

MODIFIKASI PEMBENTUKAN LAPISAN Zn PADA PERMUKAAN BAJA DUAL FASA DENGAN NITRIDASI RINGAN

Arbi Dimiyati

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir, Batan
Kawasan Puspiptek Gd. 71 Serpong – Banten
Fax: (021) 7659408, Email: arbi_dimiyati@hotmail.com

ABSTRACT

In this work an experimental series was performed in order to modify the surface properties and galvanise ability of the dual-phase steel by the nitriding in an ammonia containing atmosphere (bright nitriding) during re-crystallisation annealing. The samples were characterized using various electron microscopy techniques and special preparation methods. The investigations show that during re-crystallization annealing with a relatively short duration because the nitrides formation with a large amount of nitrogen atoms can incorporate into the surface near area of the steel. The steel microstructures and the oxidation behavior of the alloying elements on the steel surface are positively changed. The decreasing of oxidation causes the surface activation that increases the steel/zinc reactions during hot-dipping. The formation of the Fe_3Al_2 inhibition layer also changes. The best quality of the zinc layer surfaces are achieved on the samples after annealing with ammonia concentration between 0.25 and 1 vol.-%. Therewith a new alternative for controlling the hot-dip galvaniseability of high-strength steels are proposed.

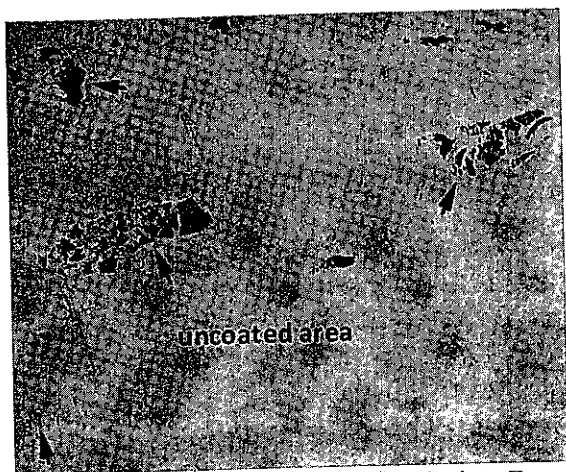
Keywords: Dual-phase steel, Hot-dip galvanising, Electron microscopy, Bright nitriding

PENDAHULUAN

Untuk memenuhi persyaratan keamanan penumpang dan mengurangi berat total tetapi sekaligus juga meningkatkan daya tahan terhadap korosi bahan karoseri kendaraan bermotor (roda empat), penggunaan baja multifasa seperti baja Dual-Phase (DP) yang di-coating dengan lapisan anti korosi Zn menjadi tren di kalangan industri otomotif saat ini. Keunggulan baja DP adalah kekuatan (*strength*) yang tinggi dengan duktilitas yang relatif tinggi pula, sehingga mudah dibentuk pada saat proses *press forming*. Sifat yang biasanya antagonis dalam baja konvensional pada umumnya itu terutama disebabkan karena baja DP memiliki struktur mikro yang terdiri butiran-butiran kecil fasa *martensit* yang sangat keras di dalam bahan dasar yang terdiri fasa *ferrite* yang duktil. Untuk mendapatkan baja dengan struktur mikro seperti itu, sejumlah elemen paduan seperti Mn, Cr, Si, P, Mo, dan Al dicampurkan ke dalam bahan dasar baja.

Akan tetapi saat proses pemanasan pada suhu rekristalisasi yang harus dilakukan sebelum proses pelapisan anti korosi melalui teknik galvanisasi celup (*hot-dip galvanising*) dengan Zn, elemen-elemen paduan tersebut bersegregasi dan berdifusi dengan cepat ke permukaan baja. Kemudian di sana membentuk berbagai jenis ikatan oksida. Oksida pada permukaan ini, terutama oksida Cr dan Mn, pada saat proses pencelupan ke dalam Zn cair dapat menghambat pembentukan lapisan antara (*intermediate layer*) pada *interface* antara Zn dan permukaan baja, sehingga menurunkan daya adhesi *Zn coating* pada permukaan bajanya¹⁻⁴. Hal ini adalah sebab timbulnya area-area yang tidak terkover oleh Zn (*bare spot*), seperti terlihat pada Gambar 1, sehingga mengurangi kemampuan proteksi lapisan Zn terhadap permukaan baja yang harus dilindunginya itu.

