

Pengaruh Pelapisan Aluminida Paduan Ti-47Al-2Nb-2Cr-0,5Zr-0,5Y terhadap Oksidasi Siklik pada Temperatur 900, 1000, dan 1100°C

Wanidya Ni'imallaili Hadining^{1*}, Eddy Agus Basuki²

¹Teknik Metalurgi, Fakultas Teknologi Mineral, Universitas Pembangunan Nasional "Veteran"
Yogyakarta, Jl. Babarsari, Jl. Tambak Bayan No.2, Sleman, 55281, Daerah Istimewa Yogyakarta

²Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik Pertambangan dan Perminyakan, Institut Teknologi Bandung, Jl.
Ganesha, 10, Bandung, 40132, Jawa Barat, Indonesia

*Email: wanidya.nimmallaili@upnyk.ac.id

Abstrak

Paduan intermetalik TiAl telah banyak mencuri perhatian industri transportasi terutama pesawat terbang karena memiliki densitas yang jauh lebih rendah daripada paduan super berbasis nikel dan kekuatan yang baik pada temperatur tinggi. Penggunaan paduan TiAl secara luas masih terbatas karena memiliki keuletan dan ketangguhan yang rendah pada temperatur kamar, sehingga penambahan elemen pepadu dapat menjadi solusi peningkatan sifat mekanis paduan. Peningkatan ketahanan oksidasi juga perlu dipertimbangkan untuk memenuhi tuntutan lingkungan mesin pesawat terbang yang ekstrem dengan cara perlakuan permukaan seperti pelapisan aluminida. Studi ini dilakukan untuk menguji pelapisan aluminida pada paduan intermetalik dua fasa α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl dibawah kondisi oksidasi siklik dengan berfokus pada perilaku dan mekanisme oksidasi paduan. Proses *pack aluminizing* menghasilkan lapisan senyawa TiAl₃ yang seragam dan menghasilkan kerak oksida Al₂O₃ yang protektif pada ketiga temperatur oksidasi. Perilaku oksidasi mengikuti hukum laju parabolik yang dikendalikan oleh laju difusi spesi ion dengan konstanta laju parabolik terbesar terdapat pada temperatur 1100°C dan mekanisme oksidasi terjadi karena adanya *inward* dan *outward diffusion*.

Kata Kunci: paduan intermetalik, oksidasi, *pack aluminizing*

Abstract

TiAl intermetallic alloy has drawn the interest of the transportation industry, particularly airplanes, due to its significantly lower density than nickel-based superalloys and high-temperature strength. Low ductility and toughness at room temperature limit the widespread usage of TiAl alloys; thus, the addition of alloying elements can be a solution to improve the alloy's mechanical properties. Enhancement of oxidation resistance through surface treatments such as aluminide coating needs to be addressed to satisfy the demands of the severe aircraft engine environment. This study investigated the aluminum coating on two-phase α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl intermetallic alloys under cyclic oxidation conditions, concentrating on the behavior and oxidation mechanism of the alloy. The pack aluminizing method generates a uniform layer of TiAl₃ compounds and a protective Al₂O₃ oxide layer at each of the three oxidation temperatures. Oxidation behavior follows the parabolic rate law, which is controlled by the diffusion rate of ion species with the highest parabolic rate constant at 1100°C, and the oxidation mechanism is due to inward and outward diffusion.

Keywords: intermetallic alloy, oxidation, pack aluminizing

Pendahuluan

Struktur mesin pesawat terbang membutuhkan material yang lebih kuat dan lebih ringan untuk dapat bertahan pada kondisi ekstrem seperti gradien temperatur yang cenderung meningkat

karena temperatur tinggi, adanya tegangan luar yang besar karena tekanan yang tinggi, serta keberadaan spesi yang oksidatif, korosif dan erosif (E. A. Basuki, 2016). Emisi CO₂ dan konsumsi bahan bakar dapat dikurangi dengan

penggunaan material yang lebih kuat dan lebih ringan, sehingga performa pesawat lebih efisien dari segi jarak tempuh yang lebih jauh dan kecepatan yang lebih tinggi. Paduan intermetalik TiAl merupakan salah satu material yang terus dikembangkan untuk dapat memenuhi tuntutan tersebut karena memiliki titik leleh yang tinggi, kekuatan yang sangat baik pada temperatur tinggi, dan nilai densitas yang jauh lebih ringan daripada paduan super berbasis nikel (Nakamura et al., 1998). Titanium dan aluminium membentuk empat senyawa utama, yaitu α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl, TiAl₃, dan TiAl₂. Paduan intermetalik pada umumnya memiliki sifat yang getas dan khusus untuk paduan TiAl memiliki ketahanan oksidasi yang rendah karena cenderung membentuk senyawa TiO₂ yang laju pertumbuhan oksidanya berlangsung sangat cepat.

Fasa α_2 -Ti₃Al memiliki kekuatan tarik dan ketahanan *fatigue* jauh lebih tinggi dari senyawa yang lain, densitas sebesar 4,9 g/cm³, dan keuletan yang tinggi hingga 20% bergantung dengan struktur mikronya, namun ketahanan oksidasinya rendah (AMT, 2014). Fasa γ -TiAl memiliki densitas yang lebih rendah daripada fasa α_2 -Ti₃Al (3,9 – 4,2 g/cm³), kekuatan luluh dan kekakuan yang tinggi, ketahanan oksidasi dan kelelahan yang tinggi, serta ketahanan *creep* yang baik. Kekurangan utama dari fasa ini adalah memiliki keuletan yang rendah pada temperatur kamar (Nakamura et al., 1998), sehingga paduan TiAl berbasis *gamma* terus dikembangkan untuk mengatasi kekurangan ini agar dapat digunakan

pada aplikasi luas. Fasa TiAl₃ dan TiAl₂ tidak cocok digunakan sebagai paduan utama karena memiliki sifat yang sangat getas, namun fasa ini berguna untuk ketahanan oksidasi yang tinggi karena dapat menjadi pemasok utama pembentukan senyawa oksida protektif Al₂O₃ yang laju pertumbuhan oksidanya berlangsung lambat. Kombinasi dua fasa antara α_2 -Ti₃Al (struktur tetragonal *ordered face-centered* L1₀) dan γ -TiAl (struktur heksagonal teratur D0₁₉) dinilai sebagai paduan paling ideal pada aplikasi luas dengan harapan dapat menjadi solusi bagi kekurangan masing-masing fasa, sedangkan fasa TiAl₃ dan TiAl₂ didepositkan ke seluruh permukaan paduan untuk meningkatkan ketahanan oksidasi. Penambahan elemen padu seperti Cr, Nb, Mn, V dan lain-lain dapat juga membantu peningkatan sifat mekanis dan ketahanan oksidasi.

