

DEPOSISI LAPISAN TIPIS KERAMIK KOMPOSIT YSZ/ Al_2O_3 DENGAN METODA ELEKTROPORETIK

Kemas A. Zaini Thosin

Pusat Penelitian Fisika, LIPI,

Gedung 442, Kawasan PUSPIPTEK, Serpong, Tangerang-Banten, 15314,
Telp/Fax: (021)7560570/7560554, email: kema001@lipi.go.id

Abstrak

Masalah crack yang timbul akibat residual stress dan proses sintering adalah masalah yang sangat kritis dalam proses deposisi lapisan tipis keramik pada substrat material logam. Tujuan penelitian ini adalah melakukan investigasi proses pembuatan lapisan tipis keramik komposit YSZ/ Al_2O_3 di atas substrat stainless steel dengan metoda elektroporetik (electrophoresis deposition methods, EPD), sebagai solusi danantisipasi masalah ini. Larutan suspensi koloid dibuat atas komposisi solid loading serbuk YSZ dan Al_2O_3 dengan binder dan dispersan dalam pelarut etanol dan air. Karakteristik dan optimasi larutan dicari dengan pengamatan pengaruh komposisi masing masing solid loading dan pelarut terhadap laju deposisi dalam membentuk lapisan tipis yang berkualitas baik. Proses sintering didisain atas dasar data TGA/DTA komposit YSZ/ Al_2O_3 . Struktur mikro permukaan dan penampang lintang hasil lapisan sebelum dan sesudah proses sintering dianalisa menggunakan SEM dan EDS. Penelitian ini berhasil mendapatkan komposisi optimal larutan suspensi koloid dan disain perlakuan panas proses sintering lapisan tipis keramik komposit YSZ/ Al_2O_3 pada permukaan substrat material AISI 316L.

Kata kunci: Electrophoresis, ceramic to metal coatings, sintering, residual stress

1. Pendahuluan

Material logam memiliki banyak keterbatasan dalam penggunaannya pada lingkungan ekstrim panas, asam dan tekanan tinggi. Material logam akan mengalami korosi, erosi dan degradasi. Perbaikan performa material logam agar dapat digunakan pada lingkungan ekstrim semacam itu, dapat dilakukan dengan cara melapisi logam tersebut dengan paduan logam lain atau oksida logam berupa material keramik sebagai lapisan pelindung. Pembuatan material dengan struktur khusus untuk lapisan tipis (Smiovic, et.al, 2000), nanokomposit multilayer (Hadraba, et.al, 2004) akhir-akhir ini menjadi kajian yang menarik. Karena pembentukan material ini dapat dikontrol maka penelitian pembuatan material ini semakin meluas diminati dalam bidang material proses (Boccacinni & Zhitomirsky, 2002). Struktur material biasanya dibangun diantaranya dengan metoda pengabutan kimia (chemical vapour deposition, CVD), pengabutan elektron (electron beam vapour deposition, EBPVD), sol-gel dan lain-lain yang membutuhkan waktu dan mahal. Metoda elektropoeris (Electrophoresis deposition, EPD) merupakan cara yang sangat murah dan memungkinkan untuk menghasilkan lapisan tipis maupun tebal pada bentuk substrat yang kompleks.

