 ตามลำดับ) เมื่อศึกษาปริมาณเฟสผลึกโดยการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ผลดังรูปที่ 4.13 พบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ส่งผลให้ปริมาณของเฟสโอเคอร์มานาइटลดลงและปริมาณของเฟสฟอร์สเตอร์ไรต์เพิ่มขึ้น

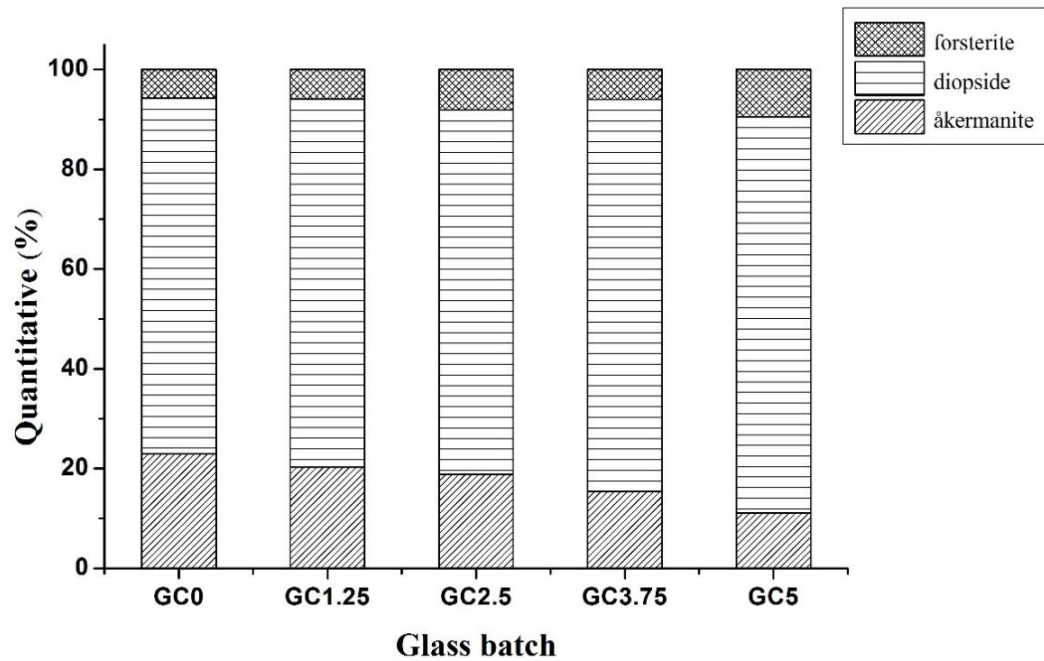


จากนั้นกลาสเซรามิกจะได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง เพื่อศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสผลึก แล้วนำมาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS ซึ่งผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเฟสแสดงดังรูปที่ 4.14 พบว่าเฟสผลึกของกลาสเซรามิกที่เกิดขึ้นจะเหมือนกับเฟสผลึกที่ได้จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของกลาสเซรามิกที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง คือมีเฟสของไดออปไซด์เป็นเฟสหลัก และเฟสของโอเคอร์มาไนต์ และฟอร์สเตอร์ไรต์เป็นเฟสรอง และเมื่อศึกษาปริมาณเฟสผลึกดังแสดงในรูปที่ 4.15 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  มากขึ้น จะส่งผลให้ปริมาณของเฟสโอเคอร์มาไนต์ลดลงและปริมาณของเฟสฟอร์สเตอร์ไรต์เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน

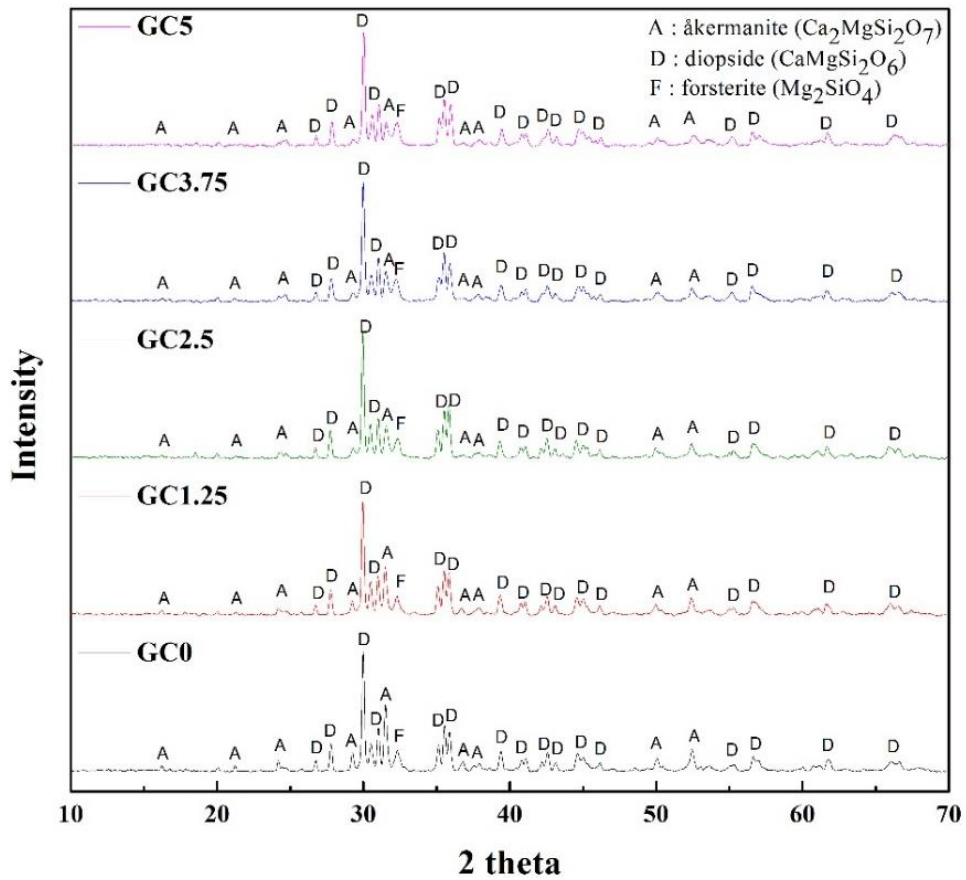


รูปที่ 4.12 องค์ประกอบทางเฟสของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

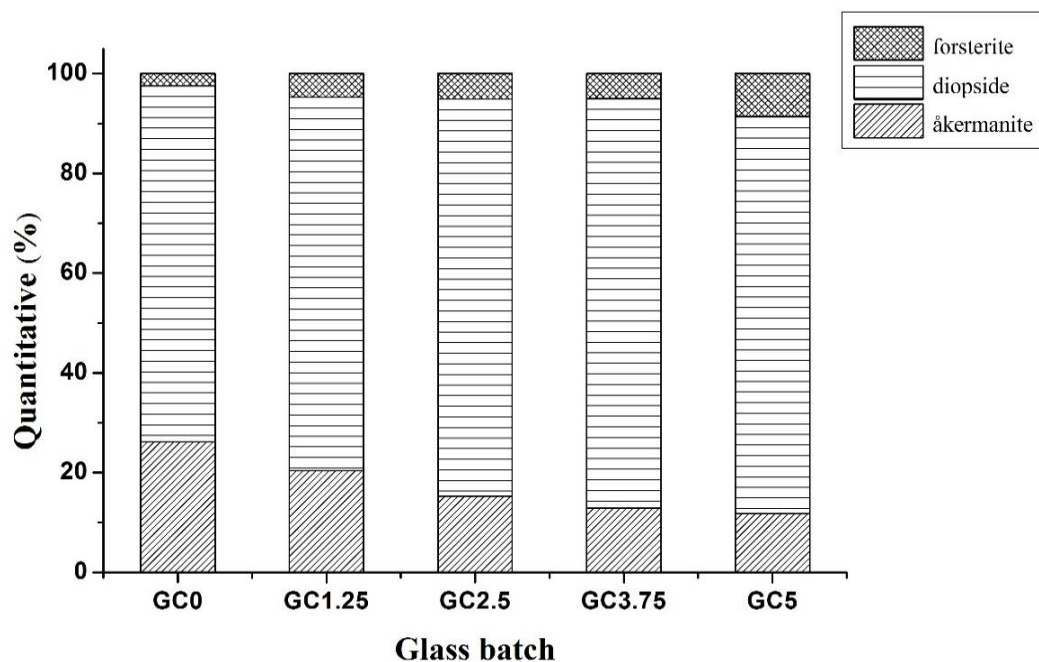




รูปที่ 4.13 ปริมาณเฟสผลึกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.14 องค์ประกอบทางเฟสของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง



รูปที่ 4.15 ปริมาณเฟสผลึกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

#### 4.3 ผลการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วและกลาสเซรามิกหลังผ่านกระบวนการทางความร้อนและเสถียรภาพของการขยายตัวเชิงความร้อน

จากการเตรียมชิ้นงานแก้วและกลาสเซรามิกมาทำการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (CTE) โดยใช้เครื่องไดลาโทมิเตอร์ ค่า CTE ของแก้วและกลาสเซรามิกหลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง คำนวณจากความชันช่วงที่เป็นเส้นตรงจากกราฟไดลาโทเมตริก และเพื่อตรวจสอบเสถียรภาพในระยะยาวของกลาสเซรามิก นำชิ้นงานตัวอย่างมาให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง แล้วหาค่า CTE ซึ่งได้ผลการทดลองดังนี้

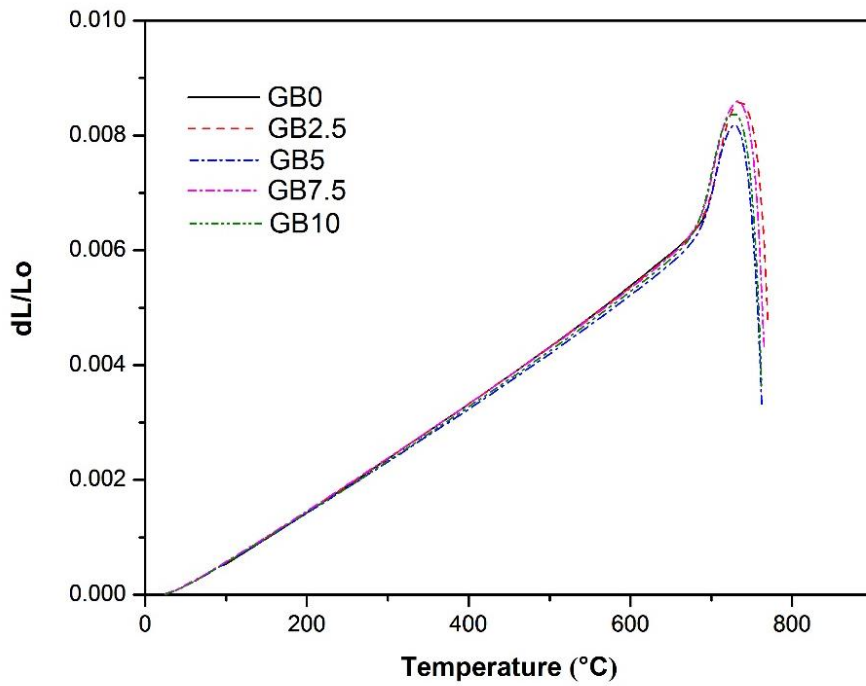
##### 4.3.1 แก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์

ตารางที่ 4.4 แสดงค่า CTE ของแก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง โดยกราฟไดลาโทเมตริกของแก้วที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์จะแสดงในรูปที่ 4.16 กราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์หลังเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงแสดงในรูปที่ 4.17 และกราฟไดลาโทเมตริกของ

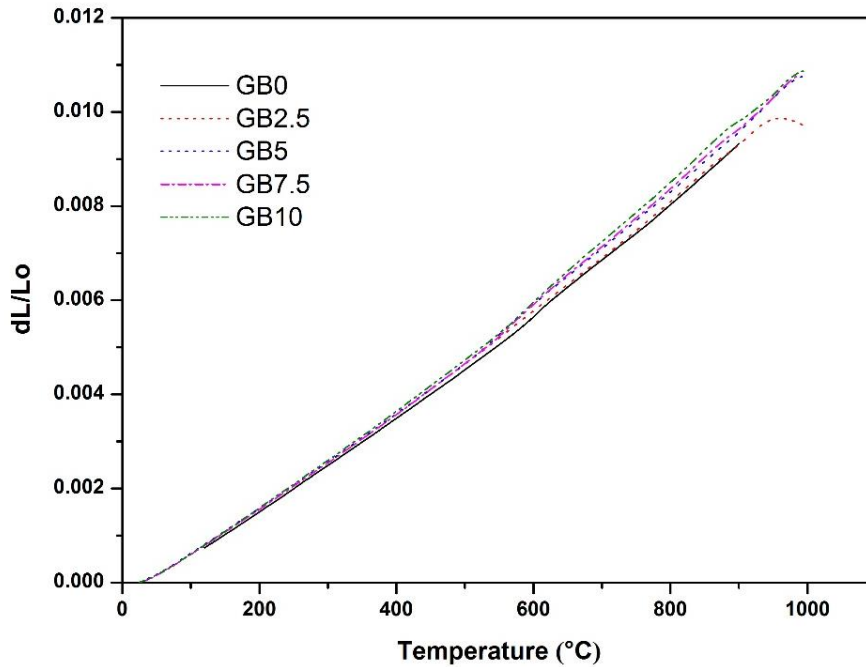
กลาสเซรามิกหลังนำมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.18 จากผลการทดลองพบว่า ค่า CTE ของแก้วทั้งหมดจะอยู่ในช่วง  $8.62 - 8.91 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  แต่เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าค่า CTE ของกลาสเซรามิกทั้งหมดมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  โดยมีค่าอยู่ในช่วง  $10.02 - 10.54 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ซึ่งอยู่ในช่วงที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้วัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง นั่นคือ  $9 - 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  โดยปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักจะให้ค่า CTE สูงที่สุด ซึ่งสาเหตุที่ทำให้เกิดแนวโน้มเช่นนี้อาจเป็นเพราะการตกผลึกของเฟสโอเคอร์มานิต (åkermanite;  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) ซึ่งเป็นเฟสที่มีค่า CTE สูง ( $10.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) จึงส่งผลให้ค่า CTE ในแก้วระบบนี้เพิ่มขึ้น ซึ่งจากผลการศึกษาปริมาณเฟสผลึกที่วิเคราะห์โดยการวิเคราะห์เชิงปริมาณในรูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าความเข้มของเฟสโอเคอร์มานิตในกลาสเซรามิกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ดังนั้นค่า CTE ของกลาสเซรามิกจึงเพิ่มขึ้นจาก GB0 ถึง GB10 และเมื่อนำกลาสเซรามิกไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง พบว่า การเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ส่งผลให้ค่า CTE มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน ซึ่งเมื่อศึกษาปริมาณเฟสผลึกในรูปที่ 4.7 จะพบว่าการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  เข้าไปจะทำให้เกิดเฟสมอนทิเซลไลต์ (monticellite;  $\text{CaMgSiO}_4$ ) ขึ้น ซึ่งเฟสมอนทิเซลไลต์เป็นเฟสที่มีค่า CTE สูง ( $10.76 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) และปริมาณความเข้มของเฟสมอนทิเซลไลต์ก็จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  โดยค่า CTE ของกลาสเซรามิกทั้งหมดหลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง มีค่าอยู่ในช่วง  $10.05 - 10.46 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ซึ่งอยู่ในช่วงที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

ตารางที่ 4.4 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของแก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมาทออกไซด์

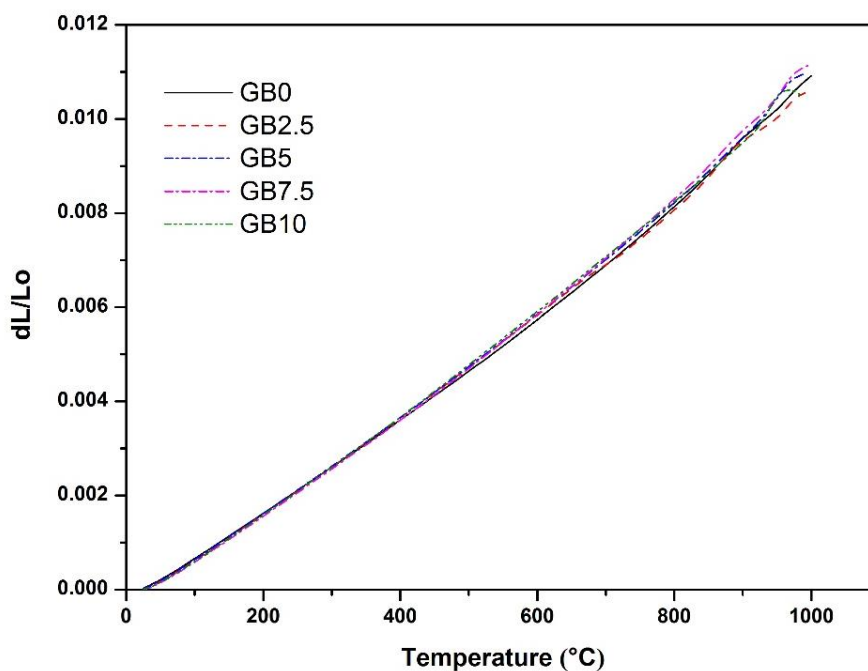
ค่า CTE ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	GB0	GB2.5	GB5	GB7.5	GB10
CTE (50-600 °C) (bulk glass)	8.91	8.84	8.62	8.84	8.68
CTE (50-600 °C) (900 °C, 2h)	10.02	10.20	10.43	10.47	10.54
CTE (50-600 °C) (800 °C, 100h)	10.05	10.29	10.30	10.38	10.46



รูปที่ 4.16 กราฟไดลาโทเมตริกของแก้วที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์



รูปที่ 4.17 กราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.18 กราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

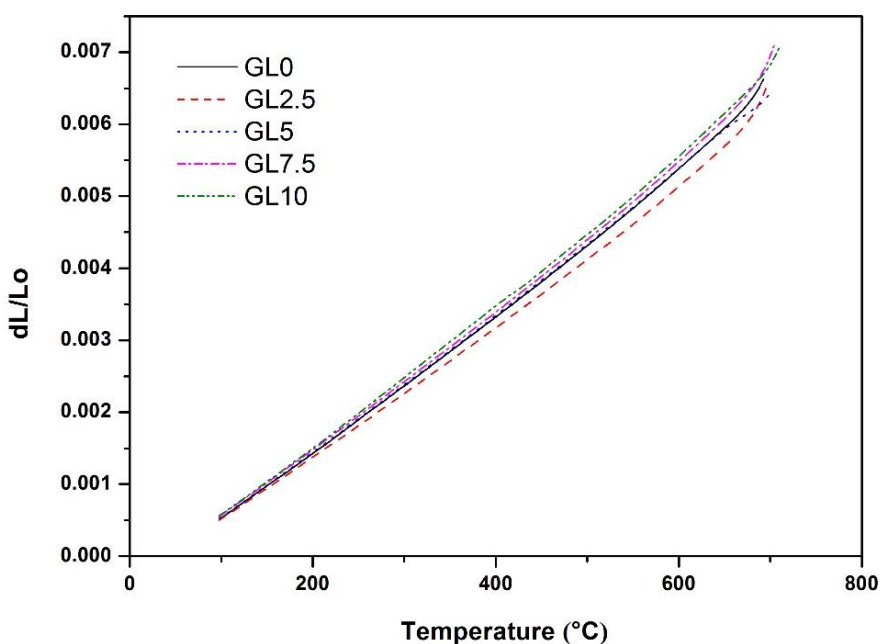
#### 4.3.2 แก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์

