

**PENGARUH UNSUR KHROM (Cr) TERHADAP
PERILAKU PEMBENTUKAN OKSIDA PADUAN TI-AL-Cr PADA 900°C**

Pawawoi¹, Eddy Agus Basuki²

¹Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Universitas Akhmad Yani (UNJANI), Bandung

²Program Studi Teknik Metalurgi, FTTM, ITB, Jl. Ganesha, 10, Bandung

email: basuki@mining.itb.ac.id

ABSTRAK

Paduan TiAl merupakan paduan yang didasarkan kepada senyawa intermetalik yang memiliki sifat yang ringan dengan kekuatan dan modulus yang tinggi pada temperatur operasi mesin turbin gas. Diantara senyawa intermetalik yang terdapat pada paduan TiAl, α_2 -Ti₃Al dan γ -TiAl, paduan γ -TiAl merupakan senyawa yang paling menarik untuk dikembangkan. Namun demikian, paduan γ -TiAl memiliki ketahanan oksidasi dan *creep* yang kurang pada temperatur kerja di atas 800°C. Untuk meningkatkan ketahanan oksidasi pada temperatur tinggi, ada dua skenario yang dapat dilakukan yaitu dengan desain paduan (*alloy design*) dan pelapisan permukaan (*surface coating*). Melalui desain paduan, unsur tambahan ke-tiga dan ke-empat dapat meningkatkan ketahanan oksidasi paduan γ -TiAl. Salah satu unsur tambahan ketiga yang menarik adalah khrom (Cr) yang diduga dapat membantu pembentukan oksida protektif Al₂O₃ dan membentuk oksida protektif Cr₂O₃ dan menghambat laju pertumbuhan oksida TiO₂. Dari hasil percobaan, penambahan unsur khrom (Cr) sebesar 1% - 2% pada paduan TiAlCr secara umum menunjukkan semakin tinggi kandungan Cr maka laju pertumbuhan oksida TiO₂ turun dan pembentukan oksida Al₂O₃ dan Cr₂O₃ naik pada daerah oksidasi dan antarmuka paduan TiAl-Cr. Oksida yang terbentuk pada permukaan adalah TiO₂, sedangkan oksida Al₂O₃ dan Cr₂O₃ ditemukan pada dibawah lapisan oksida TiO₂. Oksida Cr₂O₃ yang terbentuk dalam jumlah yang relatif kecil berkisar 0 - 4%.

Kata kunci: senyawa intermetalik, paduan titanium aluminide, kromium, oksidasi, temperatur tinggi.

I. PENDAHULUAN

Senyawa intermetalik untuk aplikasi pada temperatur tinggi berbasis TiAl memiliki kombinasi kekuatan pada temperatur tinggi dan berat jenis yang relatif rendah sehingga berpotensi untuk menggantikan superalloy nikel (nickel based superalloy). Dari empat senyawa intermetalik yang telah dikembangkan yaitu α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl, TiAl₂ dan TiAl₃, paduan γ -TiAl merupakan senyawa yang paling menarik untuk dikembangkan lebih lanjut karena kekuatan dan densitas yang rendah sekitar 3,8 gr.cm⁻³. Pada temperatur kamar paduan γ -TiAl sangat getas dan rentan terhadap retak panas pada saat proses pengecoran akibat kandungan Al yang tinggi. Salah satu cara solusinya adalah dengan cara mengurangi kandungan Al dalam paduan, yaitu dengan pembentukan paduan intermetalik dua fasa α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl. Paduan ini diperkirakan mempunyai ketahanan mulur yang mendekati γ -TiAl tetapi sifat kegetasannya lebih rendah.

Namun demikian, paduan TiAl memiliki ketahanan oksidasi yang rendah dan penggunaannya hanya terbatas pada temperatur di bawah 800°C lebih rendah dari yang diberikan oleh sifat mekaniknya^(3,4). Dua cara yang dapat digunakan untuk meningkatkan sifat oksidasi pada temperatur diatas 800°C yaitu dengan penambahan unsur ketiga dan pelapisan permukaan (*surface coating*)⁽³⁾. Dari beberapa penelitian melaporkan bahwa Al-39Ti-3Cr dan Al-47Ti-5Cr sebagai coating menunjukkan peningkatan ketahanan oksidasi yang signifikan⁽³⁾.

