

ABSTRACT

Sintering and laser are a remarkable technology with a broad range of applications especially material processing. It offers a wide variety of desired surface properties depending on the type of usage. Sintering allows high reliability and repeatability to the large mass production. Laser benefits in the aspect of energy saving compared to conventional surface heat treatment due to the heating is restricted and localized only to the required area. Therefore, this research aims to develop a silica-glass-layer onto a porous non-oxide, Zirconium Diboride-Silicon Carbide ($\text{ZrB}_2\text{-SiC}$) and Titanium Diboride-Silicon Carbide ($\text{TiB}_2\text{-SiC}$) ceramic composites by sintering and laser surface treatment for potential application in the Low-Temperature Protonic Fuel Cells (LTPCFCs). $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ and $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ mixed powders at different composition were cold-pressed around 40 MPa under ambient environment. Next, the composites were pressureless sintered at 1900 °C and 2100 °C for 2.5 h dwell time under argon atmosphere, respectively. The pressureless sintering was conducted by Nabertherm furnace and followed by surface treatment via an ytterbium fibre laser (Yb). A new round spiral laser pattern was inspired, designed and scanned onto the surface of pellets to obtain a smooth glass surface layer that acted as proton-conducting (electrolyte) while preserving the beneath structures of laser-treated pellets that served as an electrode. Characterization techniques such as Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) and X-ray Diffraction (XRD) were performed accordingly onto the samples. Pressureless sintering of 61 mol.% $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ and 61 mol.% $\text{TiB}_2\text{-SiC}$ pellets at 1900 °C exhibited ca. 29% porosity. The resulting porosity was in the best range of effectiveness for gas diffusion. SEM micrographs revealed the formation of semi-glassy layer on the surface of

sintered 61 mol.% ZrB₂-SiC pellets. The bulk structures remained unaffected and unoxidized. SEM micrographs and EDS patterns displayed that silica (SiO₂) at a thickness of 8 µm, presence on the surface of ZrB₂-SiC structures. It demonstrated that the surface treatment by Yb-fibre laser on sintered ZrB₂-SiC ceramic composites at 1900 °C had accomplished. The laser surface treatment was ineffective for TiB₂-SiC pellets due to several bubbles formation and crack deflection. Nevertheless, at higher magnification of the SEM for laser-treated ZrB₂-SiC ceramic composites, cracks were observed. Therefore, the pressureless sintering at high temperature was conducted to improve the ZrB₂-SiC structural properties. Sintering at 2100 °C had demonstrated increment of density and at 80 mol.% ZrB₂-SiC sintered pellet unpredictably exhibited the presence of boron carbide (B₄C) compounds. SEM micrographs revealed the dark cuboidal shapes and XRD patterns identified as B₄C peaks. The reactions of B₄C formation were proposed and supported by thermodynamic analysis. In conclusion, the present research had developed a glassy layer on the surface of ZrB₂-SiC ceramic composites which has potential in the application of LT-PCFCs. It proved that B₄C was possible to be developed by pressureless sintering at 2100 °C and it might assist in developing better morphology for ZrB₂-SiC ceramic composites.

Keywords: Sintering, ceramic, boron carbide, laser, oxidation.

Pensinteran Komposit Keramik Zirkonium Diboride-Silikon Karbida (ZrB_2-SiC) dan Titanium Diboride-Silikon Karbida (TiB_2-SiC) dan Perawatan Permukaan melalui Laser: Berpotensi bagi Aplikasi Sel Protonik Keramik Bahan Api Bersuhu Rendah (LT-PCFCs)