ตารางที่ 4.5 แสดงค่า CTE ของแก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง โดยกราฟไดลาโทเมตริกของแก้วที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์จะแสดงในรูปที่ 4.19 กราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์หลังเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงแสดงในรูปที่ 4.20 และกราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกหลังนำมาให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมงแสดงในรูปที่ 4.21 จากผลการทดลองพบว่า ค่า CTE ของแก้วทั้งหมดจะอยู่ในช่วง  $8.91 - 9.32 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  แต่เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าค่า CTE ของกลาสเซรามิกทั้งหมดมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  โดยมีค่าอยู่ในช่วง  $10.02 - 10.53 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  โดยปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักจะให้ค่า CTE สูงที่สุด ซึ่งสาเหตุที่ทำให้เกิดแนวโน้มเช่นนี้อาจเป็นเพราะการตกผลึกของเฟสไอโคเรอร์มาไนต์ ซึ่งเป็นเฟสที่มีค่า CTE สูง จึงส่งผลให้ค่า CTE ในแก้วระบบนี้เพิ่มขึ้น ซึ่งจากผลการศึกษาปริมาณเฟสผลึกที่วิเคราะห์โดยการวิเคราะห์เชิงปริมาณในรูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของเฟสไอโคเรอร์มาไนต์ในกลาสเซรามิก

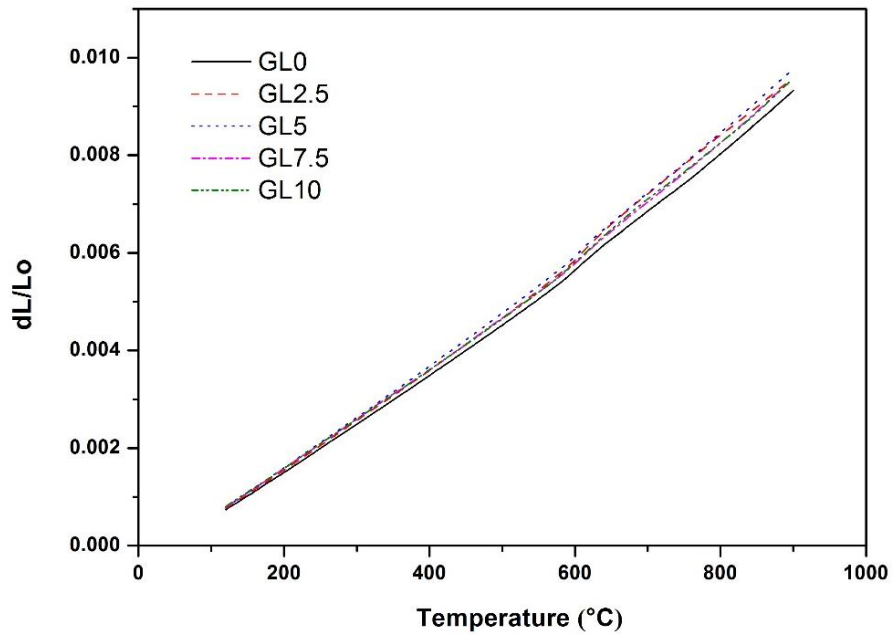
เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ดังนั้นค่า CTE ของกลาสเซรามิกจึงเพิ่มขึ้นจาก GL0 ถึง GL10 และเมื่อนำกลาสเซรามิกไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง พบว่าผลการทดลองที่ได้เป็นไปในทางเดียวกันกับค่า CTE ของกลาสเซรามิกที่นำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นั่นคือ เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  จะส่งผลให้ค่า CTE มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ซึ่งเมื่อศึกษาปริมาณผลึกในรูปที่ 4.11 จะพบว่าการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  เข้าไปจะทำให้ปริมาณความเข้มของเฟสโอเคอร์มาไนต์เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  โดยค่า CTE ของกลาสเซรามิกทั้งหมดหลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง มีค่าอยู่ในช่วง  $10.05 - 10.43 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ซึ่งอยู่ในช่วงที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง

ตารางที่ 4.5 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์

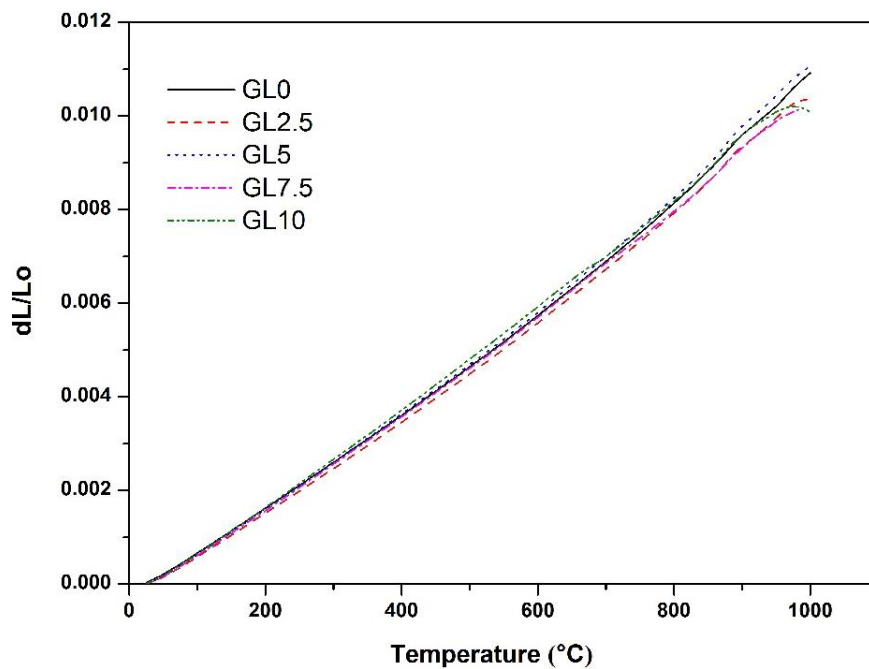
ค่า CTE ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	GL0	GL2.5	GL5	GL7.5	GL10
CTE (50-600 °C) (bulk glass)	8.91	8.91	8.99	9.05	9.32
CTE (50-600 °C) (900 °C, 2h)	10.02	10.25	10.25	10.40	10.53
CTE (50-600 °C) (800 °C, 100h)	10.05	10.17	10.24	10.32	10.43



รูปที่ 4.19 กราฟไดลาโตเมตริกของแก้วที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์



รูปที่ 4.20 กราฟไดลาโตเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.21 กราฟไดลาโตเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

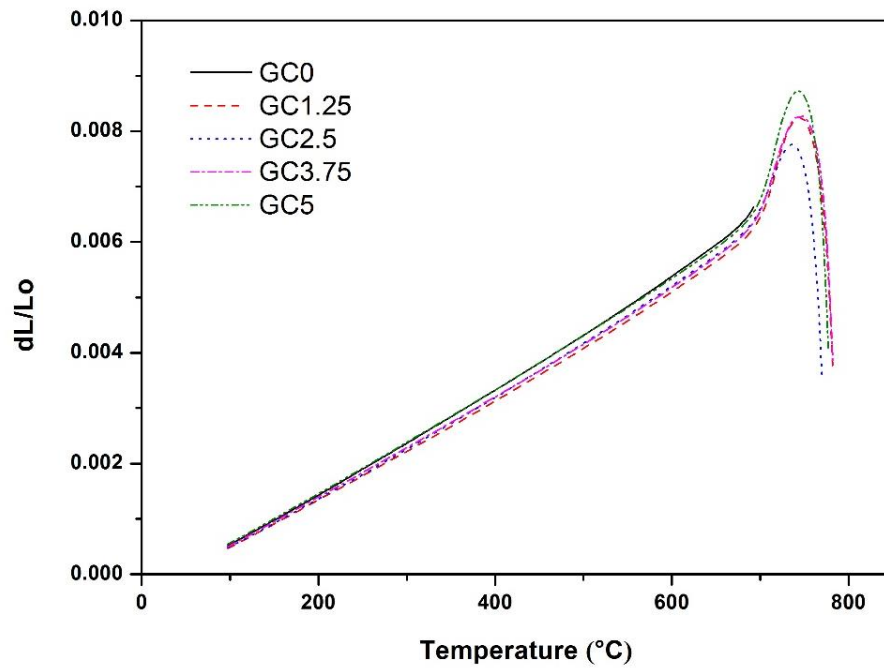


### 4.3.3 แก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์

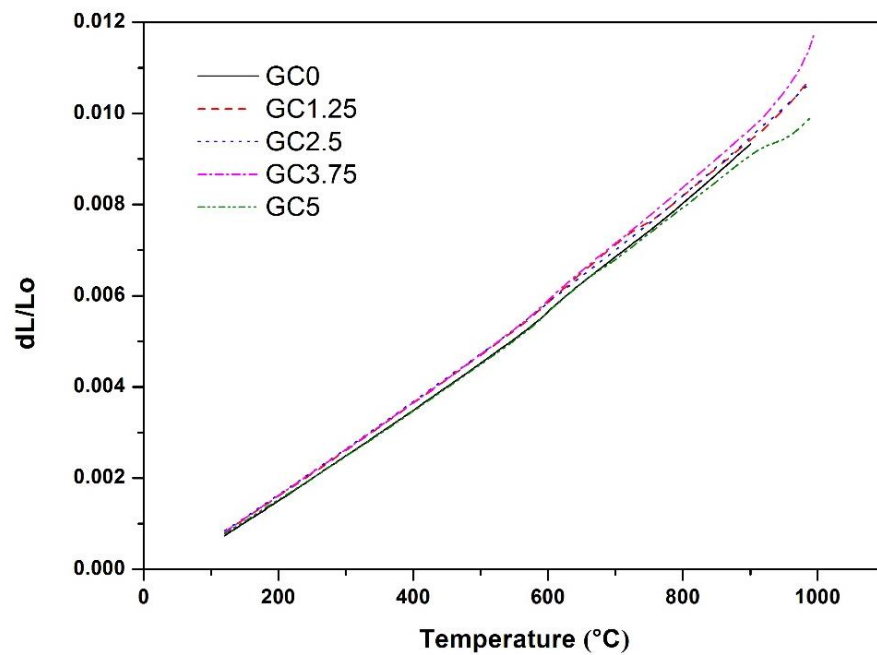
ตารางที่ 4.6 แสดงค่า CTE ของแก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง โดยกราฟไดลาโทเมตริกของแก้วที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์จะแสดงในรูปที่ 4.22 กราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์หลังเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงแสดงในรูปที่ 4.23 และกราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกหลังนำมาให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมงแสดงในรูปที่ 4.24 จากผลการทดลองพบว่า ค่า CTE ของแก้วทั้งหมดจะอยู่ในช่วง  $8.91 - 9.08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  แต่เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าค่า CTE ของกลาสเซรามิกทั้งหมดมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  โดยมีค่าอยู่ในช่วง  $10.02 - 10.42 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  โดยปริมาณการเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ที่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักจะให้ค่า CTE สูงที่สุด นอกจากนี้ เมื่อนำกลาสเซรามิกไปให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง พบว่าผลการทดลองที่ได้เป็นไปในทางเดียวกันกับค่า CTE ของกลาสเซรามิกที่นำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นั่นคือ เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  จะส่งผลให้ค่า CTE มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยค่า CTE ของกลาสเซรามิกทั้งหมดหลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง มีค่าอยู่ในช่วง  $10.05 - 10.40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ซึ่งอยู่ในช่วงที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง ถึงแม้ว่าการศึกษาปริมาณเฟสผลึกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ในรูปที่ 4.13 และรูปที่ 4.15 จะพบว่า การเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  เข้าไปจะทำให้ปริมาณความเข้มของเฟสโอเคอร์มาไนต์ลดลงและเฟสฟอรัสเตอไรต์เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  แต่สาเหตุที่ทำให้แนวโน้มของค่า CTE เพิ่มขึ้นเช่นนี้ อาจเป็นเพราะการเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีค่า CTE สูง ( $10.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ลงไปในระบบแก้ว จึงส่งผลให้ค่า CTE ในแก้วระบบนี้เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.6 ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์

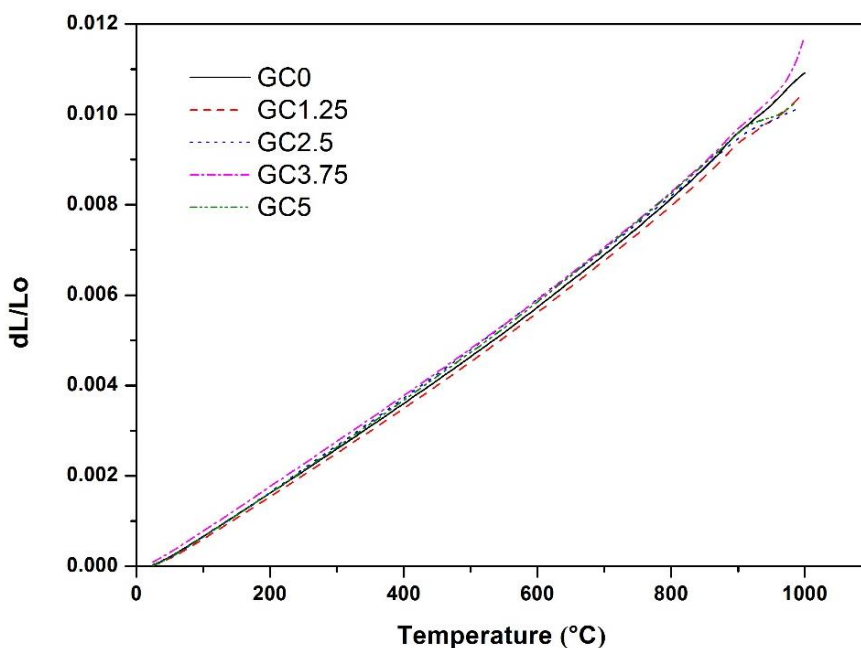
ค่า CTE ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	GC0	GC1.25	GC2.5	GC3.75	GC5
CTE (50-600 °C) (bulk glass)	8.91	8.93	8.90	8.96	9.08
CTE (50-600 °C) (900 °C, 2h)	10.02	10.07	10.30	10.33	10.42
CTE (50-600 °C) (800 °C, 100h)	10.05	10.08	10.17	10.29	10.40



รูปที่ 4.22 กราฟไดลาโทเมตริกของแก้วที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์



รูปที่ 4.23 กราฟไดลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



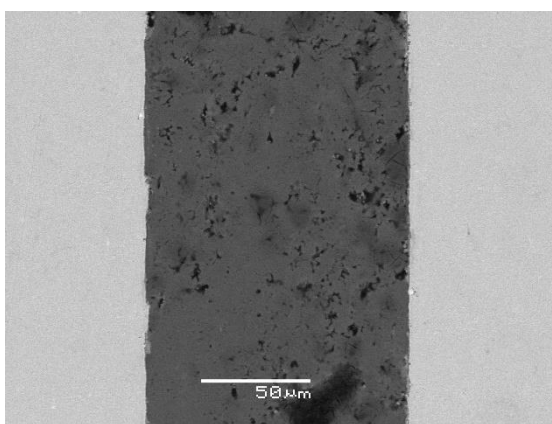
รูปที่ 4.24 กราฟไคลาโทเมตริกของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

#### 4.4 ผลการทดสอบการเชื่อมติด

จากการเตรียมตัวอย่างสำหรับทดสอบการเชื่อมติดประกอบด้วยชิ้นของกลาสเซรามิกอยู่ระหว่างแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 จำนวน 2 แผ่น ประกบเป็นแซนด์วิชเพื่อใช้เป็นชิ้นงานทดสอบ แก้วเพสต์จะถูกสกรีนลงระหว่างแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 ในการทดลองนี้แก้วเพสต์จะเตรียมจากการผสมสารละลายยึดเกาะระหว่างเอทิลเซลลูโลสและเทอร์พีนีออลและผงแก้วส่วนประกอบที่เป็นของแข็งร้อยละ 80 เหมาะสมที่จะเป็นเพสต์ที่มีความหนืดและความเข้มข้นที่ดีสำหรับการสกรีนลงบนพื้นผิวโลหะ หลังจากทิ้งไว้ให้แห้ง ณ อุณหภูมิห้องแล้วชิ้นงานทดสอบถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียส/นาทีก และเพื่อตรวจสอบเสถียรภาพในระยะยาวของกลาสเซรามิก ชิ้นงานทดสอบถูกนำมาให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียส/นาทีก โครงสร้างจุลภาคแบบตัดขวางของชิ้นงานทดสอบที่เชื่อมติดกันแล้วถูกตรวจสอบโดย SEM ผลการทดลองพบว่า แผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 สามารถยึดติดกับกลาสเซรามิกทุกสูตรในแก้วระบบนี้ได้ จึงอาจจะสรุปได้ว่ากลาสเซรามิกที่มีค่า CTE สูงกว่า  $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  สามารถใช้เชื่อมติดกับแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 ได้ สำหรับตัวอย่างแซนด์วิชพบว่า ค่า

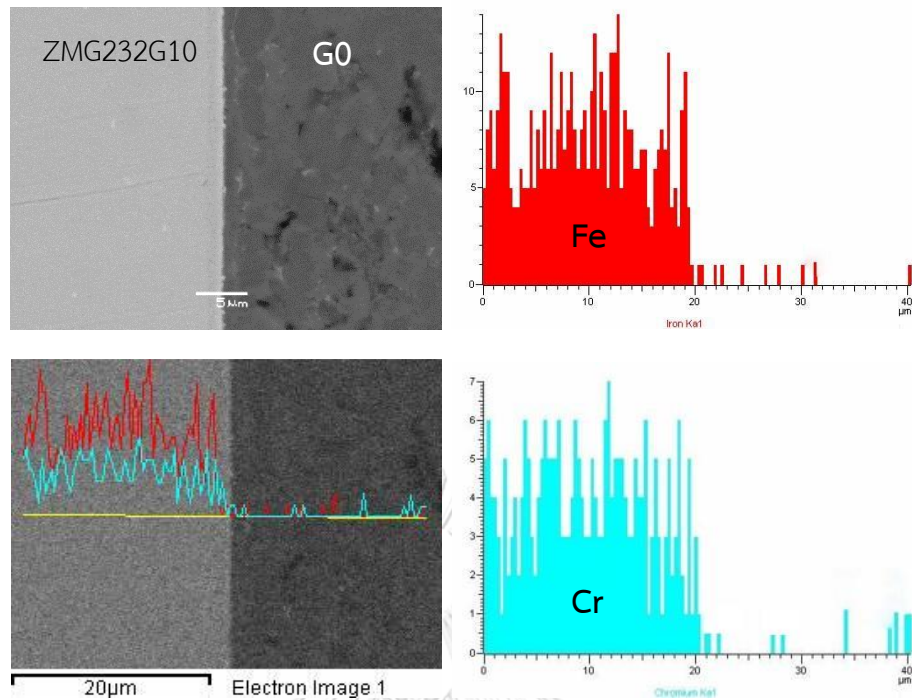
CTE ของกลาสเซรามิกทั้งหมดอยู่ในช่วงระหว่าง  $10.05 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ถึง  $10.46 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 ซึ่งมีค่า CTE  $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

