



Pengaruh Temperatur *Pack Cementation* Pada KO-Deposisi Al dan Si Terhadap Ketahanan Oksidasi *Nickel Chrome*

Torang Aritonang^{a,1}, Suryana^{b,2}, Eni Sugiarti^{c,3}

^aJurusan Teknik Metalurgi, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Jl. Jendral Sudirman Km 3, Kotabumi Kec. Purwakarta, Kota Cilegon, Banten, 42435, Indonesia

¹E-mail:

INFO ARTIKEL

Riwayat artikel:

Diajukan pada Agustus
Direvisi pada September
Disetujui pada Oktober
Tersedia daring pada November

Kata kunci:

Oksidasi, *pack cementation*, *nickel chrome*, difusi

Keywords:

Oxidation, *pack cementation*, *nickel chrome*, diffusion

ABSTRAK

Metode pelapisan *pack cementation* dapat digunakan pada komponen turbin gas untuk meningkatkan ketahanan oksidasi temperatur tinggi komponen tersebut. Umumnya komponen tersebut adalah *Ni-base superalloys*, maka untuk meningkatkan ketahanan oksidasinya salah satu teknik yang dapat dilakukan adalah melapisi permukaan dengan unsur Al dan Si. Metode ini disebut *Si modified aluminide coating* yang menghasilkan lapisan Al-Si. Lapisan Al-Si memiliki ketahanan yang baik terhadap panas serta oksidasi temperatur tinggi. Pada penelitian ini substrat yang digunakan adalah *Nickel Chrome* dengan ukuran 15x15x1,5 mm. Komposisi campuran serbuk yang digunakan adalah 2,6Al-10Si-4NH₄Cl-83,4Al₂O₃ (wt.%). Proses *pack cementation* menggunakan horizontal heated furnace pada temperatur 800°C, 900°C dan 1000°C dengan waktu tahan masing-masing adalah 5 jam, 3,5 jam dan 2 jam. Sampel diuji ketahanan oksidasinya pada temperatur 1000°C selama 100 jam. Lalu melakukan karakterisasi XRD dan SEM. Pada sampel 800°C fasa yang terbentuk didominasi oleh fasa δ-Ni₂Si dan sejumlah kecil fasa Ni₂Al₃ serta tebal lapisan yang terbentuk adalah 59 µm. Pada sampel 900°C fasa utamanya adalah Ni₂Al₃ dan β-NiAl serta tebal lapisannya adalah 58 µm. Fasa yang terbentuk pada sampel 1000°C adalah Ni₂Al₃, β-NiAl dan Ni₂Si serta ketebalan yang terbentuk adalah 61 µm. Setelah dilakukan oksidasi ketebalan lapisan oksida yang terbentuk pada sampel 800°C, 900°C dan 1000°C adalah 89 µm, 11 µm dan 17 µm masing-masing. Lapisan yang memiliki ketahanan oksidasi yang paling baik adalah lapisan hasil proses *pack cementation* 900°C karena lapisan alumina yang terbentuk setelah oksidasi bersifat lebih padat, tipis dan lebih *continuous* serta nilai perubahan massa tiap satuan luasnya paling kecil yaitu 2,5652 mg/cm².

ABSTRACT

Pack cementation coating method can be used on gas turbine components to increase the high temperature oxidation resistance of these components. Generally, these components are Ni-base superalloys, so to increase their oxidation resistance one technique that can be done is to coat the surface with Al and Si elements. This method is called Si modified aluminide coating which produces Al-Si coating. Al-Si coating has good resistance to heat and high temperature oxidation. In this study, the substrate used was Nickel Chrome with a size of 15x15x1.5 mm. The composition of the powder mixture used was 2,6Al-10Si-4NH₄Cl-83.4Al₂O₃ (wt.%). The pack cementation process uses a horizontal heated furnace at temperatures of 800oC, 900oC and 1000oC with holding times of 5 hours, 3.5 hours and 2 hours, respectively. The samples were tested for oxidation resistance at a temperature of 1000oC for 100 hours. Then perform XRD and SEM characterization. In the 800oC sample the phase formed was dominated by the -Ni₂Si phase and a small amount of Ni₂Al₃ phase and the thickness of the layer formed was 59 m. In the 900oC sample the main phases were Ni₂Al₃ and NiAl and the layer thickness was 58 m. The phases formed in the 1000oC sample were Ni₂Al₃, -NiAl and Ni₂Si and the thickness formed was 61 m. After oxidation, the thickness of the oxide layer formed on 800oC, 900oC and 1000oC samples was 89 m, 11 m and 17 m respectively. The layer that has the best oxidation resistance is the layer resulting from the 900oC pack cementation process because the alumina layer formed after oxidation is denser, thinner and more continuous and the value of the mass change per unit area is the smallest, which is 2,5652 mg/cm².

