

EFEK IMPLANTASI YTTRIUM DAN CERIUM TERHADAP SIFAT KETAHANAN OKSIDASI MATERIAL FeNiCr SELAMA SIKLUS TERMAL*)

Imam Kambali**, Tjipto Sujitno***, Kusnanto****

ABSTRAK

EFEK IMPLANTASI YTTRIUM DAN CERIUM TERHADAP SIFAT KETAHANAN OKSIDASI MATERIAL FeNiCr SELAMA SIKLUS TERMAL. Telah dilakukan penelitian tentang pengaruh implantasi elemen reaktif terhadap sifat ketahanan oksidasi material FeNiCr selama siklus termal. Elemen reaktif yang dipilih sebagai ion dopan adalah yttrium (Y) dan cerium (Ce). Tujuan utama penelitian ini adalah untuk mempelajari efek implantasi ion yttrium dan cerium serta menentukan kondisi optimum penambahan elemen reaktif tersebut untuk peningkatan ketahanan oksidasi material FeNiCr selama siklus termal. Sifat ketahanan oksidasi FeNiCr ditentukan dari tiga macam sample yang disediakan, yaitu FeNiCr yang tidak diimplantasi, FeNiCr yang diimplantasi dengan ion yttrium dan FeNiCr yang diimplantasi dengan ion cerium. Masing-masing ion diimplantasikan ke permukaan FeNiCr dengan energi dan arus yang tetap sebesar 100 keV dan 10 μ A, serta dengan waktu implantasi yang bervariasi dari 30 - 210 menit untuk mendapatkan dosis ion antara $0,864 \times 10^{17} - 6,050 \times 10^{17}$ ion/cm². Setiap sample selanjutnya dioksidasi selama siklus termal dengan kondisi 7 jam pemanasan, 16 jam pendinginan, laju aliran oksigen sebesar 0,021 cc/det, dan tekanan oksigen sebesar 2 Kgf/cm². Laju oksidasi dan pengelupasan oksida pada sampel ditentukan dari perubahan berat sampel tiap satuan luas permukaan sampel sebelum dan sesudah proses oksidasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa implantasi ion Y dan Ce pada material FeNiCr mampu meningkatkan ketahanan oksidasi material tersebut selama siklus termal pada suhu 900 °C. Ketahanan oksidasi tersebut lebih baik dibandingkan dengan sample yang tidak diimplantasi. Kondisi optimum penambahan yttrium dan cerium masing-masing dicapai pada dosis $5,186 \times 10^{17}$ ion/cm² dan $3,457 \times 10^{17}$ ion/cm². Implantasi yttrium mampu menunjukkan efektivitas yang lebih baik dibandingkan dengan cerium dalam meningkatkan ketahanan oksidasi FeNiCr selama siklus termal.

Kata kunci: Implantasi, Yttrium, Cerium, Akselerator, Ketahanan oksidasi, FeNiCr, Siklus termal

ABSTRACT

THE EFFECT OF YTTRIUM AND CERIUM IMPLANTATION UPON THE OXIDATION RESISTANCE OF FeNiCr ALLOY DURING THERMAL CYCLING. The investigation on the effect of yttrium (Y) and cerium (Ce) implantations upon the oxidation resistance of FeNiCr alloy during thermal cycling has been carried out. The aims of the investigation were to study effect of Y and Ce ions implantation

-
- *) Penelitian Tugas Akhir untuk memenuhi sebagian persyaratan kelulusan Sarjana pada program studi Teknik Nuklir-UGM, Yogyakarta.
** Staf Bidang Siklotron, P2RR-BATAN Serpong.
*** Pembimbing I (Peneliti di Bidang Akselerator, P3TM-BATAN Yogyakarta).
**** Pembimbing II (Dosen dan Ketua Jurusan Teknik Fisika-UGM, Yogyakarta).