Dalam proses EPD, butir partikel bermuatan yang terdispersi dalam media cair, bergerak dan terdeposisi ke arah permukaan substrat yang berperan sebagai elektroda dalam medan listrik dan tegangan arus DC. Kunci keberhasilan proses EPD dalam deposisi partikel adalah terletak pada preparasi suspensi yang stabil (Besra & Liu, 2007). Stabilitas dispersi larutan suspensi terutama sekali dipengaruhi oleh gaya intraksi antar partikel dalam larutan, yaitu gaya elektrostatis dan gaya van der Waals. Dengan kata lain, probabilitas terjadi koagulasi pada sistem dispersi tergantung pada resultan kedua gaya ini. Secara umum dipahami bahwa stabilitas larutan suspensi dapat dipengaruhi komposisi suspensi diantaranya jumlah partikel terdispersi (solid loading), zat pelarut dan aditif (Singh, 2005) sedemikian rupa sehingga resultan gaya yang dibutuhkan pada partikel bermuatan dapat menghindarkan penggumpalan partikel. Karena itu kendali jumlah partikel, zat pelarut dan zat aditif dalam larutan suspensi EPD sangat menentukan dalam mendapatkan densitas deposit partikel. Dengan mengatur tingkat kestabilan koloid dari suspensi EPD, kontrol porositas dan densitas dari lapisan dapat dilakukan. Hal inilah yang membuat EPD memiliki kelebihan dari metode lainnya selain juga kelebihan-kelebihannya yang lain seperti kemampuannya membuat lapisan tipis maupun tebal pada substrat yang berbentuk kompleks, mikrostruktur yang terkontrol, proses yang sederhana, peralatan yang murah dan laju deposisi yang tinggi.

Pada penelitian ini telah dikaji pembuatan lapisan komposit keramik Al_2O_3/YSZ (*yttria stabilized zirconia*) sebagai lapisan pelindung substrat material logam dengan metode yang murah dan mudah dilakukan di Indonesia yaitu metode *electrophoretic deposition* (EPD). Selain itu pembuatan lapisan komposit menjadi suatu hal yang menarik tidak hanya dilihat dari aspek kombinasi sifat-sifat mekanik yang unggul dari 2 atau lebih material yang berbeda dalam satu komponen misalnya kekerasan (*hardness*) yang tinggi pada alumina dipadukan dengan ketangguhan (*toughness*) yang tinggi pada zirconia, tetapi juga aspek fungsional dari masing-masing material dimana alumina dapat berfungsi sebagai perintang oksigen dan zirconia sebagai perintang termal.

2. Bahan dan Metode Penelitian

Penelitian yang dilakukan dengan mengacu kepada penelitian yang telah dilakukan sebelumnya dan berdasarkan prosedur eksperimen dari beberapa referensi terkait untuk memperoleh hasil yang optimal. *Prior-art* penelitian tersebut sangat penting dilakukan untuk mengatasi keterbatasan alat dan untuk merancang konsep penelitian yang akan dilakukan sehingga tidak mengulangi penelitian yang sudah ada melainkan mencari upaya baru untuk memperoleh hasil yang diharapkan.

Persiapan Larutan Suspensi Al_2O_3 dan YSZ

Larutan suspensi keramik dibuat dengan solid loading berupa serbuk alumina (Al_2O_3 nano tech.) dan zirconia (YSZ) (keduanya: Kanto Chem.co.) dilarutkan dengan *solvent* berupa air murni H_2O dan *ethanol* (99.8%), garam *ammonium poliakrilat* dengan berat molekul 8,000-10,000 g/mol sebagai dispersan dan *polyacrylate* sebagai binder (keduanya: Chukyo Yuchi co.). Penambahan dispersan pada larutan suspensi bertujuan untuk menghasilkan suspensi keramik yang stabil dan tidak mudah mengendap. Sedangkan tujuan dari penambahan binder yaitu sebagai pengikat antar partikel pada permukaan substrat sehingga membantu mencegah *crack* selama proses pengeringan pada suhu ruang. Komposisi larutan suspensi yang digunakan pada penelitian ini berdasarkan komposisi optimal yang pernah dicapai pada penelitian sebelumnya (Herbani, 2008). Komposisi untuk 100 ml larutan suspensi seperti yang disajikan pada Tabel 1. Larutan suspensi kemudian dicampur dan diaduk dengan pengaduk magnet paling tidak selama 5 jam sebelum digunakan.

