

STUDI ANTAR MUKA *TOP COAT* DAN *BOND COAT* PADA REKAYASA PELAPISAN ALUMINA SEBAGAI LAPISAN PERINTANG PANAS UNTUK APLIKASI TEMPERATUR TINGGI

Hariyati P¹, Sulistijono¹, Lukman N¹, Rindang F¹, Cartha K¹

¹ Staf Pengajar – Jurusan Teknik Material dan Metalurgi – Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Keywords :

Phase
Microstructure
Thermal cyclic
Interface

Abstract :

This research summarized the microstructure analysis of interface *Top coat* Al_2O_3 and *Bond coat* NiAl alloy which deposited to substrate AlSi alloy by use of PFS Powder Flame Spraying) technique, and thermal cyclic where the out put specimen from flume spraying is brought to the boil inside the furnace at temperature 600 °C with several cycles at 20, 50, and 100, and each cycle is held a weighing. For testing phase and microstructure is using the XRD, SEM (Scanning Electron Microscopes) and EDS (Energy Dispersive Spectrometer). In order to find out the hardness which it forms at each layer and interface is using the microhardness tester. This research has a scertainable, thet the bond which is formed at interface has a high hardness where is thermal cyclic had an effect on TGO figuration and varying phase. The TGO figuration, as affect of thermal cyclic, cause a reduction of the bondcoat it formed a microporosity which is made a failure at TBC system

PENDAHULUAN

Mesin diesel adalah mesin yang bekerja dengan cara menginjeksikan bahan bakar pada udara yang telah dikompresikan sehingga memiliki tekanan dan temperatur tinggi, yang mencapai 300°C sampai 500°C, dengan tekanan sebesar 2492 KPa (Training Manual, 2000), dalam operasinya seringkali menemui kendala-kendala yang disebabkan adanya beberapa komponen mesin diesel mengalami kerusakan akibat temperatur kerja yang tinggi, sehingga kinerjanya menjadi kurang optimal.

Untuk meningkatkan ketahanan terhadap temperatur tinggi, dibutuhkan suatu proses pelapisan menggunakan sistem *Thermal Barrier Coating* (TBC). Beberapa penelitian menyebutkan bahwa aplikasi TBC pada mesin diesel bertujuan untuk meningkatkan performa mesin, peningkatan umur mesin, dan efisiensi pemakaian bahan bakar (Beardsley, 1997), seperti halnya penelitian yang dilakukan oleh Ramaswamy (2000) yaitu menggunakan 8YPSZ dan Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) sebagai material TBC pada piston mesin diesel, yang telah diketahui mampu memberikan proteksi terhadap oksidasi dan degradasi.

Beberapa permasalahan timbul akibat aplikasi pelapisan metode *Thermal Barrier Coating*, yaitu terkelupasnya lapisan keramik (*Top Coat*). Kegagalan ini disebabkan oleh *thermal stress* dalam kaitannya dengan pembentukan *Thermal Growth Oxide* (TGO) pada *interface* antara *top coat* dan *bond coat*. Lapisan TGO mempunyai karakteristik yang berbeda dibanding dengan *top coat* dan *bond coat*. Lapisan ini tidak sempurna dan heterogen, sehingga menyebabkan sering terjadinya *crack* baik di permukaan *top coat* dan TGO, *bond coat* dan

TGO, maupun pada TGO itu sendiri (Kristanto, 2008). Untuk itu diperlukan penelitian lebih lanjut mengenai analisis fasa dan struktur mikro yang terbentuk pada *interface* antara *top coat* dan *bond coat*.

TINJAUAN PUSTAKA

Sistem *Thermal Barrier Coating* (TBC) telah digunakan secara luas untuk melindungi komponen mesin turbin gas dan mesin pembangkit daya agar tahan terhadap panas dan lingkungan yang fluktuatif. Sistem ini berfungsi untuk mengurangi temperatur substrat dan meningkatkan daya tahannya terhadap korosi dan oksidasi guna meningkatkan efisiensi mesin dan memperpanjang umur pakai komponen (Zhao, dkk, 2006).

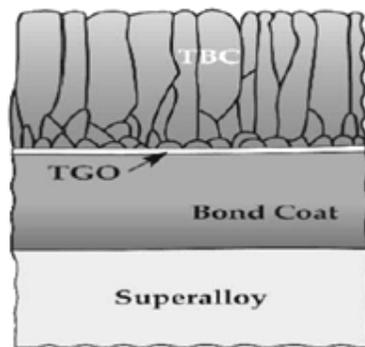
TBC digunakan sesuai fungsinya untuk mengurangi aliran panas yang secara terus menerus antara permukaan substrat dari komponen (Linde, 2002). Adapun aplikasi dari sistem TBC sebagai berikut:

1. Meningkatkan temperatur udara panas (*hot gases*) tanpa meningkatkan temperatur substrat (meningkatkan efisiensi)
2. Mengurangi aliran udara pendingin, sementara itu menjaga temperatur udara panas agar tidak berubah (meningkatkan efisiensi)
3. Mengurangi temperatur substrat sementara itu menjaga aliran udara pendingin agar tidak berubah (meningkatkan umur dari komponen)
4. Mengurangi tegangan transien (meningkatkan umur dari komponen)

Selain untuk menghemat biaya dengan jalan meningkatkan umur pemakaian komponen, keuntungan lainnya adalah untuk meningkatkan

efisiensi yang termasuk: mengurangi perawatan, mengurangi konsumsi bahan bakar dan mengurangi emisi.

Sistem TBC ini tersusun atas tiga lapisan seperti pada Gambar 1, dimana terdiri dari dua lapisan primer yaitu *top coat* dan *bond coat*, dan satu lapisan sekunder, dimana merupakan lapisan yang terbentuk akibat proses pendeposisian material *coating* ataupun dipengaruhi proses pemanasan, yaitu lapisan *Thermal Growth Oxide* (TGO). Lapisan *top coat* berfungsi sebagai isolator panas dan lapisan *bond coat* sendiri berfungsi sebagai pembentuk TGO dan memperkuat ikatan *top coat* dan substrat (Chen, dkk, 2003). Sebagai material TBC harus memiliki beberapa sifat tertentu, sehingga mampu diaplikasikan secara optimal. Pada penelitian ini material yang dipilih sebagai *top coat* adalah Al_2O_3 dan Ni–Al *alloy* sebagai *bond coat*.