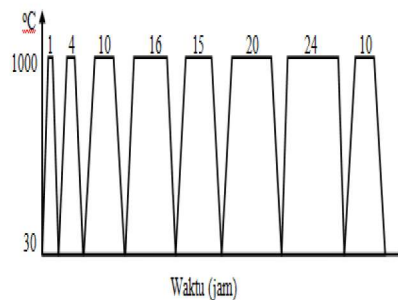
1. Pendahuluan

Pada periode tahun 2016-2025 kebutuhan listrik Indonesia diperkirakan akan meningkat dari 216,8 Terawatt hour (TWh) pada tahun 2016 menjadi 457,0 TWh pada tahun 2025, atau tumbuh rata-rata 8,6% per tahun. Konsumsi perkapita rata-rata pada tahun 2015 adalah sebesar 791,4 kWh dan meningkat menjadi 1616,5 kWh pada tahun 2025. Untuk memenuhi kebutuhan listrik tersebut maka pemerintah mengadakan "Program 35.000 MW". Sesuai dengan kebijakan pemerintah tersebut maka akan dilakukan pembangunan PLTU (19.813 unit), PLTGU (12.908 unit) dan pembangkit listrik lainnya [16]. Salah satu komponen paling penting pada pembangkit listrik terutama untuk PLTU dan PLTGU adalah bagian turbinnya karena berfungsi sebagai penggerak awal untuk menghasilkan daya listrik. Turbin tersebut terdiri dari empat bagian utama yaitu air intake, compressor, combustor dan turbine blade dengan temperatur operasi sekitar 750oC – 1100oC mulai dari air intake sampai turbine blade [13]. Salah satu material utama yang digunakan sebagai komponen turbin tersebut adalah nickel-base superalloys khususnya untuk komponen combustor dan turbin blade [17] atau dengan kata lain nickel-base superalloys dapat digunakan untuk aplikasi temperatur tinggi. Alasan nickel-base superalloys dapat digunakan pada temperatur tinggi adalah karena memiliki stabilitas yang baik pada semua temperatur sampai titik leburnya dibanding logam lainnya. Jika dilihat dari strukturnya, nickel-base superalloys memiliki struktur kristal Face Center Cubic (FCC). Laju difusi yang rendah pada struktur FCC menyebabkan stabilitas struktur mikro dan tingkat creep yang rendah pada temperatur tinggi [18]. Untuk meningkatkan masa penggunaan (service life) dari nickel-base superalloys tersebut maka perlu dilakukan proses pelapisan (protective coating). Unsur pelapis yang umumnya digunakan adalah aluminium (Al) [26]. Unsur ini dapat membentuk lapisan protektif Al₂O₃ yang stabil ketika terjadi oksidasi [13]. Metode pelapisan ini disebut aluminide coating. Berdasarkan penelitian Rani dkk. (2016), aluminide coating saja tidak cukup kuat untuk menahan oksidasi temperatur tinggi. Untuk lebih meningkatkan ketahanan terhadap oksidasi dan korosi temperatur tinggi maka harus ditambahkan unsur silikon (Si) pada aluminide coating tersebut [15]. Metode ini disebut Si modified aluminide coating yang menghasilkan lapisan Al-Si. Lapisan Al-Si memiliki ketahanan yang baik terhadap panas serta oksidasi dan korosi temperatur tinggi [2]. Menurut Zandrahimi dkk. (2011), ketahanan oksidasi lapisan Al-Si lebih baik daripada lapisan Al maupun lapisan Si. Lapisan Al-Si juga memiliki ketahanan yang baik terhadap panas serta oksidasi dan korosi temperatur tinggi [2]. Menurut Fu, dkk. (2014), unsur Si dapat meningkatkan ketahanan oksidasi karena Si mampu mendorong difusi keluar unsur Al ketika terjadi proses oksidasi. Selain itu, lapisan luar yang kaya unsur Si dapat mendorong pembentukan lapisan SiO₂ yang continuous di bawah lapisan oksida sehingga dapat mencegah difusi ke dalam oleh oksigen. Berdasarkan penelitian yang dilakukan Mansuri, dkk. (2015), silikon juga berfungsi sebagai oxygen getter sehingga meningkatkan ketahanan oksidasi aluminide coating. Metode yang digunakan untuk mendepositkan Al-Si pada penelitian ini adalah menggunakan metode pack cementation dengan prinsip diffusion coating. Proses pack cementation terdiri dari 4 komponen utama yaitu substrat yang akan dilapisi, serbuk masteralloy (unsur-unsur yang akan didepositkan), aktivator (NH₄Cl, CrCl₃·6H₂O, AlCl₃, AlF₃) dan serbuk Al₂O₃ sebagai inert filler. Pack cementation merupakan metode pelapisan difusi yang relatif murah dan layak secara komersial, sangat serbaguna karena mampu melapisi benda seperti pipa, bahkan benda-benda yang memiliki bentuk kompleks. Pada metode ini pertumbuhan pelapis pada permukaan substrat berlangsung dengan gradien yang continuous, ikatan pelapis dengan substrat sangat baik dan ketahanan terhadap fatigue termal yang sangat baik [3]. Namun, untuk mendepositkan aluminium dan silikon secara bersamaan (ko-deposisi) ke permukaan substrat dibutuhkan aktivator yang tepat karena aktivator berperan sebagai pengikat unsur-unsur pelapis Al dan Si dengan membentuk spesi-spesi gas halida [26]. Spesi-spesi gas halida tersebut harus memiliki tekanan parsial yang tinggi terutama ketika digunakan pada pack cementation temperatur rendah. Berdasarkan analisis termokimia yang dilakukan Xiang dkk., dengan bantuan program komputer ChemSage yang dikombinasikan dengan sistem SGTE, aktivator yang dapat digunakan untuk ko-deposisi Al-Si adalah NH₄Cl dan CrCl₃·6H₂O sedangkan AlCl₃ dan AlF₃ hanya dapat digunakan untuk mendepositkan unsur Al. Tekanan parsial gas-gas halida yang terbentuk ketika proses pack cementation sangat bergantung pada komposisi campuran serbuk dan temperatur yang digunakan. Oleh karena itu, selain pemilihan aktivator, pengaturan komposisi campuran serbuk dan pemilihan temperatur proses pack juga sangat menentukan keberhasilan ko-deposisi Al dan Si pada permukaan substrat khususnya komposisi masteralloys (Al dan Si) [26]. Salah satu aktivator yang tepat untuk ko-deposisi Al dan Si adalah NH₄Cl. Kadar aktivator yang umumnya digunakan sekitar 2-5 persen berat (wt.%) (Xiang, 2001). Namun kadar NH₄Cl yang paling sering digunakan oleh para peneliti untuk deposisi dan ko-deposisi adalah 4 wt.% [15]. Pada aktivator NH₄Cl, fasa gas yang berperan untuk mendepositkan Al adalah fasa AlCl(g), sedangkan fasa yang berperan untuk mendepositkan Si adalah fasa SiCl₂(g) karena memiliki tekanan parsial yang paling tinggi diantara spesi gas Al-klorida dan Si-klorida lainnya. Berdasarkan analisa termokimia yang dilakukan oleh Xiang dan Datta (2003), komposisi serbuk Al yang cocok pada ko-deposisi Al dan Si dengan menggunakan aktivator NH₄Cl adalah 1,6-2,7 wt.% karena pada rentang tersebut tekanan parsial AlCl(g) dan SiCl₂(g) berada pada keadaan yang seimbang. Jika melebihi 2,7 wt.% maka ko-deposisi Al dan Si akan sangat sulit terjadi karena tekanan parsial AlCl(g) jauh lebih besar dibandingkan dengan tekanan parsial SiCl₂(g) atau dengan kata lain hanya unsur Al yang kemungkinan dapat terdeposit. Selain itu, Xiang dan Datta (2003) juga menganalisis temperatur yang optimum untuk proses ko-deposisi Al-Si dengan pack mixture yang berisi 2,67 wt.% Al. Diperoleh temperatur yang optimal adalah 900-1100oC karena pada rentang temperatur tersebut kurva tekanan parsial AlCl(g) memotong kurva tekanan parsial spesi-spesi gas Si-klorida. Artinya unsur Al dan Si dapat terdeposit secara bersamaan. Untuk kadar Si, Fu, dkk. (2014) telah melakukan penelitian tentang pengaruh variasi unsur Si (4,6,8,10 wt.%) terhadap ketahanan oksidasi nickel-base superalloys. Penelitian tersebut dilakukan pada temperatur 900oC dan kadar Al dibuat sama yaitu 2 wt.%. Berdasarkan penelitian tersebut, kadar Si yang memberikan ketahanan oksidasi yang paling baik adalah 10 wt.% Si karena memiliki laju oksidasi yang paling rendah dan stabil. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui ketebalan lapisan dan fasa-fasa yang terbentuk setelah *pack cementation* dan setelah uji oksidasi, mengetahui laju oksidasi masing-masing sampel yang sudah dilapisi Al-Si, dan mengetahui temperature proses *pack cementation* yang terbaik.

2. Metode Penelitian

Penelitian ini dimulai dengan terlebih dahulu mempersiapkan substrat nickel chrome dengan memotong substrat menjadi ukuran 15x15x1,5 mm. Lalu permukaan substrat diampelas dengan kertas ampelas (abrasive paper) dengan grid #100, #360, #600, #800, #1000 dan #1200 secara berurutan sampai permukaan substrat mengkilap. Pengampelasan dilakukan dengan gosokan searah dan di dalam air agar struktur substrat tidak rusak. Selanjutnya mengukur massa dan dimensi substrat menggunakan neraca digital dan jangka sorong serta memfoto permukaan substrat tersebut. Kemudian mencuci substrat dalam larutan aquades dengan menggunakan alat ultrasonic cleaner. Proses pack cementation dimulai dengan mempersiapkan bahan-bahan berupa serbuk yaitu serbuk Al, Si, Al₂O₃ dan NH₄Cl. Selanjutnya menimbang masing-masing serbuk tersebut lalu mengaduk keempat bahan serbuk tersebut hingga homogen. Setelah campuran homogen maka Al-Si pack mixture siap untuk digunakan. Pada proses pack cementation, Al-Si pack mixture yang sudah disiapkan digunakan untuk mengubur sampel nickel chrome di dalam ceramic crucible. Sampel dikubur hingga seluruh permukaan sampel bersentuhan langsung dengan pack mixture. Kemudian menutup ceramic crucible menggunakan tutup bata tahan api dan merekatkannya menggunakan