Salah satu bagian yang sangat menentukan ketahanan oksidasi paduan TiAl adalah pembentukan oksida Al_2O_3 pada permukaan dan memperlambat pertumbuhan oksida TiO_2 . Unsur tambahan ketiga diprediksi dapat meningkatkan sifat khusus dari paduan TiAl. Penambahan unsur Cr misalnya dianggap disamping sebagai unsur yang membentuk oksida protektif Cr_2O_3 yang tahan pada temperatur tinggi juga mempunyai sifat yang dapat mendorong terbentuknya oksida protektif Al_2O_3 yang memiliki laju oksida yang lambat sebagaimana yang terjadi pada superalloy berbasis nikel. Penambahan unsur Cr memberikan pengaruh terhadap perilaku pembentukan oksida tersebut khususnya oksida protektif Al_2O_3 yang diharapkan nanti sebagai salah satu aspek dalam menentukan ketahanan oksidasi dari paduan TiAl.

Tujuan penelitian ini adalah untuk melihat sejauh mana pengaruh penambahan unsur Cr pada paduan TiAl terhadap perilaku pembentukan oksida pada oksidasi isothermal pada temperatur 900°C, khususnya oksida protektif Al_2O_3 dan Cr_2O_3 . Ketahanan terhadap oksidasi paduan dasar TiAl dengan penambahan 1%, 1,5% dan 2% unsur Cr pada temperatur 900°C dipelajari dalam lingkungan yang dialiri oleh gas oksigen dengan laju alir 0,5 ml/det.

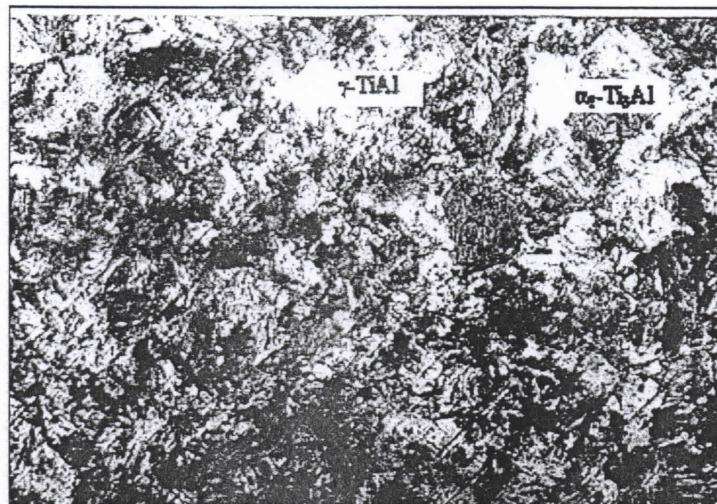
II. PERCOBAAN

Pembuatan substrat paduan TiAl dilakukan dengan komposisi 50% Ti, 48% Al dengan penambahan unsur Cr sebesar 1%, 1,5% dan 2% menggunakan tanur busur listrik yang dialiri gas argon. Bahan baku pembuatan paduan ini adalah logam murni dengan kemurnian diatas 99,8%. Ke tiga buah paduan yang dihasilkan dihomogenisasi dengan cara pemanasan masing-masing pada temperatur 1100°C selama 24 jam di dalam tanur tabung pada lingkungan gas argon. Paduan yang dihomogenisasi kemudian dipotong menjadi beberapa sample dan dilakukan pencucian terlebih dahulu di dalam *ultrasonic cleaner* menggunakan alkohol.

Pengujian ketahanan oksidasi substrat dengan oksidasi isothermal pada temperatur 900°C dengan waktu 2, 10 dan 25 jam dilakukan di dalam sebuah tanur tabung horizontal pada lingkungan oksigen dengan laju alir 0,50 ml/detik. Masing-masing sampel ditimbang untuk mendapatkan perbedaan berat sebelum diuji oksidasi dan setelah diuji oksidasi. Sampel tersebut kemudian dianalisis menggunakan *x-ray diffraction* (XRD) untuk menentukan jenis oksida, pengamatan struktur mikro menggunakan mikroskop optik dan mikroskop elektron (scanning electron microscope. SEM) dan analisis komposisi kimia menggunakan *energy dispersive x-ray microanalysis* (EDAX).