Gambar 1. Sistem *Thermal Barrier Coating* (Clarke, 2003)

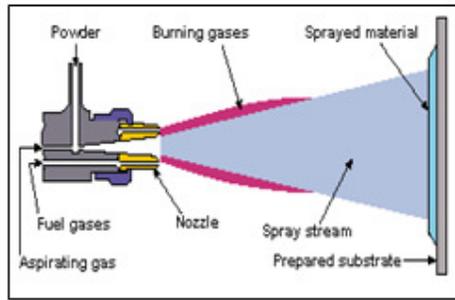
Karakteristik alumina (Al_2O_3) adalah memiliki ketahanan pada temperatur tinggi, alumina memiliki temperatur *melting* tinggi ($2050^\circ C$), meskipun alumina merupakan material tahan panas, material ini lebih peka terhadap kejutan termal karena memiliki koefisien muai panas linear (*coefficient thermal expansion*) yang relatif tinggi ($CTE = 3,6-7,3 \times 10^{-6} K^{-1}$). Dimana CTE (*Coefficient Thermal Expansion*) merupakan koefisien dari pertambahan temperatur terhadap regangan yang terjadi pada material, CTE berpengaruh dalam menentukan *internal stress* yang terjadi pada TBC (Kristanto, 2008). Selain itu alumina juga memiliki sifat isolasi yang sangat baik telah dikenal dalam industri listrik dan elektronika, dengan nilai *thermal conductivity* yang relatif rendah sebesar $30-40 W/mK$, tentunya cukup relevan bila diaplikasikan sebagai material *top coat*, dimana *top coat* memiliki fungsi sebagai isolator panas pada sistem *Thermal Barrier Coating* (Chen, dkk, 2003)

Ketahanan oksidasi lapisan *bond coat* dipengaruhi oleh kemampuannya untuk membentuk lapisan protektif alumina Al_2O_3 . Salah satu jenis

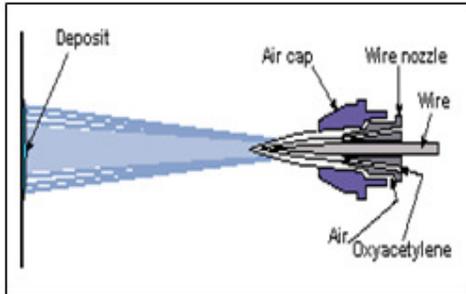
lapisan *bond coat* TBC yang terus dikembangkan hingga saat ini adalah lapisan Ni–Al (Nikel Aluminium), karena lapisan ini memiliki titik lebur yang tinggi, densitasnya yang rendah, memiliki fasa yang stabil, dan tahan terhadap oksidasi. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Hebsur (2002), diketahui bahwa Ni–Al memiliki ketahanan terhadap oksidasi temperatur tinggi dan mampu membentuk lapisan protektif Al_2O_3 lebih baik dibandingkan dengan MCrAlY. Selain itu, Ni–Al juga memiliki koefisien muai termal yang relatif tinggi ($CTE = 7-15 \times 10^{-6} K^{-1}$) (Hebsur, 2002), tentunya cukup relevan bila diaplikasikan sebagai material *bond coat* yang temperatur operasinya relatif tinggi.

Proses *Thermal Spray Coating* merupakan proses pelapisan yang sering digunakan, dapat diaplikasikan pada material logam maupun nonlogam. Proses *thermal spray* ini dibagi menjadi 3 kelompok utama: *flame spray*, *electric arc spray*, *plasma arc spray*. Sumber energi adalah digunakan untuk memanaskan material *coating* (material bisa dalam bentuk serbuk, kawat, dll.) sehingga meleleh dan melapisi substrat. *Flame spray* adalah bagian dari kelompok proses *thermal spray*. Proses ini adalah proses *thermal spray* yang paling tua dan digunakan secara luas, hal itu dikarenakan karena prosesnya relatif mudah dan biaya yang digunakan relatif murah dibandingkan proses *spraying* yang lainnya. *Flame spray coating* memiliki kecepatan partikel, kekuatan adhesi yang lebih rendah, sedangkan porositasnya relatif tinggi. *Flame spray* menggunakan sumber panas dari *acetylene* atau *propane* dan oksigen untuk mencairkan material *coating*, yang dimasukkan kedalam *spraying gun* dalam bentuk serbuk atau kawat. Pada umumnya proses yang paling sering digunakan dibagi menjadi dua kelompok yaitu: *powder flame spraying* dan *wire flame spraying*

Proses *powder flame spraying*, pada proses ini material berupa serbuk dan langsung dimasukan kedalam *spraying gun*, kemudian dikenai proses pembakaran oleh bahan bakar gas (*acetylene* dan oksigen), sehingga material serbuk meleleh bersamaan dengan nyala api (*flame*) mengenai substrat dan terjadi pengendapan pada permukaan dan substratpun terlapisi. Adapun skema prosesnya seperti pada Gambar 2(a). Bahan bakar gas tersebut penting untuk memberikan panas (pembakaran) yang cukup pada serbuk, dan juga dengan bahan bakar gas tersebut nyala api (*flame*) akan terus menyala, parameter lain yang perlu diperhatikan juga adalah pengaturan pada *spraying gun* dan jarak penyemprotan, sehingga didapatkan hasil yang baik.