	Solid Loading	Solvent (ml)		Dispersant	Binder	Voltage(volt)
		H ₂ O	etanol			
Al_2O_3	3.5 g	80	20	1 cc	1 cc	10
YSZ	7 g	80	20	1 cc	1 cc	10

Tabel 1. Komposisi untuk 100cc larutan suspensi dan kondisi tegangan EPD

Material Substrat

Substrat yang digunakan dalam penelitian ini adalah baja austenitik AISI 316L dengan komposisi tercantum pada table 2. Material ini dikenal cukup tahan panas, pemilihannya dengan mempertimbangkan proses perlakuan panas pada proses sintering. Bahan dipotong membentuk kupon diameter 12mm dan tebal 1.5 mm, kemudian plat diberi lobang di bagian atas dengan diameter 1,5 mm untuk mengaitkan kawat nikel untuk keperluan proses EPD. Sebelum proses EPD, sampel digosok dengan kertas amplas bernomor 150 dilanjutkan dengan agitasi ultrasonic dalam larutan acetone.

Elemen	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	S	P
Wt.%	Balance	0.02	0.45	1.78	11.76	17.20	2.40	0.006	0.027

Tabel 2. Komposisi sampel AISI 316L baja austenitik

Proses EPD

Proses pelapisan komposit keramik pada permukaan sampel dilakukan dengan pencelupan sampel dalam suspensi Al_2O_3 dan YSZ secara bergantian sehingga didapatkan lapisan komposit keramik laminar di atas permukaan substrat. Sampel ditempatkan di antara dua elektroda yang diberi beda tegangan konstan sebesar 10 volt dan arus listrik 0,8 mA. Lama waktu pendeposisian disesuaikan dengan ketebalan masing-masing lapisan yang

diinginkan. Selanjutnya substrat yang telah dilapisi komposit keramik ini dikeringkan perlahan-lahan selama 24 jam pada temperatur dan kelembaban ruang.

Proses Perlakuan Panas

Selanjutnya sample dipanaskan pada suhu 450°C selama 2 jam untuk menghilangkan senyawa organik dari binder dan dispersan dari larutan suspensi yang ada dalam komposisi kimia lapisan. Kemudian sampel dimasukkan dalam tungku untuk proses perlakuan panas pada suhu 1100°C selama 2 jam guna mendapatkan lapisan keramik matang. Pada sampel dilakukan penimbangan massa sebelum dan sesudah proses EPD untuk mengetahui massa lapisan yang terbentuk. Sedangkan mikrostruktur lapisan keramik sebelum dan sesudah proses sinter diamati dengan SEM dan distribusi elemen kimiadialisa dengan EDS.

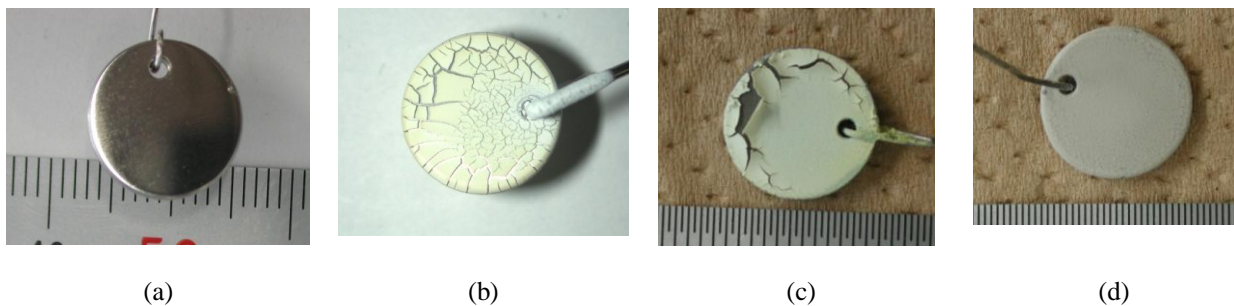
3. Hasil dan Pembahasan

Optimasi larutan suspensi EPD

Komposisi kimia larutan suspensi mempengaruhi besaran dan sifat listrik larutan, besaran dan sifat listrik ini berkaitan langsung dengan homogenitas deposisi dan berpengaruh pada kualitas lapisan EPD. Parameter penting pada larutan suspensi adalah sebagai berikut; ukuran partikel, konstanta dielektrik cairan, konduktivitas suspensi, viskositas suspensi, zeta potensial dan stabilitas suspensi. Secara teoritis proses EPD diberikan pada Persamaan 1 (L.Besra, 2006),