semen putih. Lalu ceramic crucible yang sudah ditutup tersebut dimasukan ke dalam oven dengan temperatur 80 °C dengan tujuan untuk mengeringkan semen putih dan menghilangkan kandungan moisture dalam pack mixture. Setelah semen putih perekat mengering, dilanjutkan dengan memasukan ceramic crucible ke dalam horizontal heated furnace dan memanaskannya. Temperatur pemanasan yang digunakan adalah 800 °C, 900 °C dan 1000 °C dan waktu tahan adalah 5, 3,5 dan 2 jam untuk masing-masing proses. Setelah waktu tahan selesai, selanjutnya mendinginkan ceramic crucible yang berisi sampel sampai temperatur 100 °C. Proses pendinginan dilakukan di dalam horizontal heated furnace. Setelah sampel aman untuk diambil, maka sampel dikeluarkan, dicuci dengan ultarsonic cleaner, menimbang dan memfoto sampel tersebut. Proses oksidasi dilakukan untuk mengetahui ketahanan sampel terhadap korosi suhu tinggi yaitu oksidasi. Proses oksidasi dilakukan pada temperatur 1000 °C selama 100 jam dan dengan waktu tahan yang bervariasi. Mula-mula memanaskan sampel di dalam muffle furnace dari temperatur ruang (30 °C) hingga mencapai temperatur 1000 °C kemudian menahan pada temperatur tersebut selama 1 jam. Kemudian menurunkan kembali temperatur muffle furnace hingga mencapai temperatur ruang. Lalu mengeluarkan, menimbang serta memfoto sampel untuk mengetahui perubahan yang terjadi setelah oksidasi. Selanjutnya memasukan kembali sampel ke dalam muffle furnace dan memanaskan sampel hingga mencapai 1000 °C lalu menahan pada temperatur tersebut selama 4 jam. Total waktu oksidasi adalah 1 jam ditambah 4 jam yakni 5 jam. Setelah waktu tahan selesai, kembali menurunkan temperatur furnace, kemudian mengeluarkan, menimbang, dan memfoto sampel tersebut. Mengulangi langkah-langkah tersebut hingga durasi total oksidasi mencapai 100 jam. Pola waktu tahan pengujian oksidasi hingga mencapai 100 jam.



Gambar 1. Pola Waktu Tahan Pengujian Oksidasi

Setelah pengujian oksidasi selesai, dilanjutkan dengan membuat kurva laju pertumbuhan oksidasi dengan memplot data perubahan massa sampel tiap satuan luas terhadap waktu yang diperoleh selama pengujian oksidasi. Pola difraksi yang dihasilkan dari pengujian XRD diolah menggunakan software PDF 2 untuk mengetahui senyawa yang terbentuk.

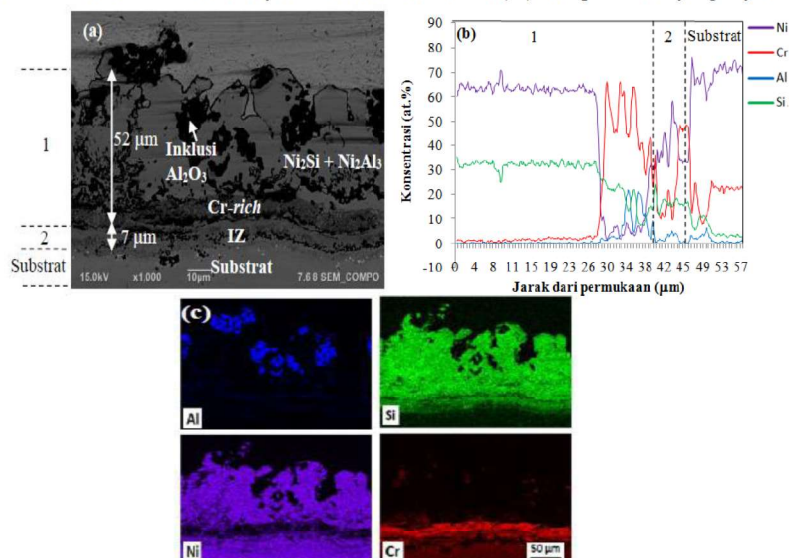
3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Struktur Mikro dan Fasa-fasa yang Terbentuk Setelah Pack Cementation

Setelah dilakukan proses ko-deposisi Al-Si dengan metode pack cementation, struktur mikro dan fasa-fasa yang terbentuk sangat dipengaruhi oleh temperatur proses yang digunakan yaitu 800 °C, 900 °C, dan 1000 °C.

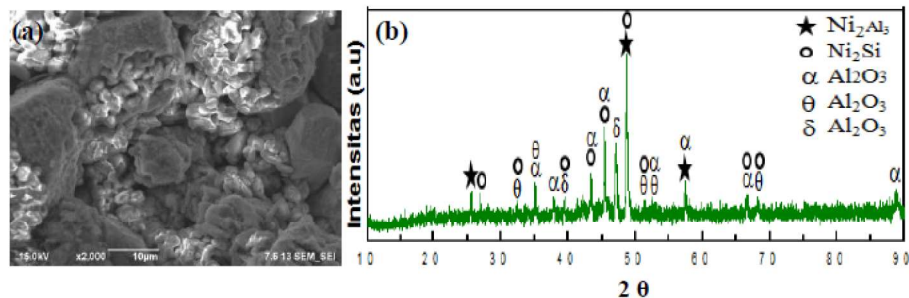
3.1.1 Ko-deposisi lapisan Al-Si pada 800°C

Gambar 2 (a) memperlihatkan struktur mikro irisan melintang hasil SEM, (b) profil konsentrasi unsur-unsur utama pada lapisan Al-Si dari line EDS dan (c) pemetaan unsur-unsur pelapis pada ko-deposisi 800 °C selama 5 jam (sampel 800 °C). Lapisan Al-Si yang terbentuk terdiri dari dua bagian yaitu *outer layer* (1) dan *interdiffusion zone* (2) dengan ketebalan masing-masing 52 µm dan 7 µm. Dari profil konsentrasi hasil line dan mapping EDS terlihat bahwa unsur Al dan Si telah berhasil terdeposit pada permukaan *nickel chrome*. Namun, pada bagian *outer layer* unsur Si jauh lebih dominan (32 at.%) terdeposit daripada unsur Al (0.34 at.%) dengan kata lain lapisan tersebut kaya unsur Si dan membentuk fasa nikel silisida. Pada bagian *outer layer* juga terdeposit sejumlah kecil unsur Cr yang berasal dari substrat. Hal ini menunjukkan bahwa pembentukan lapisan terjadi karena difusi ke dalam unsur Al dan Si [26]. Dari hasil EDS juga terlihat bahwa diantara *outer layer* dan *interdiffusion zone* (IZ) terdapat daerah yang kaya unsur Cr.



Gambar 2. (a) Struktur Mikro Irisan Melintang; (b) Line EDS Dan (c) Pemetaan Unsur-Unsur Pelapis (Mapping EDS) Sampel 800 °C

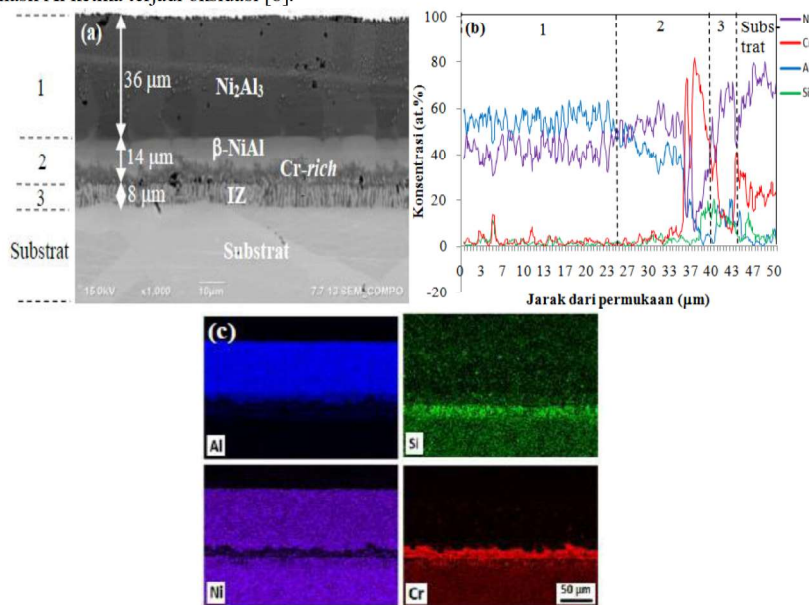
Gambar 3 (a) dan (b) menunjukkan morfologi permukaan dan fasa-fasa dari hasil XRD sampel 800 °C. Morfologi permukaan sampel 800 °C tampak kasar dan seperti gumpalan. Berdasarkan hasil XRD yang diolah menggunakan *software* PDF 2, fasa yang terbentuk didominasi oleh fasa δ -Ni₂Si dan sejumlah kecil fasa Ni₂Al₃. Pada sampel 800°C ini, unsur Al yang terdeposit cenderung membentuk *solid solution* dalam fasa δ -Ni₂Si. Pada temperatur 800 °C, 20 at.% Al dapat larut dalam fasa δ -Ni₂Si. Selain itu ketika proses pack cementation telah terjadi oksidasi internal seperti terlihat pada Gambar 4.1a. Berdasarkan hasil XRD fasa oksidasi internal tersebut merupakan fasa alumina (θ , δ dan α -Al₂O₃).