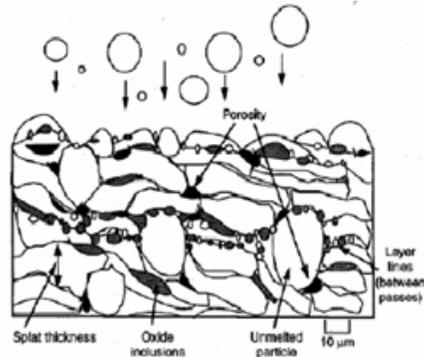
(a) Proses *powder flame spraying*



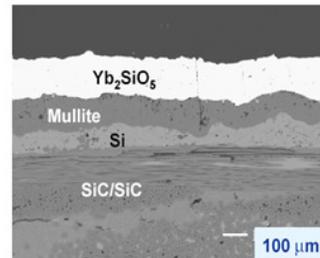
(b) Proses *wire flame spraying*

Gambar 2. Skema proses pelapisan dengan *flame spraying*

Proses *wire flame spraying*, pada dasarnya konsep prosesnya sama, bentuk material dan *spraying gun*-nya yang sedikit berbeda, karena material berbentuk kawat (*wire*). Pada proses ini pemakanan dari kawat (*wire*) dan pengaturan nyala api (*flame*) harus seimbang untuk menghasilkan penyemprotan lapisan yang merata dan baik. Adapun skema prosesnya seperti pada Gambar 2 (b). Proses *flame spraying* ini secara luas digunakan karena memiliki biaya yang relatif rendah dan terjadinya kualitas pelapisan yang buruk dapat dicegah, dalam aplikasinya proses ini digunakan dalam hal proteksi korosi pada struktur dan komponen. Tidak terbatas pada material logam saja tapi juga pada material nonlogam. Dengan menggunakan proses *flame spraying* performa dari *coating* yang diinginkan dapat dicapai, dan juga tingkat debu dan asap pada proses ini relatif tinggi sehingga penggunaan material lebih ekonomis, tapi memiliki kekurangan yaitu proses ini mudah terkontaminasi, sehingga hasil yang sempurna sulit untuk diperoleh (www.twi.co.uk).



(a) Strukturmikro hasil dari *thermal spraying*



(b) Strukturmikro *plasma spraying* Si/mullite/Yb₂SiO₅ Pada Substrat SiC (www.asminternational.org)

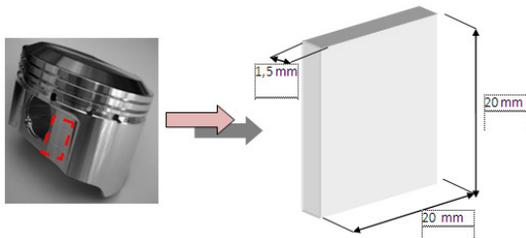
Gambar 3. Strukturmikro pada TBC

- Proses pelapisan pada TBC (*Thermal Barrier Coating*) menggunakan *thermal spray* mempunyai karakteristik struktur mikro seperti pada Gambar 3, menurut Shillington and Clarke, keutamaan karakteristik dari strukturmikro dapat disimpulkan menjadi beberapa hal sebagai berikut:
1. Lapisan keramik mengandung 10–15 vol% *porosity*. Khusus, serbuk dengan partikel yang halus dan jarak penyemprotan lebih baik akan menghasilkan *porosity* yang rendah.
 2. *Interface* antara lapisan keramik (*top coat*) dan *bond coat* kondisinya kasar.
 3. Sedikit jumlah fasa monoklinik pada lapisan keramik (*top coat*) lebih banyak terbentuk fasa tetragonal
 4. Strukturnya berbentuk kolom dalam tiap percikan yang meleleh
 5. Adanya *Thermal Growth Oksida* (TGO) yang terbentuk antara keramik dan *bond coat* selama pengendapan keramik. Pada TGO mengandung aluminium oksida. Pada TBC terbentuk *oksida thermal* selama penggunaan yang akan meningkatkan ketebalan daripada TGO. Dengan kehilangan aluminium dari *bond coat*, aktifitas dari aluminium menurun dibawah kebutuhan untuk membentuk alumina saat peningkatan aktivitas oksigen.
 6. Komposisi dari TGO dibawah alumina cenderung membentuk *spinels*, (Ni,Co) Al₂O₄ dan aluminium pada *bond coat* menjadi kurang dan akhirnya berubah menjadi NiO.

METODOLOGI PENELITIAN

Adapun bahan-bahan yang digunakan untuk spesimen dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

- Substrat Al-Si Alloy dimana diambil dari bahan piston diesel, dan dibuat bentuk spesimen dengan dimensi seperti Gambar 4. Adapun komposisi kimia dari bahan substrat ditunjukkan Tabel 1
- Bond coat menggunakan bahan Ni-Al berbentuk serbuk, dengan komposisi kimia ditunjukkan pada Tabel 2
- Top coat menggunakan serbuk keramik alumina (Al₂O₃). Adapun data *properties* dari serbuk keramik γ -Al₂O₃ antara lain; M = 101,94 g/mol; *Specific Surface Area* = 120-190 m²/g; *Stamping Density* = 950-1100 g/l. Sedangkan untuk data komposisi kimia unsur lain yang terkandung pada serbuk keramik Al₂O₃ ditunjukkan Tabel 3.



Gambar 4. Spesimen Al - Si alloy

Tabel 1. Komposisi kimia substrat (Al-Si Alloy) (Spectroscopy Test, 2008)

No	Unsur	Kadar (% Wt)
1	Al	85,71
2	Si	11,86
3	Cu	0,67
4	Mg	0,92
5	Ni	0,78

Note : min content 0,001 %wt

Tabel 2. Komposisi kimia bond coat (Ni-Al Alloy) (Spectroscopy Test, 2008)

No	Unsur	Kadar (% Wt)
1	Ni	69,92
2	Al	28,98
3	Si	0,28
4	Mg	0,74

Note : min content 0,001 %wt

Tabel 3. Komposisi kimia unsur penyusun serbuk Al₂O₃ (Spectroscopy Test, 2008)

No	Unsur	Kadar (% Wt)
1	Cl	0,015
2	SO ₄	0,05
3	As	0,0005
4	Fe	0,02

Note : min content 0,001 %wt

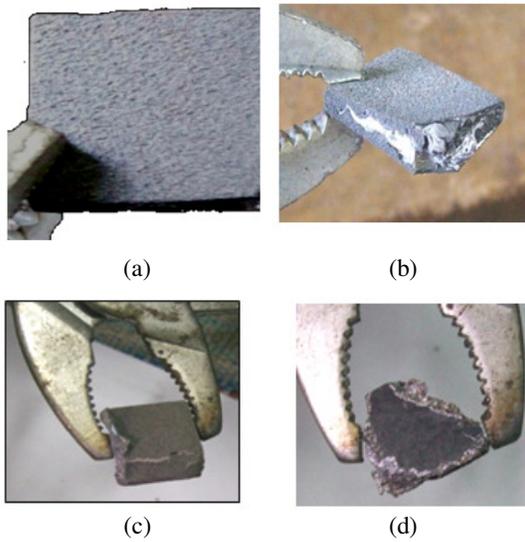
Dalam proses pelapisan digunakan sistem *flame spraying*, dimana material awal (substrat) Al-Si berbentuk bujur bujur sangkar dilapisi dengan 2 lapisan yaitu untuk lapisan terluar (*top coat*) adalah keramik Al₂O₃, lapisan tengah adalah lapisan pengikat (*bond coat*) sebagai perekat yang terdiri dari serbuk Ni-Al. Setelah spesimen dilapisi, kemudian langkah selanjutnya adalah perlakuan *thermal cyclic* dengan temperatur tahan T = 600° C selama 5 jam tiap *cycle*. Dengan cara memasukkan spesimen pada *furnace* yang sebelumnya telah disetting pada temperatur 600°C, untuk pendinginan dilakukan secara manual dengan cara mengeluarkan spesimen dari dalam *furnace* dan dibiarkan pada udara luar sekitar 15 menit, lalu dilakukan penimbangan pada spesimen. Lamanya pemanasan (jumlah *cycle*) dilakukan sampai terjadinya pengelupasan atau *spolling* pada spesimen, yang berarti kegagalan pada sistem *Thermal Barrier Coating* (TBC), untuk mempermudah perlakuan *thermal cyclic* jumlah *cycle* dibagi menjadi beberapa bagian 25 *cyclic*, 50 *cyclic*, 75 *cyclic*, dan bila pada jumlah *cyclic* terakhir belum terjadi keretakan maka *cyclic* terus dilanjutkan. Karakterisasi material yang dilakukan adalah pengujian makro analisis, pengujian mikroskop elektron (SEM/EDX) dan pengujian difraksi sinar-x (XRD)

HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Pengamatan Sebelum dan Sesudah *Thermal Cyclic*

Hasil pengamatan secara visual menunjukkan bentuk permukaan sedikit bergelombang dan tidak halus. Begitu juga dengan warna spesimen berwarna putih keabu-abuan dengan sedikit bintik-bintik hitam di permukaannya. Kondisi ini diakibatkan sebelum dilakukan pelapisan dengan proses *flame spraying*, dilakukan *sand blasting* pada substrat guna mendapatkan daerah permukaan yang memungkinkan terjadi ikatan antara substrat/*bond coat* dan *bond coat/top coat*. Dimana material pelapis berupa partikel serbuk yang disemprotkan pada temperatur tinggi dengan kecepatan yang tinggi pula, akibatnya permukaan specimen tidak rata. Pada bagian spesimen terdapat area kecil dari spesimen yang tidak *tercoating*, dikarenakan terhalang oleh *holder* saat proses pelapisan, seperti pada Gambar 5 (a). Setelah perlakuan siklik termal, pada *cycle* ke-25 terjadi pelelehan substrat, dimulai dari daerah yang tidak *ter-coating*. Semakin bertambahnya *cycle*, kondisi permukaan juga semakin kasar, dan warna spesimen berubah menjadi kehitaman, seperti pada Gambar 5 (b). Pelelehan substrat menyebabkan retakan di bagian samping, hal tersebut juga dikarenakan perbedaan CTE dari tiap-tiap lapisan, retakan semakin memanjang dengan bertambahnya *cycle* pemanasan, hingga pada *cycle* ke-100 terjadi perubahan bentuk spesimen, seperti pada Gambar 5 (c), dikarenakan substrat terbakar dan rontok,

dengan pertimbangan itulah pada *cycle* ke-100 perlakuan siklik termal dihentikan.



Gambar 5. Hasil pengamatan makro terhadap (a) spesimen sebelum termal siklik, (b) spesimen setelah siklus termal ke-25 (c) setelah siklus ke-50 dan (d) siklus ke-100



Gambar 6. Titik—titik identasi pengujian mikro

Tabel 4. Data pengujian *microhardness*

Posisi	(HV)
<i>Top Coat</i>	522
<i>Interface TC dan BC</i>	505
<i>Bond Coat</i>	342
<i>Interface BC dan Substrat</i>	66.35
Substrat	160

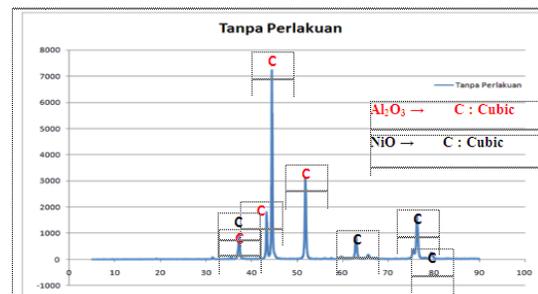
b. Pengujian Kekerasan

Pengujian kekerasan ini ditujukan untuk mengetahui kekerasan yang terbentuk pada tiap-tiap lapisan akibat proses pendeposisian menggunakan *flame spraying*, pengujian dilakukan pada tiap-tiap lapisan menggunakan *microhardness* dikarenakan kondisi spesimen yang terlalu kecil, dan daerah indentasi yang sangat tipis. Adapun daerah

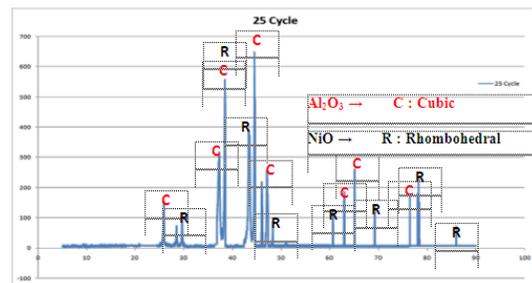
indentasinya seperti pada Gambar 6. Dapat diketahui, bahwa nilai kekerasan yang paling tinggi berada pada *top coat*, yang nantinya diharapkan juga memiliki nilai kekuatan yang tinggi pula, sehingga sesuai untuk aplikasi piston diesel yang bekerja pada temperatur dan tekanan yang tinggi.