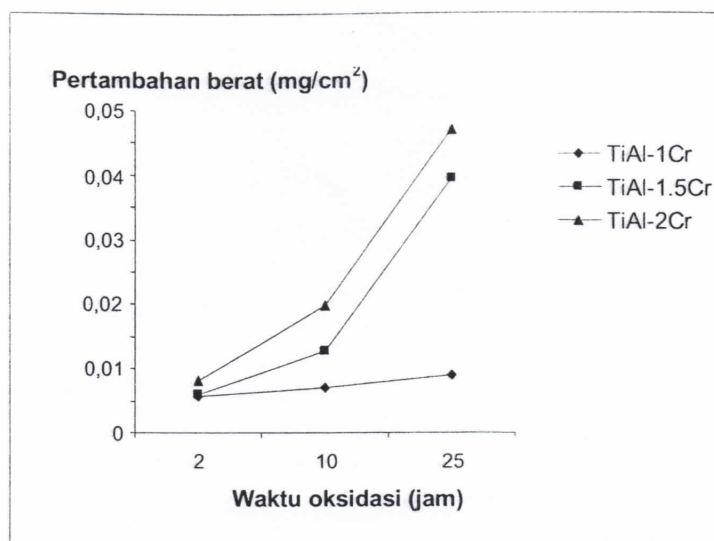
III. HASIL PERCOBAAN

Gambar 1 menunjukkan contoh struktur mikro paduan TiAl-2Cr yang telah dihomogenisasi pada temperatur 1100°C selama 24 jam. Terihat bahwa paduan ini mengandung dua fasa yaitu γ -TiAl dan α_2 -Ti₃Al.

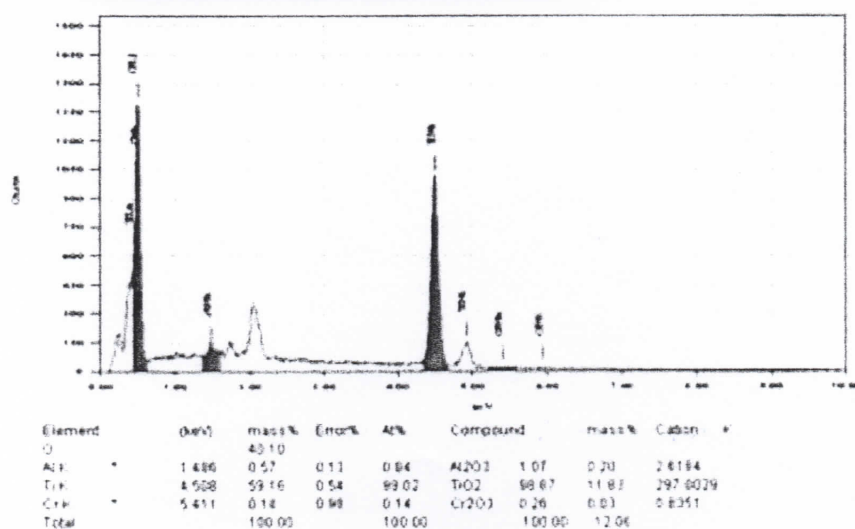


Gambar 1. Contoh struktur mikro paduan TiAl-2Cr yang telah dihomogenisasi pada temperatur 1100°C selama 24 jam