$$w = \frac{3}{2} C \cdot \epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot \zeta \cdot \left(\frac{1}{\eta} \right) \cdot \left(\frac{E}{L} \right) \cdot t \quad (1)$$

Dimana w adalah masa partikel terdeposisi, C konsentrasi partikel, ϵ_o permitivitas vakum, ϵ_r permitivitas relatif pelarut, ζ zeta potensial partikel, η viskositas larutan, E potensial listrik, L jarak elektroda dan t waktu. Parameter zeta potensial adalah faktor penentu keberhasilan proses EPD, karena potensial partikel ini mempengaruhi (i) stabilitas suspensi, (ii) menentukan arah migrasi partikel, (iii) pada akhirnya mempengaruhi rapat jenis deposit. Idealnya parameter zeta potensial diukur dalam karakterisasi suspensi, untuk ini diperlukan alat ukur khusus. Karena keterbatasan alat ukur, penelitian sebelumnya (Herbani, 2008) melakukan optimasi dengan model statistik. Penelitian ini menggunakan komposisi hasil optimasi ini.



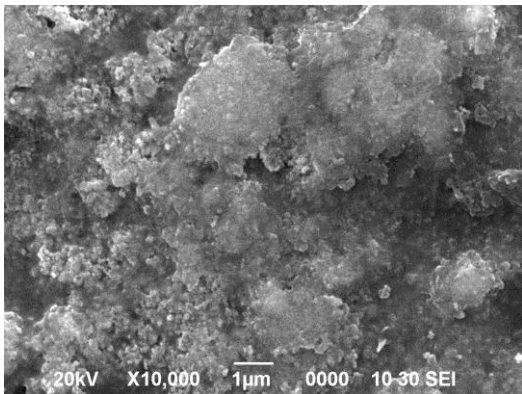
Gambar 1. Hasil optimasi deposisi EPD (a) sampel sebelum EPD, (b) setelah EPD terjadi crack, pecah dalam proses pengeringan (c) setelah EPD terkelupas dan (d) pada komposisi optimal menghasilkan lapisan yang halus, rata, homogen dan tidak terjadi crack

Dengan komposisi kimia yang tepat maka proses EPD akan berjalan dimana partikel akan tersusun rapi di permukaan elektroda substrat membentuk lapisan yang homogen. Karena itu sangat penting melakukan karakterisasi larutan suspensi sebelum digunakan dalam proses EPD. Contoh-contoh hasil deposisi EPD dari usaha optimasi disajikan pada gambar 1. Menampilkan ilustrasi optimasi deposisi EPD (a) sampel tanpa lapisan sebelum EPD, (b) setelah EPD pada lapisan terjadi crack, pecah dalam proses pengeringan (c) setelah EPD terkelupas dan (d) pada komposisi optimal menghasilkan lapisan yang halus, rata, homogen dan tidak terjadi crack.