ภาพ SEM ของพื้นผิวบริเวณรอยต่อระหว่างกลาสเซรามิกกับแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 แสดงในรูปที่ 4.25 จากภาพพบว่า กลาสเซรามิกที่อยู่ระหว่างแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 จะมีความหนาประมาณ 100 ไมโครเมตร และทำการตรวจสอบการแพร่ของไอออนของ Cr และ Fe ด้วยการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน EDS แบบเส้น เพื่อตรวจสอบการเกิด  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  และ  $\text{FeO/Fe}_2\text{O}_3$  ที่พื้นผิวบริเวณรอยต่อดังรูปที่ 4.26 - รูปที่ 4.38 จากข้อมูลดังกล่าวพบว่า มีความเข้มข้นของไอออนของ Cr และ Fe เกิดขึ้นที่บริเวณรอยต่อระหว่างแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 กับกลาสเซรามิก GB7.5 และ GB10 แสดงให้เห็นว่าเกิดการแพร่ของ Cr และ Fe จากแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 เข้าไปในแก้ว ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากแก้วที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์มีค่า  $T_g$  ที่ต่ำกว่าแก้วที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์และโครเมียมออกไซด์ และค่า  $T_g$  จะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือบิส്മัทออกไซด์ ทำให้แก้วที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์มีความหนืดน้อยกว่าแก้วที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์และโครเมียมออกไซด์ และมีความหนืดลดลงเมื่อเจือบิส്മัทออกไซด์ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการแพร่ของ Cr และ Fe จากแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 เข้าไปในแก้วได้ง่ายกว่า นอกจากนี้ บริเวณรอยต่อที่เชื่อมระหว่างแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 กับกลาสเซรามิกทั้งหมด แสดงให้เห็นโครงสร้างจุลภาคที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันทั่วทั้งภาคตัดขวางบริเวณรอยต่อ และยังสามารถมองเห็นชั้นบาง ๆ ที่พื้นผิวบริเวณรอยต่อ ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างแก้วกับแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 [74] อย่างไรก็ตาม กลาสเซรามิกในทุกองค์ประกอบยังสามารถเชื่อมต่อได้ดีกับแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 ไม่มีรูพรุนและไม่มีช่องว่างใด ๆ เกิดขึ้นที่บริเวณขอบของรอยต่อ

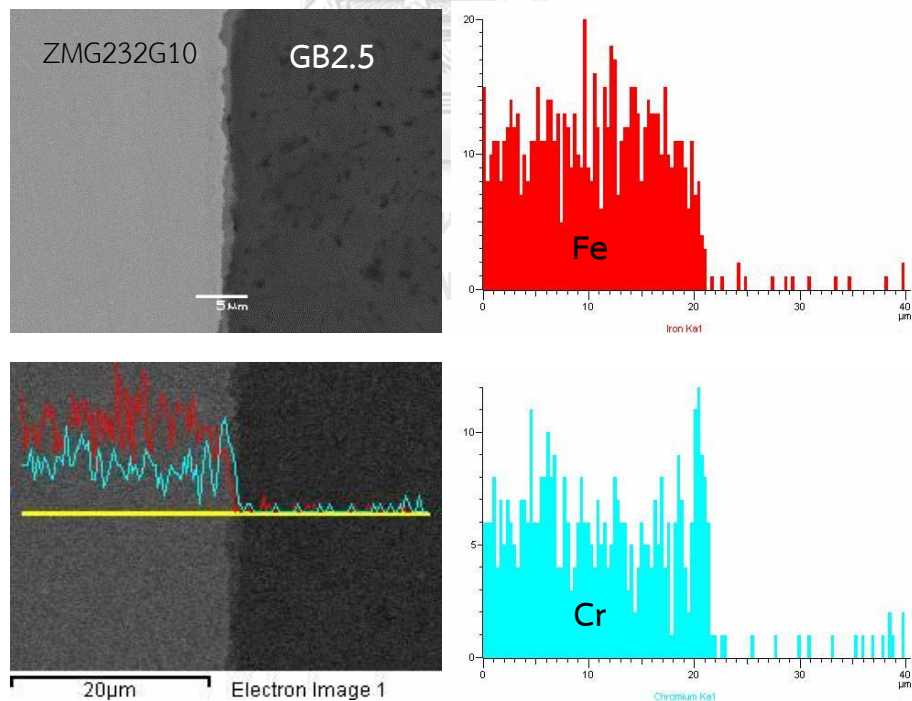


รูปที่ 4.25 โครงสร้างจุลภาคของพื้นผิวบริเวณรอยต่อของชิ้นงานแซนด์วิช

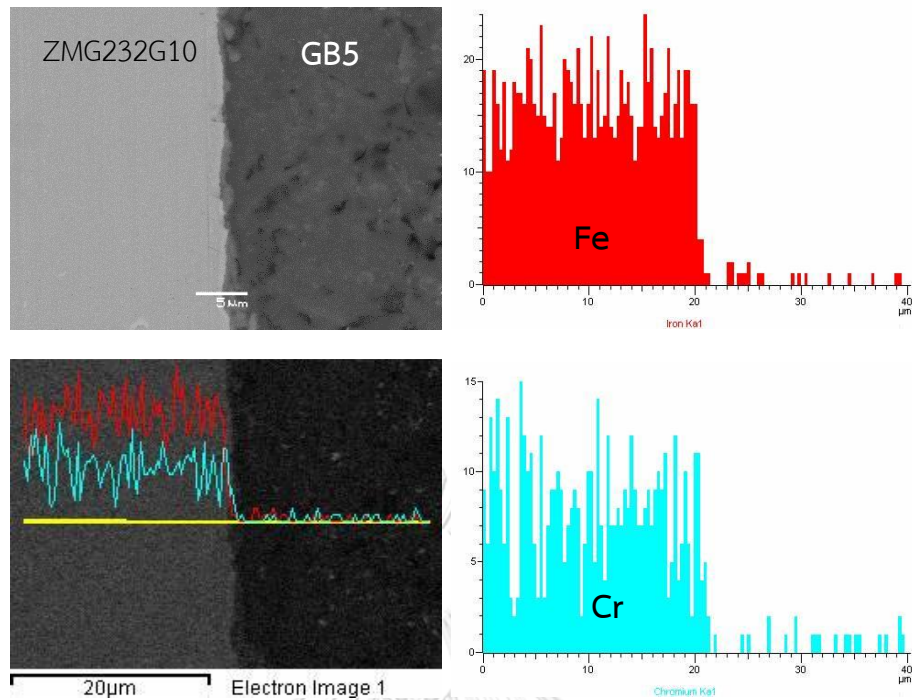
ZMG232G10 / กลาสเซรามิก / ZMG232G10



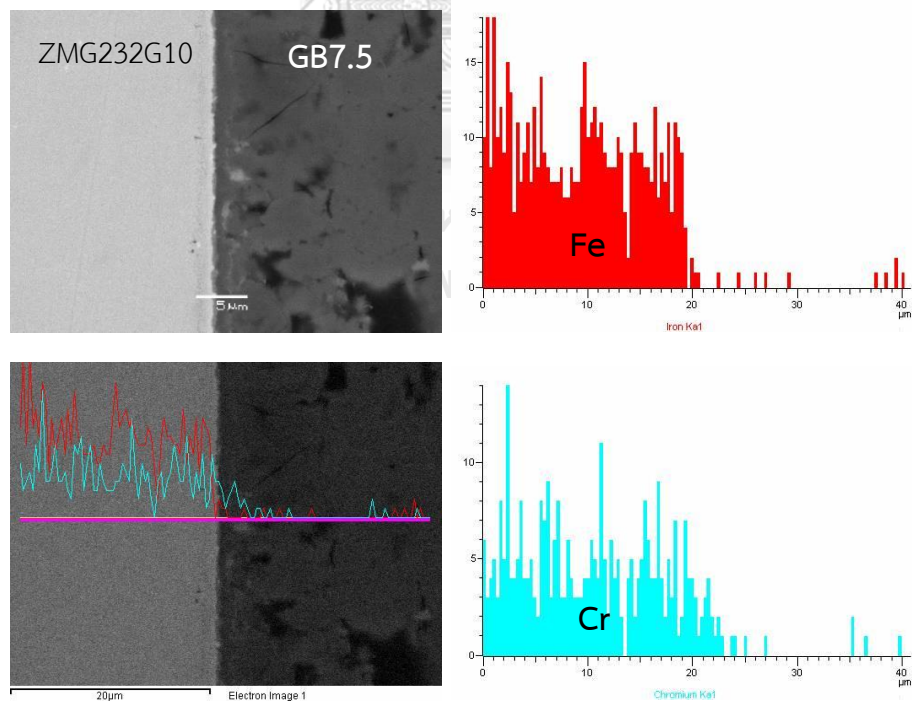
รูปที่ 4.26 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก G0 และแผ่น ZMG232G10 หลังจากกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง



รูปที่ 4.27 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GB2.5 และแผ่น ZMG232G10 หลังจากกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

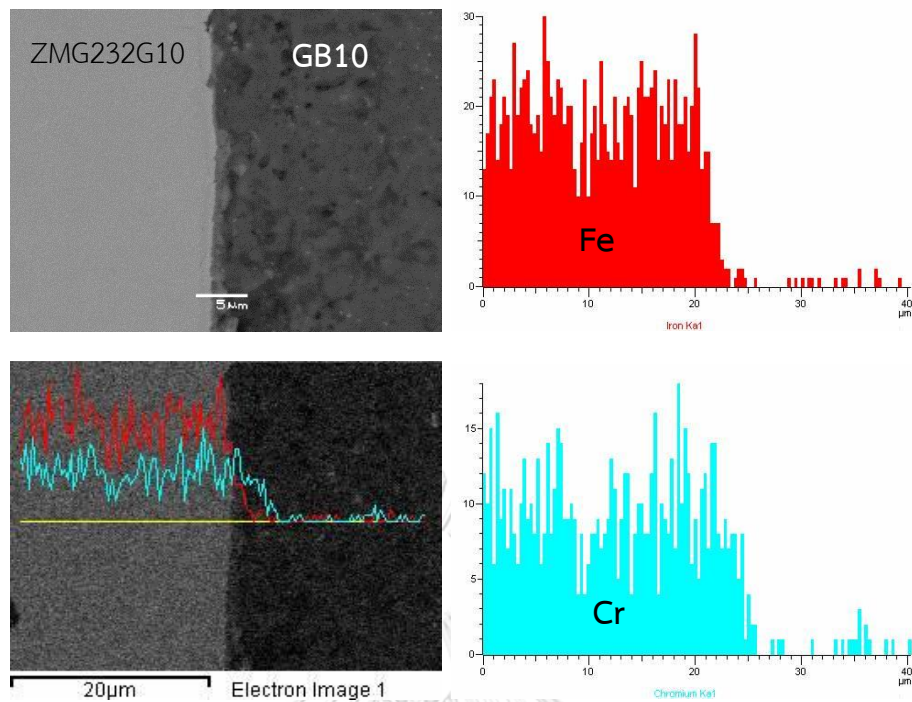


รูปที่ 4.28 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GB5 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

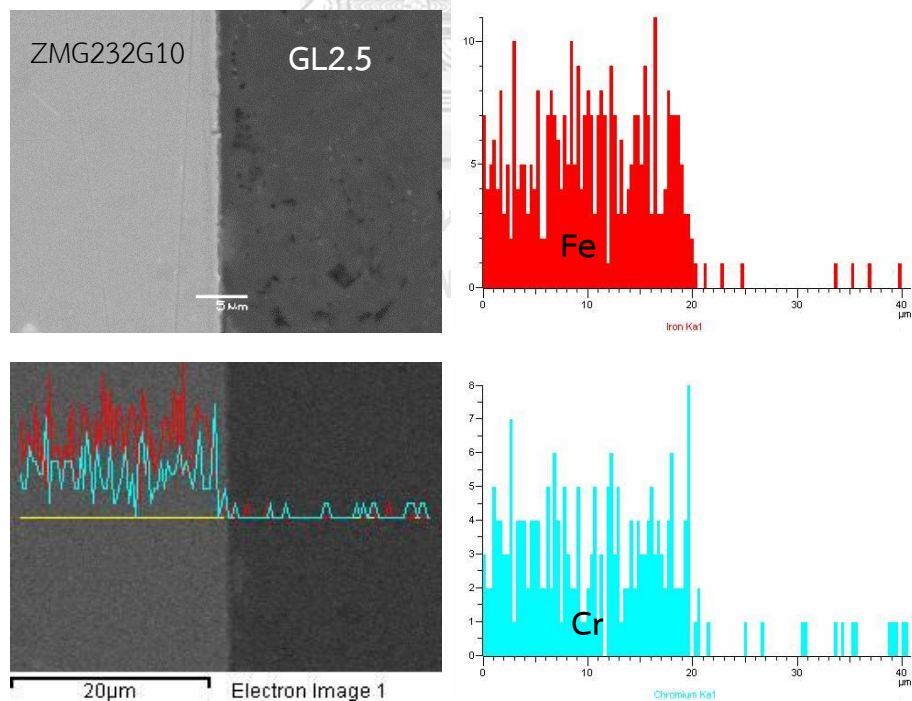


รูปที่ 4.29 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GB7.5 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

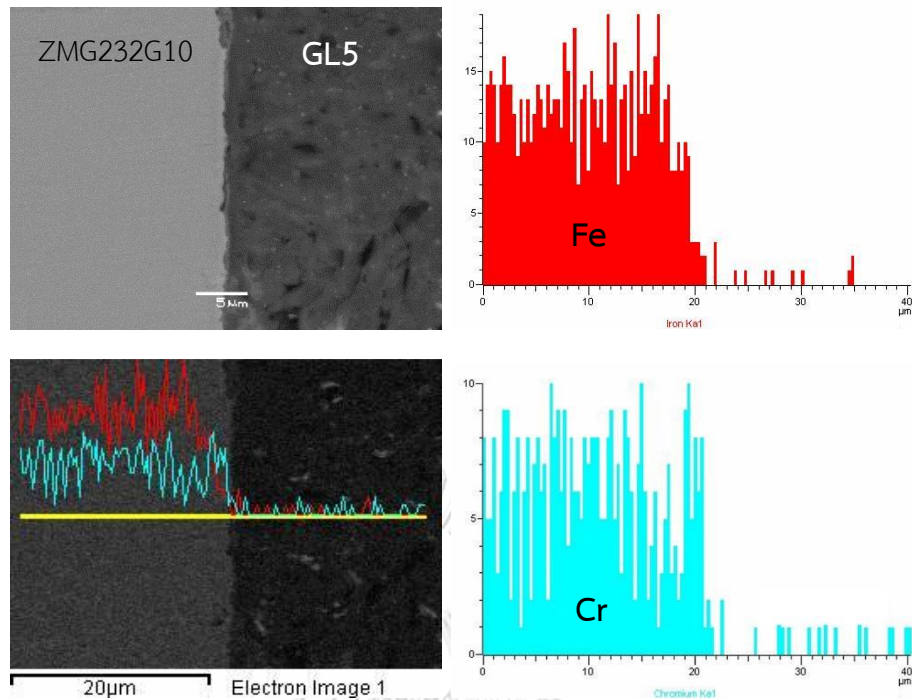




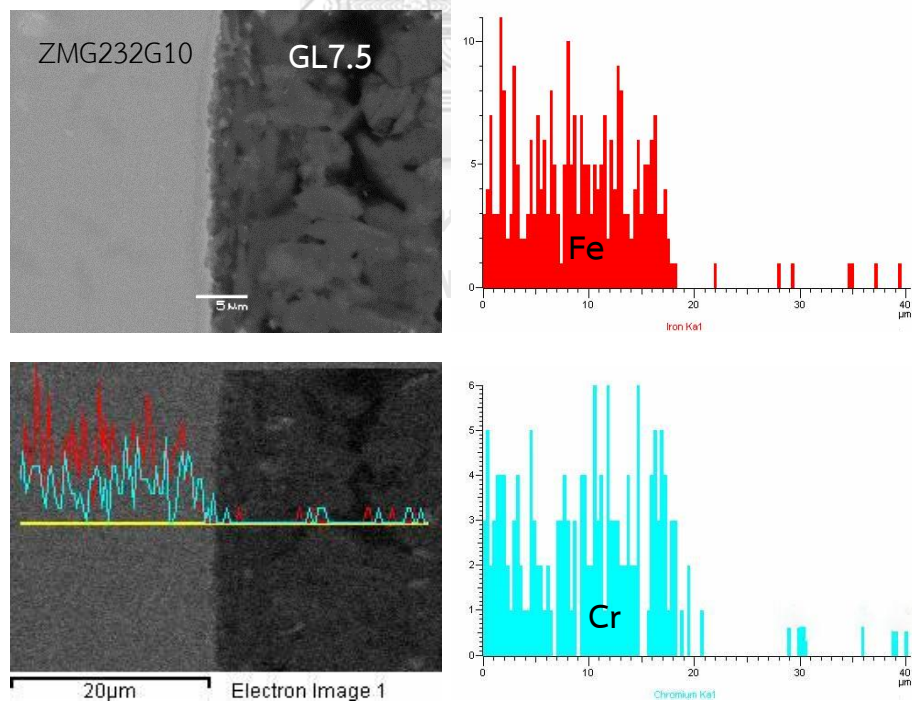
รูปที่ 4.30 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GB10 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง



รูปที่ 4.31 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GL2.5 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

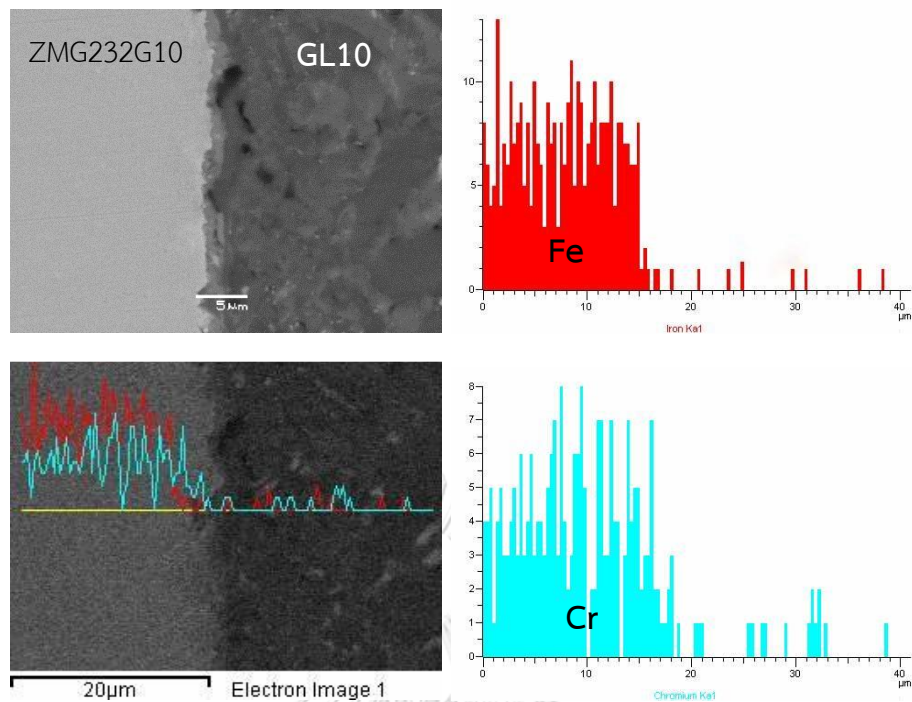


รูปที่ 4.32 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GL5 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