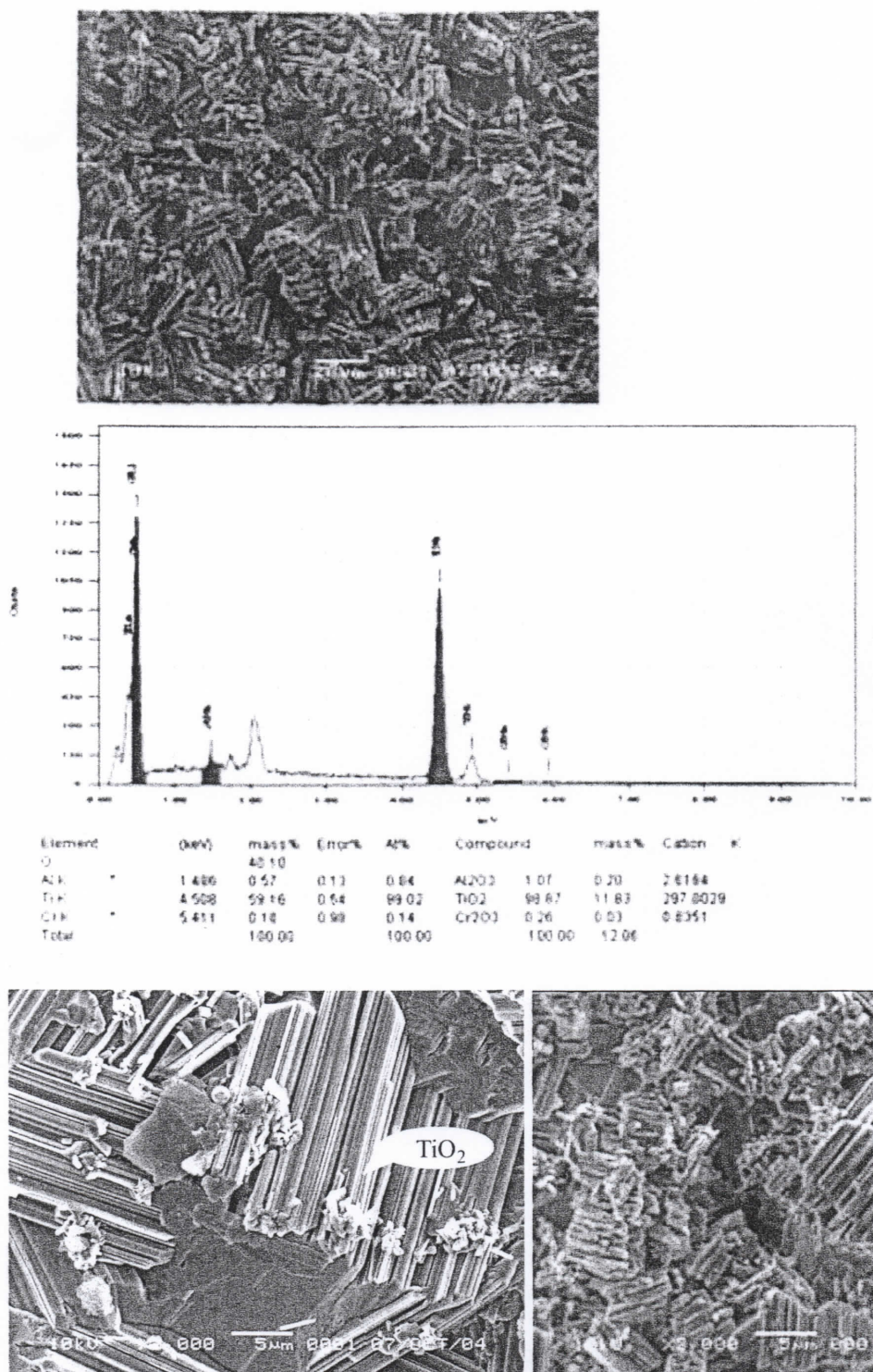
Pengujian oksidasi dilakukan pada sampel dengan kandungan Cr yang berbeda pada temperatur 900°C dengan waktu 2, 10 dan 25 jam didalam sebuah tungku yang dialiri gas O₂. Dari hasil penimbangan berat sampel sebelum dan sesudah oksidasi diperoleh nilai perubahan berat. Data waktu penambahan berat persatuan luas terhadap waktu oksidasi ditunjukkan pada **Gambar 2**. Komposisi dan bentuk oksida hasil EDAX pada permukaan paduan TiAlCr yang telah mengalami oksidasi *isothermal* selama 25 jam disajikan masing-masing pada **Gambar 3** dan **Gambar 4**.