as well as to determine the optimum condition of these reactive elements addition to increase the oxidation resistance of FeNiCr alloy during thermal cycling. The oxidation resistance of FeNiCr was determined from the three kinds of prepared-samples, i.e. : non-implanted-FeNiCr, yttrium-ion-implanted-FeNiCr, and cerium-ion-implanted-FeNiCr. The implantation processes were done by using P3TM-BATAN's accelerator. The ions were implanted to the alloy's surface with the constant energy and current of 100 keV and 10 μ A, and with variable time of 30 - 210 minutes respectively, to vary the ion doses of 0.864×10^{17} - 6.050×10^{17} ions/cm². Each sample was then oxidized during thermal cycling by the oxygen flow of 0.021 cc/sec, and with the conditions of heating at 900 °C for 7 hours and cooling down for 16 hours. The oxidation rate and oxide spalling were determined from the sample's weight gain per unit area of sample's surface just before and after the oxidation process. The result of the investigation indicated that yttrium and cerium ions implantation could increase the oxidation resistance of FeNiCr alloy during thermal cycling at 900 °C. This oxidation resistance was better than that of non-implanted sample. The optimum condition of yttrium and cerium addition was reached on the ion doses of 5.186×10^{17} ions/cm² and 3.457×10^{17} ions/cm² respectively. The yttrium implantation could perform better effectiveness than cerium in the case of enhancing the oxidation resistance of FeNiCr during thermal cycling.

Keywords : Implantation, Yttrium, Cerium, Accelerator, Oxidation resistance, FeNiCr alloy, Thermal cycling.

PENDAHULUAN

Material seperti elemen pemanas baik yang berupa lembaran maupun kawat, konstruksi mesin penukar panas, lembaran untuk reaktor kimia yang harus tahan terhadap operasi suhu tinggi banyak digunakan di berbagai industri, misalnya industri kimia, pembangkit daya konvensional, dan pembangkit daya nuklir. Material yang tahan terhadap suhu tinggi antara lain paduan FeNiCr dan FeCrAl [1]. Di bidang teknologi nuklir, material tersebut digunakan untuk *vessel* dan *piping system* (dalam reaktor termal), material struktur (dalam reaktor cepat), *container* untuk limbah radioaktif, dan sebagainya [2].

Ketahanan material terhadap operasi suhu tinggi adalah dikarenakan selama beroperasi mampu membentuk lapisan oksida pelindung (*protective oxide layer*) seperti khrom oksida (Cr₂O₃) dan aluminium oksida (Al₂O₃). Oksida yang terbentuk ini mampu melindungi komponen logam pada suhu tinggi karena laju pertumbuhan oksidanya lambat, volatilitas rendah dan stabilitas termodinamikanya tinggi [3].

Meskipun oksida yang terbentuk pada permukaan material bersifat protektif, namun karena adanya *stress* dalam pertumbuhan oksidanya sendiri, *strain* yang dihasilkan oleh peristiwa mekanis di dalam komponen pada saat diperbaiki, ataupun *stress* yang muncul dari proses siklus termal (*thermal cycling*) akibat perbedaan koefisien ekspansi termal antara oksida dengan material induknya (*base material*), maka lapisan proteksi yang telah terbentuk cenderung mengelupas [1]. Selain itu, jika elemen-elemen paduan mempunyai kelarutan yang besar dan oleh sebab itu material teroksidasi secara internal maka efektivitasnya dalam membentuk lapisan pelindung akan berkurang [4].

Pengelupasan lapisan oksida ini bisa menjadi masalah yang serius jika tidak ditangani dengan baik dan tepat. Dengan demikian perlu dilakukan pengendalian secara preventif untuk menghambat pengelupasan tersebut. Hal ini akan lebih baik daripada memperbaiki material setelah terjadi degradasi yang biayanya akan jauh lebih besar.