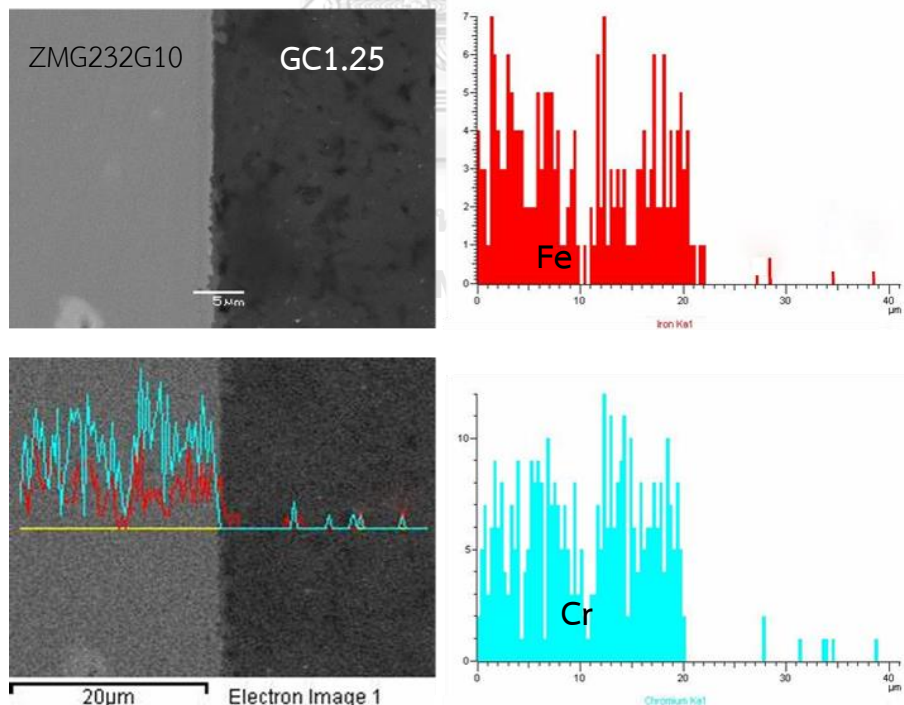


รูปที่ 4.33 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GL7.5 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

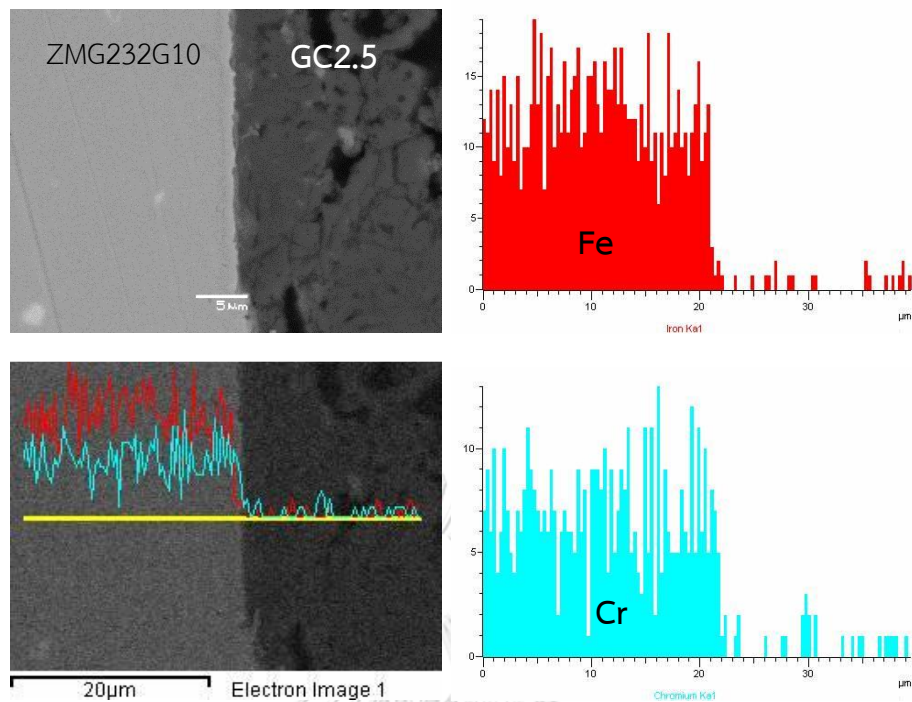




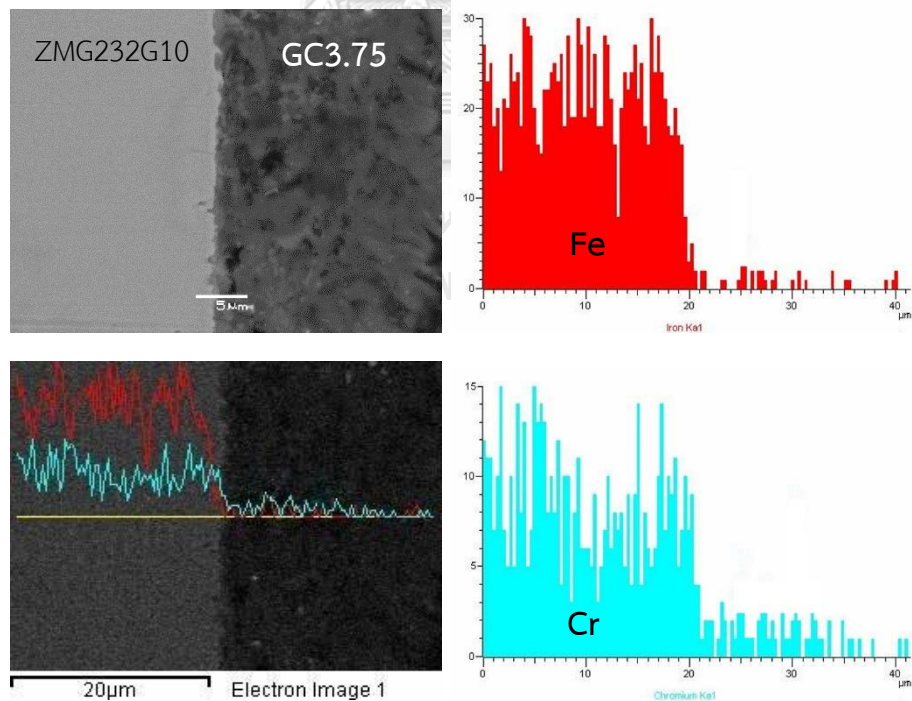
รูปที่ 4.34 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GL10 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง



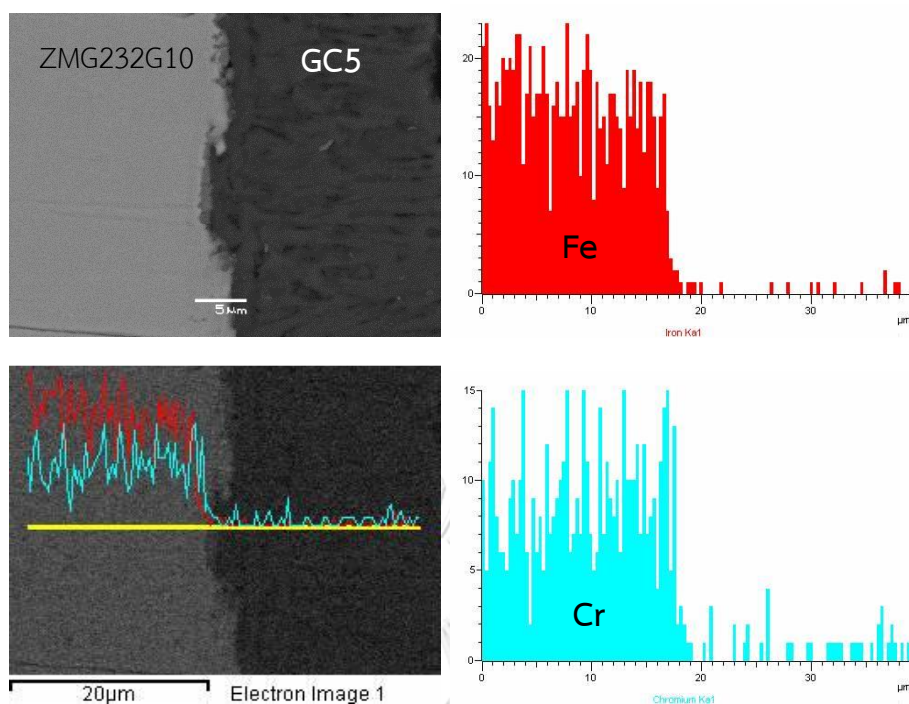
รูปที่ 4.35 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GC1.25 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง



รูปที่ 4.36 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GC2.5 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง



รูปที่ 4.37 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GC3.75 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง



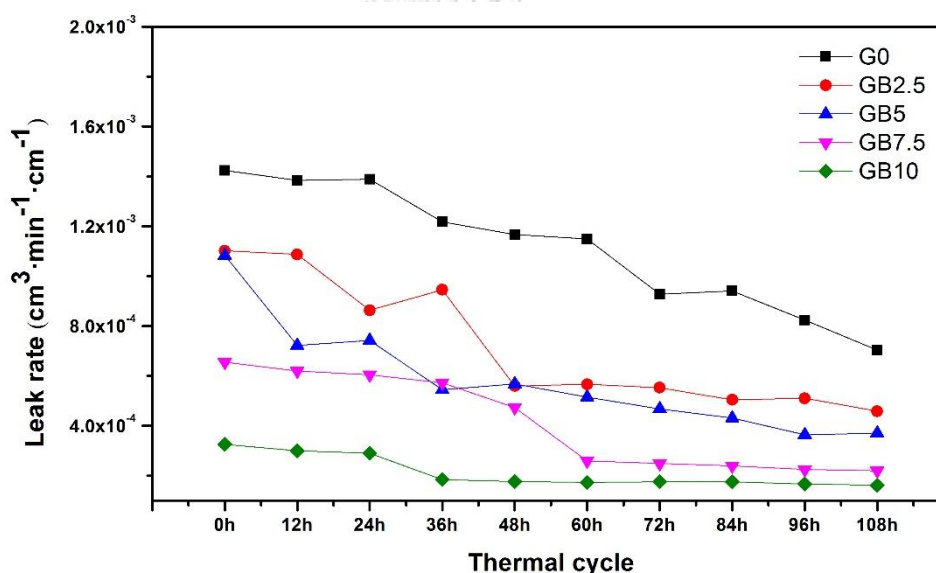
รูปที่ 4.38 โครงสร้างจุลภาคของภาคตัดขวางพร้อมทั้งวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานระหว่างกลาสเซรามิก GC5 และแผ่น ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วเผาต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง

#### 4.5 ผลการทดสอบวัฏจักรความร้อนและการรั่วไหล

จากการทดสอบวัฏจักรความร้อนโดยการตรวจสอบอัตราการรั่วไหลของแก๊สของชิ้นงาน แซนด์วิช ZMG232G10 / กลาสเซรามิก / ZMG232G10 หลังผ่านการเผาในแต่ละรอบ โดยในแต่ละรอบจะเริ่มด้วยการให้ความร้อนด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ 3 องศาเซลเซียส/นาที จนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และทำการทดสอบการรั่วไหลที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้การตรวจสอบระดับน้ำในมานอมิเตอร์ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาภายใต้ความดันของแก๊สฮีเลียม 2 psi ดังที่ได้อธิบายไว้ในบทที่ 3 แก๊สฮีเลียมถูกนำมาใช้เพราะเป็นหนึ่งในแก๊สที่มีโมเลกุลเล็กที่สุด และปลอดภัยเมื่อเทียบกับการใช้แก๊สไฮโดรเจนโดยตรงในการนำมาใช้ทดสอบ เพราะเป็นแก๊สเฉื่อย ไม่มีสารพิษ ไม่ติดไฟ และจะไม่เกิดปฏิกิริยากับวัสดุใด ๆ ในบริเวณที่ทำการทดสอบ ผลการทดลองที่ได้คืออัตราการรั่วไหลในหน่วยของปริมาตรน้ำในมานอมิเตอร์ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาภายใต้ความดันของแก๊ส (ลูกบาศก์เซนติเมตร) ต่อเวลา (นาที) ต่อความยาวแนวแก้วเพสต์บีดนิก (เซนติเมตร) ซึ่งได้ผลการทดลองดังนี้

#### 4.5.1 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์

การเปรียบเทียบอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์กับจำนวนรอบของความร้อนได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.39 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มจำนวนรอบของความร้อนที่ให้แก่อุปกรณ์พบว่า อัตราการรั่วของกลาสเซรามิกมีแนวโน้มลดลงในทุกสูตรแก้วในกลุ่มนี้ นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ส่งผลให้อัตราการรั่วไหลของแก้วที่มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือเช่นเดียวกัน โดยอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์จะค่อย ๆ ลดลงในช่วง 5 รอบแรกของการทดสอบ และจะมีอัตราการรั่วที่ค่อนข้างคงที่หลังจากผ่านการทดสอบในรอบที่ 6 เป็นต้นไป

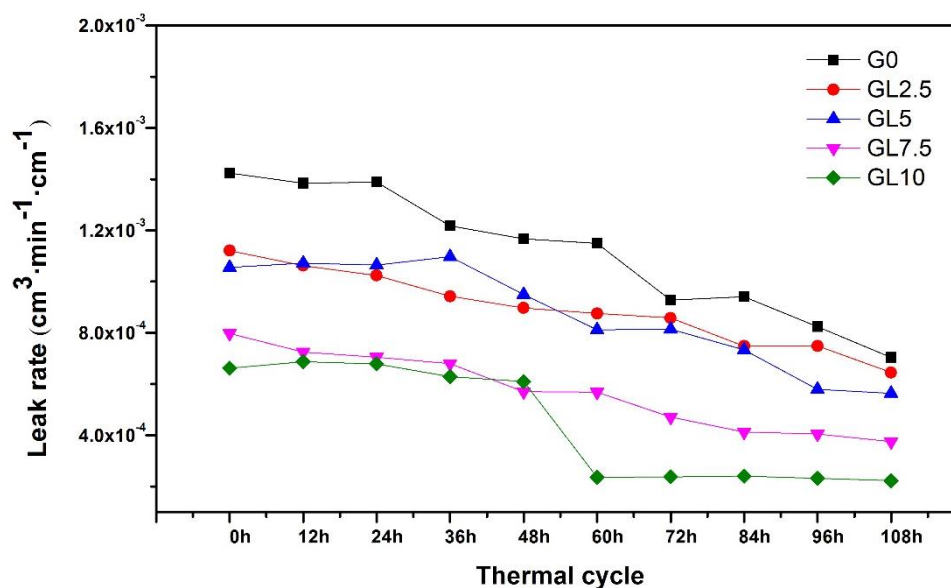


รูปที่ 4.39 กราฟแสดงอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์ หลังผ่านการเผาในแต่ละรอบ (อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง)

#### 4.5.2 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์

การเปรียบเทียบอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์กับจำนวนรอบของความร้อนได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.40 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มจำนวนรอบของความร้อนที่ให้แก่อุปกรณ์จะส่งผลให้อัตราการรั่วของกลาสเซรามิกมีแนวโน้มลดลงในทุกปริมาณการเจือ นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  จะส่งผลให้อัตราการรั่วไหลของแก้วที่มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือเช่นเดียวกับกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์ นั่นคือ อัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์จะค่อนข้างคงที่หลังจากผ่านการทดสอบในรอบที่ 6 เป็นต้นไป

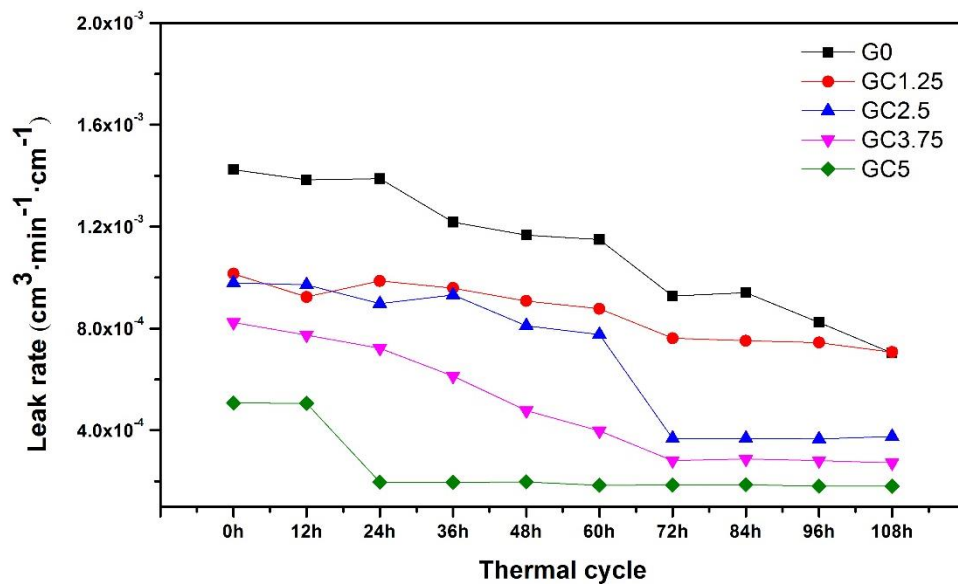




รูปที่ 4.40 กราฟแสดงอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ หลังผ่านการเผาในแต่ละรอบ (อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง)

#### 4.5.3 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์

การเปรียบเทียบอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์กับจำนวนรอบของความร้อนได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.41 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มจำนวนรอบของความร้อนที่ให้แก่ชิ้นงานจะส่งผลให้อัตราการรั่วของกลาสเซรามิกมีแนวโน้มลดลงในทุกปริมาณการเจือ นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  จะส่งผลให้อัตราการรั่วไหลของแก๊สมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือเช่นเดียวกับกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์และแลนทานัมออกไซด์ และอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์จะค่อนข้างคงที่หลังจากผ่านการทดสอบในรอบที่ 7 เป็นต้นไป แต่ในกรณีของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักจะพบว่า การรั่วไหลของแก๊สค่อนข้างคงที่หลังจากผ่านกระบวนการทางความร้อนในรอบที่ 3



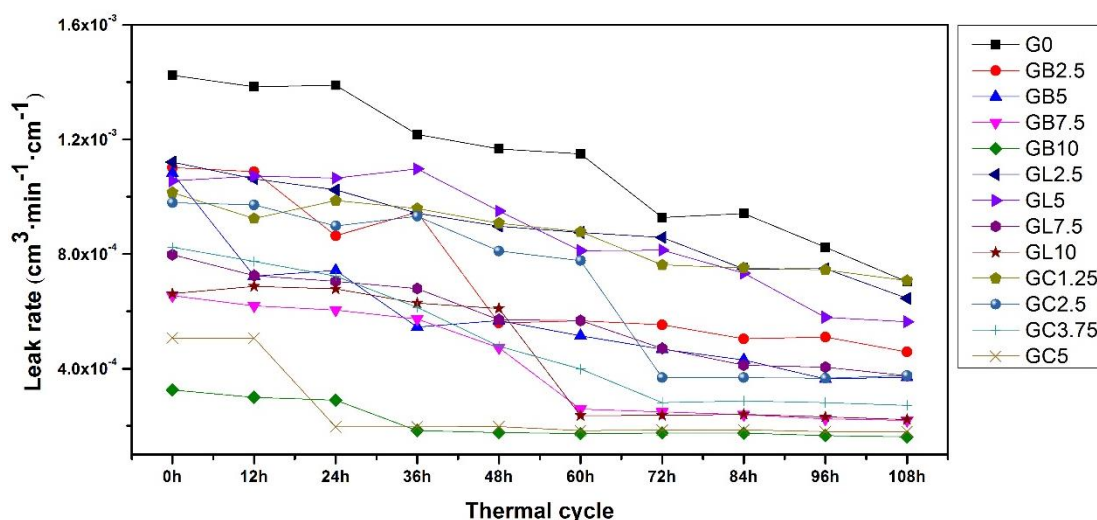
รูปที่ 4.41 กราฟแสดงอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ หลังผ่านการเผาในแต่ละรอบ (อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง)