Industri maupun berbagai institusi penelitian berupaya keras untuk bisa memberikan solusi atas masalah ini. Kenyataannya, berbagai grup riset



Gambar 1. Bare spot pada permukaan lapisan Zn

telah lama melakukan penelitian untuk itu, akan tetapi hingga saat masih belum bisa memberikan solusi yang permanen dan memuaskan baik secara ekonomis maupun teknis. Di satu sisi hal ini terutama disebabkan oleh masih kurangnya basis pengetahuan yang akurat tentang proses yang terjadi saat pembentukan lapisan oksida saat proses rekristalisasi. Di sisi lain kurangnya kemampuan instrumen karakterisasi yang dimiliki yang memadai untuk bisa mengamati atau mengkarakterisasi struktur *interface* antara lapisan Zn dengan permukaan baja yang berada dalam skala mikro atau bahkan skala *nano*.

Dalam penelitian ini dilakukan sebuah studi eksperimental untuk mengetahui seberapa jauh efek inkorporasi atom-atom nitrogen ke dalam permukaan baja dengan teknik yang dinamakan nitridasi ringan (*bright nitriding* atau *solution nitriding*) di dalam aliran gas H_2-N_2 yang mengandung sedikit NH_3 selama proses pemanasan dalam suhu rekristalisasi terhadap hasil pelapisan Zn pada permukaan plat baja DP. Terminologi *bright* atau *solution nitriding* menerangkan sebuah proses nitridasi di mana atom-atom nitrogen didifusikan secara interstisial ke dalam baja tanpa pembentukan lapisan nitrida yang dikenal juga sebagai *white layer* fasa ϵ' - atau μ yang keras dan getas itu^{5,6}. Perhatian khusus ditujukan terutama pada mekanisme di mana *nitriding* ringan dapat memodifikasi reaksi

pada *interface* antara baja dan Zn cair dan bagaimana dapat mengubah perilaku difusi dan oksidasi dari elemen-elemen paduan ke dan pada permukaan baja.

EKSPERIMEN

Komposisi kimia baja DP yang diteliti dalam studi ini terdiri atas Fe, ditambah elemen-elemen paduan seperti ditunjukkan dalam Tabel 1. Pada kondisi awal, baja ini menunjukkan karakteristik sebagai plat baja rol dengan struktur mikronya yang khas, yaitu butiran yang berbentuk *globular* di bagian dalam, dan butiran yang memanjang pada permukaan.

Nitridasi dan pelapisan Zn dilakukan di dalam sebuah alat khusus yang terdiri atas tungku pemanas dan galvanisasi celup dalam satu alat. Alat ini dapat mensimulasikan proses pemanasan dan pencelupan riil yang biasa dilakukan di industri. Konstruksi dan spesifikasi teknis dari alat tersebut telah diterangkan secara rinci di tempat lain^{7,8}.

Untuk eksperimen bahan plat baja DP dipotong masing-masing sebesar ukuran 120 mm x 200 mm x 1,5 mm. Plat-plat tersebut dibersihkan dengan *aseton*, kemudian dipanaskan dalam udara ruang yang terdiri atas campuran gas $NH_3-4\%H_2-N_2$ hingga sedikit di atas suhu interkritiknya ($810^\circ C$) atau dalam zona fasa $\epsilon-\epsilon'$, lalu ditahan pada suhu itu selama 35 detik. Konsentrasi NH_3 divariasi 0, 0,25, 0,5, 1, 2, dan 5 vol.%, sementara titik embun campuran gas dipertahankan konstan pada $-28^\circ C$. Proses berikutnya adalah pendinginan secara cepat (*quenching*) dalam udara yang terdiri atas 95 vol.% $N_2 + 5$ vol.% H_2 hingga suhu $460^\circ C$, yaitu suhu Zn cair. Setelah itu plat dengan cepat dicelupkan ke dalam bak Zn cair selama 3 detik. Zn yang digunakan adalah standar campuran Zn untuk galvanisasi celup dengan kandungan Al sebesar 0,2 wt.%. Setelah diangkat dari bak, kelebihan Zn cair pada permukaan lapisan Zn yang terbentuk disapu bersih oleh dua buah nozel udara dari kedua sisi.