Peningkatan ketahanan oksidasi suatu material memerlukan suatu rekayasa permukaan karena oksidasi biasanya dimulai dari permukaan material. Salah satu metode yang digunakan untuk tujuan tersebut adalah teknik implantasi ion, yaitu suatu teknik untuk menambahkan atau mengimplantasikan atom asing (seperti yttrium dan cerium) ke dalam material target. Kelebihan teknik implantasi ion untuk *surface treatment* dibandingkan dengan teknik konvensional antara lain kedalaman dan dosis atom dapat dikendalikan dengan akurat, prosesnya cepat (dalam orde menit), tidak ada *thermal stress* sebab tidak melibatkan besaran panas dan tidak terjadi perubahan dimensi (distorsi) yang berarti [1,5,6].

Unsur yang ditambahkan atau diimplantasikan dalam material tersebut dinamakan elemen reaktif. Unsur-unsur yang termasuk dalam elemen reaktif, antara lain yttrium (Y), cerium (Ce), zirconium (Zr), hafnium (Hf), dan titanium (Ti). Elemen reaktif tersebut dapat berperan sebagai penyetabil dan penambah daya lekat (*adherence*) dari lapisan oksida protektif yang telah terbentuk sehingga menjadi kuat walaupun terjadi *thermal cycling* [7]. Bertambahnya daya lekat lapisan oksida yang telah terbentuk akan memberikan efek terhadap komponen, disamping kekerasan permukaannya meningkat, umur pemakaian komponen juga akan lebih lama sehingga secara ekonomi juga akan sangat menguntungkan [1].

Melalui penelitian ini, pengaruh penambahan yttrium dan cerium terhadap sifat ketahanan oksidasi material FeNiCr dapat dipelajari. Di samping itu, dapat ditentukan pula kondisi optimum penambahan elemen reaktif tersebut untuk meningkatkan sifat ketahanan oksidasi material FeNiCr selama siklus termal. Dengan demikian akan dapat diperoleh material yang lebih tahan terhadap degradasi selama material tersebut diaplikasikan pada suhu tinggi.

DASAR TEORI

Dosis Ion Dopan

Berdasarkan definisi proses implantasi ion, parameter-parameter proses implantasi ion yang akan mempengaruhi hasil akhir sesuai yang diinginkan adalah energi ion, nomor dan massa ion, nomor dan massa atom sasaran (jenis bahan), kemurnian material dan dosis ion.

Dosis ion merupakan banyaknya ion persatuan luas permukaan material yang diimplantasi. Besarnya dosis tersebut sebagai fungsi arus ion dan lamanya proses implantasi yang secara matematis dapat dihitung berdasarkan persamaan [1,5,6,7]:

$$D = \frac{1}{qeA} \int_0^t Idt \quad (1)$$

Jika arus ion dibuat konstan, maka :

$$D = \frac{I.t}{qeA} \quad (2)$$

dengan : I : arus ion (Amper)
t : lamanya proses implantasi (detik)
q : *charge state* (+1, +2, +3, ...)
e : muatan elektron ($1,602 \times 10^{-19}$ coulomb)
A : luas berkas ion (cm^2)
D : dosis ion (ion/cm^2)

Kinetika Oksidasi dan Pembentukan Lapisan Oksida

Proses pembentukan lapisan atau kerak oksida (*oxide layer or scalling*) merupakan reaksi elektrokimia. Sebagai contoh untuk logam divalen M, reaksi yang terjadi adalah [8,9] :