Pendeposisian fasa TiAl₃ dan TiAl₂ dapat dilakukan dengan metode *coating* yang secara garis besar dibagi menjadi dua cara yaitu *diffusion coating* dan *spray coating*. Pelapisan alumunida dapat dilakukan dengan metode *diffusion coating* seperti *pack cementation*, *slurry diffusion*, *electrophoresis diffusion*, dan lainnya. Metode *pack cementation* yang dilakukan pada studi ini berdasarkan pertimbangan bahwa proses pelapisannya mudah, dapat diaplikasikan terhadap benda kerja kompleks, tebal lapisan seragam, dan relatif murah. Metode ini dilakukan dengan menempatkan *pack* yang terdiri dari sumber pelapis, aktivator, dan inert filler kedalam suatu *retort* yang kemudian dipanaskan pada temperatur

tinggi (800 – 1100°C) sebagai sumber energi proses difusi. *Coating* ini perlu diuji ketahanannya terutama terhadap oksidasi pada temperatur 900 dan 1000°C dimana laju oksidasi yang sangat tinggi terjadi (Chang, 2007).

Paduan Ti-(46-48)%at Al dipilih untuk menghasilkan paduan TiAl dua fasa α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl yang memiliki struktur mikro *nearly lamellar*, penambahan Cr dilakukan untuk meningkatkan keuletan pada temperatur kamar dan meningkatkan ketahanan oksidasi, penambahan Nb bertujuan untuk meningkatkan ketahanan rayapan dan oksidasi (Bin et al., 2013), Zr dan Y juga ditambahkan untuk meningkatkan ketahanan kerak oksida dari pengelupasan. Beberapa studi mengenai perilaku oksidasi paduan aluminida dua fasa α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl dengan *coating* telah dilakukan (E. Basuki et al., 2015; E. A. Basuki et al., 2015, 2016; E. Basuki & Prajitno, 2015), namun pengujian oksidasi siklik pada paduan Ti-47Al-2Nb-2Cr-0,5Zr-0,5Y (%atom) dengan komposisi *pack* paling baik dari studi yang dilakukan sebelumnya yaitu 20%Al, 4%NH₄Cl, dan 76%Al₂O₃ baru dilakukan pada studi ini.

Metode Penelitian

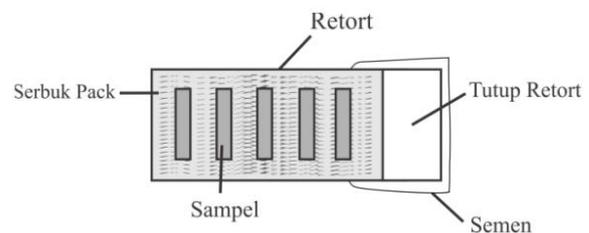
Substrat

Komposisi 47Al-2Cr-2Nb-0,5Zr-0,5Y-Ti (%atom) masing-masing ditimbang sebelum dilakukan proses peleburan pada *electric arc furnace direct current* (EAF-DC) yang dialiri gas argon *ultra-high purity* untuk mengkondisikan proses peleburan dalam keadaan inert. Paduan hasil peleburan

yang berbentuk *button* selanjutnya dihomogenisasi pada temperatur 1100°C selama 10 jam untuk menghasilkan paduan intermetalik dua fasa α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl dan menghilangkan tegangan sisa hasil *casting* dari proses peleburan. Pemotongan *button* menjadi 15 sampel berukuran 7,5 x 7,5 x 2mm dilakukan dengan *wire cutting* dan kemudian diampelas untuk memperbaiki kekasaran dan menghilangkan lapisan oksida permukaan sampel. Sampel yang telah diampelas, kemudian dibersihkan menggunakan *ultrasonic cleaner* Branson 1200, USA dalam larutan *acetone* selama 2 menit.

Proses Pack Aluminizing

Coating pada permukaan substrat berasal dari *pack* dengan komposisi 4%NH₄Cl, 76%Al₂O₃, dan 20%Al yang dicampurkan dalam kotak argon. Serbuk dicampur dalam satu cawan dan dihaluskan dengan mortar, serta diaduk rata dengan sendok selama ± 6 menit. *Pack* dituang ke dalam *retort* dan diposisikan sedemikian rupa dengan 5 sampel seperti yang telah diilustrasikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Ilustrasi posisi sampel dan *pack* dalam *retort*

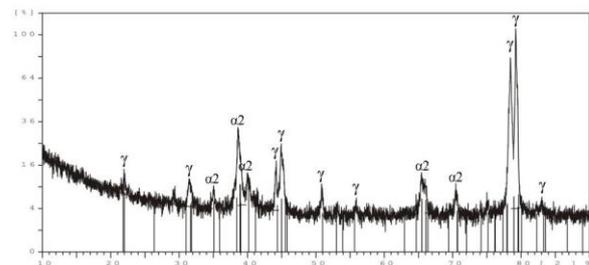
Apabila *retort* sudah terisi penuh, *retort* ditutup dan aliran gas argon dimatikan, kemudian *retort* dikeluarkan dari kotak argon. Bagian atas *retort* disegel dengan