c. Hasil pengujian difraksi sinar-x

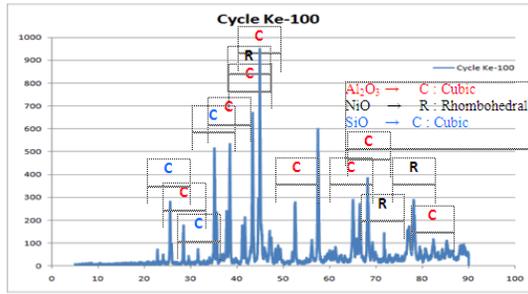
Gambar 7 merupakan hasil pengujian difraksi sinar-x terhadap spesimen sebelum dilakukan *thermal cyclic*. Dimana hasil pengujian pada spesimen sebelum *thermal cyclic* terbentuk fasa γ - Al_2O_3 dengan sistem kristal *cubic*, dan fasa lain yang terbentuk adalah NiO dengan sistem kristal *cubic*. Hasil yang didapatkan pada pengujian XRD, mencerminkan bahwa fasa yang terbentuk pada *interface top coat* dan *bond coat* merupakan hasil oksidasi antara unsur-unsur yang terkandung pada *top coat* dan *bond coat*. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Ogawa (2003), bahwa pada *interface* antara *top coat* dan *bond coat* suatu sistem TBC akan terbentuk TGO (*Thermal Growth Oxide*), dimana TGO terbentuk karena adanya oksidasi antara *porosity* dengan unsur-unsur yang terkandung dalam *top coat* maupun *bond coat*, yang berawal dari adanya *porosity* pada *interface*. Selanjutnya oksigen yang ada dalam *porosity* bereaksi dengan unsur-unsur *top coat* membentuk oksidasi, karena berdasarkan diagram Ellingham Al adalah unsur yang paling mudah untuk teroksidasi, maka reaksi oksidasi tersebut membentuk lapisan pelindung Al_2O_3 .



Gambar 7. Hasil pengamatan XRD sebelum siklus termal



Gambar 8. Hasil pengamatan XRD setelah 25 cycle



Gambar 9. Hasil pengamatan XRD setelah 100 cycle

Setelah dilakukan termal siklik, hingga pada cycle ke-25 fasa yang terbentuk hampir sama dengan sebelum dilakukannya *thermal cycle*, yaitu fasa γ - Al_2O_3 dan NiO. Perlakuan siklik termal, hingga cycle ke-100 juga tidak terjadi perubahan yang signifikan, dimana fasa yang lebih dominan adalah fasa Al_2O_3 dengan sistem kristal *cubic*, fasa NiO didapatkan pada posisi $2\theta = 43,29$, dengan sistem kristal *rhombohedral*. Namun pada hasil XRD untuk 100 cycle ditemukan fasa baru yaitu SiO dengan sistem kristal *cubic* pada posisi $2\theta = 57,43$. Berdasarkan hasil analisis, hal tersebut dikarenakan pada perlakuan siklik termal terjadi pelelehan substrat, yang dimulai pada daerah yang tidak ter-coating, hingga pada cycle ke-100 pelelehan substrat mencapai seluruh bagian dari spesimen. Sehingga diduga substrat yang meleleh memasuki *porosity* yang terdapat pada *interface*, sehingga unsur-unsur substrat bereaksi dengan oksigen pada *interface* membentuk SiO.

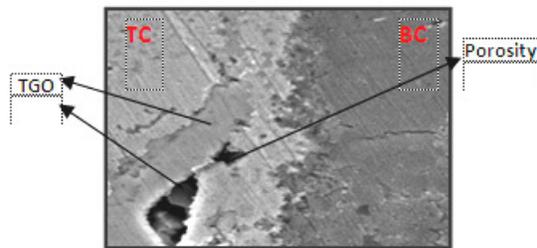
d. Hasil Pengamatan Mikroskop Elektron SEM/EDX

Pada penelitian ini dilakukan pengamatan terhadap *interface* antara *top coat* dan *bond coat* dengan menggunakan SEM/EDS (*Scanning Electron Microscopic*)(*Energy Dispersi Spectrometry*), untuk mengetahui fasa dan mikrostruktur yang terbentuk pada spesimen sebelum dan setelah dilakukannya *thermal cyclic*. Gambar 8 adalah hasil dari pengujian SEM pada spesimen sebelum dikenai perlakuan *thermal cycle*, terlihat didaerah *top coat* yang berikatan dengan *bond coat* banyak ditemukan *porosity*. Hal ini dikarenakan terdapat butiran alumina yang belum meleleh seluruhnya ketika proses pelapisan menggunakan *flame spraying*, karena dilakukan pada daerah yang tidak *vacuum* maka terdapat udara yang terjebak saat dilakukan proses penyemprotan. Sesuai penelitian yang dilakukan oleh Chen (2004), menjelaskan bahwa di daerah *interface* antara *top coat* dan *bond coat* akan timbul porositas sebagai hasil dari proses penyemprotan.

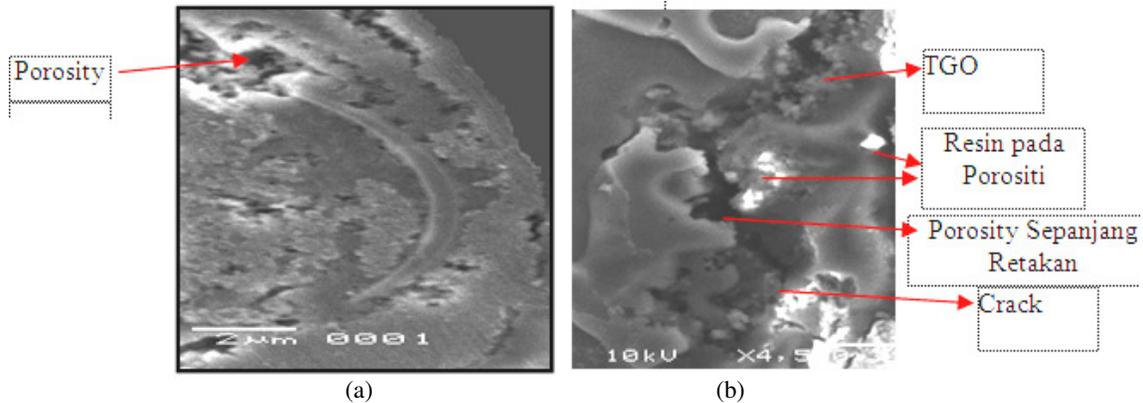
Adanya porositas tersebut menyebabkan terjadinya pemisahan atau ketidakteraturan antara

permukaan lapisan keramik dengan *bond coat*, maupun antara *bond coat* dengan substrat. Ketidakteraturan permukaan *interface* hasil *flame spray*, mengakibatkan munculnya *impurity* dan *porosity* yang berakibat pada terbentuknya *surface defect*, seperti *inclusion* dan pelekatan partikel hasil *sand blasting*, terlebih lagi dikarenakan adanya partikel keramik yang *melt* ditembakkan dengan kecepatan tertentu dan menumbuk pada permukaan *bond coat*, seperti pada gambar di atas, lapisan *top coat* seperti menutupi lapisan *bond coat*, sehingga batas antara *top coat* dan *bond coat* tidak terlalu jelas terlihat, ditandai dengan perbedaan warna, dan garis *porosity* berwarna kehitaman. Ditunjukkan pada Gambar 10, bahwa spesimen yang belum dikenai perlakuan termal sudah mulai terjadi oksidasi pada *interface top coat* dan *bond coat*, namun oksidasi yang terjadi masih tipis dan belum begitu terlihat, oksidasi dikarenakan masuknya udara pada saat penyemprotan. Oksidasi yang terjadi tidak bersifat merusak, karena lapisan tipis yang terbentuk bersifat *protective*.