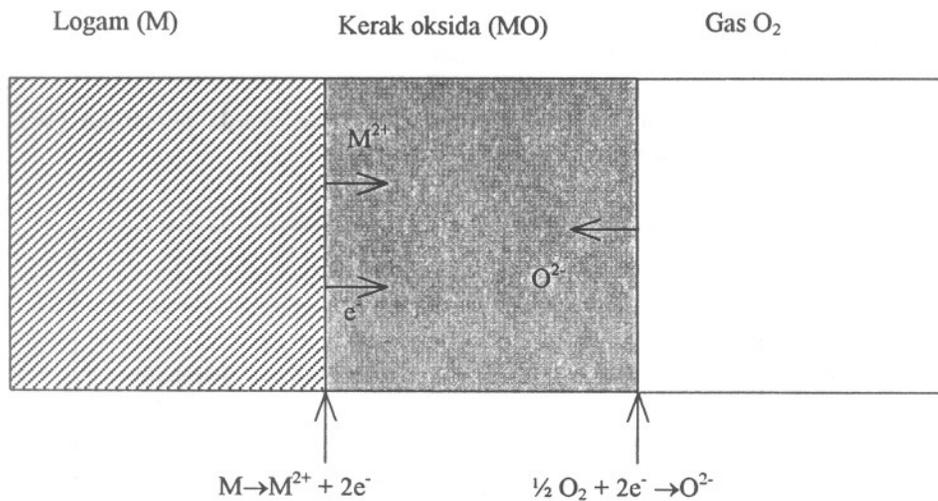
Reaksi diatas terdiri dari setengah reaksi oksidasi dan reduksi. Setengah reaksi oksidasinya (pembentukan ion logam) terjadi pada batas permukaan kerak-logam, yaitu :



Sedangkan setengah reaksi reduksinya (pembentukan ion oksigen) terjadi pada batas permukaan gas-kerak , yaitu :



Proses yang diuraikan di atas dapat ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Mekanisme pembentukan lapisan oksida pada suatu logam [10].

Untuk selain logam divalen, mekanisme reaksinya adalah:



Laju oksidasi dapat ditentukan dengan menimbang berat oksida yang terbentuk sebagai fungsi waktu. Ketika oksida yang terbentuk tidak berpori dan mengikat kuat permukaan logam, laju oksidasi ditentukan oleh difusi ion, sehingga hubungan antara berat oksida tiap satuan luas (W) dan waktu (t) adalah parabolik dengan persamaan [8,9]:

$$W^2 = K_1t + K_2 \quad (7)$$

Jika oksida yang terbentuk berpori dan mudah mengelupas, laju oksidasinya adalah linier dengan persamaan:

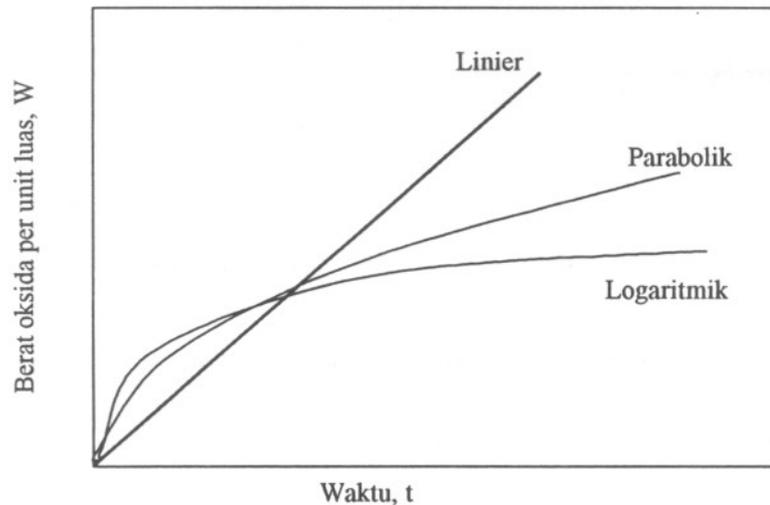
$$W = K_3t \quad (8)$$

Sedangkan jika oksida yang terbentuk sangat tipis dan terjadi pada suhu rendah, laju oksidasinya berbentuk logaritmik dengan persamaan:

$$W = K_4 \log (K_5 t + K_6) \quad (9)$$

dengan K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5 dan K_6 adalah konstanta.