Gambar 2. Kurva oksidasi *isothermal* paduan TiAlCr pada 900°C

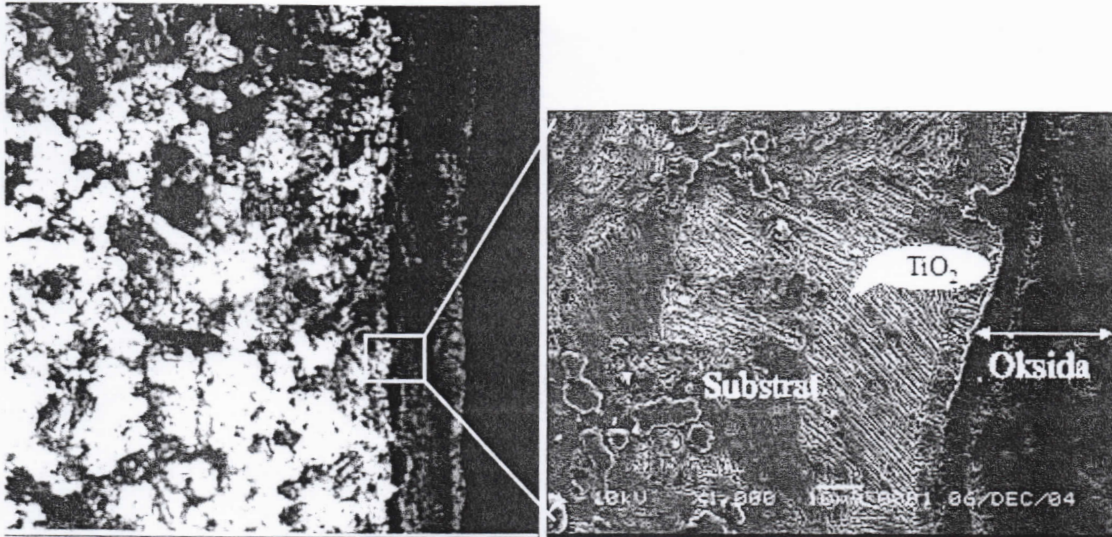


Gambar 3. Komposisi oksida hasil EDAX pada permukaan paduan TiAlCr yang telah mengalami oksidasi *isothermal* selama 25 jam



Gambar 4. Bentuk oksida TiO_2 pada permukaan paduan TiAl-Cr pada temperatur oksidasi 900°C selama 25 jam

Struktur mikro penampang melintang hasil EDAX oksidasi paduan TiAl-1Cr pada temperatur 900°C selama 25 jam disajikan pada **Gambar 5**.



Gambar 5. Struktur mikro penampang melintang hasil EDAX oksidasi paduan TiAl-Cr pada temperatur 900°C selama 25 jam

dan *base metal* serta base metal ditunjukkan pada **Tabel 1**.

Tabel 1

Komposisi oksida hasil EDAX pada permukaan paduan TiAlCr yang telah mengalami oksidasi isothermal 900°C selama 25 jam

Komposisi	Daerah	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)
TiAl-1Cr	Oksida	41,23	54,71	0,98
	Antarmuka	73,92	26,08	0
	Substrat	64,51	44,38	1,11
TiAl-1,5Cr	Oksida	39,60	38,61	0,60
	Antarmuka	65,74	32,70	0,97
	Substrat	60,66	36,99	2,35
TiAl-2Cr	Oksida	32,45	59,09	3,32
	Antarmuka	45,61	45,62	3,81
	Substrat	63,84	33,95	2,21