เมื่อเปรียบเทียบอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกทุกองค์ประกอบกับจำนวนรอบของความร้อนได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.42 จากผลการทดลองพบว่า อัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมท์ออกไซด์ แลนทานัมออกไซด์ และโครเมียมออกไซด์จะมีค่าต่ำกว่ากลาสเซรามิกที่ไม่ผ่านการเจือ โดยกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมท์ออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักจะมีค่าอัตราการรั่วไหลต่ำที่สุด และมีอัตราการรั่วที่ค่อนข้างคงที่หลังจากผ่านการทดสอบในรอบที่ 4 เป็นต้นไป

นอกจากนี้ยังพบว่า อัตราการรั่วของกลาสเซรามิกทุกองค์ประกอบในแก้วระบบนี้จะอยู่ในช่วง  $10^{-3} - 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  และเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น ซึ่งทำการทดสอบอัตราการรั่วไหลของวัสดุกันรั่วแบบกวดอัดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันของแก๊สฮีเลียม 2 psi พบว่า อัตราการรั่วไหลที่น้อยที่สุดคือ  $1.55 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [112] ดังนั้น อัตราการรั่วของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมท์ออกไซด์ แลนทานัมออกไซด์ และโครเมียมออกไซด์จึงสามารถเทียบได้กับงานดังกล่าว ซึ่งกลาสเซรามิกกันรั่วควรจะมีคุณสมบัติในการป้องกันการรั่วไหลของแก๊สอย่างแน่นหนาที่อุณหภูมิสูง เพราะกลาสเซรามิกจะอ่อนตัวลงเป็นเฟสแก้วและเมทริกซ์ที่มีความหนาแน่น นอกจากนี้กลาสเซรามิกต้องปราศจากรอยแตกระหว่างพื้นผิวรอยต่อกับเฟสของเซรามิกอื่นเนื่องมาจากสาเหตุของการขยายตัวเชิงความร้อนที่แตกต่างกัน

ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าองค์ประกอบของกลาสเซรามิกทุกองค์ประกอบในแก้วระบบนี้สามารถนำมาใช้เป็นวัสดุกันรั่วที่มีเสถียรภาพ เนื่องจากยังคงมีอัตราการรั่วไหลที่ต่ำแม้จะผ่านการทดสอบวัฏ

จักรความร้อนไป 10 รอบ หรือผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 108 ชั่วโมง



รูปที่ 4.42 กราฟแสดงอัตราการรั่วของกลาสเซรามิกทุกองค์ประกอบ หลังผ่านการเผาในแต่ละรอบ (อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง)

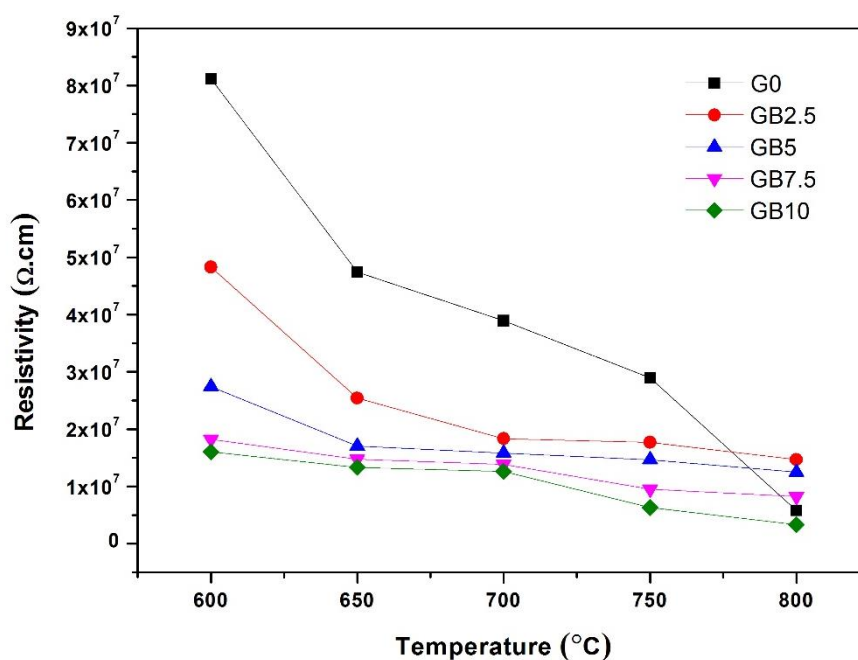
#### 4.6 ผลการตรวจสอบค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

จากการนำผงแก้วมาอัดให้มีรูปร่างเป็นเม็ดแล้วเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างมาทำการขัดเพื่อให้ชิ้นงานตัวอย่างเรียบและได้ระนาบก่อนที่จะนำไปเคลือบด้วยแพลตินัม ค่าความต้านทานไฟฟ้าจะถูกตรวจสอบในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ความต้านทาน ค่าความต้านทานจะวัดในทุกช่วง 50 องศาเซลเซียส และจะถูกนำมาคำนวณหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจากสมการ 2.2 และสมการ 2.3 ซึ่งได้ผลการทดลองดังนี้

##### 4.6.1 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์

ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์เทียบกับอุณหภูมิต่าง ๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.43 จากผลการทดลองพบว่า ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกทุกองค์ประกอบจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทดสอบตั้งแต่ 600-800 องศาเซลเซียส เนื่องจากไอออนของโลหะแอลคาไล ได้แก่ ไอออนของ  $Mg^{2+}$  ไอออนของ  $Ca^{2+}$  และไอออนของ  $Bi^{3+}$  สามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายในแก้วและบริเวณขอบของเกรนที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยังพบว่า ในช่วงอุณหภูมิ 600-750 องศาเซลเซียส ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่ไม่ผ่านการเจือมีค่าสูงกว่ากลาสเซรามิกที่

เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์ และค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกจะลดลงตามปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ซึ่งอาจเป็นเพราะการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการเพิ่มจำนวนของออกซิเจนที่ไม่ได้เชื่อมต่อ (Non-Bridging Oxygens; NBO) ด้วยเหตุนี้ไอออนจึงสามารถกระโดดจากพื้นที่ NBO หนึ่งไปยังอีกที่หนึ่งได้ ซึ่งจะช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าของกลาสเซรามิกและทำให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลง [113] แต่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสพบว่า กลาสเซรามิกในทุกองค์ประกอบมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าใกล้เคียงกัน



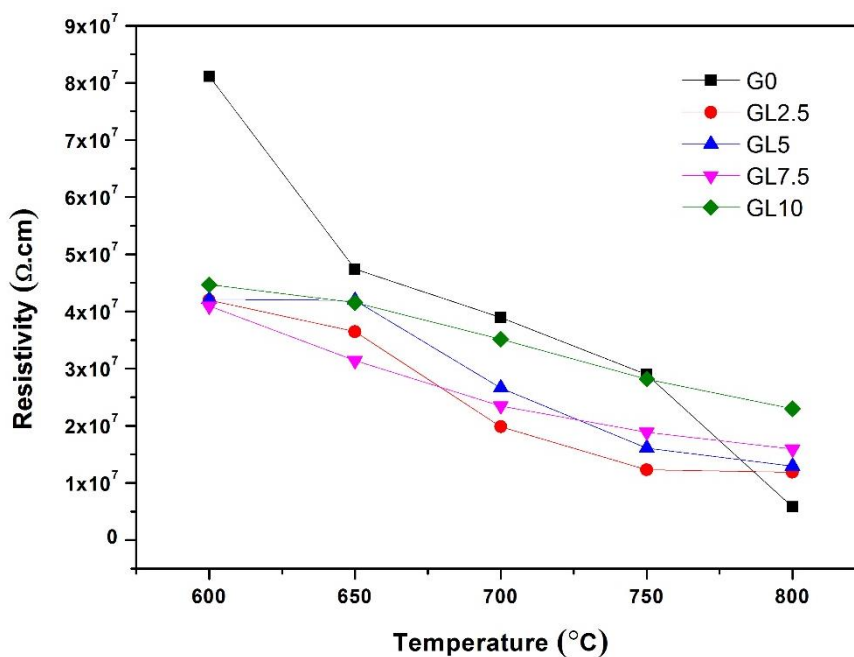
รูปที่ 4.43 กราฟแสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์

#### 4.6.2 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์

ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์เทียบกับอุณหภูมิต่าง ๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.44 จากผลการทดลองพบว่า ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกทุกองค์ประกอบจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทดสอบตั้งแต่ 600-800 องศาเซลเซียส เนื่องจากไอออนของโลหะแอลคาไล ได้แก่ ไอออนของ  $\text{Mg}^{2+}$  ไอออนของ  $\text{Ca}^{2+}$  และไอออนของ  $\text{La}^{3+}$  สามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายในแก้วและบริเวณขอบของเกรนที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยังพบว่า ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่ไม่ผ่านการเจือมีค่าสูงที่สุด แต่สำหรับกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  เนื่องจากการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของกลาสเซรามิกลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจสอบค่า  $T_g$  นั่นคือค่า  $T_g$  จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  การเพิ่มขึ้น



ของค่า  $T_g$  นั้นมีสาเหตุมาจากความแข็งแรงของพันธะระหว่าง  $La^{3+}$  กับออกซิเจนที่ไม่ได้เชื่อมต่อ (Non-Bridging Oxygens) ทำให้ลดความเป็นไปได้ของการเกิดไอออนในบริเวณใกล้เคียงของ  $La_2O_3$  และทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของกลาสเซรามิกลดลง ส่งผลให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้น [114] แต่อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิ 650-800 องศาเซลเซียสพบว่า กลาสเซรามิกในทุกองค์ประกอบมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าใกล้เคียงกัน



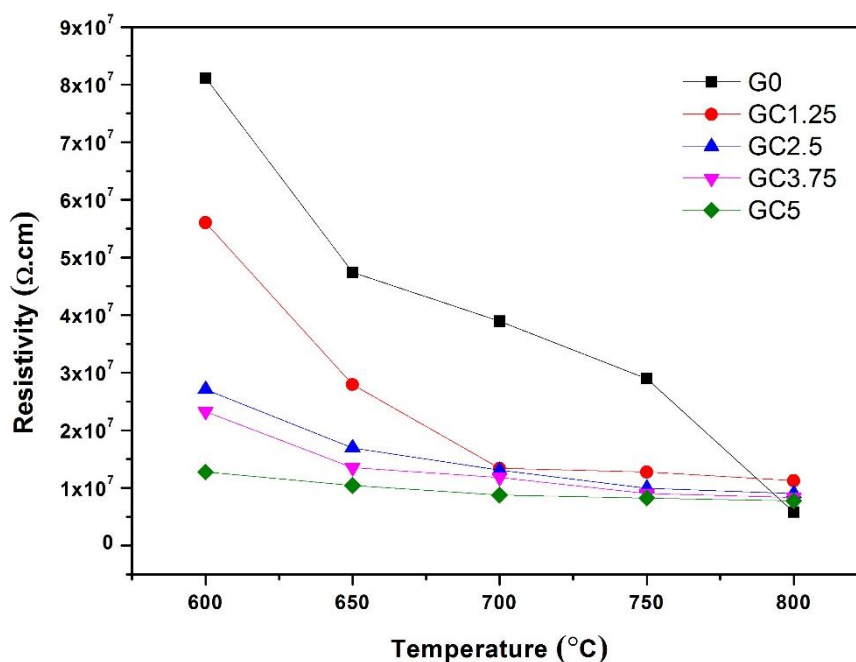
รูปที่ 4.44 กราฟแสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.6.3 กลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์

ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์เทียบกับอุณหภูมิต่าง ๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.45 จากผลการทดลองพบว่า ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกทุกองค์ประกอบจะลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทดสอบตั้งแต่ 600-800 องศาเซลเซียส เนื่องจากไอออนของโลหะแอลคาไล ได้แก่ ไอออนของ  $Mg^{2+}$  ไอออนของ  $Ca^{2+}$  และไอออนของ  $Cr^{3+}$  สามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายในแก้วและบริเวณขอบของเกรนที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยังพบว่า ในช่วงอุณหภูมิ 600-750 องศาเซลเซียส ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่ไม่ผ่านการเจือมีค่าสูงกว่ากลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ แต่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสพบว่า กลาสเซรามิกในทุกองค์ประกอบมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าใกล้เคียงกัน และเมื่อพิจารณาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าตามปริมาณการเจือ  $Cr_2O_3$  พบว่า ที่อุณหภูมิ 600-650 องศาเซลเซียส ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกจะลดลงตามปริมาณการเจือ  $Cr_2O_3$  ซึ่งอาจเป็นเพราะการเจือ  $Cr_2O_3$  เข้าไปในโครงสร้างแก้ว ทำให้  $Cr^{3+}$  เข้า

ไปอยู่ในแลตทิซที่ตำแหน่งของ  $\text{Si}^{4+}$  ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวรับ (acceptor) และนำไปสู่การเพิ่มปริมาณช่องว่างของออกซิเจน การเพิ่มจำนวนของตัวรับจะทำให้การนำไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้น และส่งผลให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลง [115] อย่างไรก็ตาม ในช่วงอุณหภูมิ 700-800 องศาเซลเซียส ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์มีค่าใกล้เคียงกัน

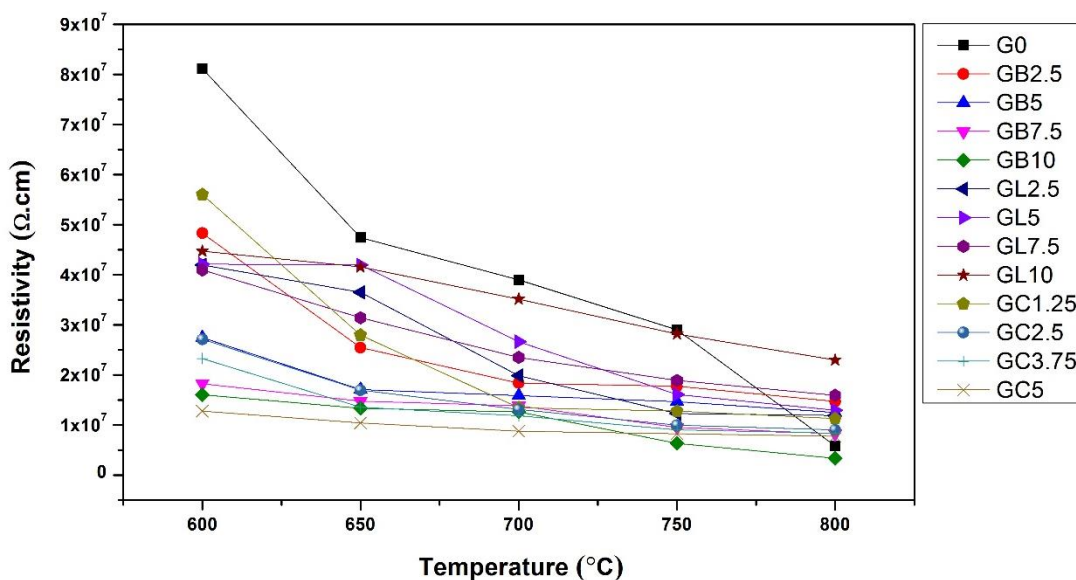


รูปที่ 4.45 กราฟแสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อเปรียบเทียบค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกทุกองค์ประกอบเทียบกับอุณหภูมิต่าง ๆ แสดงไว้ในรูปที่ 4.46 จากผลการทดลองพบว่า ในช่วงอุณหภูมิ 600-750 องศาเซลเซียส ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่ไม่ผ่านการเจือมีค่าสูงกว่ากลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมาท ออกไซด์ แลนทานัมออกไซด์ และโครเมียมออกไซด์ แต่ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง พบว่า กลาสเซรามิกในทุกองค์ประกอบมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าใกล้เคียงกัน โดยกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงที่สุด ( $2.30 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ ) และค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกในทุกองค์ประกอบในแก๊วระบบนี้สูงกว่าความต้องการขั้นต่ำสำหรับการนำกลาสเซรามิกไปใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ( $> 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ) [116]

ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าองค์ประกอบของกลาสเซรามิกทุกองค์ประกอบในแก้วระบบนี้สามารถนำมาใช้เป็นวัสดุกันรั่วที่มีเสถียรภาพ เนื่องจากยังคงมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่สูงภายใต้อุณหภูมิใช้งานของเซลล์เชื้อเพลิงที่ 800 องศาเซลเซียส

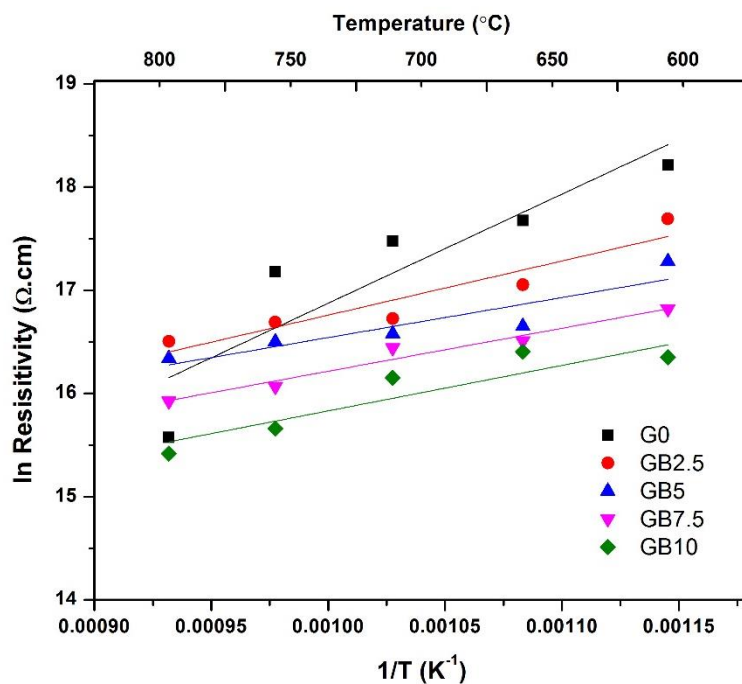


รูปที่ 4.46 กราฟแสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกทุกองค์ประกอบ