Secara skematis, hubungan antara perubahan berat oksida persatuan (W) dan waktu (t) dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Tiga macam kriteria oksidasi [8,9].

CARA KERJA DAN PENELITIAN

Persiapan Sampel

1. Material FeNiCr dipotong menjadi kepingan sebanyak 15 sampel dengan ukuran $10 \times 13 \times 0,01$ mm.
2. Sampel dihaluskan dengan kertas amplas dari ukuran 120 mesh hingga 2000 mesh, dilanjutkan dengan proses pemolesan dengan pasta intan $1 \mu\text{m}$ hingga diperoleh permukaan yang betul-betul rata dan mengkilap seperti cermin.

3. Sampel dimasukkan ke dalam *beaker glass* 200 mL yang diisi dengan alkohol 90 % sebanyak 100 mL.
4. *Beaker glass* yang berisi sampel dimasukkan dalam penggetar ultrasonik yang telah diisi dengan air suling 1 Liter selama 30 menit.
5. Sampel dikeringkan pada suhu 125 °C dalam oven selama 125 menit.

Proses Implantasi

Proses implantasi ion yttrium dan cerium dilakukan dengan menggunakan fasilitas akselerator implantasi ion energi rendah 150 keV/2 mA rakitan Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Maju (P3TM)-BATAN. Dalam pelaksanaan implantasi ion, dosis ion divariasikan dengan cara mengubah waktu lamanya proses implantasi (30 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit, 150 menit, 180 menit, dan 210 menit), sedangkan energi dan arus ion dipertahankan sebesar 100 keV dan 10 μ A.

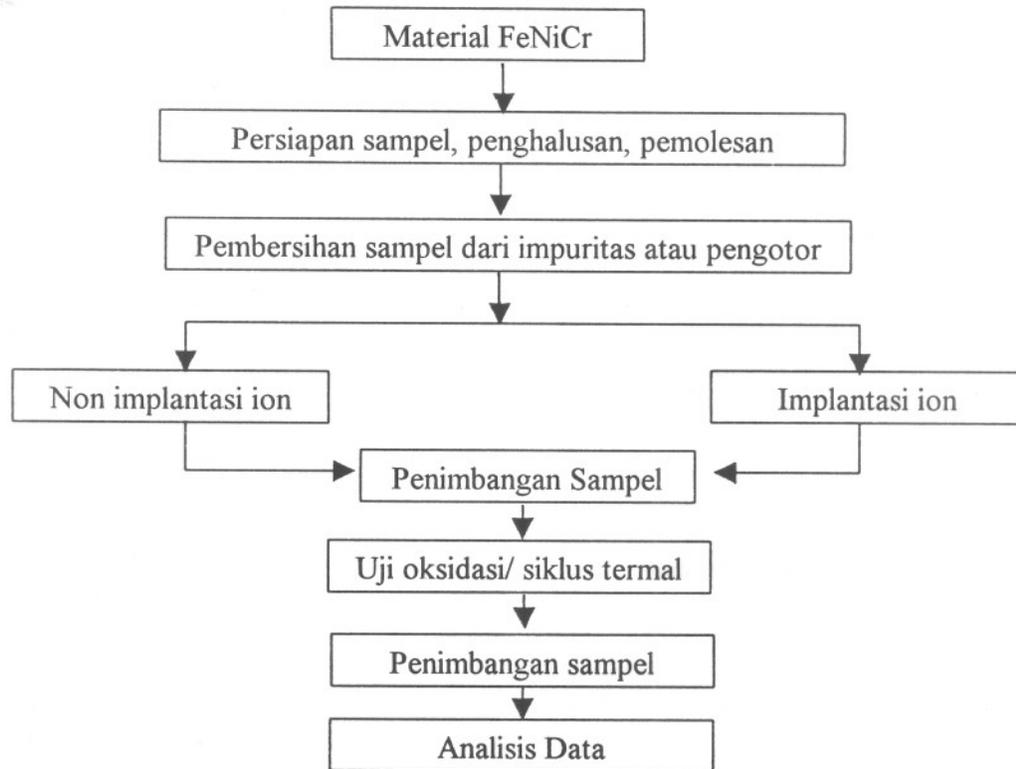
Uji Oksidasi (Siklus Termal)