Gambar 3. (a) Morfologi Permukaan Dan (b) Fasa-Fasa Dari Hasil XRD : (A-B) Sampel 800 °C

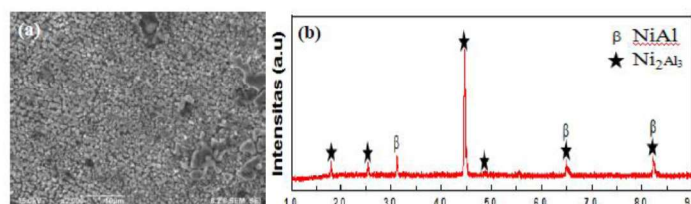
3.1.2 Ko-deposisi lapisan Al-Si pada 900°C

Struktur mikro lapisan Al-Si dan hasil line EDS dari proses pack cementation 900 selama 3,5 jam (sampel 900 °C) ditunjukkan pada Gambar 4 (a) dan 4 (b). Lapisan yang terbentuk terdiri dari 3 bagian yaitu outer layer (1), intermediate layer (2) dan interdiffusion zone (3) dengan ketebalan masing-masing 36 μ m, 14 μ m dan 8 μ m. Pada bagian outer layer terdapat presipitasi halus sedangkan pada bagian intermediate layer sama sekali tidak terdapat presipitasi. Sama seperti sampel 800 °C, di antara outer layer dan zona interdifusi terdapat daerah yang kaya unsur Cr. Dari profil konsentrasi unsur-unsur hasil analisis line dan mapping EDS (Gambar 4.b dan 4.c) terlihat bahwa Al dan Si telah terdeposit ke permukaan substrat dan membentuk lapisan yang lebih seragam. Dari hasil XRD permukaan sampel seperti terlihat pada Gambar 4.a dan 4.b, terlihat bahwa fasa utama pada sampel 900°C adalah Ni₂Al₃ dan β -NiAl dan morfologi permukaannya terlihat halus dengan butir-butir yang lebih kecil. Fasa β -NiAl merupakan fasa yang kaya akan unsur Al sehingga berfungsi sebagai penghasil Al ketika terjadi oksidasi [8].



Gambar 4. (a) Struktur Mikro Irisan Melintang; (b) Line EDS Dan (c) Pemetaan Unsur-Unsur Pelapis (Mapping EDS) Sampel 900 °C

Berdasarkan hasil line EDS, jumlah Si pada bagian outer layer sampai dengan intermediate layer adalah 2,6 at.%. Jumlah ini jauh lebih sedikit jika dibandingkan dengan konsentrasi Al yaitu 45 at.%. Hal ini terjadi karena fasa gas yang terbentuk ketika proses deposisi awal hanya mendepositkan unsur Al dan proses ko-deposisi Al dan Si baru terjadi pada tahap berikutnya.

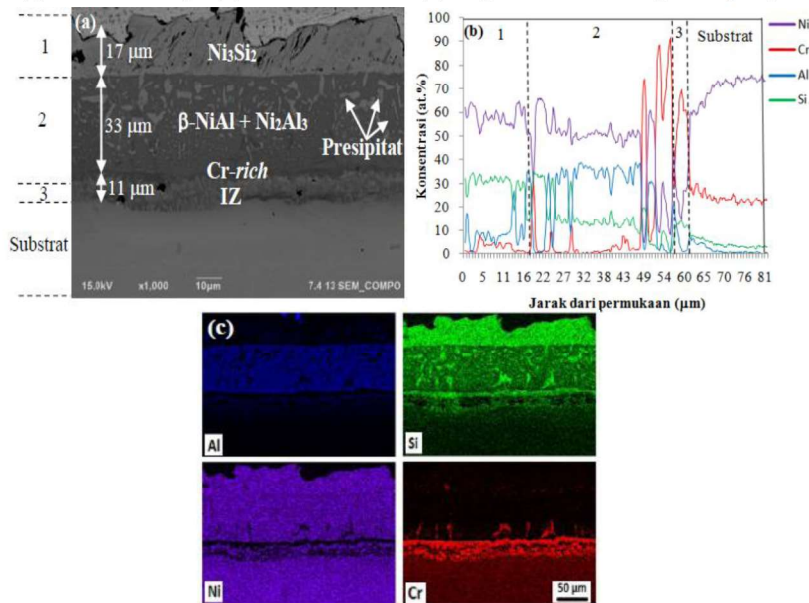


Gambar 5. (a) Morfologi permukaan dan (b) fasa-fasa dari hasil XRD sampel 900 °C

Diketahui bahwa pembentukan lapisan NiAl biasanya terjadi karena didominasi difusi ke dalam unsur Al dari fasa gas AlCl atau difusi keluar unsur Ni dari substrat. Biasanya fasa utama yang pertama kali terbentuk ketika pembentukan lapisan melalui difusi ke dalam unsur Al adalah fasa Ni_2Al_3 sehingga sering disebut dengan *high Al activity* [26]. Berdasarkan penelitian terdahulu, mobilitas Ni sangat lambat pada fasa Ni_2Al_3 maka pembentukan fasa terutama terjadi karena aktivitas difusi Al [24]. Pembentukan fasa β -NiAl terjadi melalui difusi ke dalam unsur Al dan difusi keluar unsur Ni namun lebih didominasi oleh difusi keluar unsur Ni sehingga disebut juga *low Al activity* (Xiang dan Datta, 2003). Berdasarkan Gambar 5 (a-b) dan 4 (a-c), komposisi serbuk dan temperatur proses yang digunakan pada penelitian ini dapat mendepositkan Al dan Si dengan terbentuknya lapisan silicon-modified NiAl melalui proses difusi ke dalam Al dan Si serta difusi keluar unsur Ni. Hasil ini sesuai dengan pernyataan bahwa Al merupakan unsur difusi utama pada fasa NiAl ketika kandungan Al pada fasa ini lebih dari 41 at.% (Shankar dan Seigle, 1978; Janssen dan Rieck, 1967). Berdasarkan hasil XRD dan SEM, dapat dikatakan bahwa pada lapisan sampel 900°C ini tidak terbentuk fasa silisida. Dengan demikian Si terdeposit dalam bentuk larutan padat dalam fasa NiAl. Hal ini juga dapat dibuktikan dari pemetaan unsur-unsur hasil EDS pada Gambar 4 (c), terlihat bahwa unsur Si tersebar merata pada seluruh lapisan dan membentuk larutan padat dalam fasa NiAl.