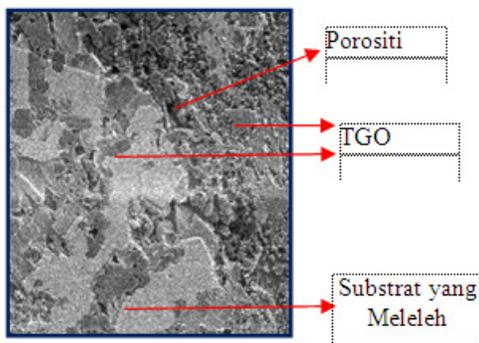
Setelah dilakukan perlakuan termal siklus ke-25 didapatkan bahwa pada daerah sepanjang *interface* antara *top coat* dan *bond coat* akan terbentuk *Thermal Growth Oxide* lapisan tipis alumina dan adanya daerah *intermixed zone* (daerah yang mengandung paduan dari unsur yang terkandung pada *top coat* maupun *bond coat*) yang ditunjukkan dengan warna yang agak kehitaman pada *interface*. Seperti penelitian yang dilakukan oleh Quadackers, dkk (2005) dijelaskan bahwa selama proses perlakuan panas (*thermal cycle*) pada spesimen menggunakan TBC, menyebabkan munculnya TGO (*Thermal Growth Oksida*) di daerah *interface* antara *top coat* dan *bond coat*. Daerah ini merupakan daerah yang paling lemah dan awal mula terjadi pembentukan retak. Adanya *porosity* pada daerah lapisan keramik sebagai hasil dari oksidasi, seperti pada Gambar 12 *porosity* terbentuk sepanjang retakan.



Gambar 10. Hasil pengujian SEM sebelum *thermal cycle*



Gambar 11. Hasil pengujian SEM setelah 25 cycle
 (a) hasil pengamatan SEM pada daerah *interface*
 (b) perbesaran pada daerah *interface* hingga 4500X

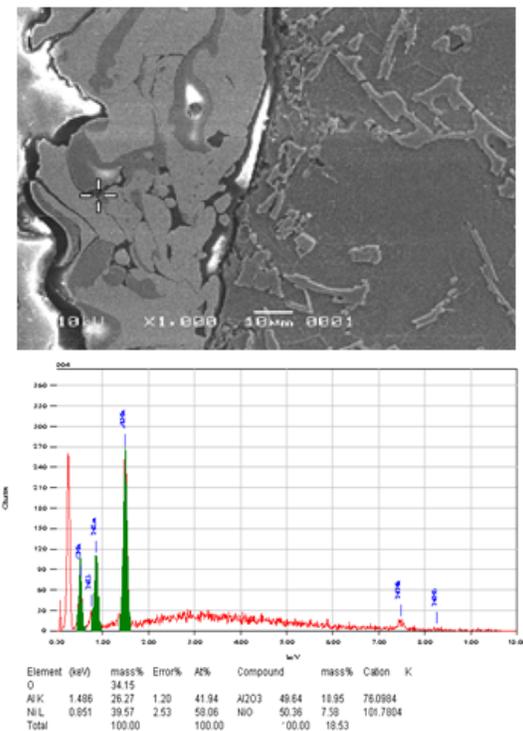


Gambar 12. Hasil pengujian SEM setelah 100 cycle

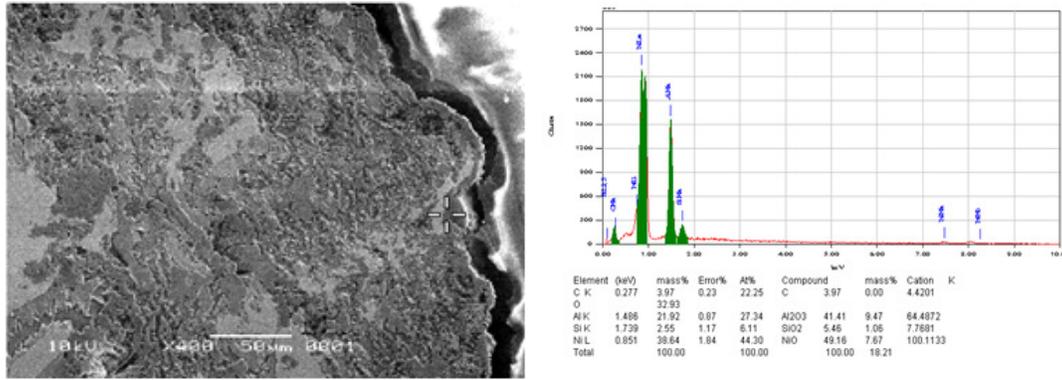
Setelah *cycle* ke 100, perlakuan siklik termal dihentikan. Hal itu dikarenakan keadaan spesimen yang sudah tidak memungkinkan. Terjadi pelelehan substrat, yang dimulai pada daerah yang tidak ter-*coating* dan terus menjalar hingga keseluruhan bagian dari spesimen, seperti pada penjelasan sebelumnya, pada pengamatan visual spesimen. Seperti yang terlihat pada Gambar 10 substrat meleleh bercampur pada *bond coat*, bahkan ada yang mencapai lapisan *top coat*, substrat meleleh mengisi *porosity* yang ada pada tiap-tiap lapisan *coating*