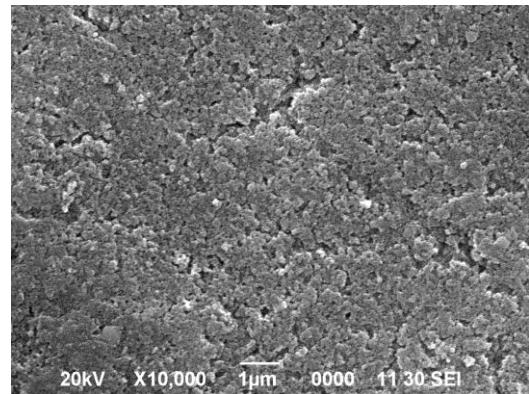
Sintering lapisan komposit keramik

Setelah proses EPD diperlukan proses selanjutnya yaitu perlakuan panas. Berbeda dengan metode deposisi lainnya, dimana deposisi keramik dilakukan dalam keadaan sudah sinter atau dalam fasa plasma, maka pada proses EPD deposisi keramik mentah (*green deposit*) memerlukan proses perlakuan panas untuk mendapatkan struktur keramik sinter. Dari percobaan data TGA/DTA untuk Al_2O_3 dan YSZ (Li Jia, et.al, 2006) bahwa sintering terjadi

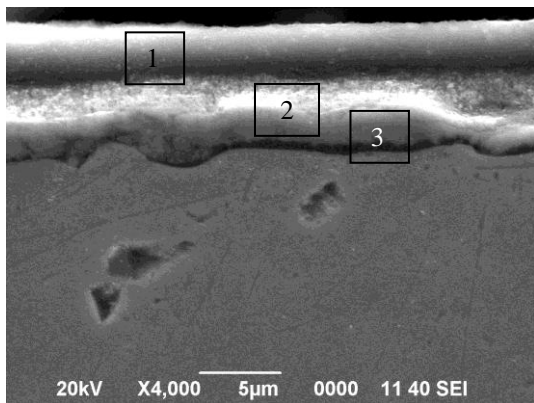
pada temperatur 1400°C untuk YSZ dan 1100°C untuk Al₂O₃. Selain itu pada pemanasan sampai 900°C pada YSZ terjadi elongasi positif 1% sedangkan pada Al₂O₃ elongasi negatif -2%. Fenomena perbedaan elongasi ini menguntungkan untukantisipasi efek residual stress pada lapisan yang bisa menimbulkan kerusakan berupa retak dan pecahnya lapisan selama proses perlakuan panas. Mangacu pada data ini, dalam percobaan ini proses perlakuan panas untuk sampel yang telah dilapisi dengan Al₂O₃ dan YSZ didisain pada 1100°C selama 2 jam. Diharapkan pada temperatur ini serbuk Al₂O₃ mencapai titik sinter dan memicu serbuk sintering YSZ. Gambar 2, foto SEM perbesaran 10,000 kali menyajikan struktur mikro permukaan deposisi EPD Al₂O₃/YSZ. Terlihat sebaran sparsasi partikel deposit berbentuk butir berselaput polimer dispersant dan binder. Sebaran sparsasi butir ini tidak tampak lagi pada gambar 3, yaitu foto SEM perbesaran 10,000 kali menyajikan struktur mikro permukaan setelah proses perlakuan panas 1100°C selama 2 jam. Di sini polimer dispersan dan binder tidak ada lagi, terlihat butir-butir partikel menyatu sebagai indikasi sampel telah mencapai titik sinter, selain itu ditemui juga sebaran pori berukuran 0.1 mikron.



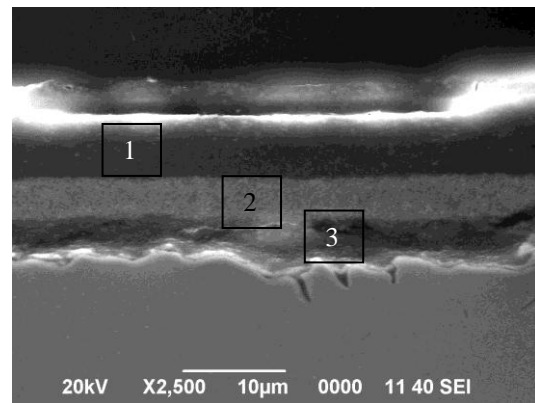
Gambar 2. Foto SEM permukaan sebelum proses perlakuan panas, perbesaran 10,000 X