semen berkomposisi semen biasa dan tahan api (50:50) untuk mencegah sirkulasi udara pada *retort*. Semen yang masih basah akan dikeringkan dengan *hair dryer* selama 0,5-1 jam dan dijaga agar tidak mengalami keretakan pada segel semen. Proses pelapisan dilakukan dengan memasukkan *retort* yang sudah disegel kedalam *horizontal tube furnace* pada temperatur 900°C selama 10 jam dengan aliran debit gas argon 10ml/menit. Tanur dikondisikan *inert* terlebih dahulu dengan mengalirkan gas argon selama 10 menit, kemudian tanur dipanaskan hingga 200°C selama 1 jam untuk mengeringkan tanur dan *retort*. Pendinginan tanur dilakukan setelah 10 jam beroperasi pada temperatur 900°C, kemudian 5 buah sampel dikeluarkan dari *retort* dan dibersihkan dengan *ultrasonic cleaner* dalam *acetone* selama 2 menit. Sampel diangkat, dibilas dengan *distilled water*, dan dikeringkan dengan *hair dryer*. Sampel ditimbang dan luas permukaan sampel diukur menggunakan jangka sorong digital agar dapat dihitung perubahan berat per luas area permukaan sebelum oksidasi siklik. Penampakan sampel *as-coated* dibawah mikroskop optik juga dilakukan untuk melihat hasil pelapisan *pack aluminizing* pada permukaan sampel substrat.

Pengujian oksidasi

Pengujian oksidasi siklik dilakukan dengan tanur *muffle* pada temperatur 900, 1000, dan 1100°C dengan rentang siklus adalah 12 jam pemanasan dan 12 jam pendinginan. Empat sampel diletakkan pada masing-masing cawan *crucible* dan dimasukkan kedalam tanur. Pengambilan sampel dilakukan pada jam

ke-2, 26, 74, dan 122 jam dan penimbangan dilakukan pada setiap pengambilan sampel agar dapat dihitung perubahan berat yang terjadi per satuan unit luas area permukaan (mg/cm^2). Sampel hasil pengujian oksidasi dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengidentifikasi oksida yang terbentuk selama proses oksidasi, mikroskop optik dari *cross-section coating* untuk melihat morfologi *coating* hasil oksidasi, seperti retakan, korosi, *spalling*, dan morfologi lainnya. *Scanning Electron Microscope – Energy Dispersion Spectroscopy* (SEM-EDS) untuk melihat topografi permukaan penampang dan analisis komposisi *coating* lapisan pelapisan.



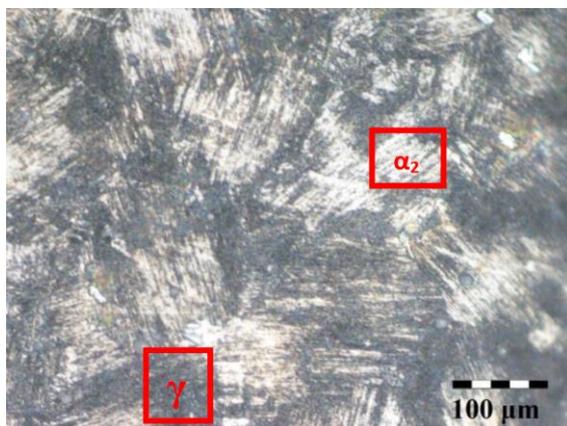
Gambar 2. Pola difraksi XRD dari paduan Ti-47Al-2Nb-2Cr-0,5Y-0,5Zr (%.at) menunjukkan fasa dominan α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl

Hasil penelitian dan pembahasan

Substrat

Gambar 2 menunjukkan fasa dominan dari sampel substrat setelah perlakuan panas homogenisasi pada temperatur 1100°C selama 10 jam. Intensitas puncak tertinggi terdeteksi sebagai fasa γ -TiAl dengan diantaranya terdapat fasa α_2 -Ti₃Al, hal ini mengindikasikan bahwa sampel substrat adalah paduan yang memiliki dua fasa α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl. Diagram fasa biner Ti-Al juga menunjukkan daerah dua fasa

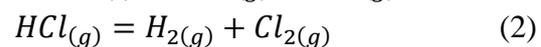
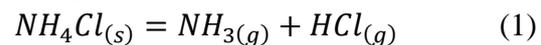
γ +Ti₃Al pada komposisi 47%atom Al (axis) dan temperatur 1100°C (ordinat). Gambar 3 menunjukkan hasil struktur mikro dibawah mikroskop optik pada skala 100 μ m berjenis *nearly lamellar* dimana daerah yang gelap adalah fasa γ -TiAl dan yang lebih terang adalah fasa α_2 -Ti₃Al. Struktur mikro ini berasal dari struktur mikro *duplex* dimana volume rasio α/γ mendekati 1, partikel α_2 akan mengkasar membentuk plat dan butiran *alpha* sedangkan fasa γ akan menurun. Hal ini akan terus terjadi hingga berada pada titik jenuh dan fraksi volume kesetimbangan tercapai setelah mengalami perlakuan panas selama 4 jam, menghasilkan campuran butiran halus dua fasa. Pengkasaran butiran *lamellar* dengan sejumlah kecil butiran halus γ akan terbentuk menjadi struktur mikro *nearly lamellar*, apabila perlakuan panas terus dilakukan dengan meningkatkan temperatur mendekati temperatur *transus alpha* (Kim & Dimiduk, 1991). Struktur mikro *nearly lamellar* memiliki ketahanan rayapannya baik dan ketangguhan tinggi (Lapin, 2009).