Pada *cycle* ke-100 *porosity* dan TGO yang terbentuk semakin banyak, pada umumnya lapisan TGO ini timbul di antara *top coat* dan *bond coat* karena daerah tersebut mengandung banyak *porosity* dan memberikan jalan bagi oksida untuk beroksidasi dengan unsur-unsur yang terkandung didalam *bond coat*, tapi tidak menutup kemungkinan terbentuk TGO yang terjebak didalam *bond coat*. Seperti penelitian yang dilakukan oleh Chen (2004), didapatkan TGO yang terjebak didalam *bond coat* dikarenakan adanya sebagian *avoid* pada daerah yang menjorok ke permukaan *bond coat*, sehingga udara tersebut mengalami oksidasi dan bereaksi dengan unsur-unsur yang terdapat didalam *bond coat*. Menurut penelitian yang dilakukan Sulistijono (1998), kandungan Al dalam spesimen yang mencapai 8,27 % seharusnya dapat melindungi

logam di bawahnya dengan membentuk oksida aluminium selama *thermal cyclic*. Oksida yang paling dapat dibentuk adalah Al_2O_3 . Kandungan Al_2O_3 pada lapisan TGO (*Thermal Grown Oxide*) ini memberikan perlindungan dengan cara bereaksi dengan oksigen yang melewati lapisan TGO (*Thermal Grown Oxide*). Karena bereaksi dengan Al, maka idealnya tidak ada oksigen yang masuk ke dalam lapisan *bond coat* (sesuai dengan diagram Elingham). Akan tetapi pada kenyataannya terdapat oksida lain, untuk mengetahui apa sajakah oksida-oksida yang terbentuk, dapat dideteksi keberadaannya menggunakan EDS (*Energy Dispersi Spectrometry*).



Gambar 13. Hasil pengujian SEM/EDS sebelum *thermal cycle*



Gambar 14. Hasil pengujian SEM/EDS setelah 100 cycle

Tabel 5. Perbandingan hasil pengujian EDS sebelum dan setelah *thermal cycle*

UNSUR	Sebelum (% Massa)	25 Cycle (% Massa)	50 Cycle (% Massa)	100 Cycle (% Massa)
C	-	-	-	3,97
O	34,15	38,43	21,47	32,93
Al	26,27	35,10	0,11	21,92
Ni	39,57	26,47	78,42	38,64
Si	-	-	-	2,55
SENYAWA	Sebelum (% Massa)	25 Cycle (% Massa)	50 Cycle (% Massa)	100 Cycle (% Massa)
Al ₂ O ₃	49,64	66,31	0,21	41,41
NiO	50,36	33,69	99,79	49,16
SiO ₂	-	-	-	5,46

Hasil uji SEM/EDS, dapat diketahui unsur-unsur yang terbentuk diantara *interface top coat* dan *bond coat*, adalah O, Al, Ni. Komposisi dari unsur tidak sama pada sebelum dan sesudah *thermal cycle*. Apabila dihubungkan unsur penyusun *interface top coat* dan *bond coat* hasil SEM/EDS sebelum dan sesudah *thermal cycle* dapat ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 5 menunjukkan bahwa hampir semua unsur yang terbentuk pada *interface* mengalami perubahan setelah dilakukan siklus termal, perubahan tersebut beragam dari tiap *cycle*, unsur dan senyawa. Sebelum siklus termal, didapatkan unsur oksigen sebesar 34,15% dikarenakan sudah adanya proses oksidasi pada saat proses penyempotan. Pada *cycle* 25 terjadi peningkatan dikarenakan terjadinya proses oksidasi selama siklus termal, baik oksidasi yang terjadi di dalam *furnace* maupun sesaat ketika dikeluarkan di udara bebas. Peningkatan % massa ini sesuai dengan penimbangan yang dilakukan pada pengamatan visual, dimana kurva berat pada tiap *cycle*-nya, hingga pada *cycle* 25 mengalami peningkatan. Namun mengalami penurunan berat pada *cycle* berikutnya, hingga pada *cycle* 100, tentunya hal ini sesuai pada Tabel 5 dapat diketahui bahwa pada *cycle* ke 50 dan 100 % massa oksigen mengalami penurunan, hal tersebut dikarenakan adanya keretakan pada bagian spesimen dikarenakan adanya substrat yang meleleh.

Pada unsur Aluminium hampir sama dengan kondisi unsur O, mengalami peningkatan % massa setelah *cycle* 25, dimana sebelum siklus termal 26,27% menjadi 35,10%, dikarenakan terbentuknya ikatan dengan oksigen membentuk Al₂O₃, membentuk lapisan tipis sebagai proteksi. Tentunya kondisi tersebut juga diikuti dengan peningkatan % massa pada senyawa Al₂O₃ yang terbentuk pada *cycle* ke 25, semakin lama waktu pada siklus termal, tingkat oksidasi juga semakin besar. Hal tersebut menyebabkan kandungan Al semakin menipis dan akhirnya habis (Smialek, 2006). Pernyataan tersebut sesuai pada Tabel 5, dimana jumlah % massa pada Al dan Al₂O₃ mengalami penurunan pada *cycle* ke 50 hingga *cycle* ke 100.

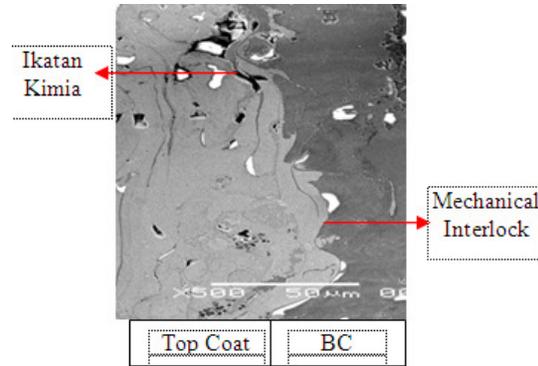
Sedangkan untuk unsur Ni pada *cycle* ke 25 mengalami penurunan, hal itu bisa dikarenakan pada saat penembakan pada daerah uji tertutupi lapisan tipis Al₂O₃ yang lebih dominan. Seiring bertambahnya waktu, pada *cycle* berikutnya terjadi peningkatan % massa, mencapai 78,42% pada Ni dan 99,79 pada NiO. Hal ini bisa disebabkan karena pada saat elemen-elemen lain membentuk ikatan, Ni belum bereaksi membentuk oksida atau bisa dikatakan pembentukan oksida NiO terlambat. Akibatnya Nikel di *bond coat* menampung Ni dari substrat sebelum membentuk oksida nikel yang mengakibatkan fraksi massa Ni bertambah banyak. Menurut penelitian yang dilakukan Chen, dkk (2004)

menjelaskan bahwa setelah perlakuan panas pada specimen akan terbentuk oksida-oksida baru seperti $(Cr,Al)_2O_3$, $Ni(Cr,Al)_2O_4$, NiO yang bersifat heterogen/*nonuniform* dan menyebabkan lapisan tersebut memiliki *adhesivitas* yang rendah.