Setelah pendinginan, sampel baja diteliti secara metalografi dengan menggunakan mikroskop optik merek *Reichert-Jung*. Untuk itu

Tabel 1. Elemen-elemen Tambahan pada Baja DP dalam *part per million* (ppm)

Cr	Al	As	Ni	Mn	Mo	Si	N	C
3360	335	22	316	14590	1872	1264	52	642

sebelumnya penampang lintang sampel dipres dalam resin, kemudian diampas hingga *grade* 1200, lalu dipoles (*polishing*) menggunakan suspensi *diamond*. Sebelum pengamatan, sampel dietsa ringan dengan *Nital* (larutan 3 vol.% HNO_3 dalam alkohol).

Analisis EPMA dilakukan dalam *Cameca SX50* dengan energi sumber elektron 15 keV. Pengukuran ini dilakukan untuk mengetahui profil konsentrasi nitrogen pada penampang lintang. Sampel dipreparasi dengan prosedur yang sama seperti dijelaskan di atas, tetapi tanpa perlakuan etsa. Kuantifikasi konsentrasi nitrogen dilakukan dengan menggunakan standar $^{57}\text{Fe}_4\text{N}$.

Struktur mikro dan analisis kimia dikarakterisasi pada *interface* baja dan lapisan Zn menggunakan TEM *Tecnai F20* dengan metode difraksi elektron (*Selected Area Electron Diffraction/SAED*), *Energy Dispersive X-Ray*, dan *Electron Energy Loss Spectroscopy Imaging (ESI)*. Penampang lintang sampel untuk karakterisasi TEM dipreparasi dengan *Focused Ion Beam (FIB)* merek *Strata 205* dari FEI. Lebih lanjut dalam penelitian ini telah dikembangkan sebuah teknik etsa khusus untuk mendapatkan lapisan *intermediate* tanpa merusak struktur mikro dan komposisi kimianya. Untuk itu pertama-tama lapisan Zn dilarutkan di dalam larutan *Nital* hingga lapisan *intermediate* yang tipis berwarna abu-abu terbuka dan terlihat. Kemudian sekitar 3 vol.% HCl ditambahkan ke dalam larutan etsa tersebut, selanjutnya perlahan-lahan kandungan HNO_3 di tambahkan hingga lapisan *intermediate*-nya mengelupas dari permukaan sampel baja dan bisa diambil dengan *grid* TEM. Untuk mendapatkan informasi tentang proses presipitasi yang terjadi di bawah permukaan baja, replika karbon pada penampang lintang dibuat dengan menggunakan teknik

konvensional (*sputtering and etching*). Sebelumnya seluruh lapisan Zn dikikis habis dengan dilarutkan menggunakan etsa dengan *Nital* 5 %.