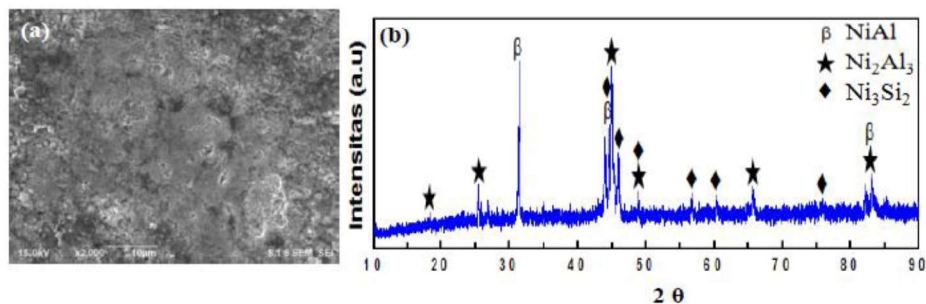
3.1.3 Ko-deposisi lapisan Al-Si pada 1000°C

Pada temperatur 1000 °C (sampel 1000 °C), ko-deposisi Al dan Si pada permukaan substrat juga masih dapat terjadi. Gambar 6 (a) dan 6 (b) memperlihatkan struktur mikro irisan melintang dan profil konsentrasi unsur-unsur pada lapisan yang terbentuk. Berdasarkan Gambar 6 (a) lapisan yang terbentuk terdiri dari outer layer (1), intermediate layer (2) dan zona interdifusi (3) dengan ketebalan masing-masing 17 μm , 33 μm dan 11 μm .



Gambar 6. . (a) Struktur Mikro Irisan Melintang; (b) Line EDS Dan (c) Pemetaan Unsur-Unsur Pelapis (Mapping EDS) Sampel 1000 °C

Dari hasil line EDS terlihat bahwa pada bagian outer layer kaya akan unsur Al dan Si namun kandungan unsur Si (29 at.%) lebih besar dari Al (10 at.%). Jadi, kemungkinan fasa yang terbentuk pada layer ini adalah nikel silisida karena pada layer ini juga terdapat unsur Ni 57 at.%. Pada bagian intermediate layer juga kaya akan unsur Al dan Si namun kandungan Al (28 at.%) lebih besar dari kandungan Si (16 at.%) Jadi fasa yang terbentuk pada lapisan ini adalah nikel aluminium. Sama seperti sampel 800 °C dan 900 °C, di atas zona interdifusi terbentuk daerah yang kaya unsur Cr. Hal ini dapat dibuktikan dari analisa line dan mapping EDS (Gambar 4.5b dan 4.5c). Dari hasil analisa morfologi permukaan menggunakan XRD (Gambar 4.6a-b), fasa yang terbentuk pada sampel 1000°C ini adalah Ni_2Al_3 , β -NiAl dan Ni_3Si_2 . Jadi hasil XRD ini sesuai dengan hasil EDS seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya. Pembentukan lapisan pada sampel 1000 °C terjadi melalui difusi keluar unsur Ni (*low Al activity*) sehingga membentuk fasa β -NiAl. Morfologi permukaan sampel ini juga tampak halus namun terdapat sejumlah kecil gumpalan.



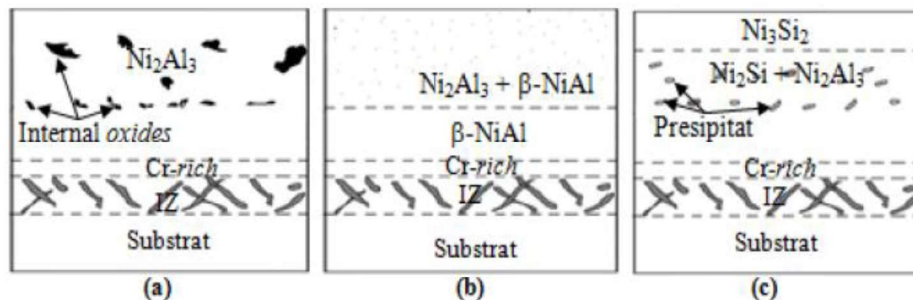
Gambar 7. (a) Morfologi Permukaan Dan (b) Fasa-Fasa Dari Hasil XRD Sampel 1000 °C

3.2 Mekanisme Pembentukan Lapisan Al-Si

Pada proses pack cementation, ko-deposisi dari dua unsur dengan menggunakan aktivator halida masih tergolong sulit dilakukan karena adanya perbedaan tekanan parsial gas halida yang sangat besar [9]. Untuk mendepositkan unsur Al dan Si, konsentrasi Al pada campuran pack tidak boleh lebih

dari 2,7 at.% karena tekanan parsial gas AlCl akan jauh lebih besar dibandingkan dengan tekanan parsial gas Si-klorida [26]. Struktur mikro lapisan Al-Si yang terbentuk sangat bergantung pada kandungan unsur Al dan Si pada pack mixture selama proses difusi. Pada proses ko-deposisi, serbuk Al dan Si akan bereaksi dengan NH₄Cl dan membentuk spesi-spesi gas Al-klorida dan Si-klorida AlCl, SiCl₂, SiH₄-yCly (y = 1,2,3 atau 4). Di antara spesi-spesi gas tersebut, hanya spesi gas AlCl dan SiCl₂ yang terlibat dalam pendeposisian unsur Al dan Si karena tekanan parsial kedua spesi gas tersebut dapat mendeposit Al dan Si pada permukaan substrat [8]. Spesi gas Al-klorida dan Si-klorida berdifusi ke permukaan substrat dan melepaskan atomatom Al dan Si aktif. Lalu atom Al dan Si berdifusi ke dalam permukaan substrat dan membentuk lapisan Al-Si. Jika dilihat dari morfologi permukaannya seperti terlihat pada Gambar 3 (a), 5 (a) dan 7 (a) di atas bahwa masing-masing sampel memiliki morfologi yang berbeda-beda terutama sampel 800 °C. Hal ini berkaitan dengan mekanisme creep yaitu panjatan dislokasi, pergeseran batas butir dan difusi dan vakansi dalam butiran. Creep adalah aliran plastis yang dialami material. Pada temperatur relatif tinggi, creep terjadi pada semua level tegangan. Pada suhu tinggi dan tegangan yang relatif rendah, $\dot{\epsilon} < 10^{-4}$ mulur difusi merupakan mekanisme pengendali. Persamaan mulur Nabarro-Herring adalah:

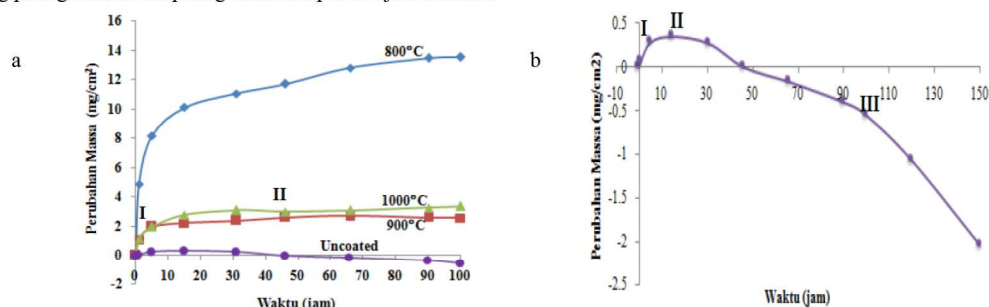
dimana d adalah diameter butiran dan D_v adalah koefisien difusi kisi. Berdasarkan persamaan tersebut terlihat bahwa semakin tinggi temperatur maka diameter butiran akan semakin kecil seperti terlihat pada Gambar 3 (a), 5 (a) dan 7 (a) Gambar 8 (a-c) menunjukkan skematik lapisan Al-Si yang terbentuk dari proses pack cementation 800 °C, 900 °C dan 1000 °C. Mekanisme awal pelapisan untuk masing-masing sampel adalah sama yaitu atom Al dan Si dari pack mixture berdifusi ke dalam permukaan substrat sedangkan Ni dan Cr dari substrat berdifusi keluar ke dalam lapisan. Pada sampel 800 °C, lapisan yang terbentuk adalah lapisan δ -Ni₂Si dan sejumlah kecil fasa Ni₂Al₃ (Gambar 8.a). Berdasarkan penelitian sebelumnya, δ -Ni₂Si cenderung terbentuk dari hasil reaksi Si dan Ni (Fu, dkk., 2015). Pembentukan fasa ini juga sesuai dengan hasil mapping EDS seperti terlihat pada Gambar 2 (c). Berdasarkan hasil EDS tersebut, pada bagian lapisan kaya unsur Si dan Ni sehingga membentuk fasa δ -Ni₂Si. Pada lapisan ini juga terbentuk fasa Ni₂Al₃ dimana fasa ini terbentuk melalui proses *high Al activity*. Pada sampel 900°C (Gambar 8.b), lapisan yang terbentuk adalah Ni₂Al₃ dan β -NiAl. Terbentuknya fasa β -NiAl merupakan hasil transformasi dari fasa Ni₂Al₃ melalui proses *high Ni activity*. Pada lapisan ini unsur Si hadir dalam bentuk larutan padat pada fasa Ni₂Al₃ dan β -NiAl seperti terlihat pada hasil mapping EDS (Gambar 4.c). Untuk sampel 1000°C (Gambar 8.c), lapisan yang terbentuk adalah lapisan Ni₃Si₂, Ni₂Al₃ dan β -NiAl. Hal ini juga dibuktikan oleh hasil EDS bahwa pada bagian outer layer kaya akan unsur Si dan Ni dan membentuk lapisan Ni₃Si₂, sedangkan pada *intermediate layer* kaya unsur Al dan Ni sehingga terbentuk lapisan Ni₂Al₃ + β -NiAl. Dari hasil EDS tersebut juga terlihat pada masing-masing sampel terdapat lapisan yang kaya unsur Cr yaitu tepat pada bagian atas zona interdifusi.