ABSTRAK

Pensinteran dan teknologi laser telah berkembang secara luar biasa untuk pelbagai aplikasi terutamanya pemprosesan bahan. Ia menawarkan pelbagai ciri permukaan yang dikehendaki bergantung kepada jenis aplikasi. Pensinteran membenarkan kebolehpercayaan yang tinggi dan kebolehulangan untuk pengeluaran dalam jumlah besar. Laser bermanfaat dalam aspek penjimatan tenaga berbanding perawatan permukaan haba secara konvensional kerana pemanasan adalah spesifik dan setempat sahaja ke kawasan yang diperlukan. Kajian ini bertujuan untuk menghasilkan lapisan kaca silika ke atas bahan berliang bukan oksida, zirkonium diborida-silikon karbida (ZrB_2-SiC) dan titanium diboride-silikon karbida (TiB_2-SiC) komposit seramik melalui pensinteran dan seterusnya menggunakan rawatan permukaan laser yang berpotensi untuk aplikasi sel protonik seramik bahan api bersuhu rendah (LT-PCFCs). Serbuk campuran ZrB_2-SiC dan TiB_2-SiC pada komposisi yang tertentu disejuk mampatkan pada suhu ambien di bawah tekanan 40 MPa. Seterusnya, palet tersebut disinter pada 1900 °C dan 2100 °C di bawah suasana argon dan dikekalkan selama 2.5 jam. Ia dilakukan di dalam relau Nabertherm dan diikuti dengan rawatan permukaan melalui laser gentian ytterbium (Yb). Corak lingkaran laser telah diilhamkan, direka dan diimbaskan ke atas permukaan palet untuk menghasilkan lapisan permukaan berkaca yang akan bertindak sebagai lapisan perjalanan proton (elektrolit) disamping mengekalkan struktur di bawah palet. Tambahan itu, ia akan bertindak sebagai elektrod. Pelbagai teknik pencirian bagi mencirikan sampel seperti mikroskop imbasan elektron (SEM) yang dilengkapi dengan serakan tenaga sinar-x

spektrometri (EDS) dan sinar-x pembelauan (XRD) dilakukan dengan sewajarnya ke atas sampel. Pensinteran tanpa tekanan pada suhu 1900 °C bagi komposisi 61 mol.% ZrB₂-SiC dan 61 mol.% TiB₂-SiC telah mempamerkan keporosan sebanyak 29%. Keporosan yang terhasil adalah dalam julat yang terbaik bagi keberkesanan penyebaran gas. Mikrograf SEM mendedahkan pembentukan lapisan separuh berkaca di atas palet tersinter 61 mol.% ZrB₂-SiC. Walaubagaimanapun, struktur palet di bawah tidak terjejas dan tidak teroksida. Imej SEM dan corak EDS memaparkan bahawa kehadiran silika (SiO₂) pada ketebalan lebih kurang 8 mikron di permukaan lapisan tersinter. Ini menunjukkan bahawa rawatan permukaan melalui serat Yb laser pada komposit seramik tersinter ZrB₂-SiC pada suhu 1900 °C telah berjaya dilaksanakan. Namun begitu, rawatan permukaan melalui laser ke atas sampel tersinter 61 mol.% TiB₂-SiC, tidak berkesan kerana terdapat kesan pembentukan gelembung dan keretakan yang ketara. Oleh itu, pensinteran pada suhu yang tinggi telah dijalankan bagi meningkatkan ciri yang terbaik bagi ZrB₂-SiC komposit seramik. Pensinteran pada 2100 °C menunjukkan peningkatan pepadatan ZrB₂-SiC. Namun, pada 80 mol.% ZrB₂-SiC palet tersinter telah mempamerkan kehadiran boron karbida (B₄C) yang tidak dijangka. Mikrograf SEM mendedahkan struktur kuboidal asing yang gelap. Analisis XRD telah mengesan kehadiran B₄C di dalam sampel yang telah disinter pada 80 mol.% ZrB₂-SiC. Tindakbalas pembentukan B₄C telah dicadangkan dan disokong oleh analisis termodinamik. Kesimpulannya, kajian ini telah membangunkan lapisan berkaca pada permukaan komposit seramik ZrB₂-SiC yang berpotensi dalam aplikasi LTPCFCs. Manakala, pensinteran pada 2100 °C boleh membawa kepada pembentukan B₄C seperti yang dibuktikan di dalam penyelidikan ini. Ia dipercayai membantu dari segi membangunkan morfologi seramik komposit yang lebih baik.

Kata kunci: Pensinteran, seramik, boron karbida, laser, pengoksidaan.