Proses oksidasi/siklus termal dilakukan dengan menggunakan oven merk Lindberg/Blue M, Model 55846, serial 939445-L, Volt/Amp.: 208/240, Hertz: 50, Watt: 3830 dan *max. temp.*: 1100 °C. Dalam pelaksanaannya, contoh cuplikan dipanaskan pada suhu 900 °C. Uji siklus termal dilaksanakan pada kondisi pemanasan 7 jam dan waktu pendinginan 16 jam. Uji siklus termal secara keseluruhan berlangsung selama 28 jam pemanasan dan 64 jam pendinginan.

Pengukuran Berat Oksida

Pengukuran perubahan berat material (g/cm^2) sebagai akibat siklus termal dilakukan dengan menggunakan neraca analitis merk SATORIUS GMBH, *type* 2434, *Fabr. Nr.*: 3005021 dengan ketelitian 0,01 mg.

Secara skematik, keseluruhan tahapan pelaksanaan penelitian dapat ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Diagram alir pelaksanaan penelitian

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini dipilih material Fe-20%Ni-25%Cr (Baja Austenitik AISI Tipe 310), karena material ini banyak digunakan sebagai perangkat dalam suatu proses yang menggunakan temperatur tinggi. Penambahan yttrium maupun cerium pada permukaan FeNiCr menyebabkan atom-atom oksigen lebih mudah berdifusi dan berikatan dengan elemen reaktif untuk membentuk lapisan oksida yttrium dan oksida cerium yang terjadi pada batas permukaan kerak-paduan. Reaksi oksidasi untuk yttrium dan cerium adalah sebagai berikut:

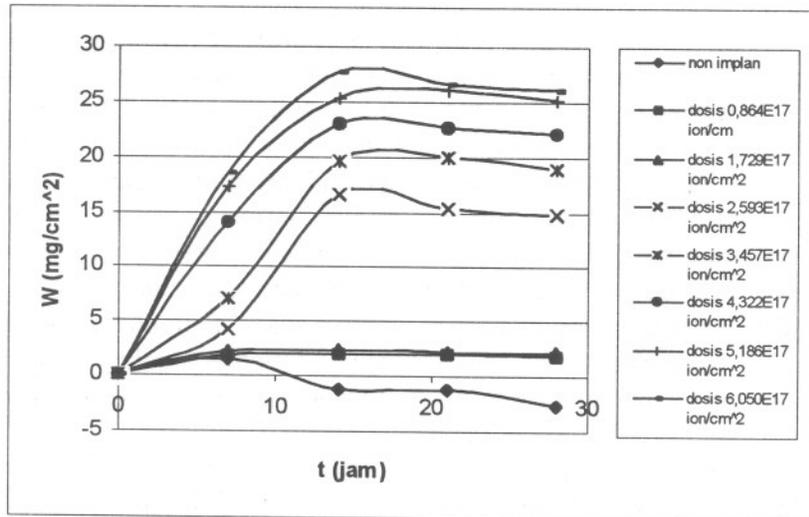


Ion-ion Y dan Ce yang membawa elektron ini selanjutnya bergerak mendekati oksigen dengan melepaskan elektron. Di sisi lain, oksigen juga bergerak dengan arah yang berlawanan dengan ion-ion tersebut sambil menangkap elektron yang dilepaskan Y maupun Ce. Dalam hal ini oksigen tereduksi membentuk ion oksigen (yang terjadi pada permukaan gas-kerak) dengan persamaan:

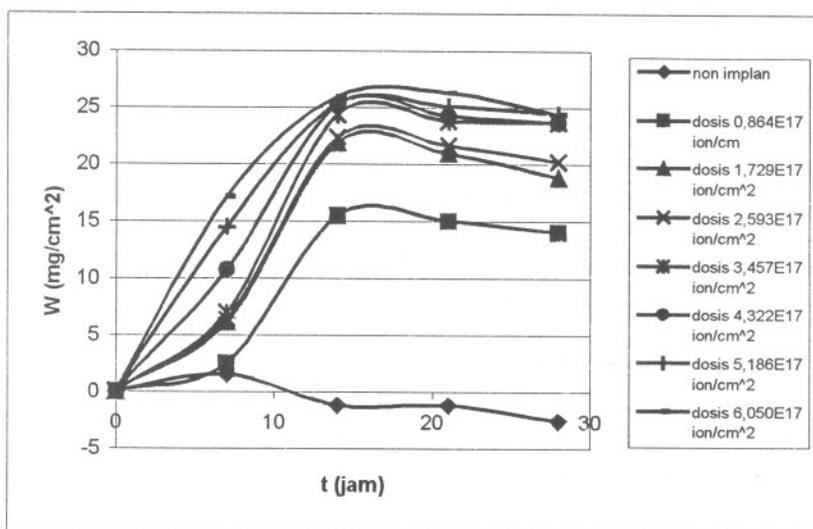


Secara keseluruhan, antara kedua jenis ion (kation Y^{3+} atau Ce^{3+} dan anion O^{2-}) terjadi reaksi untuk membentuk Y_2O_3 atau Ce_2O_3 melalui nukleasi. Nukleasi oksida yang berlanjut akan menyebabkan pertumbuhan lateral menjadi suatu film yang kontinyu. Oksida yang stabil dan tidak mudah menguap diharapkan tetap tinggal pada permukaan FeNiCr sehingga mampu melindungi paduan tersebut selama siklus termal.

Secara umum, hasil penelitian menunjukkan bahwa implantasi elemen reaktif baik yttrium (Y) maupun cerium (Ce) pada permukaan material FeNiCr dapat menaikkan laju oksidasi, seperti yang terlihat pada Gambar 4a dan 4b.



Gambar 4a. Profil kinetika oksidasi FeNiCr yang diimplantasi dengan ion Y



Gambar 4b. Profil kinetika oksidasi FeNiCr yang diimplantasi dengan ion Ce

Melalui pengamatan perubahan berat sampel, terlihat adanya pertambahan berat sebagai akibat proses oksidasi yang disebabkan oleh adanya penangkapan atom-atom oksigen menjadi oksida. Selanjutnya laju oksidasi cenderung mendatar sebagai akibat terhentinya proses oksidasi lebih lanjut. Namun akibat adanya proses siklus termal, terjadi pengelupasan pada lapisan oksida yang telah terbentuk. Hal ini terlihat dari pengurangan berat sampel yang rata-rata terjadi pada waktu oksidasi lebih dari 14 jam.

Pada sampel yang diimplantasi dengan ion Y atau Ce, pengelupasan tidak sampai terjadi pada material induk, sedangkan untuk sampel yang tidak diimplantasi, ternyata setelah proses siklus termal selama 7 jam terjadi pengelupasan sampai pada material induk. Pada material yang diimplantasi dengan dosis yang cukup tinggi terjadi perubahan yang cukup cepat, baik dari segi pertambahan berat maupun pengelupasan oksida. Fenomena ini memberikan indikasi bahwa penambahan Y atau Ce sebagai elemen reaktif yang terlampaui banyak justru akan mempercepat laju oksidasi sehingga mempertebal lapisan oksida yang justru berakibat kurang efektif.