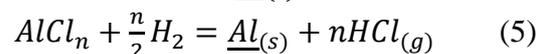
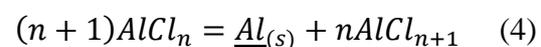
Gambar 3. Struktur mikro substrat Ti-47Al-2Nb-2Cr-0,5Y-0,5Zr

Lapisan coating aluminida

Gambar 4 menunjukkan hasil struktur mikro *as-coated* dengan perbesaran 100x setelah mengalami pelapisan *pack aluminizing* dengan campuran serbuk NH₄Cl-Al₂O₃-Al selama 10 jam pada temperatur 900°C. Lapisan *coating* terlihat seragam dengan ketebalan rata-rata sebesar 88,61 μ m dan karakterisasi XRD dari sampel menunjukkan fasa TiAl₃ merupakan fasa dominan. Energi panas akan mengaktifkan NH₄Cl menjadi Cl₂ yang bereaksi dengan sumber pelapis Al membentuk fasa *volatile* logam halida dari ruah *pack* menuju permukaan substrat. Difusi logam halida terjadi secara *down-hill* karena adanya perbedaan potensial kimia dari potensial kimia unsur Al yang lebih tinggi pada ruah *pack* ke potensial kimia unsur Al yang lebih rendah pada permukaan substrat logam yang menyebabkan Al mengendap pada permukaan substrat logam. Reaksi lebih jelasnya adalah sebagai berikut (Arifin, 2005):



Reaksi pengendapan Al pada permukaan substrat

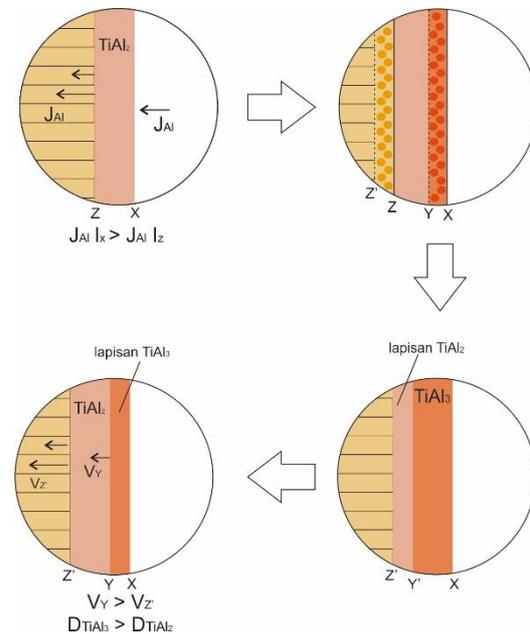


Dimana \underline{Al} adalah Al yang mengendap pada permukaan substrat

Lapisan senyawa TiAl₂ terbentuk disepanjang permukaan substrat karena adanya interdifusi Al dari permukaan substrat ke dalam substrat dan Ti dari substrat ke antarmuka ruah *pack*-substrat

sehingga Al bereaksi dengan paduan TiAl pada daerah dekat permukaan substrat. Laju difusi Al pada permukaan ruah *pack* lebih cepat daripada di dalam substrat, sehingga ketika Al mencapai jumlah yang cukup untuk membentuk fasa senyawa TiAl₃, lapisan *coating* TiAl₃ akan segera terbentuk pada daerah dekat permukaan. Lapisan TiAl₃ akan menebal karena difusivitas TiAl₃ pada daerah permukaan lebih tinggi daripada difusivitas TiAl₂ di dalam substrat sehingga kecepatan pergerakan lapisan antarmuka lapisan TiAl₃-TiAl₂ akan lebih besar daripada kecepatan pergerakan lapisan antarmuka TiAl₂ substrat. Ilustrasi skematik pembentukan lapisan TiAl₂ dan TiAl₃ ditunjukkan pada Gambar 5.

sehingga keuletan dan ketangguhan dapat meningkat.



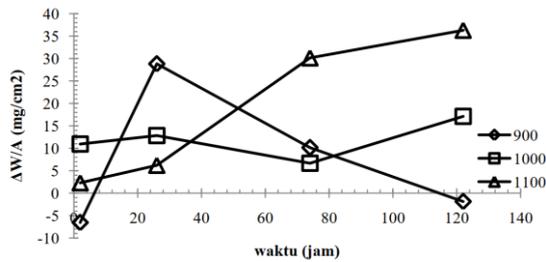
Gambar 5. Skematik pembentukan lapisan TiAl₂ dan TiAl₃



Gambar 4. Struktur mikro *as-coated* dengan metode *pack aluminizing* pada paduan Ti-47Al-2Nb-2Cr-0,5Y-0,5Zr

Penambahan unsur padu Nb dan Cr bertujuan untuk meningkatkan sifat keuletan dan ketangguhan dari senyawa TiAl₃ yang memiliki struktur kristal tetragonal DO₂₂ menjadi *cubic* L₁₂ yang mengandung banyak sistem slip. Mobilitas dislokasi yang meningkat eksponensial terhadap temperatur membutuhkan sistem slip yang banyak agar dapat terjadi deformasi plastis

Keuletan dan ketangguhan yang tinggi dapat mencegah keretakan yang memicu adanya oksidasi, korosi dan *spalling* pada lapisan *coating* TiAl₃ (Jafarian et al., 2012). Penambahan Y dan Zr yang sangat reaktif terhadap oksigen berguna untuk mencegah terjadinya pengelupasan kerak oksida atau sering disebut dengan *spalling*. Penambahan Zr dapat mengurangi jumlah *void* yang dapat memicu terjadinya *spalling* pada antarmuka lapisan aluminida – kerak oksida, sedangkan penambahan Y dapat memperhalus ukuran butiran pada permukaan lapisan aluminida dan menghasilkan bentuk permukaan lapisan aluminida yang seragam dapat meningkatkan daya lekat (*adherence*) terhadap substrat (Berdovsky, 2008).

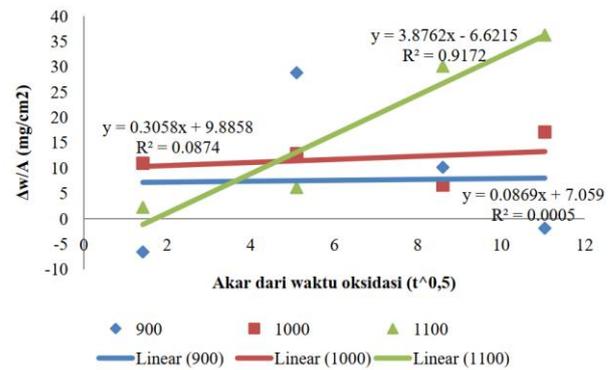


Gambar 6. Hubungan pertambahan berat per unit satuan luas (mg/cm^2) dengan waktu oksidasi (jam) paduan fasa intermetalik dua fasa $\gamma\text{-TiAl}/\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ pada temperatur oksidasi 900, 1000, dan 1100°C