IV. PEMBAHASAN

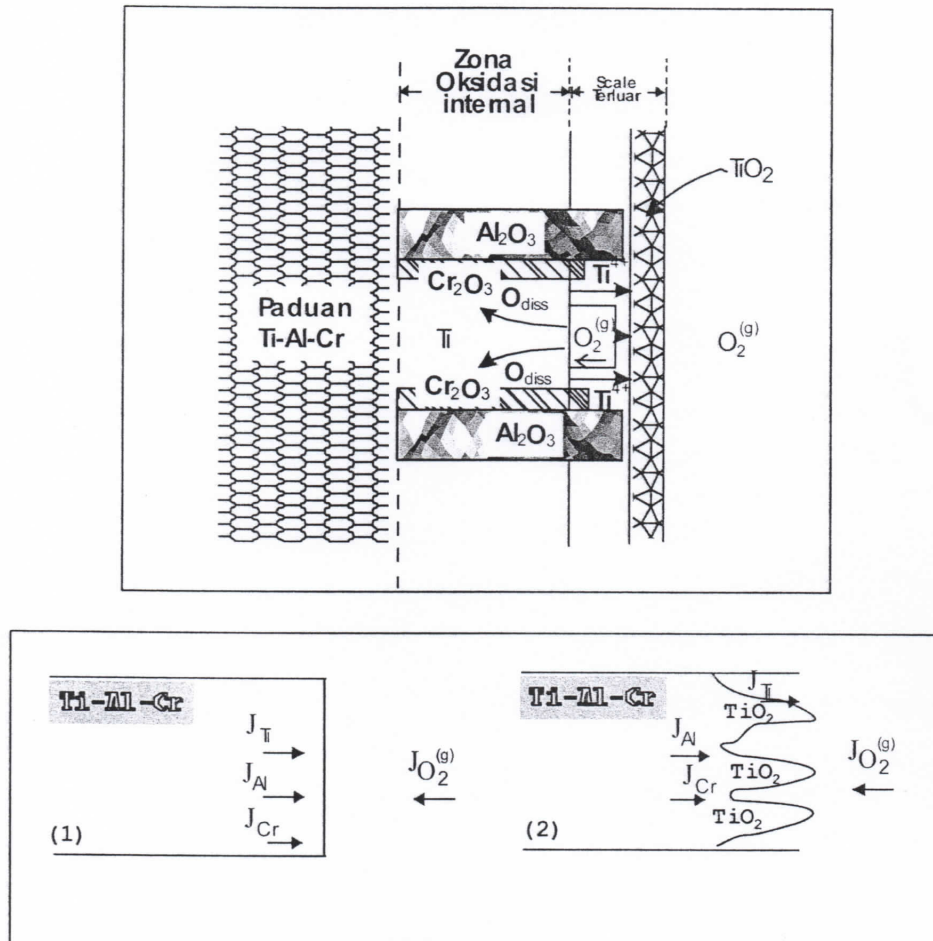
Pembahasan yang disajikan akan ditekankan pada pengaruh penambahan unsur Cr terhadap perilaku pembentukan oksida khususnya TiO_2 , Al_2O_3 dan Cr_2O_3 . Fasa-fasa dominan yang terbentuk pada paduan TiAl dengan fasa utama $\gamma\text{-TiAl}$ dan $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ adalah TiO_2 , Al_2O_3 dan Cr_2O_3 . Dengan penambahan kandungan Cr yang bervariasi dari 1% s.d 2% tidak merubah fasa-fasa yang ada pada paduan dasar TiAl. Dalam penelitian ini fasa yang ada adalah $\gamma\text{-TiAl}$ dan $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$. Dalam hal ini Cr dipercaya larut dalam kedua fasa tersebut. Yang menentukan ketahanan oksidasi pada paduan $\gamma\text{-TiAl}$ adalah keberadaan Al_2O_3 dan Cr_2O_3 . Adanya kesamaan nilai energi bebas pembentukan TiO/TiO_2 dan Al_2O_3 menjadikan sebagai aspek penting dalam menentukan sifat oksidasi dari paduan $\gamma\text{-TiAl}$. Energi bebas standar pembentukan Al_2O_3 dan TiO dapat ditentukan dari tekanan parsial oksigen pada kesetimbangan $(P_{\text{O}_2}^{\text{kes}})$ yang digambarkan sebagai kurva garis lurus sebagai fungsi temperatur untuk beberapa logam. Mengingat $(P_{\text{O}_2}^{\text{kes}})$ untuk pembentukan Al_2O_3 dan TiO pada 900°C hampir sama, sehingga oksida yang akan terbentuk dalam paduan Ti-Al lebih ditentukan oleh aktivitas masing-masing unsur dalam paduan.