Gambar 8. Skematik lapisan Al-Si yang terbentuk pada sampel yang terdeposisi saat temperatur : (a) 800 °C; (b) 900 °C ; dan (c) 1000 °C

3.3 Ketahanan Oksidasi Nickel Chrome yang telah Dilapisi Al-Si

Pengujian oksidasi yang dilakukan adalah uji oksidasi isothermal pada temperatur 1000 °C selama 100 jam. Gambar 9 (a) menunjukkan kurva ketahanan oksidasi masing-masing sampel termasuk sampel uncoated. Kurva ini diperoleh dari perubahan massa tiap satuan luas permukaan sampel (mg/cm²). Kurva tersebut memperlihatkan bahwa proses oksidasi terjadi melalui dua tahap: untuk sampel 800 °C, 900 °C dan 1000 °C sedangkan pada sampel uncoated terjadi tiga tahap oksidasi. Pada tahap I, terjadi peningkatan yang tajam dari masing-masing kurva oksidasi yang mengindikasikan pada tahap ini terjadi nukleasi dan pembentukan lapisan oksida metastable yang sangat cepat. Namun, seiring dengan proses oksidasi terus berlangsung, maka lapisan oksidasi protektif menebal secara bertahap dan bersifat lebih stabil sehingga laju oksidasi mulai menurun dan kurva oksidasi menjadi parabolic. Tahap ini disebut juga tahap II. Pada sampel *uncoated*, terjadi tiga tahap dimana pada tahap III terjadi pengurangan massa sampel. Jika dilihat dari perubahan massanya, sampel uncoated memiliki ketahanan oksidasi yang lebih baik dari sampel lainnya sampai 31 jam. Namun setelah 31 jam sampel tersebut mengalami kegagalan akibat terjadinya spalisasi pada permukaan sampel dan diindikasikan oleh kurva yang mengalami penurunan perubahan massa seperti yang terlihat pada Gambar 9 (b). Jadi sampel yang memiliki ketahanan oksidasi yang paling baik adalah sampel 900 °C karena memiliki perubahan massa yang paling rendah dan paling stabil sampai 100 jam oksidasi.



Gambar 9. Kurva Ketahanan Oksidasi Masing-Masing Sampel

Penelitian-penelitian sebelumnya menyatakan bahwa pertumbuhan lapisan oksida protektif mengikuti persamaan hukum parabolic (Frans Palmert, 2009; Mansuri, dkk., 2015; Joon, 2008; Eni, dkk., 2015; Dipl, dkk., 2011). Persamaan tersebut adalah:

Dimana $\Delta m/A$ adalah perubahan massa tiap satuan luas permukaan sampel (mg/cm^2), t adalah waktu oksidasi (s), dan k_p merupakan konstanta parabolic ($\text{gr}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}$). Tabel.1 menunjukkan nilai konstanta parabolic dari masing-masing sampel. Karena pembentukan lapisan oksida terjadi melalui dua tahap seperti yang sudah dijelaskan sebelumnya, maka nilai k_p tahap I dan II dapat dihitung. Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa laju oksidasi sampel 900°C lebih tinggi pada tahap I (0-5 jam) dan paling lambat pada tahap II (5-100 jam) dibandingkan sampel 1000°C (sampel dengan ketahanan oksidasi kedua terbaik). Artinya pada tahap I, fasa metastable Al_2O_3 sangat cepat terbentuk di awal oksidasi dan pada tahap II, pertumbuhan yang lambat dan cenderung konstan dari Al_2O_3 . Pada sampel 800°C dan 1000°C tahap I : 0-15 jam; tahap II: 15-100 jam, sedangkan pada sampel uncoated tahap I: 0-5 jam; tahap II: 5-31 jam dan tahap III: 31-150 jam. Laju oksidasi dari tiap tahap tersebut dapat dilihat pada Tabel 1.

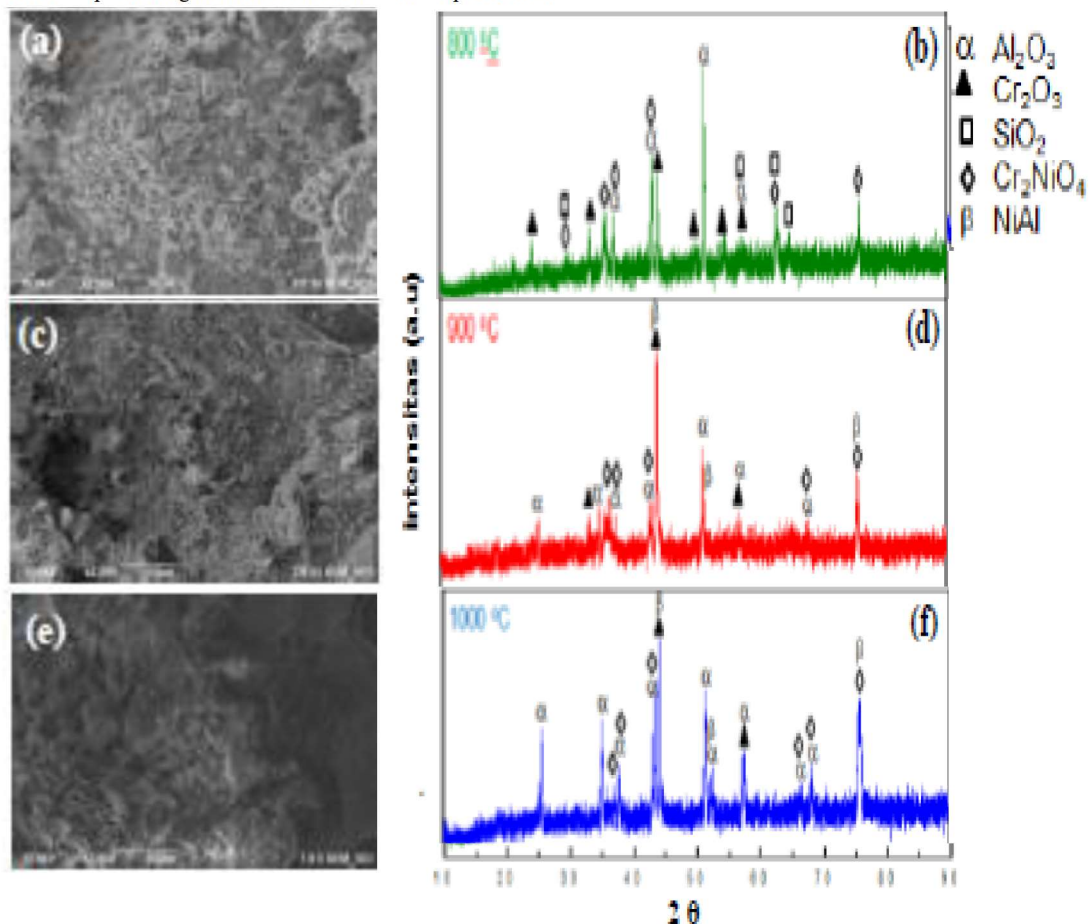
Tabel 1. Konstanta Parabolic Berdasarkan Pertumbuhan Lapisan Oksida