Gambar 6 menunjukkan hubungan pertambahan berat per satuan luas permukaan area sampel terhadap waktu oksidasi. Ketiga sampel pada variasi temperatur menunjukkan peningkatan pertambahan berat hingga waktu oksidasi 26 jam, namun terdapat penurunan berat setelah waktu oksidasi 26 jam pada sampel dengan temperatur 900 dan 1000°C. Penurunan berat ini dapat disebabkan karena terjadi *spalling* lapisan *coating* aluminitida dari substrat. Pertambahan berat yang terjadi secara kontinu dialami oleh sampel dengan temperatur oksidasi 1100°C selama 122 jam. Pertambahan berat ini disebabkan karena pelekatan lapisan *coating* yang baik, adanya hukum parabolik, dan adanya difusi spesi pada lapisan oksida secara berkelanjutan. Hal ini mengindikasikan bahwa ketahanan atau daya lekat lapisan *coating* tidak dipengaruhi oleh peningkatan temperatur. *Spalling* dapat dipengaruhi oleh adanya tegangan yang terakumulasi selama proses pertumbuhan kerak oksida dengan meningkatnya pertambahan berat, sehingga dapat menimbulkan retakan pada kerak yang memicu pengelupasan (Khanna, 2005).

Kinetika oksidasi

Gambar 7, mempresentasikan kurva parabolik dari kurva oksidasi Gambar 6, menunjukkan kinetika oksidasi yang terjadi pada sampel di temperatur 1100°C mengikuti hukum kinetika parabolik dengan konstanta laju parabolik ($k_p = \Delta m/t^{0,5}$) dimana Δm adalah perubahan berat sampel, k_p adalah konstanta laju parabolik, dan t adalah waktu oksidasi. Hukum kinetika parabolik ini mengindikasikan bahwa kinetika oksidasi paduan pada temperatur tinggi dikontrol oleh difusi kation logam atau anion oksigen yang melewati kerak oksida.



Gambar 7. Hubungan pertambahan berat per unit satuan luas (mg/cm^2) dengan akar dari waktu oksidasi ($\text{jam}^{0,5}$) paduan fasa intermetalik dua fasa $\gamma\text{-TiAl}/\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ pada berbagai temperatur oksidasi 900, 1000, dan 1100°C

Temperatur tinggi meningkatkan mobilitas atom-atom sehingga pertumbuhan kerak oksida akan berlangsung relatif lebih cepat. Lapisan *monolayer* oksida terbentuk secara instan dan selanjutnya proses pertumbuhan lapisan oksida membutuhkan transport kation logam dari substrat dan anion oksigen dari lingkungan. Lapisan oksida pada sampel

dengan temperatur 1100°C mengalami laju pertumbuhan yang cepat dan kontinu merupakan hasil dari interdifusi atom-atom yang keluar permukaan atau kedalam substrat, sehingga oksidasi dikontrol oleh laju difusi. Laju oksidasi yang cepat dibuktikan juga dengan konstanta laju oksidasi yang paling besar yaitu 3,8762 mg.cm⁻².jam^{-0.5} pada sampel dengan temperatur 1100°C, disusul dengan konstanta laju oksidasi pada temperatur 1000°C sebesar 0,3058 mg.cm⁻².jam^{-0.5}. Besar laju konstanta oksidasi dengan variasi temperatur lebih lengkap dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Penentuan konstanta laju oksidasi

Temperatur (°C)	Kp (mg.cm ⁻² .jam ^{-0.5})
900	0,0869
1000	0,3058
1100	3,8762

Energi aktivasi paduan mengikuti perilaku parabolik dapat dihitung dengan persamaan:

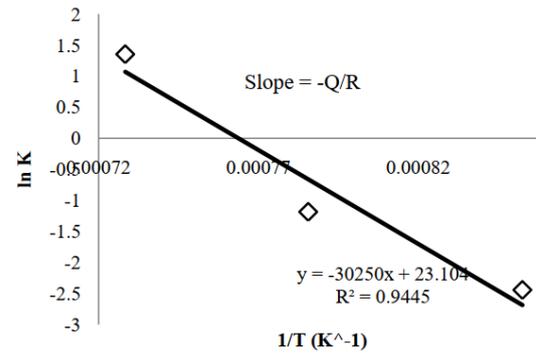
$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6)$$

dimana K adalah konstanta laju oksidasi (mg.cm⁻².jam^{-0.5}), K₀ adalah konstanta (mg.cm⁻².jam^{-0.5}), Q adalah energi aktivasi (J/mol), R adalah konstanta gas ideal (J.mol⁻¹.K⁻¹), dan T adalah temperatur (K).

Energi aktivasi dapat diperoleh dari kemiringan plot Arrhenius (Gambar 8) dengan mengubah persamaan (6) menjadi sebagai berikut:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T} \quad (7)$$

$$y = c + mx \quad (8)$$



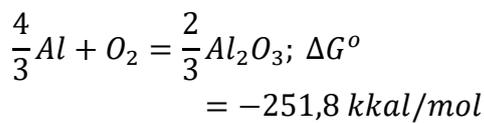
Gambar 8. Hubungan antara ln K dan 1/T

Nilai kemiringan grafik hubungan ln K dan 1/T adalah -30.250. Energi aktivasi dihitung dari pembagian antara nilai kemiringan dan konstanta R sehingga diperoleh nilai energi aktivasi adalah 251.498,5 J/mol atau 251 kJ/mol. Difusi atom ke tempat baru membutuhkan adanya gaya dorong untuk dapat melewati atom-atom disekitarnya dan melewati energi *barrier* yaitu energi aktivasi. Energi aktivasi yang semakin rendah berpengaruh pada proses difusi kation logam menuju ke permukaan antarmuka oksida-gas atau difusi anion oksigen menuju ke antarmuka logam-oksida yang semakin cepat.