Ada beberapa hal yang memungkinkan untuk perubahan oksida TiO_2 menjadi Al_2O_3 atau yang menyebabkan pertumbuhan Al_2O_3 lebih dominan dibanding TiO_2 , yaitu:

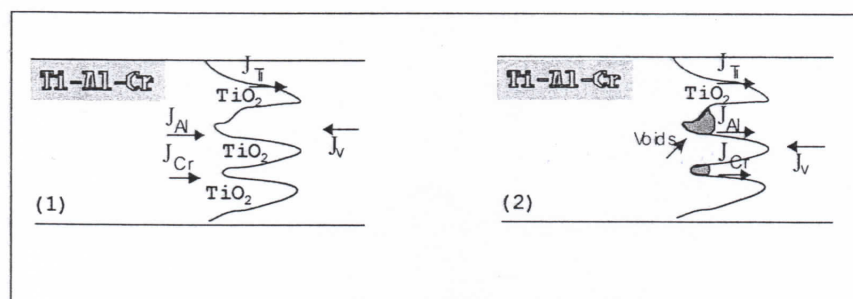
1. Kandungan Al dalam paduan $\gamma\text{-TiAl}$ harus mendekati 50% (berdasarkan perhitungan *Luthra*)
2. Pembentukan daerah oksida internal (*internal oxide zone*)
3. Penambahan unsur paduan terner atau quaterner yang mempercepat pembentukan dan pertumbuhan oksida Al_2O_3 .
4. Terjadinya kekosongan oksigen (*oxygen vacancy*) pada antarmuka dua lapisan oksida.

Dari data hasil penelitian tersebut pembentukan oksida dimulai dengan pengintian oksida TiO_2 pada permukaan dan segera tumbuh kearah vertikal dan horisontal. Adanya pertumbuhan oksida TiO_2 ke permukaan menyebabkan pada substrat kekurangan unsur Ti sehingga logam Al dan Cr mulai mengintir dan tumbuh secara perlahan membentuk oksida Al_2O_3 dan Cr_2O_3 . Karena secara kinetik pertumbuhan oksida TiO_2 lebih cepat dibanding dengan Al_2O_3 dan Cr_2O_3 maka dengan cepat permukaan akan ditutupi oleh oksida TiO_2 sehingga Al_2O_3 dan Cr_2O_3 terbentuk di bawah permukaan oksida TiO_2 . Secara skematik proses tersebut dapat terlihat pada **Gambar 5**.

Dari hasil SEM EDAX permukaan oksida yang terbentuk adalah campuran TiO_2 dan Al_2O_3 , dengan oksida TiO_2 menutupi permukaan substrat. Komposisi TiO_2 yang dominan menunjukkan bahwa kecepatan pertumbuhan oksida TiO_2 lebih cepat dibanding pertumbuhan oksida Al_2O_3 dan afinitas logam Ti terhadap oksigen lebih besar dibanding logam Al.



Gambar 5. Mekanisme reaksi dan pembentukan oksida pada paduan TiAl-Cr⁽⁴⁾



Gambar 6. Ilustrasi mekanisme *kirkendall* untuk pembentukan rongga⁽⁴⁾

Seiring dengan waktu dan naiknya temperatur, porositas (voids) mulai terbentuk pada antarmuka substrat dan kerak oksida yang merupakan mekanisme *Kirkendall effect* akibat difusi logam Ti yang cepat ke permukaan (**Gambar 6**). Karena ion Ti dan ion oksigen dalam oksida TiO_2 dapat berdifusi melalui oksida TiO_2 tersebut maka oksidasi juga bergerak ke arah substrat. Adanya porositas menyebabkan kerak oksida lepas dari permukaan.

Brady *et al.*⁽⁶⁾ mengatakan bahwa penambahan sebagian kecil unsur paduan terner pada paduan $\gamma\text{-TiAl}$ tidak menghasilkan pembentukan lapisan kerak Al_2O_3 yang kontinu tetapi hanya memperlambat pertumbuhan oksida campuran $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Seperti yang telah disebutkan sebelumnya, oksigen akan berdifusi kedalam oksida melalui voids yang terjadi dan juga dalam oksida TiO_2 , ion Ti dan ion oksigen dapat berdifusi ke dalam sehingga jika dalam paduan terdapat unsur Cr maka oksida TiO_2 dapat direduksi sehingga terbentuk Cr_2O_3 . Hal ini mengakibatkan pembentukan oksida TiO_2 akan turun dibandingkan jika tidak ada unsur Cr.

V. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil percobaan dan pembahasan yang telah dikemukakan maka dapat diambil beberapa kesimpulan dan saran sebagai berikut:

1. Penambahan unsur Cr sebesar 1% - 2% pada paduan TiAl-Cr menunjukkan ada dua fasa yaitu fasa $\gamma\text{-TiAl}$ dan $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$.
2. Penambahan unsur Cr mempengaruhi perilaku pembentukan oksida TiO_2 , Al_2O_3 dan Cr_2O_3 . Semakin besar kadar Cr dalam paduan maka semakin rendah pembentukan oksida TiO_2 dan semakin tinggi pembentukan oksida Al_2O_3 dan Cr_2O_3 .
3. Penambahan Cr hingga 2% ke dalam paduan TiAl pada oksidasi isothermal 900°C belum memberikan lapisan oksida dominan Al_2O_3 seperti yang diharapkan. Melibatkan unsur lain yang dapat mengontrol mobilitas oksigen yang berdifusi ke dalam melalui kekosongan pada oksida TiO_2 diharapkan menurunkan kecepatan oksidasi atau pembentukan oksida TiO_2 dengan cara penambahan unsur *dopant* yang dapat menurunkan konsentrasi oksigen.

DAFTAR PUSTAKA

1. Knippscheer, S., Frommeyer, G., "Intermetallic TiAl(Cr,Mo,Si) Alloys for Lightweight Engine Parts", Structure, Properties, and Applications, *A.E. Materilas*, 187-191, 1999.
2. Lee, J. K., Oh, M. H., Wee, D. M., "Long-term Oxidation Properties of Al-Ti-Cr Two-phase Alloys as Coating Materials for TiAl Alloys", *Intermetallics*, 10, 347-352, 2002
3. Leyens, C., Peters, M., Kaysser, W. A., "Oxidation-Resistant Coating for Application on High-Temperature Titanium Alloys in Aeroengines", *A.E. Materials*, 5, 265-269, 2000
4. Qin, G. W., Smith G. D. W, Inkson, B. J., Dunin-Borkowski, R., "Distribution Behaviour of Alloying Elements in $\alpha_2(\alpha)/\gamma$ Lamellae of TiAl-based Alloy", *Intermetillics*, 8, 945-951, 2000
5. Brady, M.P. dkk, "The Oxidation and Protection of Gamma Titanium Aluminides", *Journal of Metals*, 1996
6. Kim. J. H., Ha, T. K., Chang, Y. W., Lee, C. S., "High Temperature Deformation Behaviour of a Gamma TiAl Alloys- microstructural evolution and mechanism", *Metalurgical and Materials.*, 34A, 2165-2176, 2003
7. Yang, M.R., and Wu, S.K., "Oxidation resistance improvement of TiAl Intermetallics Using Surface Modification, " Bulletin of the College of Engineering, NTU, 2003.
8. Yamaguchi, N., Kaheyama, T., Yoshioka, T., amd Ohashi, O., "Effect of the Third Elements on High Temperature Oxidation Resistance of TiAl₃ Intermetallic Compounds", *Materials Transactions*, Vol. 43, No. 12, 2002.
9. Wang, F., Tang, Z., and Wu, W., "Effect of Chromium on Oxidation Resistance of TiAl Intermetallics", *Oxidation of Metals*, Vol. 48, No. 516, 1997.
10. Braun, R., Rovere, F., Mayrhofer, P.H., and Leyens, C., "Environmental Protection of Gamma TiAl Based Alloy Ti-45Al-8Nb by CrAlYN Thin Film and Thermal Barier Coatings", *Intermetallics*, 18, 2010.

THE THIRD INDONESIA PROCES METALLURGY (IPM III) CONFERENCE 2012

AULA TIMUR ITB, 4-5 DESEMBER 2012

PROCEEDING

Editor

M. Zaki Mubarok
Fikri Irsyad
Monita Sari
Awidia Eswandari Juwita
M. Rizki

DIDUKUNG OLEH:



PT FREEPORT INDONESIA

Affiliate of Freeport-McMoRan Copper & Gold



PT Newmont
Nusa Tenggara



TIMAH Outotec

antam