Pada *cycle* ke 100, berdasarkan hasil uji SEM/EDS didapatkan unsur Si dan senyawa SiO , dimana tidak didapatkan pada *cycle-cycle* sebelumnya, hal ini dikarenakan kondisi specimen yang telah mengalami pelelehan pada bagian substrat, dimana pelelehan tersebut mencapai keseluruhan bagian specimen pada *cycle* ini, dan berdasarkan pengamatan uji SEM dimana substrat meleleh mengisi *porosity* pada *bond coat* dan *top coat*. Dan dikarenakan hal tersebut perlakuan *thermal cycle* dihentikan, karena kondisi specimen yang tidak memungkinkan.

e. Pembentukan Ikatan Pada Interface

Dari Gambar 15 diketahui bahwa setelah penyemprotan *thermal* terjadi bermacam-macam ikatan pada *interface* antara *top coat* dan *bond coat* antara lain : *mechanical interlock*, ikatan kimia (reaksi oksidasi), dan difusi. *Mechanical interlock* terjadi antara permukaan *top coat* dan *bond coat* yang disebabkan beberapa faktor. Pertama, pada saat penembakan partikel keramik, tidak semuanya partikel dalam keadaan *melt* dan penembakan terjadi dengan kecepatan tinggi sehingga sebagian dari permukaan *bond coat* mengalami deformasi yang tidak merata. Kedua, kondisi permukaan *bond coat* yang tidak rata/memiliki kekasaran yang tinggi, sehingga partikel *top coat* yang ditembakkan mengikuti alur dan kontur dari *bond coat*. Antar partikel keramik satu dan yang lain memiliki kecepatan pendinginan yang berbeda sehingga pada ikatan ini akan terbentuk *layer mechanical interlock*. Menurut penelitian Chen, dkk (2004), *mechanical interlock* ini dapat meningkatkan *adhesivitas* antara *top coat* dan *bond coat*, karena luasan yang bersinggungan antar *top coat* dan *bond coat* semakin luas. Ikatan kimia (reaksi oksidasi) terjadi pada daerah *interface* antara *bond coat* yang berbasis paduan super dengan oksigen yang terjebak dalam porositi. Reaksi oksidasi tersebut membentuk oksida logam yang bermacam-macam bentuknya. Pada *top coat* dan *bond coat* sebagian terbentuk Al_2O_3 dan didalam TGO terbentuk bermacam-macam oksida seperti yang dijelaskan sebelumnya. Proses difusi terjadi antara permukaan *top coat* dengan permukaan *bond coat* dengan bereaksinya atom-atom yang reaktif.



Gambar 15. Ikatan pada *interface top coat* dan *bond coat*

KESIMPULAN

Berdasarkan data penelitian dan analisis yang telah dilakukan dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. *Interface* antara *top coat* dengan *bond coat* memiliki nilai kekerasan yang relatif tinggi.
2. Sebelum dilakukan *thermal cyclic*, mikrostruktur *interface* antara *top coat* Al_2O_3 dan *bond coat* $NiAl$, telah terjadi porositas, dan oksidasi diakibatkan proses penyemprotan.
3. Kondisi specimen setelah mengalami *thermal cycle*, hingga *cycle* ke 100 belum terjadi pengelupasan, hanya saja terjadi pelelehan substrat, yang menyebabkan retak, penyusutan dan perubahan bentuk dari specimen.
4. Perlakuan *thermal cyclic* berpengaruh terhadap fasa yang terbentuk pada *interface top coat* dan *bond coat*, terbentuknya fasa baru yang dinamakan TGO (*Thermal Grown Oxide*).
5. Fasa yang terbentuk sebelum dan sesudah pemanasan yaitu $\gamma-Al_2O_3$, dan NiO , tetapi fasa yang terbentuk lebih dominan setelah *thermal cycle* adalah $\gamma-Al_2O_3$.
6. Terbentuk berbagai macam ikatan pada *interface top coat* dan *bond coat*, baik sebelum dan sesudah perlakuan *thermal cyclic*.

DAFTAR PUSTAKA

- Beardsly, M. B., 1997, "Thick Thermal Barrier Coating for Diesel Engines", *J. Thermal Spray Technology*.
- Chen M. W., dkk., 2003, "Characterization and Modeling of A Martensitic Transformation in A Platinum Modified Diffusion Aluminide Bond Coat for Thermal Barrier Coatings", *Acta Materialia*, Vol. 51, pp. 4279-4294, Available at : www.actamat-journals.com.

- Chen, W. R., Wue X, Marple B. R., Patnaik, P. C., 2004, *Oxidation and Crack Nucleation/Growth in An Air-Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating with NiCrAlY Bond Coat*, Institute for Aerospace Research, National Research Council of Canada, 1200 Montreal Road, Bldg M-13, Ottawa, Ontario, Canada, K1A0R6.
- Clarke and C.G Levi, 2003, "Materials Design for The Next Generation Thermal Barrier Coating", *Annual Review of Materials Research*, Vol. 33, pp. 383-417.
- Clarke, K. Murphy, Christensen, 1999, "Nondestructive Evaluation of The Oxidation Stresses Through Thermal Barrier Coatings using Cr³⁺ Piezospectroscopy", *Appl. Phys. Lett.*
- Hebsur, Mohan G., 2002, "Oxidation Resistant and Low Coefficient of Thermal Expansion NiAl-CoCrAlY Alloy", *U.S. Patent 6, 454, 992*.
- Zhao, H., dkk., 2006, "Morphology and Thermal Conductivity of Ytria-Stabilized Zirconia Coating", *Acta Materialia 54*.
- Kristanto, 2008, *Studi Fasa dan Mikrostruktur Pada Interface Top coat 8YSZ dan Bond coat NiCoCrAlY Akibat Thermal Fatigue*, Jurusan Teknik Metalurgi dan Material, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Linde, L., 2002, *Internal Research Report, IM-2002-004*, Sundish Institute for Metals Research.
- Ogawa, K and Gotoh, N, 2003, *The Influence of Thermal Barrier Top Coating on The Initiation and Growth of Thermally Cycled Thermal Barrier Coatings*, Lund University, Sweden.
- Smialek, J. L., 2006, "Moisture-Induced Delayed Spallation and Interfacial Hydrogen Embrittlement of Alumina Scales", *JOM*, pp 29-35.
- Training Manual, 2000, *M-STEP 2: Gasoline Engine*, Kramayudha Tiga Berlian.
- www.twi.co.uk