HASIL DAN PEMBAHASAN

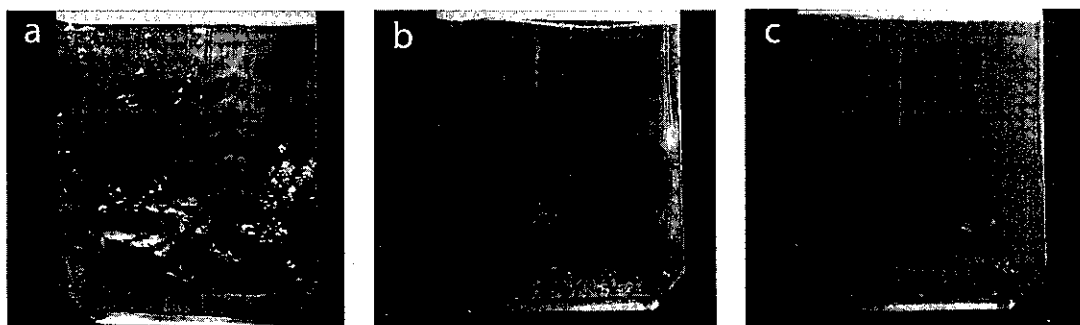
Permukaan Lapisan Zinc

Setelah proses pencelupan semua sampel menunjukkan tebal lapisan Zn kurang dari 10 μm . Gambar 2 adalah tampilan permukaan lapisan Zn. Permukaan lapisan Zn menunjukkan penurunan jumlah *bare spots* secara signifikan, tetapi juga kenaikan kekasarannya dengan kenaikan konsentrasi NH_3 . Kualitas permukaan yang optimum, yaitu rasio terbaik antara jumlah *bare spots* dengan kekasaran permukaan, ditunjukkan pada lapisan Zn pada baja yang dinitridasi dengan konsentrasi NH_3 antara 0,25 vol.% (tidak diperlihatkan) dan 1 vol.%.

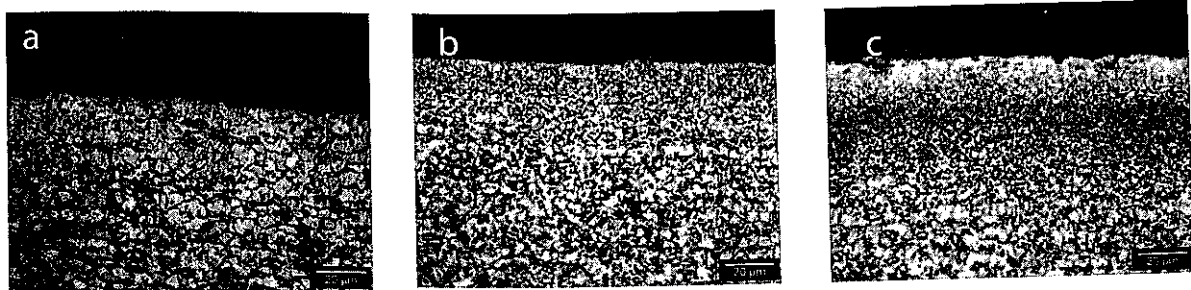
Struktur Mikro Baja

Pada Gambar 3 ditunjukkan foto hasil rekaman mikroskop optik pada penampang lintang pelat baja sebelum dan setelah nitridasi. Terlihat bahwa struktur mikro plat baja mengalami perubahan setelah nitridasi. Di permukaan butiran-butiran menjadi mengecil. Pada area yang sama hasil *scan* dengan EPMA memperlihatkan profil sebaran nitrogen membentuk sebuah zona difusi (Gambar 4). Kedalaman zona ini secara konsisten bertambah sesuai dengan kandungan NH_3 .

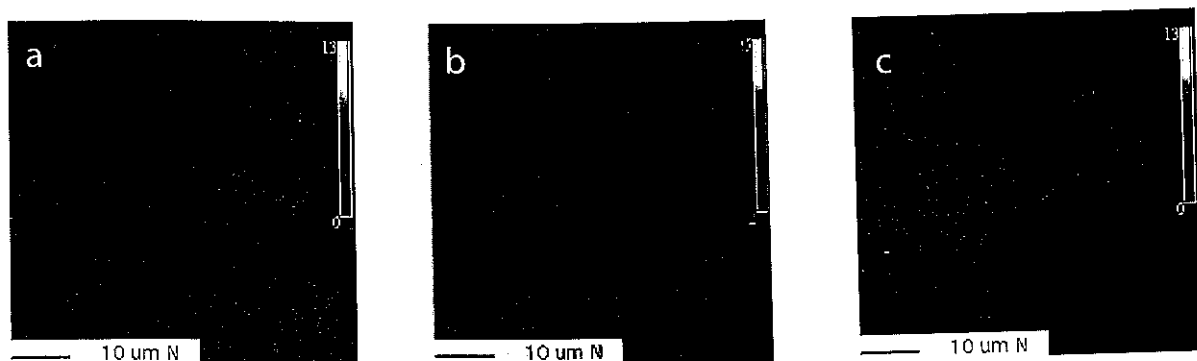
Penurunan ukuran butiran di zona difusi nitrogen kemungkinan besar disebabkan oleh terhambatnya pertumbuhan butiran selama proses rekristalisasi. Dua mekanisme dapat menjadi penyebabnya. Pertama, atom-atom nitrogen menghambat pertumbuhan butiran