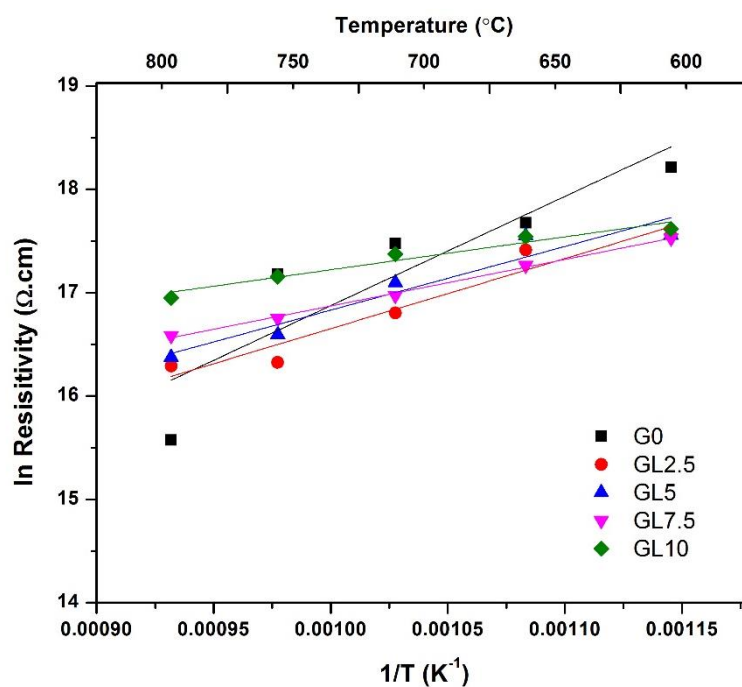
สภาพต้านทานไฟฟ้าทั้งหมด ( $\rho_t$ ) ของกลาสเซรามิกสามารถแสดงโดยใช้ความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส (Arrhenius relation) [113] ได้ตามสมการด้านล่าง

$$\rho_t = \rho_o \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.1)$$

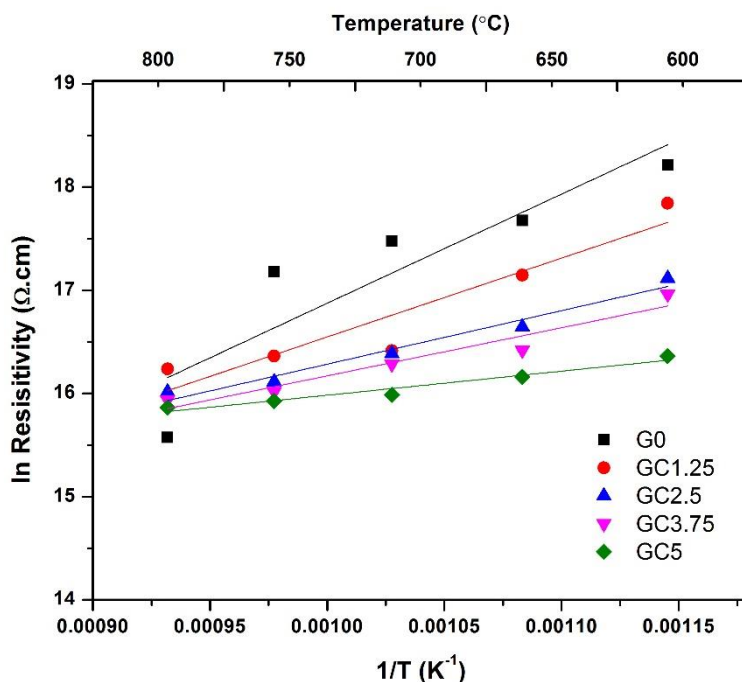
โดยที่  $E_a$  คือ พลังงานกระตุ้น,  $\rho_o$  คือ ค่าคงที่,  $k$  คือ ค่าคงที่ Boltzmann และ  $T$  คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการวัด จากสมการนี้  $E_a$  จะได้มาจากค่าความชันช่วงเส้นตรงระหว่าง  $\ln$  resistivity ( $\rho_t$ ) เทียบกับ  $1/T$  กราฟ Arrhenius ของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ แลนทานัมออกไซด์ และโครเมียมออกไซด์แสดงไว้ในรูปที่ 4.47 รูปที่ 4.48 และรูปที่ 4.49



รูปที่ 4.47 กราฟ Arrhenius ของค่า  $\log$  resistivity เทียบกับ  $1000/T$  ของกลาสเซรามิกที่เจือด้วย บิสมัทออกไซด์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.48 กราฟ Arrhenius ของค่า  $\log$  resistivity เทียบกับ  $1000/T$  ของกลาสเซรามิกที่เจือด้วย แลนทานัมออกไซด์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.49 กราฟ Arrhenius ของค่า log resistivity เทียบกับ  $1000/T$  ของกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.7 แสดงพลังงานกระตุ้นของกลาสเซรามิก ในที่นี้พลังงานกระตุ้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสภาพต้านทานไฟฟ้า ถ้าหากค่าพลังงานกระตุ้นสูง แสดงให้เห็นว่าการนำไฟฟ้าจะเกิดขึ้นได้ยาก ทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่ามาก แต่ถ้าหากค่าพลังงานกระตุ้นต่ำ แสดงให้เห็นว่าการนำไฟฟ้าจะเกิดขึ้นได้ง่าย ทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าน้อย จากตารางพบว่า กลาสเซรามิกที่ไม่ผ่านการเจือจะมีค่า  $E_a$  สูงที่สุดเมื่อเทียบกับกลาสเซรามิกในทุกองค์ประกอบ เนื่องจากการเจือบิสมาทออกไซด์ แลนทานัมออกไซด์และโครเมียมออกไซด์ส่งผลให้ค่าพลังงานกระตุ้นลดลง ในกรณีของ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  และ  $\text{La}_2\text{O}_3$  นั้น ไอออน  $\text{Bi}^{3+}$  และ  $\text{La}^{3+}$  จะเข้าไปอยู่แทนที่ในโครงสร้างแก้วมากกว่า เนื่องจากรัศมีไอออนของ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  และ  $\text{La}_2\text{O}_3$  มีค่าเท่ากับ  $1.03 \text{ \AA}$  สามารถเข้าไปแทนที่ไอออนของ  $\text{Si}^{4+}$  ที่มีรัศมีไอออน  $1.18 \text{ \AA}$  ได้ จึงส่งผลให้เกิดการปรับเปลี่ยนโครงสร้างแก้วมากขึ้น โดยการเกิดการเชื่อมต่อของพันธะ  $\text{Bi} - \text{O} - \text{Bi}$  และ  $\text{La} - \text{O} - \text{La}$  ตามลำดับ ซึ่งในบางกรณีจะทำให้เกิดการแยกอะตอมของออกซิเจนออกจากโครงสร้างเครือข่ายของซิลิกา ทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของประจุพาหะเพิ่มขึ้น ส่งผลให้พลังงานกระตุ้นลดลง [74, 113] ในอีกกรณีหนึ่ง  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  จะทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก ซึ่งจะลดค่าพลังงานกระตุ้นลง และเพิ่มดัชนีการเจริญเติบโตของการเกิดผลึก รวมถึงช่วยให้เกิดการตกผลึกแบบเป็นกลุ่ม [74] ด้วยเหตุผลที่กล่าวมานี้จึงทำให้กลาสเซรามิกที่ไม่ผ่านการเจือมีค่าพลังงานกระตุ้นสูงที่สุด

ตารางที่ 4.7 พลังงานกระตุ้นของกลาสเซรามิกที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส

ชิ้นงาน	G0	GB2.5	GB5	GB7.5	GB10	GL2.5	GL5	GL7.5	GL10	GC1.25	GC2.5	GC3.75	GC5
$E_a$ (eV)	0.91	0.45	0.33	0.30	0.31	0.58	0.53	0.39	0.27	0.66	0.45	0.40	0.20



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

##### 5.1.1 ผลการเจือของบิส്മัทออกไซด์

ผลการเตรียมและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล ความเสถียรทางเคมี และสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

- 1) ค่า  $T_g$  และ  $T_c$  ของแก้วที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์ทั้งหมดจะมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$
- 2) ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของกลาสเซรามิกที่เตรียมได้ทั้งหมดจะมีเฟสของไดออปไซด์ (diopside) เป็นเฟสหลัก และมีเฟสของโอเคอร์มาไนต์ (åkermanite) และฟอร์สเตอร์ไรต์ (forsterite) เป็นเฟสรอง ซึ่งเมื่อศึกษาปริมาณเฟสผลึกที่วิเคราะห์โดยการวิเคราะห์เชิงปริมาณพบว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ส่งผลให้ปริมาณของเฟสโอเคอร์มาไนต์เพิ่มขึ้นเล็กน้อย และเมื่อกลาสเซรามิกได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง พบว่ากลาสเซรามิกจะมีเฟสของไดออปไซด์เป็นเฟสหลัก และมีเฟสของโอเคอร์มาไนต์ มอนทิเซลไลต์ และฟอร์สเตอร์ไรต์เป็นเฟสรอง และเมื่อศึกษาปริมาณเฟสผลึกจะพบว่า การเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  เข้าไปจะทำให้เกิดเฟสมอนทิเซลไลต์ขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  มากขึ้น ก็จะส่งผลให้ปริมาณของเฟสโอเคอร์มาไนต์ลดลง และปริมาณของเฟสมอนทิเซลไลต์เพิ่มขึ้น
- 3) ค่า CTE ของกลาสเซรามิกทั้งหมดมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  โดยปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักจะให้ค่า CTE สูงที่สุด คือ  $10.54 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ซึ่งอยู่ในช่วงที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้วัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง และเมื่อนำกลาสเซรามิกไปให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง พบว่า การเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ส่งผลให้ค่า CTE มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน
- 4) กลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิส്മัทออกไซด์สามารถยึดติดกับแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 ได้ดี และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  จะส่งผลให้อัตราการรั่วไหลของแก๊สมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือ

- 5) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่ไม่ผ่านการเจือจะมีค่าสูงกว่ากลาสเซรามิกที่เจือด้วยบิสมัทออกไซด์ และค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกจะลดลงตามปริมาณการเจือ  $\text{Bi}_2\text{O}_3$

### 5.1.2 ผลการเจือของแลนทานัมออกไซด์

ผลการเตรียมและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล ความเสถียรทางเคมี และสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

- 1) ค่า  $T_g$  และ  $T_c$  ของแก้วที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ทั้งหมดจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$
- 2) ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของกลาสเซรามิกที่เตรียมได้ทั้งหมดจะมีเฟสของไดออปไซด์ (diopside) เป็นเฟสหลัก และมีเฟสของโอเคอร์มาไนต์ (åkermanite) และฟอร์สเตอร์ไรต์ (forsterite) เป็นเฟสรอง ซึ่งเมื่อศึกษาปริมาณเฟสผลึกที่วิเคราะห์โดยการวิเคราะห์เชิงปริมาณพบว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ส่งผลให้ปริมาณของเฟสโอเคอร์มาไนต์เพิ่มขึ้น และเมื่อกลาสเซรามิกได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง เฟสผลึกของกลาสเซรามิกที่เกิดขึ้นจะเหมือนกับกลาสเซรามิกที่เผาขึ้นที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และปริมาณของเฟสโอเคอร์มาไนต์จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  เช่นเดียวกัน
- 3) ค่า CTE ของกลาสเซรามิกทั้งหมดมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  โดยปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักจะให้ค่า CTE สูงที่สุด คือ  $10.53 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ซึ่งอยู่ในช่วงที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้วัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง และเมื่อนำกลาสเซรามิกไปให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง พบว่า การเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  ส่งผลให้ค่า CTE มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน
- 4) กลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์สามารถยึดติดกับแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 ได้ดี และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$  จะส่งผลให้อัตราการรั่วไหลของแก๊สมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือ
- 5) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่ไม่ผ่านการเจือจะมีค่าสูงที่สุด แต่สำหรับกลาสเซรามิกที่เจือด้วยแลนทานัมออกไซด์ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $\text{La}_2\text{O}_3$



### 5.1.3 ผลการเจือของโครเมียมออกไซด์

ผลการเตรียมและวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล ความเสถียรทางเคมี และสมบัติทางไฟฟ้าของแก้วและกลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

- 1) ค่า  $T_g$  และ  $T_c$  ของแก้วที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ทั้งหมดจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $Cr_2O_3$
- 2) ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของกลาสเซรามิกที่เตรียมได้ทั้งหมดจะมีเฟสของไดออปไซด์ (diopside) เป็นเฟสหลัก และมีเฟสของโอเคอร์มาไนต์ (åkermanite) และฟอร์สเทอไรต์ (forsterite) เป็นเฟสรอง ซึ่งเมื่อศึกษาปริมาณเฟสผลึกที่วิเคราะห์โดยการวิเคราะห์เชิงปริมาณพบว่า การเพิ่มขึ้นของปริมาณ  $Cr_2O_3$  ส่งผลให้ปริมาณของเฟสโอเคอร์มาไนต์ลดลง และปริมาณของเฟสฟอร์สเทอไรต์เพิ่มขึ้น และเมื่อกลาสเซรามิกได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง เฟสผลึกของกลาสเซรามิกที่เกิดขึ้นจะเหมือนกับกลาสเซรามิกที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และปริมาณของเฟสโอเคอร์มาไนต์จะลดลง รวมถึงปริมาณของเฟสฟอร์สเทอไรต์จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ  $Cr_2O_3$  เช่นเดียวกัน
- 3) ค่า CTE ของกลาสเซรามิกทั้งหมดมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณการเจือ  $Cr_2O_3$  โดยปริมาณการเจือ  $Cr_2O_3$  ที่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักจะให้ค่า CTE สูงที่สุด คือ  $10.42 \times 10^{-6} K^{-1}$  ซึ่งอยู่ในช่วงที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้วัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง และเมื่อนำกลาสเซรามิกไปให้ความร้อนต่อที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 100 ชั่วโมง พบว่า การเพิ่มปริมาณการเจือ  $Cr_2O_3$  ส่งผลให้ค่า CTE มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน
- 4) กลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์สามารถยึดติดกับแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 ได้ดี และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ  $Cr_2O_3$  จะส่งผลให้อัตราการรั่วไหลของแก๊สมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการเจือ
- 5) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่ไม่ผ่านการเจือจะมีค่าสูงกว่ากลาสเซรามิกที่เจือด้วยโครเมียมออกไซด์ และค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกจะลดลงตามปริมาณการเจือ  $Cr_2O_3$

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

กลาสเซรามิกไร้แบเรียมในระบบนี้ มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นวัสดุกันรั่วสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์ของแข็ง ถึงแม้ว่าค่า CTE ของกลาสเซรามิกเหล่านี้จะต่ำกว่าแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 แต่ก็สามารถปรับปรุงสมบัติได้โดยการเจือสารเติมแต่ง เช่น สารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน แต่อย่างไรก็ตาม ควรมีการตรวจสอบความเสถียรทางเคมีของกลาสเซรามิกทั้งในสภาวะออกซิเดชันและรีดักชัน



## รายการอ้างอิง

1. Minh, N.Q. 1993. Ceramic Fuel Cells. Journal of the American Ceramic Society 76: 563-588.
2. Tu, H. and U. Stimming. 2004. Advances, aging mechanisms and lifetime in solid-oxide fuel cells. Journal of Power Sources 127: 284-293.
3. Duquette, J. and A. Petric. 2004. Silver wire seal design for planar solid oxide fuel cell stack. Journal of Power Sources 137: 71-75.
4. Haanappel, V.A.C., et al. 2005. Behaviour of various glass-ceramic sealants with ferritic steels under simulated SOFC stack conditions. Journal of Power Sources 150: 86-100.
5. Lessing, P.A. 2007. A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells. Journal of Materials Science 42: 3465-3476.
6. Sohn, S.-B., et al. 2004. Suitable glass-ceramic sealant for planar solid-oxide fuel cells. Journal of the American Ceramic Society 87: 254-260.
7. Fergus, J.W. 2005. Sealants for solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 147: 46-57.
8. Yang, Z., J.W. Stevenson, and K.D. Meinhardt. 2003. Chemical interactions of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys. Solid State Ionics 160: 213-225.
9. Yang, Z., K.D. Meinhardt, and J.W. Stevenson. 2003. Chemical compatibility of barium-calcium-aluminosilicate-based sealing glasses with the ferritic stainless steel interconnect in SOFCs. Journal of The Electrochemical Society 150: A1095-A1101.
10. Singh, R.N. 2006. High-temperature seals for solid oxide fuel cells (SOFC). Journal of Materials Engineering and Performance 15: 422-426.
11. Kordesch, K., et al. 2000. Alkaline fuel cells applications. Journal of Power Sources 86: 162-165.
12. Prater, K.B. 1994. Polymer electrolyte fuel cells: a review of recent developments. Journal of Power Sources 51: 129-144.

13. Steele, B.C.H. and A. Heinzl. 2001. Materials for fuel-cell technologies. Nature 414: 345.
14. Joon, K. 1996. Critical issues and future prospects for molten carbonate fuel cells. Journal of Power Sources 61: 129-133.
15. Singhal, S.C. 2000. Advances in solid oxide fuel cell technology. Solid State Ionics 135: 305-313.
16. Carrette, L., K.A. Friedrich, and U. Stimming. 2001. Fuel Cells – Fundamentals and applications. Fuel Cells 1: 5-39.
17. Kleitz, M., et al. 1981. Impedance spectroscopy and electrical resistance measurements on stabilized zirconia. Advances in ceramics 3: 310-336.
18. Tedmon, C.S., H.S. Spacil, and S.P. Mitoff. 1969. Cathode materials and performance in high-temperature zirconia electrolyte fuel cells. Journal of The Electrochemical Society 116: 1170-1175.
19. Mori, M., et al. 1999. Lanthanum alkaline-earth manganites as a cathode material in high-temperature solid oxide fuel cells. Journal of The Electrochemical Society 146: 4041-4047.
20. Yasuda, I. and M. Hishinuma. 1996. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient of strontium-doped lanthanum manganites. Journal of Solid State Chemistry 123: 382-390.
21. Subbarao, E.C. and H.S. Maiti. 1984. Solid electrolytes with oxygen ion conduction. Solid State Ionics 11: 317-338.
22. Inoue, T., et al. 1989. Study of a solid oxide fuel cell with a ceria-based solid electrolyte. Solid State Ionics 35: 285-291.
23. Mizusaki, J., et al. 1994. Kinetic studies of the reaction at the nickel pattern electrode on YSZ in H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O atmospheres. Solid State Ionics 70-71: 52-58.
24. Itoh, H., et al. 1997. Configurational and electrical behavior of Ni-YSZ cermet with novel microstructure for solid oxide fuel cell anodes. Journal of The Electrochemical Society 144: 641-646.

25. Mori, M., et al. 1997. Compatibility of alkaline earth metal (Mg, Ca, Sr)-doped lanthanum chromites as separators in planar-type high-temperature solid oxide fuel cells. Journal of Materials Science 32: 2423-2431.
26. Taniguchi, S., et al. 1995. Degradation phenomena in the cathode of a solid oxide fuel cell with an alloy separator. Journal of Power Sources 55: 73-79.
27. Brylewski, T., et al. 2001. Application of Fe–16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell. Solid State Ionics 143: 131-150.
28. Yang, Z., et al. 2003. Selection and evaluation of heat-resistant alloys for SOFC interconnect applications. Journal of the Electrochemical Society 150: A1188-A1201.
29. Panthi, D., B. Choi, and A. Tsutsumi. 2015. Fabrication and evaluation of a micro-tubular solid oxide fuel cell with an inert support using scandia-stabilized zirconia electrolyte. Journal of The Electrochemical Society 162: F1555-F1560.
30. Lin, Y. and S.B. Beale. 2006. Performance predictions in solid oxide fuel cells. Applied Mathematical Modelling 30: 1485-1496.
31. Yamamoto, O. 2000. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. Electrochimica Acta 45: 2423-2435.
32. Ackerman, J.P. and J.E. Young, *Solid oxide fuel cell having monolithic core*, 1984, Google Patents.
33. Mahapatra, M.K. and K. Lu. 2010. Seal glass for solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 195: 7129-7139.
34. Weil, K.S. 2006. The state-of-the-art in sealing technology for solid oxide fuel cells. JOM 58: 37-44.
35. Pyke, S., C. Thompson, and A. Wood, *Glass-ceramic coatings and sealing arrangements and their use in fuel-cells*, 2001, Google Patents.
36. Yang, Z., et al., *Gas-tight metal/ceramic or metal/metal seals for applications in high temperature electrochemical devices and method of making*, 2005, Google Patents.
37. Crosbie, G.M., *Glass compositions for ceramic electrolyte electrochemical conversion devices*, 2005, Google Patents.