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	k_p ($\text{gr}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}$)	
	Tahap I	Tahap II
Uncoated	$2,19 \times 10^{-12}$	Gagal (spalasi)
800	1.89×10^{-9}	5.09×10^{-10}
900	2.13×10^{-10}	$1.82 \times 10^{-11} *$
1000	1.42×10^{-10}	2.51×10^{-11}

* : Ketahanan oksidasi terbaik

3.4 Morfologi Permukaan Sampel dan Fasa-fasa yang Terbentuk Setelah Oksidasi

Gambar 4.10 menunjukkan morfologi permukaan masing-masing sampel dan fasa-fasa yang terbentuk berdasarkan analisis XRD. Jika dilihat dari morfologi permukaannya, lapisan oksida yang terbentuk pada sampel 900°C terlihat lebih padat dibandingkan yang lainnya. Berdasarkan Gambar 10(a-b), fasa utama pada sampel 800°C adalah Cr_2O_3 dan Cr_2NiO_4 serta sejumlah kecil SiO_2 dan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pada sampel 900°C dan 1000°C fasa utama yang terbentuk adalah fasa $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan Cr_2NiO_4 serta sejumlah kecil Cr_2O_3 . Selain itu pada kedua sampel ini juga masih terdapat fasa $\beta\text{-NiAl}$. Terbentuknya oksida protektif $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat meningkatkan ketahanan oksidasi sampel tersebut.



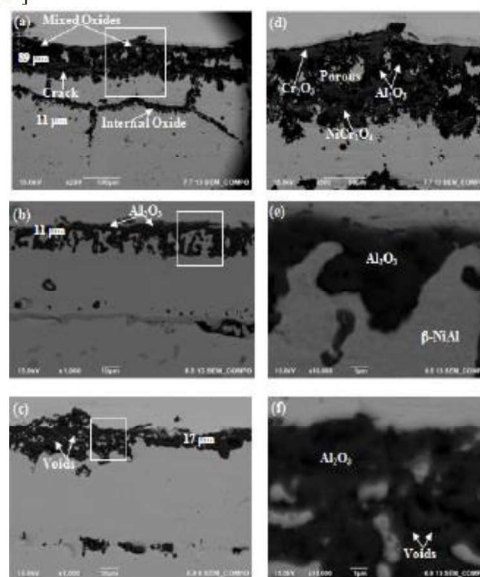
Gambar 10. Morfologi Permukaan Sampel Dan Fasa-fasa Dari Hasil XRD : (a-b) Sampel 800°C ; (c-d) Sampel 900°C ; (e-f) Sampel 1000°C

3.5 Struktur Mikro Irisan Melintang Sampel Setelah Oksidasi

Gambar 11 menunjukkan irisan melintang dan perbesaran pada bagian lapisan oksida masing-masing sampel setelah dioksidasi. Ketebalan lapisan oksida yang terbentuk pada sampel 800 °C, 900 °C dan 1000 °C adalah 89 μm , 11 μm dan 17 μm masing-masing. Terlihat bahwa setelah 100 jam oksidasi pada temperatur 1000 °C, sampel 900 °C dan 1000 °C masih mengandung fasa NiAl. Pada sampel 800 °C, lapisan oksida yang terbentuk merupakan lapisan mix oxides seperti terlihat pada Gambar 11 (a). Lapisan oksida ini tampak lebih porous dibandingkan sampel lainnya dan terdapat beberapa crack. Oxide yang tampak paling gelap (hitam) adalah Al_2O_3 sedangkan oxide yang warna abu-abu gelap adalah Cr_2O_3 dan Cr_2NiO_4 . Daerah yang berwarna putih merupakan daerah yang kaya unsur Ni dan Cr (poor Al). Selain itu pada sampel ini juga terdapat internal oxide. Jadi pada sampel 800 °C, fasa NiAl hampir tidak ada lagi. Artinya ketahanan oksidasi dari proses pack 800 °C kurang baik.

Untuk sampel 900 °C, bagian paling atas merupakan lapisan oksida protektif $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pada perbesaran yang lebih tinggi (Gambar 11.e) terlihat bahwa lapisan oksida ini lebih *continuous*, tipis dan lebih padat dibandingkan dengan lapisan oksida pada sampel 800 °C dan 1000 °C. Dengan terbentuknya lapisan yang padat dan *continuous*, maka difusi oksigen ke dalam lapisan maupun substrat akan semakin sulit. Hal ini membuktikan bahwa sampel 900 °C memiliki ketahanan oksidasi yang paling baik seperti yang sudah dijelaskan pada bagian kurva ketahanan oksidasi. Pada daerah yang berwarna putih masih terdapat fasa $\beta\text{-NiAl}$ yang artinya sampel tersebut memiliki ketahanan oksidasi yang baik.

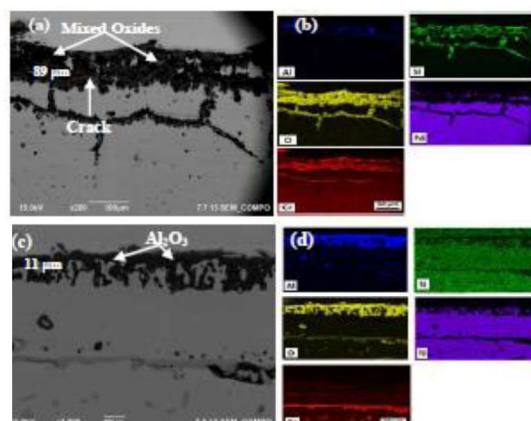
Lapisan paling atas sampel 1000 °C merupakan lapisan oksida $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, namun lapisan oksida ini lebih porous (Gambar 4.11f) dibandingkan dengan lapisan oksida sampel 900 °C. Terlihat bahwa pada lapisan oksida tersebut terdapat beberapa *voids*, tidak terlalu padat dan kurang *continuous*. Kurang *continuous*-nya lapisan alumina ini berkaitan dengan struktur mikro setelah pack cementation, dimana setelah *pack cementation* terdapat presipitasi pada bagian intermediate layer. Diketahui bahwa presipitasi ini dapat memperlambat laju difusi Al ketika proses oksidasi sehingga dapat mencegah pembentukan lapisan alumina yang *continuous* [14].

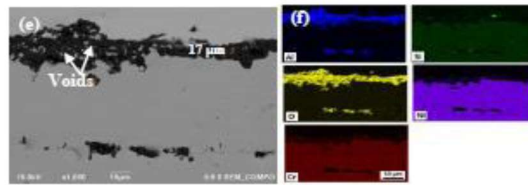


Gambar 11. Struktur Mikro Irisan Melintang Dari Tiga Jenis Sistem Lapisan Al-Si : (a) 800 °C; (b) 900°C; (c) 1000 °C; (d-f) Perbesaran 10000x Pada Lapisan Oksida Dari Area Yang Diberi Tanda Kotak Pada Gambar (a-c)

3.6 Pembentukan Lapisan Oksida ketika Oksidasi

Pada proses oksidasi yang dilakukan pada temperatur 1000 °C selama 100 jam terjadi dua tahap pembentukan alumina yaitu *initial stage* dan *steady stage*. Initial stage merupakan tahap awal terbentuknya alumina dimana alumina yang terbentuk merupakan alumina yang metastable (γ , δ , dan θ Al_2O_3). Alumina metastable ini memiliki vakansi kation (V_m) dalam jumlah yang besar sehingga pergerakan kation aluminium pada fasa ini sangat cepat [14].