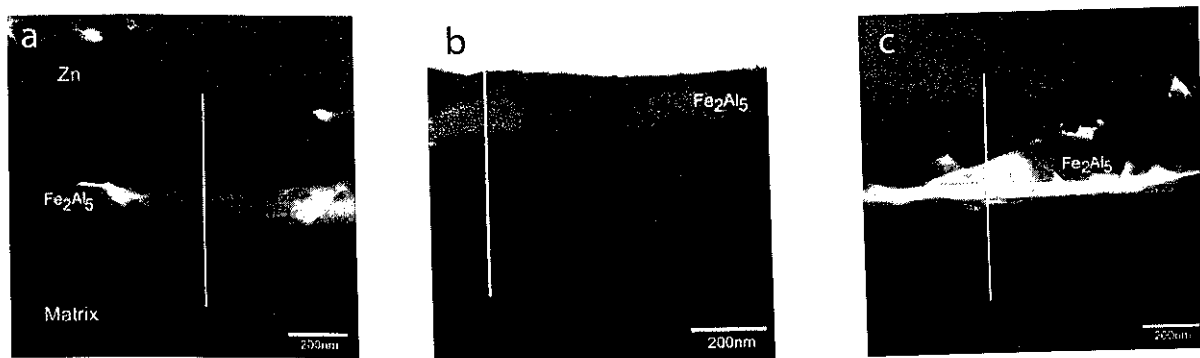
Gambar 2. Permukaan lapisan Zn pada plat baja yang (a) tidak dinitridasi dan yang dinitridasi dengan NH_3 (b) 1 dan (c) 5 vol.% NH_3



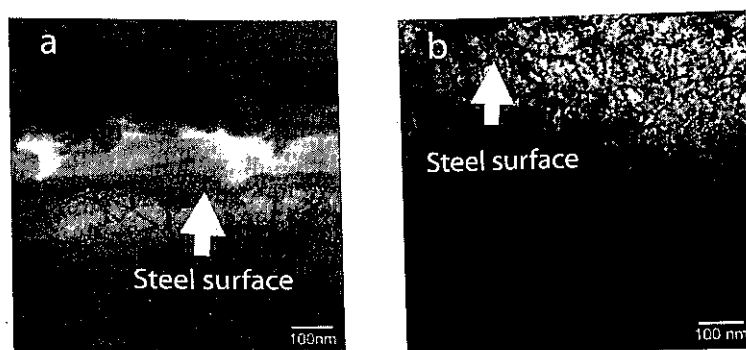
Gambar 3. Penampang lintang pelat baja yang (a) tidak dinitridasi dan yang dinitridasi dengan NH_3 (b) 1 vol.% dan (c) 5 vol.%