38. Bloom, I.D. and K.L. Ley, *Compliant sealants for solid oxide fuel cells and other ceramics*, 1995, Google Patents.
39. Meinhardt, K.D., et al., *Glass-ceramic joint and method of joining*, 2003, Google Patents.
40. Larsen, P.H. and P.F. James. 1998. Chemical stability of MgO/CaO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-phosphate glasses in solid oxide fuel cell environment. Journal of Materials Science 33: 2499-2507.
41. Loehman, R.E., H.P. Dumm, and H. Hofer. *Evaluation of sealing glasses for solid oxide fuel cells*. in *26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 23, Issue 3*. 2002. Wiley Online Library.
42. Kohli, J.T. and R. Morena, *Sealing frits*, 2000, Google Patents.
43. Haanappel, V.A.C., et al. 2005. Evaluation of the suitability of various glass sealant—alloy combinations under SOFC stack conditions. Journal of Materials Science 40: 1583-1592.
44. Singh, P., et al. 2004. Observations on the structural degradation of silver during simultaneous exposure to oxidizing and reducing environments. Journal of Materials Engineering and Performance 13: 287-294.
45. Eichler, K., et al. 1999. BAS (BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>)-glasses for high temperature applications. Journal of the European Ceramic Society 19: 1101-1104.
46. Mahapatra, M.K. and K. Lu. 2010. Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review. Materials Science and Engineering: R: Reports 67: 65-85.
47. Marks, T. 1983. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Edition, Uranium. Supplement Volume A5. Organometallics 2: 480-480.
48. Larsen, P.H., F.W. Poulsen, and R.W. Berg. 1999. The influence of SiO<sub>2</sub> addition to 2MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3.3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass. Journal of Non-Crystalline Solids 244: 16-24.
49. Sohn, S.B., et al. 2002. Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell. Journal of Non-Crystalline Solids 297: 103-112.
50. Lahl, N., et al. 1999. Aluminosilicate glass-ceramics as sealant in SOFC stacks. Vol. 99-19 1057-1066.

51. Melling, P., C. Vempati, and A. Allnatt. 1981. Tracer diffusion in and electrical conductivity of a natural volcanic glass-rhyolite. Physics and Chemistry of Glasses 22: 49-54.
52. Vogel, W., N. Kreidl, and E. Lense. 1985. Chemistry of glass. American ceramic society.
53. Fluegel, A., et al., *Improved composition-property relations in silicate glasses, Part I: Viscosity*, in *Melt Chemistry, Relaxation, and Solidification Kinetics of Glasses*. 2006, John Wiley & Sons, Inc. p. 129-143.
54. Touloukian, Y.S., *Thermophysical properties of high temperature solid materials. Volume 3. Ferrous alloys*, 1966, Thermophysical and Electronic Properties Information Analysis Center.
55. Shelby, J.E. and J.T. Kohli. 1990. Rare-earth aluminosilicate glasses. Journal of the American Ceramic Society 73: 39-42.
56. Shelby, J.E. *Rare earths as major components in oxide glasses*. in *Key Engineering Materials*. 1994. Trans Tech Publ.
57. Lara, C., M. Pascual, and A. Duran. 2004. Glass-forming ability, sinterability and thermal properties in the systems RO–BaO–SiO<sub>2</sub> (R= Mg, Zn). Journal of Non-Crystalline Solids 348: 149-155.
58. Doering, H., R. Conradt, and U. Diekmann. 1998. Alkali and phosphate free solder glasses with high thermal expansion coefficient and high glass transition temperature. DVS BERICHT 323-324.
59. Schwickert, T., et al. 2002. Glass-ceramic materials as sealants for SOFC applications. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 33: 363-366.
60. Bandyopadhyay, A. and J. Isard. 1977. Electrical conductivity of barium borate glasses containing mixed transition metal oxides. Journal of Physics D: Applied Physics 10: L99.
61. Lahl, N., et al. 2002. Chemical interactions between aluminosilicate base sealants and the components on the anode side of solid oxide fuel cells. Journal of The Electrochemical Society 149: A607-A614.

62. Hlavac, J. 1983. The technology of glass and ceramics: an introduction. Elsevier scientific publishing compagny.
63. Geasee, P., et al. 2001. Ceramic Materails and Components for Engines. Wiley-VCH Verlag GmbH 57-62.
64. Zheng, R., et al. 2004.  $\text{SiO}_2\text{-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ceramic glaze as sealant for planar ITSOFC. Journal of Power sources 128: 165-172.
65. Paul, A. 1977. Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach. Journal of materials science 12: 2246-2268.
66. Lakatos, T., B. Simmingskold, and L. JOHANSSON. 1972. Viscosity temperature relations in glass system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO}$  in composition range of technical glasses. Glass technology 13: 88-+.
67. Lyon, K.C. 1974. Prediction of the viscosities of soda-lime silica glasses. J. Res. Nat. Bur. Standards A, Physics and Chemistry 78: 497-504.
68. Priven, A. 2004. General method for calculating the properties of oxide glasses and glass forming melts from their composition and temperature. Glass technology 45: 244-254.
69. Stolten, D., E. Monreal, and W. Müller. 1992. Fuel Cell Seminar Abstracts. Nov. 29th-Dec. 2nd 253.
70. Akiyama, Y., et al., *Solid oxide electrolyte fuel cell*, 1991, Google Patents.
71. Holand, W. and G.H. Beall. 2012. Glass ceramic technology. John Wiley & Sons.
72. Smeacetto, F., et al. 2008. Glass-ceramic seal to join Crofer 22 APU alloy to YSZ ceramic in planar SOFCs. Journal of the European Ceramic Society 28: 61-68.
73. Sasmal, N., et al. 2014. Effects of lanthanum oxide on the properties of barium-free alkaline-earth borosilicate sealant glass. Journal of Non-Crystalline Solids 387: 62-70.
74. Goel, A., et al. 2008. The effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition on crystallization and properties of  $\text{La}_2\text{O}_3$ -containing diopside glass-ceramics. Acta Materialia 56: 3065-3076.



75. Goel, A., M.J. Pascual, and J.M. Ferreira. 2010. Stable glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: influence of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  doping. international journal of hydrogen energy 35: 6911-6923.
76. Theerapapvisetpong, A. 2011. High temperature glass ceramic sealants from  $\text{R}_2\text{O-RO-Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Doctor of Philosophy Program in Materials Science. Materials Science Chulalongkorn University.
77. Pascual, M., C. Lara, and A. Duran. 2006. Non-isothermal crystallisation kinetics of devitrifying  $\text{RO-BaO-SiO}_2$  (R= Mg, Zn) glasses. Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B 47: 572-581.
78. Bansal, N.P. and M.J. Hyatt. 1989. Crystallization Kinetics of  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Glasses. Journal of Materials Research 4: 1257-1265.
79. Mahapatra, M., K. Lu, and R. Bodnar. 2009. Network structure and thermal property of a novel high temperature seal glass. Applied Physics A: Materials Science & Processing 95: 493-500.
80. Pascual, M., A. Guillet, and A. Durán. 2007. Optimization of glass-ceramic sealant compositions in the system  $\text{MgO-BaO-SiO}_2$  for solid oxide fuel cells (SOFC). Journal of power sources 169: 40-46.
81. Scholze, H. 2012. Glass: nature, structure, and properties. Springer Science & Business Media.
82. Volf, M.B. 1984. Chemical approach to glass. Elsevier.
83. Lahl, N., et al. 2000. Crystallisation kinetics in  $\text{AO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses (A= Ba, Ca, Mg). Journal of Materials Science 35: 3089-3096.
84. Meinhardt, K.D., et al. 2008. Synthesis and properties of a barium aluminosilicate solid oxide fuel cell glass-ceramic sealant. Journal of Power Sources 182: 188-196.
85. Meinhardt, K.D., et al., *Glass-ceramic material and method of making*, 2002, Google Patents.
86. Lu, K. and M.K. Mahapatra. 2008. Network structure and thermal stability study of high temperature seal glass. Journal of Applied Physics 104: 074910.
87. Ley, K., et al. 1996. Glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: Part I. Physical properties. Journal of Materials Research 11: 1489-1493.

88. Chou, Y.-S., J.W. Stevenson, and P. Singh. 2008. Effect of pre-oxidation and environmental aging on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell (SOFC) sealing glass with metallic interconnect. Journal of Power Sources 184: 238-244.
89. Larsen, J.G., P.H. Larsen, and C. Bagger, *High temperature sealing material*, 2004, Google Patents.
90. Smeacetto, F., et al. 2008. Glass and composite seals for the joining of YSZ to metallic interconnect in solid oxide fuel cells. Journal of the European Ceramic Society 28: 611-616.
91. Mahapatra, M., K. Lu, and W. Reynolds. 2008. Thermophysical properties and devitrification of SrO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>-based glass sealant for solid oxide fuel/electrolyzer cells. Journal of Power Sources 179: 106-112.
92. Brochu, M., et al. 2006. Comparison between barium and strontium-glass composites for sealing SOFCs. Journal of the European Ceramic Society 26: 3307-3313.
93. Lara, C., et al. 2004. Sintering of glasses in the system RO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO–SiO<sub>2</sub> (R= Ca, Mg, Zn) studied by hot-stage microscopy. Solid State Ionics 170: 201-208.
94. Brow, R.K., et al., *Sealing glasses for titanium and titanium alloys*, 1997, Google Patents.
95. Chou, Y.-S., J.W. Stevenson, and P. Singh. 2007. Novel refractory alkaline earth silicate sealing glasses for planar solid oxide fuel cells. Journal of The Electrochemical Society 154: B644-B651.
96. Lim, E.-S., et al. 2006. Effect of BaO content on the sintering and physical properties of BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses. Journal of non-crystalline solids 352: 821-826.
97. Budd, M., *Barium lanthanum silicate glass-ceramics*, 2007, Google Patents.
98. Yoldas, B. 1971. Nature of coexistence of 4-co-ordinated and 6-co-ordinated Al<sup>3+</sup> in glass. PHYSICS AND CHEMISTRY OF GLASSES 12: 28-&.

99. Widgeon, S.J., et al. 2009. Glass-to-metal seal interfacial analysis using electron probe microscopy for reliable solid oxide fuel cells. Journal of the American Ceramic Society 92: 781-786.
100. Brix, P. and L. Gaschler, *Sealing glass for the production of glass-to-metal seals*, 1992, Google Patents.
101. Shelby, J. 2005. Introduction to glass science and technology, Royal Society of Chemistry. Cambridge CB4 0WF, UK
102. Zhang, T., et al. 2008. Borate volatility from SOFC sealing glasses. Journal of the American Ceramic Society 91: 2564-2569.
103. Donald, I. 1993. Preparation, properties and chemistry of glass-and glass-ceramic-to-metal seals and coatings. Journal of materials science 28: 2841-2886.
104. Liu, W., X. Sun, and M.A. Khaleel. 2008. Predicting Young's modulus of glass/ceramic sealant for solid oxide fuel cell considering the combined effects of aging, micro-voids and self-healing. Journal of Power Sources 185: 1193-1200.
105. Chou, Y.-S. and J.W. Stevenson. 2003. Phlogopite mica-based compressive seals for solid oxide fuel cells: effect of mica thickness. Journal of Power Sources 124: 473-478.
106. Ghosh, S., et al. 2008. Glass-ceramic sealants for planar IT-SOFC: a bilayered approach for joining electrolyte and metallic interconnect. Journal of the Electrochemical Society 155: B473-B478.
107. Kingery, W., B. HK, and U. DR. 1976. Introduction to ceramics 768-783.
108. Lara, C., M. Pascual, and A. Durán. 2003. Glass and glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells (SOFC). Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 42: 133-143.
109. Chou, Y.S., J.W. Stevenson, and K.D. Meinhardt. 2010. Electrical stability of a novel refractory sealing glass in a dual environment for solid oxide fuel cell applications. Journal of the American Ceramic Society 93: 618-623.
110. Song, S., Z. Wen, and Y. Liu. 2010. The effect of substitution of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for alkali oxides on thermal properties, structure and wetting behavior of the borosilicate glass. Materials Letters 64: 1025-1027.

111. Back, G.S., M.J. Yoon, and W.G. Jung. 2017. Effect of the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  as nucleating agents in  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  glass-ceramic system. Metals and Materials International 23: 798-804.
112. Chou, Y.S., J.W. Stevenson, and L.A. Chick. 2002. Ultra-low leak rate of hybrid compressive mica seals for solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources 112: 130-136.
113. Arora, S., et al. 2013. DSC and DC conductivity of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{LiF}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  glasses. ISRN Ceramics
114. Tiple, S.R. and V.K. Deshpande. 2013. Effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  on the electrical conductivity and thermal properties of proton conducting glasses. AIP Conference Proceedings 1512: 600-601.
115. J. Costa Marrero, et al. 2009. Effects of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  on structural, dielectric, and electrical properties of  $(\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  ceramics. International Journal of Modern Physics B 23: 4881-4887.
116. Lara, C., et al. 2006. Electrical behaviour of glass-ceramics in the systems  $\text{RO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$  ( $\text{R}=\text{Mg}, \text{Zn}$ ) for sealing SOFCs. Journal of Power Sources 157: 377-384.



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**



ตารางที่ 2 แสดงค่า 2 theta, Intensity และ hkl ของ Åkermanite ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 01-087-0052

Pattern : 01-087-0052		Radiation = 1.540598					Quality : Calculated				
Ca <sub>2</sub> Mg(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>	<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Calcium Magnesium Silicate Åkermanite, syn		16.162	113	1	1	0	*86.470	12	2	2	4
		17.968	11	0	0	1	87.290	19	5	1	3
		21.335	80	1	0	1	87.604	17	3	0	4
		22.934	30	2	0	0	88.737	8	3	1	4
		24.258	124	1	1	1	89.170	10	6	2	2
		25.684	37	2	1	0	89.316	7	7	1	0
		29.287	226	2	0	1					
		31.524	999	2	1	1					
		32.658	36	2	2	0					
		36.398	20	0	0	2					
		36.641	165	3	1	0					
		37.520	62	2	2	1					
		38.265	59	1	0	2					
		39.342	67	3	0	1					
		40.058	26	1	1	2					
		41.095	15	3	1	1					
		42.003	2	3	2	0					
		43.459	9	2	0	2					
		45.081	120	2	1	2					
		46.026	26	3	2	0					
		46.857	61	4	0	0					
		48.390	60	4	1	0					
		49.697	41	2	2	2					
		49.887	99	3	3	0					
		50.576	6	4	0	1					
		51.166	7	3	0	2					
		52.027	89	4	1	1					
		52.605	193	3	1	2					
		52.787	137	4	2	0					
		53.450	34	3	3	1					
		55.871	8	0	0	3					
		56.220	6	4	2	1					
		56.769	21	3	2	2					
		57.228	7	1	0	3					
		58.565	14	1	1	3					
		59.604	1	4	3	0					
		60.743	3	4	0	2					
		60.908	4	5	1	0					
		61.183	11	2	0	3					
		62.032	8	4	1	2					
		62.467	47	2	1	3					
		62.794	7	5	0	1					
		63.306	14	3	3	2					
		64.059	22	5	1	1					
		64.727	7	5	2	0					
		65.814	11	4	2	2					
		66.236	41	2	2	3					
		67.468	26	3	0	3					
		67.781	84	5	2	1					
		68.430	27	4	4	0					
		68.688	16	3	1	3					
		70.845	7	5	3	0					
		71.405	15	4	4	1					
		71.887	13	4	3	2					
		72.292	3	3	2	3					
		73.074	7	5	1	2					
		73.226	31	6	0	0					
		73.779	5	5	3	1					
		74.405	8	6	1	0					
		75.825	3	4	0	3					
		76.594	14	5	2	2					
		76.990	35	4	1	3					
		77.287	25	6	1	1					
		*77.287	25	0	0	4					
		77.904	1	6	2	0					
		78.149	18	3	3	3					
		79.060	2	5	4	0					
		79.622	1	1	1	4					
		80.064	5	4	4	2					
		80.454	6	4	2	3					
		80.748	17	6	2	1					
		81.893	21	5	4	1					
		*81.893	21	2	0	4					
		82.355	10	5	3	2					
		83.058	5	2	1	4					
		83.642	4	6	3	0					
		84.634	17	6	0	2					
		85.770	4	6	1	2					
		86.157	12	4	3	3					
		86.470	12	6	3	1					
<b>Lattice</b> : Tetragonal		<b>Mol. weight</b> = 272.63									
<b>S.G.</b> : P-421m (113)		<b>Volume [CD]</b> = 296.23									
<b>a</b> = 7.74940		<b>Dx</b> = 3.056									
<b>c</b> = 4.93280		<b>I/cor</b> = 2.52									
<b>Z</b> = 2											
<b>ICSD collection code:</b> 050071											
<b>Temperature factor:</b> ATF											
<b>Remarks from ICSD/CSD:</b> REM PRE 3790.											
<b>Additional pattern:</b> See PDF 87-51.											
<b>Data collection flag:</b> Non ambient pressure.											
Yang, H., Hazen, R.M., Downs, R.T., Finger, L.W., Phys. Chem. Miner., volume 24, page 510 (1997)											
Calculated from ICSD using POWD-12++											
<b>Radiation</b> : CuKα1		<b>Filter</b> : Not specified									
<b>Lambda</b> : 1.54060		<b>d-sp</b> : Calculated spacings									
<b>SS/FOM</b> : F30=1000(0.0000,30)											

ตารางที่ 3 แสดงค่า 2 theta, Intensity และ hkl ของ Forsterite ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 00-034-0189