Dalam rentang dosis antara $0,864 \times 10^{17}$ – $6,050 \times 10^{17}$ ion/cm², kondisi optimum untuk meningkatkan ketahanan oksidasi material FeNiCr yang diimplantasi dengan ion Y selama siklus termal dicapai pada dosis $5,186 \times 10^{17}$ ion/cm². Sedangkan untuk material FeNiCr yang diimplantasi dengan ion Ce, kondisi optimum tersebut dicapai pada dosis $3,457 \times 10^{17}$ ion/cm².

Pada kondisi optimum ini, laju pengelupasan oksida yttrium lebih rendah dibandingkan dengan laju pengelupasan oksida cerium, yaitu masing-masing sebesar $0,0209 \text{ mg/cm}^2\text{s}$ untuk lapisan oksida yttrium dan $0,05 \text{ mg/cm}^2\text{s}$ untuk oksida cerium. Dengan kondisi dan dosis yang sama, implantasi ion yttrium menunjukkan efektifitas yang lebih baik dalam meningkatkan ketahanan oksidasi material FeNiCr selama siklus termal pada suhu 900°C dibandingkan dengan implantasi ion cerium.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilaksanakan dapat diambil kesimpulan:

1. Material FeNiCr yang diimplantasi dengan ion yttrium dan cerium mempunyai sifat ketahanan oksidasi yang lebih baik dibandingkan dengan yang tidak diimplantasi.
2. Kondisi optimum untuk meningkatkan ketahanan oksidasi FeNiCr selama siklus termal pada suhu 900°C dicapai ketika dosis ion yttrium sebesar $5,186 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ dan dosis ion cerium sebesar $3,457 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$.
3. Implantasi ion yttrium lebih efektif dalam meningkatkan ketahanan oksidasi material FeNiCr dibandingkan dengan implantasi ion cerium.

UCAPAN TERIMA KASIH

Melalui kesempatan ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah membantu terselesainya penelitian ini, antara lain:

1. Semua staf Bidang Akselerator, P3TM-BATAN, Yogyakarta.
2. Ir. Mudjijana, M.Eng., Dosen di Jurusan Teknik Mesin, UGM, Yogyakarta.

DAFTAR PUSTAKA

1. B.A. TJIPTO SUJITNO, SUDJATMOKO, S. SULAMDARI, L. SUSITA, "Pengaruh Siklus Termal pada Material FeNiCr yang Diimplantasi dengan Elemen Reaktif", *Laporan Teknis Uspen*, P3TM-BATAN, Yogyakarta, (2000).
2. BENJAMIN M.Ma., "Nuclear Reactor Material and Applications", Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, (1983).

3. W.J. QUADAKKERS, T. MALCOW, H. NICKEL, and A.C. FILEMONOWICS, "The Effect of Major and Minor Alloying Elements on the Oxidation Limited Life of FeCrAl-Based Alloys", **Proceedings of the 2nd International Conference on Heat Resistant Materials**, ASM International, USA, (1995).
4. M.G. FONTANA, "Corrosion Engineering", 3rd edition, Mc Graw Hill Book Company, Singapore, (1987).
5. G. DEARNALEY, P.D. GOODE, W.S. MILLER, and J.F. TURNER, "Ion Implantation", North Holland Publishing Company, Amsterdam, (1973).
6. J.W. MAYER, "Ion Implantation in Semiconductor", Academy Press, New York, (1970).
7. D. SOEMBOGO, "Efek Implantasi Ion Yttrium terhadap Ketahanan Korosi Baja Tahan Karat Austenitik Jenis 316L", **Skripsi**, Jurusan Teknik Nuklir, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, (1999).
8. J.M. WEST, "Basic Corrosion and Oxidation", Ellis Harword Limited, England, (1980).
9. J.C. SCULLY, "The Fundamentals of Corrosion", 2nd edition, Pergamon Press, England, (1987).
10. W.D. CALLISTEN, "Material Science and Engineering", 3rd edition, John Willey and Sons, Inc., New York, (1994).