Mekanisme oksidasi

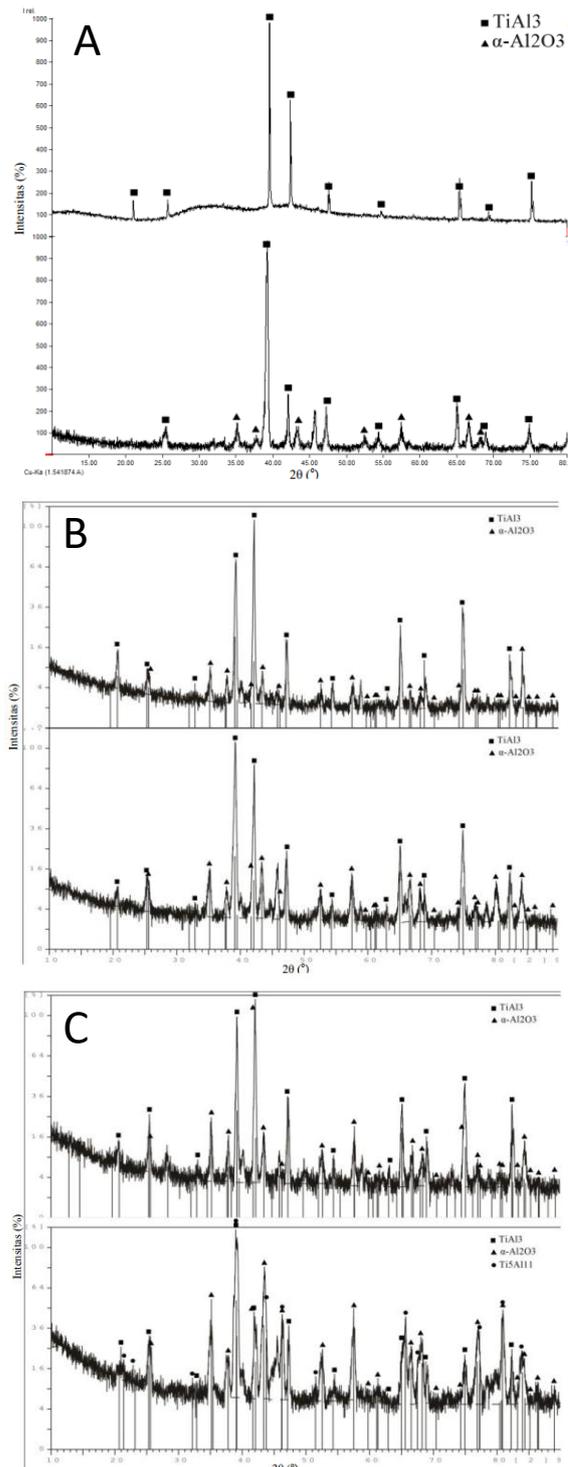
Gambar 9 menunjukkan karakterisasi XRD pada sampel paduan 47Al-2Cr-2Nb-0,5Zr-0,5Y- Ti (%atom) dengan lapisan *coating* alumunida setelah pengujian oksidasi siklik pada temperatur 900,1000, dan 1000°C selama 2 dan 122 jam. Sampel yang dioksidasi pada temperatur 900°C selama 2 jam yang terdapat pada Gambar 9A tidak mengalami perubahan senyawa karena dominasi fasa pada sampel adalah TiAl₃. Hal ini mengindikasikan proses interdifusi anion dan kation belum

terjadi pada permukaan antarmuka gas-substrat. Lapisan oksida protektif Al₂O₃ sudah terbentuk pada waktu oksidasi 122 jam. Aluminium yang sangat reaktif terhadap oksigen dan temperatur yang tinggi akan meningkatkan aktivitas Al untuk bereaksi dengan oksigen dari udara membentuk Al₂O₃. Reaksi Al dan O ini akan spontan terjadi karena memiliki nilai energi bebas (ΔG) yang negatif sesuai dengan reaksi berikut:



Kerak alumina Al₂O₃ dapat memiliki satu atau lebih bentuk senyawa alotropi seperti fasa-fasa transisi γ , δ , θ yang selanjutnya pada pemaparan temperatur yang lebih tinggi akan membentuk fasa yang lebih stabil seperti korundum α -Al₂O₃. Hal ini terlihat pada Gambar 9B yang mendeteksi adanya lapisan oksida protektif korundum dari hasil karakterisasi XRD sampel paduan setelah mengalami oksidasi siklik pada temperatur 1000°C. Lapisan aluminida TiAl₃ juga masih cukup mendominasi dan jumlahnya meningkat dengan meningkatnya waktu oksidasi. Lapisan oksida Al₂O₃ juga lebih banyak terbentuk pada temperatur 1000°C daripada temperatur 900°C.

Fasa dominan sampel dengan perlakuan oksidasi siklik selama 2 dan 122 jam pada temperatur 1100°C ditunjukkan pada pola difraksi XRD Gambar 9C.

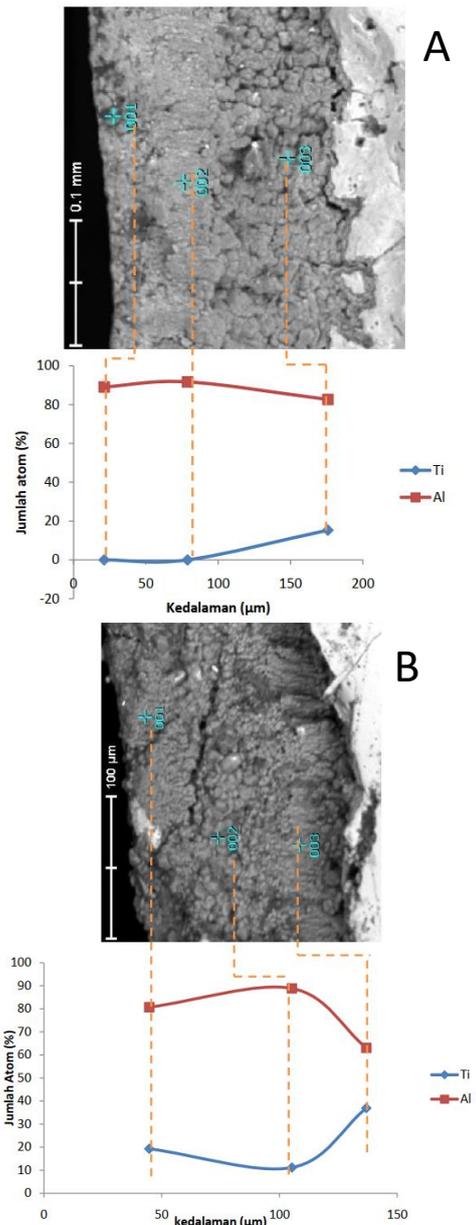


Gambar 9. Pola difraksi XRD setelah oksidasi semi siklik selama 2 dan 122 jam pada temperatur A. 900°C, B. 1000°C, dan C. 1100°C

Hal ini menunjukkan bahwa tebal lapisan TiAl₃ berkurang, sementara tebal lapisan oksida mengalami peningkatan.