Pattern : 00-034-0189		Radiation = 1.540598		Quality : High		
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Magnesium Silicate Forsterite, syn		17.367	22	0	2	0
		20.603	4	0	1	1
		22.895	76	1	2	0
		23.887	25	1	0	1
		25.458	26	1	1	1
		25.601	22	0	2	1
		29.691	14	1	2	1
		29.852	18	2	0	0
		32.348	66	0	3	1
		35.748	83	1	3	1
		36.547	100	2	1	1
		38.344	13	1	4	0
		38.870	13	0	1	2
		39.722	57	2	2	1
		40.096	37	0	4	1
		41.807	23	1	1	2
		44.593	7	2	3	1
		46.589	6	0	3	2
		46.772	5	2	4	0
		48.531	8	0	5	1
		48.908	3	2	0	2
		49.018	2	3	2	0
		49.533	1	3	0	1
		49.789	1	2	1	2
		50.405	4	3	1	1
		51.020	5	1	5	1
		52.285	73	2	2	2
		52.598	24	0	4	2
		52.899	6	3	2	1
		54.944	16	1	4	2
		56.226	15	1	6	0
		56.886	17	3	3	1
		57.527	2	0	6	1
		58.020	4	2	5	1
		58.733	11	3	4	0
		58.906	8	0	1	3
		60.357	2	1	0	3
		61.146	10	1	1	3
		61.295	9	3	1	2
		61.651	11	2	4	2
		61.845	20	1	5	2
		62.008	30	4	0	0
		62.825	33	2	6	0
		63.328	3	1	2	3
		63.505	3	3	2	2
		64.853	4	0	3	3
		66.172	2	2	6	1
		66.934	13	1	3	3
		67.143	14	3	3	2
		*67.143	14	0	7	1
		67.448	9	2	1	3
		68.155	2	2	5	2
		68.668	1	3	5	1
		69.553	22	2	2	3
		69.793	15	0	4	3
		71.685	11	4	3	1
		71.838	9	1	4	3
		73.085	5	3	6	0
		74.950	2	4	0	2
		75.185	1	2	7	1
		75.651	3	4	1	2
		75.975	1	0	5	3
		76.246	3	3	6	1
		76.456	3	4	4	1
		76.726	3	3	0	3
		77.420	1	3	1	3
		77.732	2	2	4	3
		78.089	2	3	5	2
		78.615	1	1	7	2
		79.391	1	1	8	1
<b>Lattice :</b> Orthorhombic		<b>Mol. weight =</b> 140.69				
<b>S.G. :</b> Pmnb (62)		<b>Volume [CD] =</b> 290.07				
<b>a =</b> 5.98170		<b>Dx =</b> 3.222				
<b>b =</b> 10.19780		<b>Dm =</b> 3.275				
<b>c =</b> 4.75530						
<b>a/b =</b> 0.58657	<b>Z =</b> 4					
<b>c/b =</b> 0.46631						
<b>Sample preparation:</b> Mg C O3 and Si O2 were mixed in a 2:1 molar ratio and heated at 800 C overnight, 1300 C for 21 hours, 1500 C for 25 hours, and 1525 C for 24 hours with intermittent grinding.						
<b>Color:</b> Colorless						
<b>Temperature of data collection:</b> Pattern taken at 26(2) C.						
<b>Optical data:</b> A=1.645, B=1.660, Q=1.679, Sign=+, 2V=92°						
<b>Additional pattern:</b> To replace 7-74 and validated by calculated pattern 21-1260.						
<b>Additional pattern:</b> See ICSD 26374 (PDF 74-714); See ICSD 27529 (PDF 74-1678); See ICSD 34112 (PDF 76-513); See ICSD 9334 (PDF 71-792); See ICSD 9685 (PDF 71-1080); See ICSD 12124 (PDF 71-1792); See ICSD 62524 (PDF 78-1369); See ICSD 62525 (PDF 78-1370); See ICSD 62526 (PDF 78-1371); See ICSD 62527 (PDF 78-1372); See ICSD 68588 (PDF 80-783).						
<b>Data collection flag:</b> Ambient.						
Sahama., Bur. Mines Rep. Invest. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 20, page 71 (1984)						
CAS Number: 10034-94-3						
<b>Radiation :</b> CuKα1		<b>Filter:</b> Monochromator crystal				
<b>Lambda :</b> 1.54060		<b>d-sp :</b> Diffractometer				
<b>SS/FOM :</b> F30=114(0.0068,39)		<b>Internal standard :</b> Si				

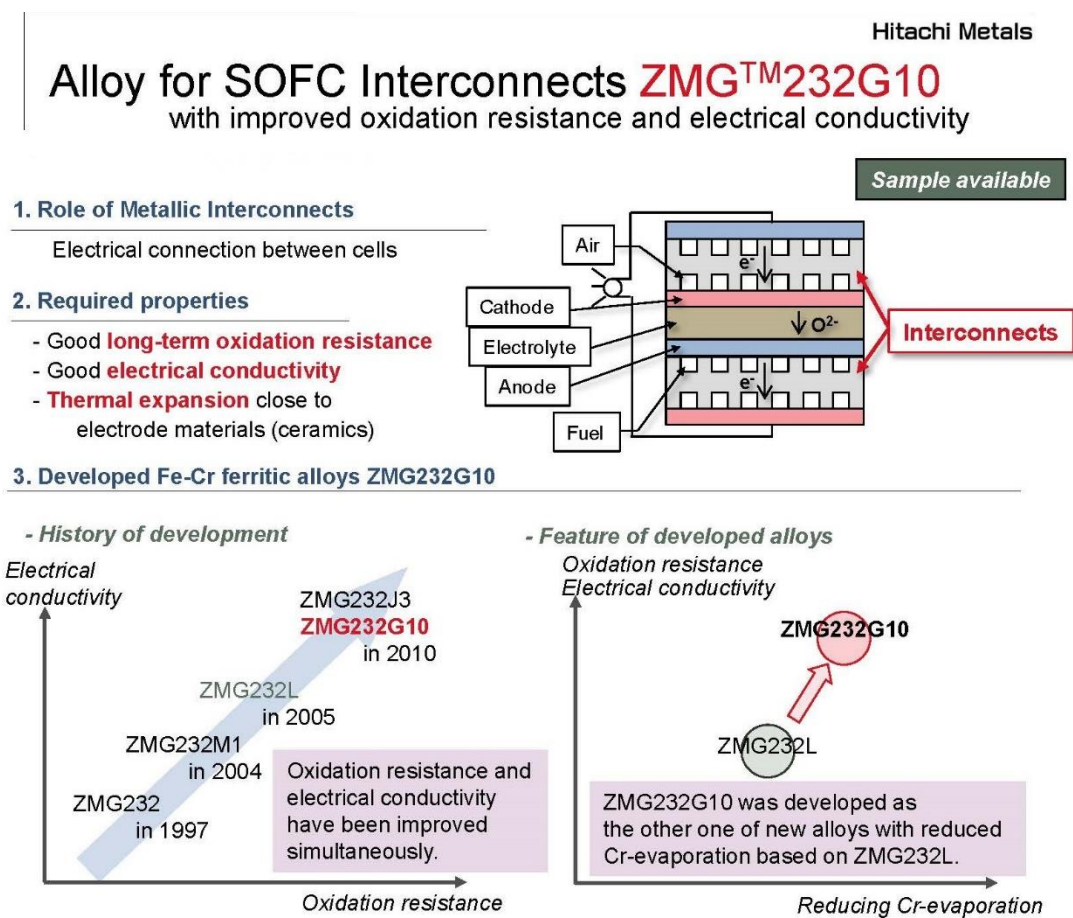


ตารางที่ 4 แสดงค่า 2 theta, Intensity และ hkl ของ Monticellite ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานจาก 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data (PCPDFWIN) หมายเลข JCPDS 00-035-0590

Pattern : 00-035-0590		Radiation = 1.540598		Quality : High		
CaMgSiO <sub>4</sub>		<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
Calcium Magnesium Silicate		15.990	8	0	2	0
<b>Also called:</b> calcium magnesium orthosilicate, Monticellite, syn		20.052	3	0	1	1
		21.225	25	1	2	0
		23.113	13	1	0	1
		24.474	51	0	2	1
		*24.474	51	1	1	1
		27.995	26	2	0	0
		28.229	10	1	2	1
		30.465	44	0	3	1
		32.312	6	0	4	0
		32.402	6	2	2	0
		33.620	100	1	3	1
		34.684	59	2	1	1
		35.301	21	1	4	0
		37.499	29	2	2	1
		38.150	9	0	1	2
		40.095	1	1	4	1
		40.798	10	0	2	2
		*40.798	10	1	1	2
		41.872	1	2	3	1
		43.269	4	2	4	0
		44.861	2	0	3	2
		45.004	2	0	5	1
		45.754	1	3	2	0
		46.729	1	3	0	1
		47.248	5	2	0	2
		47.486	9	3	1	1
		47.994	2	2	1	2
		49.320	1	0	6	0
		49.709	4	3	2	1
		50.198	60	2	2	2
		51.503	8	1	6	0
		52.276	10	1	4	2
		53.232	21	3	3	1
		53.842	6	2	5	1
		54.427	9	3	4	0
		55.161	1	1	6	1
		57.697	25	2	6	0
		57.877	27	4	0	0
		58.372	8	1	5	2
		*58.372	8	2	4	2
		59.883	9	1	1	3
		60.409	3	3	2	2
		61.653	12	0	7	1
		63.029	1	0	3	3
		63.796	1	4	2	1
		64.110	1	2	5	2
		64.897	1	1	3	3
		65.552	2	2	1	3
		66.833	6	4	3	1
		67.355	12	2	2	3
		67.837	3	3	4	2
		69.047	4	2	7	1
		70.708	1	2	6	2
		70.907	2	4	0	2
		71.477	1	4	1	2
		73.118	1	3	5	2
		74.466	4	3	1	3
		74.733	4	2	8	0
<p>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 20, page 30 (1983)</p> <p>CAS Number: 14567-83-0</p>						
<p><b>Radiation :</b> CuKα1</p> <p><b>Lambda :</b> 1.54060</p> <p><b>SS/FOM :</b> F30= 76(0.0101,39)</p>		<p><b>Filter :</b> Monochromator crystal</p> <p><b>d-sp :</b> Diffractometer</p> <p><b>Internal standard :</b> Ag</p>				

## ภาคผนวก ข

รายละเอียดและลักษณะเฉพาะของแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 (ผลิตภัณฑ์ของบริษัท ฮิตาชิ เมทัลส์ (ประเทศไทย) จำกัด)



คุณสมบัติของแผ่นโลหะผสม Fe-Cr ZMG232G10 (ผลิตภัณฑ์ของ บริษัท ฮิตาชิ เมทัลส์ (ประเทศไทย) จำกัด)

Hitachi Metals

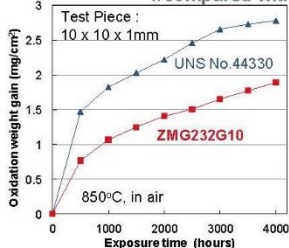
## Properties in ZMG™232G10

-Chemical compositions of evaluated alloys

	C	Si	Mn	Cr	Al	Zr	La	W	Cu	Fe	Reducing Mn	} --- for improving oxidation resistance
ZMG232L	0.02	0.1	0.5	22	0.1	0.25	0.07	-	-	bal.	Increasing Cr	
ZMG232G10	0.02	0.1	0.3	24	0.1	0.25	0.07	2	1	bal.	Adding W Adding Cu	

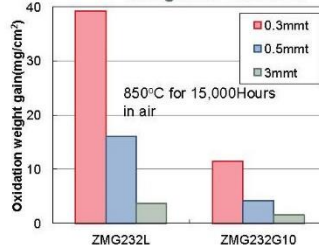
--- for reducing Cr-evaporation

- Oxidation resistance //compared with commercial alloy



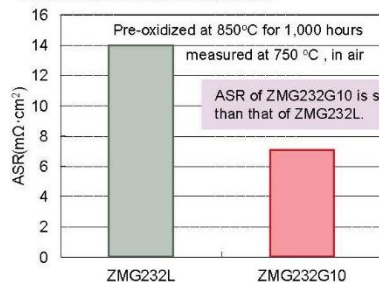
- Oxidation resistance of our current alloy ZMG232G10 is better than 4433s.  
- Oxidation weight gain of ZMG232G10 is increased with time under the parabolic relationship.

-Oxidation resistance //long term oxidation



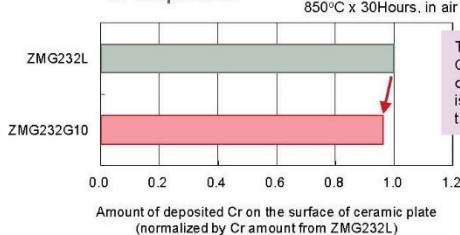
Oxidation weight gain of both thin sheet and bulk specimen of ZMG232G10 is smaller than that of ZMG232L.

-Electrical contact resistance



ASR of ZMG232G10 is smaller than that of ZMG232L.

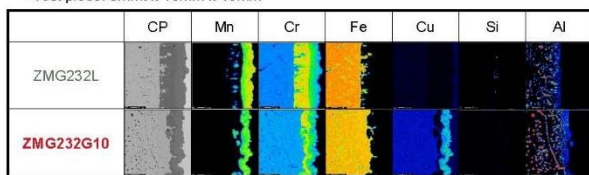
-Cr evaporation



The amount of Cr evaporation of ZMG232G10 is the smaller than that of ZMG232L.

-EPMA element map of the cross-sectional microstructure

-850°C for 10,000Hours, in air  
-Test piece: 3mm x 10mm x 10mm

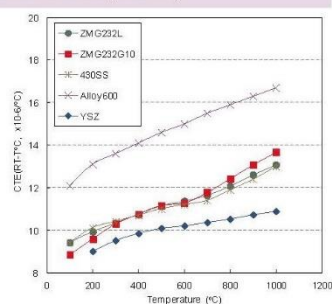


Alloy ← | → Coated Ni for observation  
Oxide scale

-Surface morphology : Alloy/(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) / (Mn,Cr,Cu)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
-Oxide layer of ZMG232G10 is thinner than that of ZMG232L.

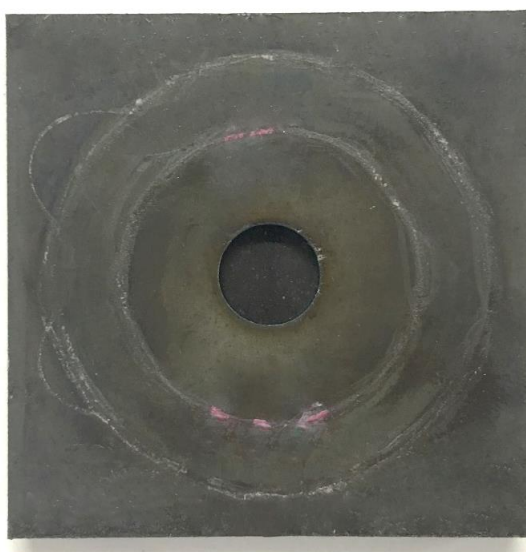
-Thermal expansion

Thermal expansion of ferritic alloys are close to electrode materials (ceramics).



**ภาคผนวก ค**

พื้นผิวด้านบนของชิ้นงานแซนด์วิช ZMG232G10 / กลาสเซรามิก / ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 108 ชั่วโมง (รอบละ 12 ชั่วโมง จำนวน 10 รอบ)



พื้นผิวด้านข้างของชิ้นงานแซนด์วิช ZMG232G10 / กลาสเซรามิก / ZMG232G10 หลังผ่านกระบวนการทางความร้อนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 108 ชั่วโมง (รอบละ 12 ชั่วโมง จำนวน 10 รอบ)



## ภาคผนวก ง

ตารางแสดงอัตราการรั่วของตัวอย่างแผ่นดีวีซีของ ZMG232G10 / กลาสเซรามิก / ZMG232G10  
 หลังผ่านวัฏจักรความร้อน ( $\times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

ชิ้นงาน	จำนวนรอบของวัฏจักรความร้อน									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	0h	12h	24h	36h	48h	60h	72h	84h	96h	108h
G0	1.42	1.38	1.39	1.22	1.17	1.15	0.93	0.94	0.82	0.70
GB2.5	1.10	1.09	0.86	0.95	0.56	0.57	0.55	0.50	0.51	0.46
GB5	1.08	0.72	0.74	0.54	0.57	0.52	0.47	0.43	0.36	0.37
GB7.5	0.66	0.62	0.60	0.57	0.47	0.26	0.25	0.24	0.22	0.22
GB10	0.33	0.30	0.29	0.18	0.18	0.17	0.18	0.18	0.17	0.16
GL2.5	1.12	1.06	1.02	0.94	0.90	0.88	0.86	0.75	0.75	0.64
GL5	1.06	1.07	1.06	1.10	0.95	0.81	0.81	0.73	0.58	0.56
GL7.5	0.80	0.72	0.70	0.68	0.57	0.57	0.47	0.41	0.40	0.38
GL10	0.66	0.69	0.68	0.63	0.61	0.24	0.24	0.24	0.23	0.22
GC1.25	1.01	0.92	0.99	0.96	0.91	0.88	0.76	0.75	0.74	0.71
GC2.5	0.98	0.97	0.90	0.93	0.81	0.78	0.37	0.37	0.37	0.38
GC3.75	0.82	0.77	0.72	0.61	0.48	0.40	0.28	0.29	0.28	0.27
GC5	0.51	0.51	0.20	0.20	0.20	0.18	0.18	0.19	0.18	0.18

ตารางแสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของกลาสเซรามิกที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส

ชิ้นงาน	สภาพต้านทานไฟฟ้า ( $\times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ )				
	อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )				
	600	650	700	750	800
G0	81.10	47.40	38.90	29.00	5.81
GB2.5	48.30	25.40	18.40	17.70	14.70
GB5	27.40	17.10	15.80	14.70	12.50
GB7.5	18.20	14.80	13.80	9.52	8.25
GB10	16.00	13.30	12.60	6.33	3.33
GL2.5	42.00	36.50	19.80	12.30	11.90
GL5	42.10	41.90	26.60	16.10	12.90
GL7.5	40.90	31.40	23.50	18.90	15.90
GL10	44.70	41.60	35.10	28.20	23.00
GC1.25	56.00	27.90	13.40	12.80	11.30
GC2.5	27.10	17.00	13.10	9.95	9.02
GC3.75	23.30	13.50	11.80	9.05	8.35
GC5	12.80	10.40	8.77	8.26	7.76

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวพรชนก ลาวิตา สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ในปี พ.ศ.2552 และสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโท หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ในปี พ.ศ.2555 และเข้าทำงานตำแหน่งผู้ช่วยนักวิจัย ที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ในปีเดียวกัน ในปี พ.ศ.2556 ได้เข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาเอก วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสำเร็จการศึกษา ในปี พ.ศ. 2560

### การนำเสนอผลงานทางวิชาการ

Pornchanok Lawita, Apirat Theerapapvisetpong, and Sirithan Jiemsirilers. Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Thermal Properties of Barium-free Glass-Ceramic sealants for SOFCs. Asia Conference on Mechanical and Materials Engineering (ACMME 2017). University of Tokyo, Tokyo, Japan (June 9-11, 2017). (Oral presentation)

Pornchanok Lawita, Apirat Theerapapvisetpong, and Sirithan Jiemsirilers. Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Crystalline Phase Content and Thermal Properties of Åkermanite and Diopside based Glass-ceramic Sealant for SOFCs. International Conference on Materials Science and Technology (MSAT9). Swissotel Le Concorde, Bangkok, Thailand (December 14-15, 2016). (Poster presentation)

Pornchanok Lawita, Apirat Theerapapvisetpong, and Sirithan Jiemsirilers. Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Thermal Properties of Barium-free Glass-Ceramic sealant in the CaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System. International Conference on Materials Science and Technology (MSAT8). Swissotel Le Concorde, Bangkok, Thailand (December 15-16, 2014). (Poster presentation)

### การตีพิมพ์ผลงานทางวิชาการ

1. Lawita, P., A. Theerapapvisetpong, and S. Jiemsirilers. 2017. Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Crystalline Phase Content and Thermal Properties of Åkermanite and Diopside Based Glass-Ceramic Sealant for SOFCs. Key Engineering Materials 751: 483-488.

2. Lawita, P., A. Theerapapvisetpong, and S. Jiemsirilers. 2015. Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Thermal Properties of Barium-Free Glass-Ceramic Sealants in the CaO-MgO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System. Key Engineering Materials 659: 180-184.