Gambar 12. Analisis Mapping EDS: (a-b) Sampel 800oc; (c-d) Sampel 900oc Dan (e-f) Sampel 1000 °C

Hal ini yang menyebabkan terjadinya peningkatan laju oksidasi (tahap I) seperti terlihat pada kurva oksidasi (Gambar 9.a). Ketika proses oksidasi terus berlangsung dan cukup lama maka akan terbentuk alumina yang lebih stabil yaitu α -Al₂O₃. Alpha alumina (α -Al₂O₃) ini sangat stabil sehingga dapat menekan laju difusi anion maupun kation. Selain itu fasa ini dikatakan stabil karena struktur kristalnya tidak berubah terhadap perubahan suhu dan laju pertumbuhannya sangat lambat. Hal ini juga berkaitan dengan grafik laju oksidasi seperti terlihat pada Gambar 4.8 (tahap II) dimana grafik cenderung stabil setelah terbentuknya α -Al₂O₃. Selain itu pada lapisan oksida juga terbentuk spinel Cr₂NiO₄. Fasa terbentuk dari hasil reaksi antara Cr₂O₃ dan NiO, sebelum pembentukan lapisan Cr₂O₃ yang continuous. Spinel Cr₂NiO₄ dapat berfungsi sebagai barrier untuk mencegah difusi keluar ion Ni sehingga dapat mencegah pembentukan Ni-oxides yang berlebihan. Adapun hasil pembentukan lapisan oksida dari masing-masing sampel dapat dilihat dari hasil mapping EDS seperti terlihat pada Gambar 12 di bawah ini. Dari gambar tersebut terlihat bahwa lapisan α -Al₂O₃ pada sampel 900 °C lebih *continuous*, tipis dan lebih padat dibandingkan sampel lainnya.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang dilakukan, maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Tebal lapisan pada ko-deposisi 800 °C, 900 °C dan 1000 °C masing-masing adalah 59 µm, 58 µm dan 61 µm. Dan fasa-fasa yang terbentuk dari masing-masing sampel 800 °C, 900°C dan 1000 °C secara berurut: Ni₂Si dan Ni₂Al₃; Ni₂Al₃ dan β -NiAl; Ni₃Si₂, Ni₂Al₃ dan β -NiAl.
2. Setelah dilakukan uji oksidasi pada temperatur 1000°C, lapisan oksida yang terbentuk pada sampel 800°C merupakan mixed oxides yaitu Cr₂O₃, Cr₂NiO₄, Al₂O₃ dan SiO₂ dengan ketebalan lapisan oksida 89 µm, sedangkan pada sampel 900 °C dan 1000 °C lapisan oksidanya terdiri dari fasa Al₂O₃ dan Cr₂NiO₄ serta sedikit fasa Cr₂O₃. Ketebalan lapisan oksida masing-masing adalah 11 µm dan 17 µm.
3. Laju oksidasi sampel 800 °C, 900 °C dan 1000 °C mengikuti laju hukum parabolik dimana ketika awal oksidasi terjadi pembentukan lapisan oksida yang sangat cepat kemudian terbentuk lapisan oksida yang lebih stabil.
4. Lapisan yang memiliki ketahanan oksidasi yang paling baik adalah lapisan hasil proses pack cementation 900 °C karena lapisan alumina yang terbentuk setelah oksidasi bersifat lebih padat, tipis dan lebih *continuous* serta nilai perubahan massa tiap satuan luasnya paling kecil yaitu 2,5652 mg/cm².

DAFTAR PUSTAKA

- [84] Arbi, H, dkk., 2008. "Formation mechanism of silicon modified aluminide coating on a Ni-base superalloy".
- [85] ArcelorMittal, 2016. Steels coated with Alusi, an aluminum-silicon alloy. http://automotive.arcelormittal.com/europe/products/alusi/alusi_general_points/EN. 12 Maret 2017.
- [86] Bianco, R., dan Rapp, R.A., 1996. Pack Cementation Diffusion Coatings. http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-94-009-1501-5_9. 12 Maret 2017.
- [87] Creighton, J.R., dan Ho, P., 2001. "Chapter 1 Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD) VA IVA," pp. 11–13.
- [88] Daud, P.M., 2005. "Korosi dan rekayasa permukaan".
- [89] Dipl, F., dkk., 2011. "High Temperature Oxidation and Electrochemical Investigations on Nickel-base Alloys".
- [90] Eni, S., dkk., 2015. "Effect of Pack Cementation Temperature on Oxidation Behavior of NiCoCrAl Coated Layer".
- [91] Fu, C., dkk., 2014. "Microstructure and oxidation behavior of Al + Si co-deposited coatings on nickel-based superalloys".
- [92] Fu, C., dkk., 2015. "Comparison of microstructure and oxidation behavior between Pt-free and Pt-modified δ -Ni₂Si coatings on Ni-based 68 superalloys".
- [93] Hubby, dkk., 2007. "Pengembangan Thermal Barrier Coating (TBC) NiCrAl pada Logam Paduan Berbasis Ni untuk Komponen Turbin Gas".
- [94] Janssen, M.M.P., Rieck, G.D., 1967. Trans. Metall. Soc. AIME 239 (1967) 1373.
- [95] Joon, S.P, 2008. "Surface Protection Effect of Diffusion Pack Cementation Process by Al-Si Powders with Chloride Activator on Magnesium and Its Alloys".
- [96] Lai, H., 2014. "High Temperature Oxidation and Corrosion of Ni-Based Superalloys for Industrial Gas Turbine".
- [97] Liu, C.T., dkk., 2010. "Mechanism of the oxidation and degradation of the aluminide coating on the nickel–base single-crystal superalloy DD32M".
- [98] Mansuri, M., dkk., 2015. "Effect of Al-Si Pack Cementation Diffusion Coating on High-Temperature Low-Cycle Fatigue Behavior of Inconel 713LC," Metall. Mater. Trans. A.
- [99] Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia, "RUPTL PLN 2016-2025.pdf." .
- [100] Mukhtinalapati, N.R., 2006. "Materials for Gas Turbines – An Overview".
- [101] Palmert, F., 2009. "Oxidation and degradation of nickel-base alloys at high temperatures".
- [102] Qiao, Min dan Zhou, Chungen, 2011. "Codeposition of Co and Al on nickel base superalloys by pack cementation process".
- [103] Rani, S., 2016. "Failure Analysis of a first stage IN738 gas turbine blade tip cracking in a thermal power plant". 69
- [104] Richter, K., dkk., 2004. "The Al–Ni–Si phase diagram. Part II: phase equilibria between 33.3 and 66.7 at.% Ni".
- [105] Shankar, S., Seigle, L.L., 1978. Metall. Trans. A 9A (1978) 1467.
- [106] Tong, L., dkk., 2010. "Low-temperature Formation of Aluminide Coatings on Ni-base Superalloys by Pack Cementation Process," Chinese J. Aeronaut., vol. 23, no. 3, pp. 381–385.

- [107]Tu, X., dkk., 2014. "Oxidation and microstructure evolution of Al-Si coated Ni3Al based single crystal superalloy with high Mo content".
- [108]Xiang, Z.D., 2011. "Aluminide coating formation on nickel-base superalloys by pack cementation process".
- [109]Xiang, Z.D., dan Datta, P.K., 2003. "Codeposition of Al and Si on nickel base superalloys by pack cementation process," vol. 356, pp. 136–144.
- [110]Yuan, K., 2013. Thermal and Mechanical Behaviors of High Temperature Coatings, no. 1569.
- [111]Zandrahimi, M., dkk., 2011. "Al, Si, and Al-Si Coatings to Improve the High-Temperature Oxidation Resistance of AISI 304 Stainless Steel," pp. 347–358.
- [112]<https://www.intechopen.com/books/high-temperature-corrosion/introduction-to-high-temperature-coatings>. 12 Maret 2017.
- [113]<http://efcweb.org/ppf.html>. 12 Maret 2017.