Senyawa Ti_5Al_{11} juga terdeteksi pada waktu oksidasi 122 jam. Atom Ti dan Al dan tiga molekul $TiAl_3$, $TiAl$, dan Ti_5Al_{11} dapat terbentuk pada diagram biner $TiAl$ dimana Ti_5Al_{11} dapat terbentuk pada komposisi 71,4 – 74,5% atom Al di temperatur $1160^{\circ}C$ (Kainuma et al., 2005). Senyawa $TiAl_3$ yang mengandung unsur Nb dan Cr hasil difusi dari kation logam dari substrat menuju ke permukaan akan memiliki struktur L_{12} yang bersifat metastabil dan dapat berubah menjadi fasa yang metastabil kedua DO_{23} sebelum akhirnya ke fasa paling stabil DO_{22} karena pemanasan. Fasa metastabil kedua DO_{23} inilah yang dimiliki oleh senyawa Ti_5Al_{11} , sehingga fasa $TiAl_3$ rentan berubah membentuk struktur kristal lain yang lebih stabil apabila dipanaskan pada temperatur tinggi.

Pengamatan SEM-EDS juga mendukung adanya dominasi fasa oksida protektif $\alpha-Al_2O_3$, sedangkan oksida dari elemen pepadu seperti TiO_2 yang merupakan senyawa oksida non-protektif, Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , Y_2O_3 , dan ZrO_2 tidak ditemukan pada sampel oksidasi temperatur $1100^{\circ}C$ selama 2 dan 122 jam. Analisis titik pertama yang berjarak $21,21\mu m$ dan titik kedua yang berjarak $78,79\mu m$ dari permukaan pada sampel oksidasi 2 jam (Gambar 10A) mengandung jumlah atom Al dan O paling tinggi dibandingkan dengan atom unsur lain seperti Ti, Nb, Cr, dan Y menunjukkan tidak adanya difusi yang terjadi dari atom-atom tersebut hingga lapisan oksida terluar dan memperkuat terbentuknya senyawa oksida protektif Al_2O_3 .



Gambar 10. Pengamatan SEM-EDS setelah oksidasi semi siklik pada temperatur oksidasi $1100^{\circ}C$ selama A. 2 jam dan B. 122 jam

Rasio aktivitas antara Al dan Ti bernilai sangat kecil, sehingga secara termodinamika oksida TiO_2 lebih mudah terbentuk daripada oksida Al_2O_3 . Penambahan unsur Nb dan Cr dapat meningkatkan aktivitas Al dengan menggantikan posisi atom Ti sehingga dapat menekan aktivitas Ti untuk

membentuk lapisan TiO_2 . Nb bervalensi 5 (Nb^{5+}) dibandingkan Ti bervalensi 4 (Ti^{4+}) dapat mengurangi vakansi oksigen pada kisi *rutile* (TiO_2), sedangkan Cr bervalensi 3 (Cr^{3+}) akan menggantikan Ti sehingga Ti^{4+} akan terinterstisi ke posisi lain. Hal ini menyebabkan aktivitas Al meningkat dan memperbesar aktivitas Al dan Ti ($a_{\text{Al}/a_{\text{Ti}}}$) untuk membentuk Al_2O_3 (Gao, 2008). Analisis titik ketiga yang berjarak $175,76\mu\text{m}$ menunjukkan adanya peningkatan kandungan atom Ti dan penurunan kandungan atom Al, hal ini mengindikasikan adanya lapisan *mixed scale* $\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ sebagai hasil dari *inward diffusion* atom O melalui retakan pada lapisan *coating* dan bereaksi dengan Ti.

Gambar 10B menunjukkan analisis SEM-EDS pada sampel dengan waktu oksidasi 122 jam pada temperatur 1100°C . Lapisan pada titik pertama yang berjarak $31,25\mu\text{m}$ dari permukaan mengandung atom Al dan O yang bernilai sama besar, disusul dengan kandungan atom Ti. Atom Cr dan Y berjumlah sedikit, sedangkan atom Nb dan Cr tidak terdeteksi. Waktu oksidasi yang lebih lama pada temperatur 1100°C menyebabkan difusi atom-atom dari substrat ke lapisan oksida semakin banyak terjadi. Analisis titik kedua yang berjarak $81,25\mu\text{m}$ menunjukkan kandungan atom Al yang sangat tinggi, kandungan atom Ti lebih rendah daripada titik pertama, dan kandungan unsur pepadu sama dengan analisis titik pertama. Analisis titik ketiga yang berjarak $109,38\mu\text{m}$ dari permukaan menunjukkan bahwa kandungan atom Al

menurun dan atom Ti meningkat. Ketiga titik analisis memberikan tren bagi atom Al dan Ti seperti pencerminan dimana ketika Al meningkat maka sebaliknya dengan Ti akan menurun dengan rasio yang sama. Hal ini menguatkan hubungan antara aktivitas Al dan Ti adalah berbanding terbalik. Analisis ketiga lapisan juga memberikan informasi bahwa terdapat adanya lapisan *mixed scale* ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$) kaya Al_2O_3 yang tergolong masih protektif dengan lapisan paling luar lebih kaya TiO_2 yang tidak protektif terhadap oksidasi, namun belum adanya atom Ti yang terdeteksi lebih tinggi dari atom Al_2O_3 yang mengindikasikan lapisan oksida non protektif dimana dominan oleh senyawa *rutile* TiO_2 .