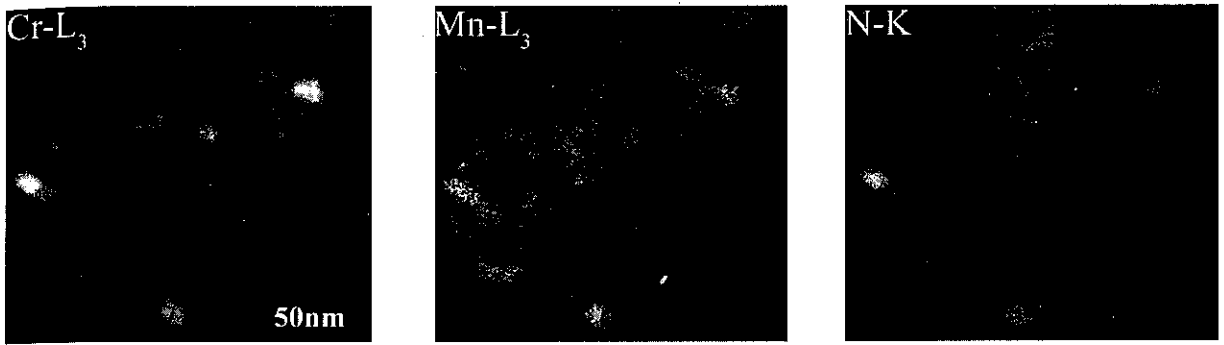
Gambar 4. Scan dengan EPMA pada penampang lintang pelat baja yang (a) tidak dinitridasi dan yang dinitridasi dengan NH_3 (b) 1 vol.% dan (c) 5 vol.%



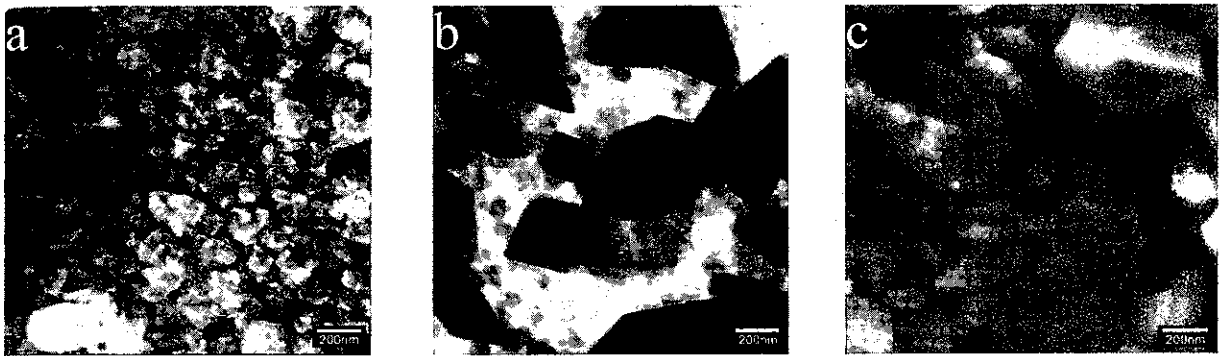
Gambar 5. Gambar TEM penampang lintang sampel yang (a) tidak dinitridasi dan yang dinitridasi dengan NH_3 (b) 1 vol.% dan (c) 5 vol.%