Gambar 3. Foto SEM permukaan sesudah proses perlakuan panas, perbesaran 10,000 X



Gambar 5. Foto SEM sampel A, tampak lintang lapisan komposit Al₂O₃/YSZ sesudah proses perlakuan panas 1100°C selama 2 jam



Gambar 6. Foto SEM tampak lintang sampel B, lapisan komposit Al₂O₃/YSZ sesudah proses perlakuan panas 1100°C selama 2 jam

Dalam percobaan ini telah dibuat dua macam sampel untuk dianalisa, yaitu dibedakan pada lama waktu deposisi EPD untuk masing-masing larutan suspensi, dengan maksud untuk mendapatkan dua macam tebal lapisan. Sampel pertama dinamakan sampel A, dikenakan EPD YSZ dan Al₂O₃ berurutan masing-masing selama 15 detik. Sampel kedua dinamakan sampel B, dikenakan EPD YSZ dan Al₂O₃ berurutan masing-masing selama 30 detik. Kedua sampel dimasukkan bersamaan kedalam tungku listrik 1100°C selama 2 jam. Setelah dingin selanjutnya sampel dicetak dalam resin kemudian dipotong untuk analisa tampak lintang dengan SEM, yang disajikan pada gambar 4 dan gambar 5. Sampel A pada gambar 4, tampak bahwa waktu deposisi EPD selama 2 x 15 detik untuk YSZ dan Al₂O₃ pada proses EPD telah memberikan tebal 5 µm lapisan laminar keramik komposit YSZ /Al₂O₃. Secara umum laminasi lapisan tertata rapi di atas permukaan substrat, dengan komposisi kimia pada lokasi 1, 2 dan 3 hasil analisis semi kualitatif EDS tersaji pada tabel 3. Dari Tabel 3, lapisan 1 dan 2 dominan Al₂O₃ (29.04 dan

10.81 wt%) dan YSZ (6.23 dan 9.38 wt%). Sesuai dengan urutan proses pelapisan EPD, data ini memberikan informasi bahwa pada lapisan 1, dan 2 telah terjadi inter difusi partikel Al_2O_3 dan YSZ selama proses perlakuan panas. Pada lokasi 3 terdeteksi dominan elemen berasal dari material logam substrat disertai Al_2O_3 , indikasi kemungkinan telah terbentuk matriks komposit metal-keramik terdiri dari keramik alumina dengan elemen-elemen metalik Fe, Ni dan Cr yang berasal dari material substrat AISI 316L. Bila ini terjadi maka berarti telah terbentuk ikatan (*bonding*) yang sangat kuat antara lapisan komposit keramik dengan logam substrat.

Element	Lokasi 1 Wt %	Lokasi 2 Wt %	Lokasi 3 Wt%
O	37.77	37.16	7.26
Al	29.04	10.81	2.77
Zr	6.23	9.38	-
Fe	-	-	62.53
Cr	-	-	14.55
Ni	-	-	9.82
Mo	-	-	1.95

Tabel 3. Komposisi kimia hasil analisa EDS pada laminasi lapisan sampel A untuk posisi 1, 2 dan 3 dari gambar 5

Sampel B pada gambar 5, tampak bahwa waktu deposisi total 2 x 30 detik untuk YSZ dan Al_2O_3 , pada proses EPD telah memberikan tebal 10 μm lapisan laminar keramik komposit Al_2O_3 /YSZ. Sesuai dengan urutan proses pelapisan EPD, lapisan 2 YSZ tersusun di atas substrat dilanjutkan lapisan 1 Al_2O_3 di atasnya. Analisa SEM memberikan informasi bahwa sintering sampel terjadi menjalar dari arah lapisan teratas yaitu lapisan 1 Al_2O_3 menuju lapisan dibawahnya yaitu lapisan 2 YSZ. Hal ini ditandai oleh struktur mikro lapisan 1 Al_2O_3 dan lapisan 2 YSZ yang telah tersusun rapi sebagai indikasi sinter, dan struktur mikro pada lokasi bertanda angka 3 masih berupa keramik setengah matang sebagai indikasi bahwa proses sinter belum sempurna. Pada lokasi 3 ini kemungkinan struktur tergerus pada saat pemotongan dan pemolesan sampel. Dengan kata lain dapat dikatakan bahwa waktu perlakuan panas 1100°C selama 2 jam adalah cukup untuk sintering lapisan tipis keramik komposit Al_2O_3 /YSZ dengan tebal 5 μm , namun masih kurang untuk sintering lapisan dengan tebal 10 μm .