Kesimpulan

Perlakuan panas paduan Ti-47Al-2Nb-2Cr-0,5Zr-0,5Y pada temperatur 1100°C selama 10 jam menghasilkan paduan intermetalik dua fasa $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}/\gamma\text{-TiAl}$ berstruktur mikro *nearly lamellar* yang memiliki sifat ketangguhan tinggi dan ketahanan rayapan yang baik. Pelapisan dengan metode *pack aluminizing* yang memiliki komposisi 4% NH_4Cl , 76% Al_2O_3 , dan 20% Al menghasilkan lapisan aluminida TiAl_3 yang memiliki ketebalan rata-rata $85 - 90\mu\text{m}$ *uniform* pada permukaan substrat logam. Perilaku oksidasi siklik pada temperatur 900, 1000, dan 1100°C mengikuti hukum kinetika parabolik dengan laju konstanta yang semakin meningkat dengan meningkatnya temperatur oksidasi. Energi aktivasi yang diperoleh sebesar 251 kJ/mol mengindikasikan bahwa reaksi

dikendalikan oleh laju difusi antara anion dan kation. Pengaruh elemen pemadu Nb dan Cr dapat meningkatkan ketangguhan dan keuletan lapisan *coating* TiAl₃ melalui transformasi struktur kristal yang lebih stabil dan mampu meningkatkan aktivitas Al dengan menekan aktivitas Ti untuk membentuk oksida protektif korundum α -Al₂O₃. Penambahan Zr dapat mencegah terjadinya pengelupasan lapisan kerak dan penambahan Y dapat menghaluskan ukuran butiran lapisan aluminida serta menghasilkan permukaan lapisan yang seragam.

Mekanisme pembentukan oksida *inward* anion oksigen dan *outward diffusion* dari kation logam menyebabkan pembentukan lapisan oksida protektif α -Al₂O₃ pada ketiga temperatur oksidasi. Senyawa Ti₅Al₁₁ yang lebih stabil daripada fasa TiAl₃ dan lapisan oksida *mixed scale* Al₂O₃ + TiO₂ (kaya Al₂O₃) juga terbentuk pada temperatur 1100°C dengan waktu oksidasi 122 jam. Pembentukan oksida-oksida ini mengindikasikan bahwa lapisan aluminida dengan komposisi *filler* 4%NH₄Cl, 76% Al₂O₃, dan 20%Al bersifat protektif terhadap paduan intermetalik dua fasa hingga temperatur 1100°C.

Daftar Pustaka

- AMT.(2014).*Intermetallic titanium alloys*.Advanced Materials Technology. <https://www.amt-advanced-materials-technology.com/materials/titanium-intermetallic/> diunduh pada tanggal 7 Agustus 2015
- Arifin.(2005).*Degradasi melalui interdifusi dari aluminide coating pada paduan intermetalik dua fasa γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al pada temperatur tinggi*.Institut Teknologi Bandung
- Basuki, E. A.(2016).*Paduan logam untuk aplikasi temperatur tinggi dan penghematan energi*. Institut Teknologi Bandung.
- Basuki, E. A.,Hajar, D. S.,Rahman, F.,&Prajitno, D.(2015).Cyclic oxidation of aluminide coated two phase α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl alloys at 1000°C. *Procedia Chemistry*, 16, 47–52.
- Basuki, E. A.,Yuliansyah, M. I.,Rahman, F.M., Muhammad, F., & Prajitno, D.(2016).Interdiffusion behavior of aluminide coated two-phase α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl alloys at high temperatures. *Journal of Engineering and Technological Sciences*, 48(5), 534–549.
- Basuki, E., Mohammad, F., Fauzi, A., & Prajitno, D.(2015).Hot corrosion of aluminide coated Ti-Al-Cr-Nb-Zr-Y intermetallic alloys.*Advanced Materials Research*, 1112, 363–366.
- Basuki, E., & Prajitno, D.(2015).Oxidation behavior of aluminide coated Ti-Al-Cr-Nb-Zr-Y alloys at high temperatures.*Solid State Phenomena*, 227, 345–348.
- Berdovsky, Y. N.(2008).*Intermetallic research progress*.Nova Publishers.
- Bin, L. ., Huang, L., Yong, L. I. U., Liang, X. P., Bin, L. I. U., He, Y. H., & Li, H. Z.(2013).Evolution of lamellar structure in Ti-47Al-2Nb-2Cr-0,2W alloy sheet.*Transactions of Nonferrous Metals Society of Chine*, 23(5), 1293–1298.
- Chang, S. Y.(2007).The isothermal and cyclic oxidation behavior of a titanium aluminide alloy at elevated temperature. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 16(4), 508–514.

- Gao, W.(2008).*Developments in high-temperature corrosion and protection of materials*. Elsevier.
- Jafarian, H. R., Mirzamohammdi, S., Rouhaghdam, A. S., & Aliofkhazraei, M.(2012).Investigation of the microstructure and oxidation behavior of Cr-modified aluminide coatings on γ -TiAl alloys. *Materials Science*, 74(4), 470–475.
- Kainuma, R., Sato, J., Ohnuma, I., & Al., E.(2005).Phase stability and interdiffusivity of the L1₀-based ordered phases in Al-rich portion of the Ti-Al binary system. *Intermetallics*, 13(7), 784–791.
- Khanna, A. S.(2005).High temperature oxidation.In *Handbook of Environmental Degradation of Materials* (pp. 105–152). <https://doi.org/10.1016/B978-081551500-5.50008-2>
- Kim, Y. W., & Dimiduk, D. M.(1991).Progress in the understanding of gamma titanium aluminides. *Jom*, 43(8), 40–47.
- Lapin, J.(2009).TiAl-based alloys: Present status and future perspectives. *Conference Proceedings METAL*, 19, 2009.
- Nakamura, M., Nobuki, M., Tanabe, T., Kumagai, T., Mutoh, I., & Abe, E.(1998).Microstructure control and high temperature properties of TiAl base alloys. *Intermetallics*, 6(7–8), 637–641.