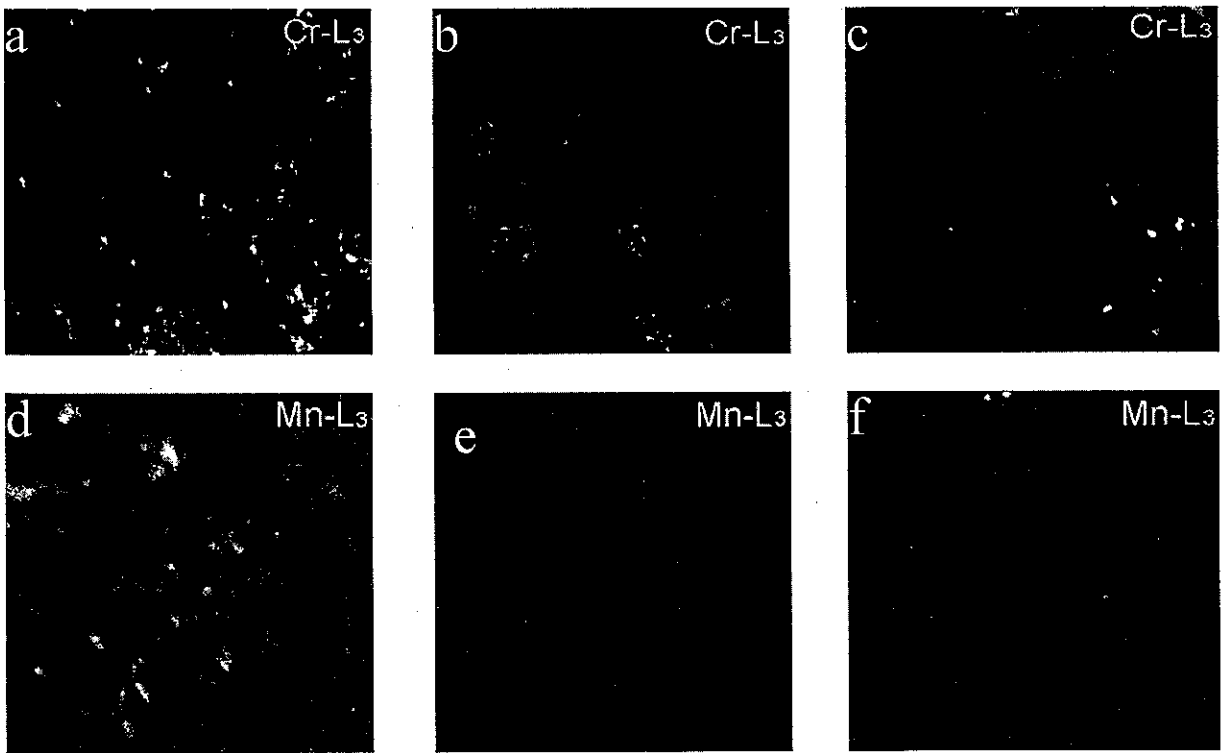
Gambar 6. Penampang baja yang (a) tidak dinitridasi, (b) dinitridasi (1 vol.% NH_3)



Gambar 7. Hasil pencitraan dengan ESI pada area dekat permukaan sampel yang dinitridasi NH_3 1 vol.%



Gambar 8. Lapisan *intermediate* sampel yang (a) tidak dinitridasi dan yang dinitridasi dengan NH_3 (b) 1 vol.% dan (c) 5 vol.%



Gambar 9. Penyebaran Cr dan Mn pada permukaan baja yang (a,d) tidak dinitridasi dan yang dinitridasi dengan NH_3 (b,e) 1 vol.% dan (c,f) 5 vol.%

dengan memblok difusi atom paduan di dalam butiran saat rekristalisasi. Kedua, nitrogen membentuk nitrida-nitrida kecil dalam zona difusi, karena di sana konsentrasi atom nitrogen relatif tinggi⁹. Presipitasi kecil diketahui sebagai *inhibitor* yang efektif terhadap pertumbuhan butiran melalui mekanisme *pinning* batas butiran¹⁰.

Interface Antara Lapisan Zn dan Permukaan Plat Baja

Gambar 5 memperlihatkan penampang lintang dari rekaman TEM. Analisis difraksi elektron (SAED) mengindikasikan bahwa kristal butiran pada lapisan *intermediate* adalah *isomorph* dengan fasa Fe_2Al_3 ¹¹. Pengukuran dengan SEM menunjukkan bahwa ketebalan lapisan *intermediate* pada sampel yang tidak dinitridasi lebih tipis dari 55 nm. Sedangkan tebal lapisan *intermediate* pada sampel yang dinitridasi berkisar antara 200 dan 500 nm, tidak tergantung kepada kandungan NH_3 .

Interface baja dan lapisan *intermediate* pada sampel yang tidak dinitridasi menunjukkan struktur yang tidak teratur dan kasar, artinya permukaan baja aslinya setelah pembentukan lapisan Zn masih utuh. Ini merupakan indikasi bahwa lapisan *intermediate* tumbuh hanya ke arah Zn. Interface lapisan *intermediate* terhadap baja pada sampel yang dinitridasi relatif lebih rata, sementara terhadap lapisan Zn memiliki morfologi struktur gergaji. Ini menunjukkan bahwa lapisan *intermediate* tumbuh terarah (*epitaxial*) baik ke arah Zn maupun baja¹². Perilaku ini diverifikasi oleh hasil analisis SAED TEM terhadap hubungan orientasi antara butiran lapisan *intermediate* dengan permukaan baja¹³.