4. Kesimpulan dan saran

Kegiatan penelitian ini telah berhasil melakukan pelapisan keramik komposit YSZ/ Al_2O_3 pada permukaan material logam baja AISI 316L. Keramik mentah dideposisikan dengan proses EPD larutan suspensi YSZ dan Al_2O_3 berurutan kemudian dipanaskan dalam tungku listrik 1100°C selama 2 jam, menghasilkan lapisan tipis keramik komposit laminar. Karakter dan struktur mikro lapisan dianalisa dengan SEM dan EDS, menyimpulkan dan memberikan saran sebagai berikut,

1. Pada lapisan komposit laminar yang terbentuk telah terjadi inter difusi Al_2O_3 dan YSZ pada masing-masing sub lapisan.
2. Lapisan komposit dengan 5 μm mencapai sinter sempurna melalui proses perlakuan panas 1100°C selama 2 jam. Sedangkan untuk tebal 10 μm hanya mencapai sinter sebagian yaitu pada lapisan bagian terluar, menunjukkan bahwa proses sintering terjadi dengan menjalar dari arah luar.
3. Melalui teknik komposit material keramik pada percobaan ini telah berhasil menurunkan temperatur sinter YSZ dari 1400°C menjadi 1100°C
4. Hasil analisa EDS mendeteksi difusi Al_2O_3 di lokasi 3 pada gambar 4, memprediksi telah terbentuk matriks komposit keramik-metalik di antara permukaan material logam substrat dengan lapisan keramik, hal ini memberikan ikatan antara material logam dengan lapisan komposit keramik yang sangat kuat
5. Untuk memperkuat analisa dan kesimpulan yang diperoleh melalui percobaan ini perlu ditindak lanjuti dengan bantuan analisa yang lebih detil misalnya EPMA untuk analisa profile distribusi unsur kimia, TEM untuk analisa struktur nano

Ucapan terimakasih

Penelitian ini disponsori oleh Program Kegiatan Penelitian Kompetitif LIPI tahun 2009-2010, atas kerja sama antara satuan kerja Puslit Fisika-LIPI, PPET-LIP dan Puslit Metalurgi LIPI.

Daftar Pustaka

Simovic, K, V.B. Miskovic-stankovic, D. Kicevic, P Jovanic. 2002, "Electrophoretic deposition of thin alumina films from water suspension", *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect* **209**, hal 47 – 55



- Hadraba, H.**, Karel Maca, J. Cihlar. 2004. Electrophoretic deposition of alumina and zirconia: II. Two component systems. *Ceramics International* **30**, hal 853 – 863.
- Besra L.**, M. Liu, 2006, “A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)”, *Progress in Materials Science* 52, hal 1-61
- Singh, B. P.**, R. Menhavez, C. Takai, M. Fuji, M. Takahashi. 2005. Stability of colloidal alumina particles in aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science* **291**, hal 181 – 186.
- Herbani Y.**, E. Sugiarti, H. ‘Izzuddin, K A Z. Thosin, “Optimization of Boehmite Aqueous Suspension for Its Electrophoretic Deposition onto Stainless Steel Substrates Using Statistical Design of Experiment”, Seminar SMART di Universitas Gadjah Mada, 27 Agustus 2008, hal 129-136
- Li Jia** , *Zhe L’u.*, 2006, *Journal of Alloys and Compounds* 424 , hal 299–303