Observasi yang detail dengan TEM menunjukkan bahwa rekristalisasi permukaan baja yang tidak dinitridasi tidaklah sempurna (Gambar 6a) dengan ciri tipikalnya yang mengandung sejumlah besar dislokasi. Pada sampel yang dinitridasi terjadi proses pengaitan dislokasi atau *dislocation pinning* (Gambar 6b).

Selama proses pemanasan dan pendinginan elemen-elemen paduan dapat bereaksi dengan nitrogen membentuk presipitasi dalam bentuk nitrida di dalam butiran maupun pada batas butiran, terutama di daerah dekat permukaan di mana konsentrasi nitrogen relatif tinggi. Tetapi, karena waktu pemanasan yang pendek dan pendinginan yang relatif cepat maka nitrida yang

terbentuk masih sangat kecil. Gambar 7 memperlihatkan hasil samping elemen Cr, Mn, dan N dengan ESI pada penampang baja yang dipreparasi menggunakan metode replika karbon. Gambar tersebut mengkonfirmasi adanya nitrida Cr dan Mn berukuran antara beberapa hingga 40 nm.

Lapisan Intermediate

Hasil karakterisasi TEM mengatakan bahwa lapisan *intermediate* memiliki struktur mikro yang berbeda tergantung treatment-nya, lihat Gambar 8. Lapisan *intermediate* pada baja tanpa nitridasi terdiri atas butiran dengan morfologi yang *equiaxial* dengan ukuran antara 50 hingga 200 nm yang tersebar relatif merata pada permukaan baja, Gambar 8a. Baja yang dinitridasi dengan 0,25 dan 1 vol.% NH_3 memiliki lapisan *intermediate* yang terdiri atas dua grup butiran dengan ukuran dan bentuk yang berbeda, yaitu butiran kecil yang *equiaxial* (100–150 nm) dan butiran besar yang relatif persegi (150–500 nm), Gambar 8b. Lapisan *intermediate* pada sampel yang dinitridasi dengan NH_3 5 vol.% menunjukkan struktur lempengan dengan ukuran butiran antara 250–800 nm, Gambar 8c. Analisa difraksi elektron membuktikan bahwa meskipun terdapat perbedaan dalam bentuk dan ukuran, struktur kristal lapisan *intermediate* semua sampel seluruhnya terdiri atas kristal Fe_2Al_3 ¹³. Berbeda dengan observasi Devitt dkk.¹⁴, dalam penelitian ini tidak ditemukan fasa FeAl_3 .

Oksida Permukaan

Pada proses pemisahan lapisan *intermediate* seperti digambarkan sebelumnya, telah dibuktikan tidak terjadi kerusakan pada lapisan tersebut, sehingga dapat dipastikan bahwa setiap oksida permukaan yang tersisip di dalamnya akan utuh pula. Oleh karena itu, mengetahui fitur oksida yang ada dalam lapisan *intermediate* dari baja dengan perlakuan nitridasi yang berbeda-beda dapat memberikan informasi mengenai efek nitridasi terhadap oksidasi elemen-elemen pada permukaan baja. Pada Gambar 9 ditunjukkan distribusi elemen Mn dan Cr dalam lapisan *intermediate* pada sampel yang dinitridasi dan yang tidak. Gambar tersebut dihasilkan dengan ESI dalam TEM menggunakan filter energi (EFTEM). Untuk mendapatkan informasi penguat mengenai dalam bentuk fasa apa elemen-elemen tersebut muncul, dilakukan

pengukuran paralel menggunakan EDX secara individual dalam mode *scanning* (STEM). Pada semua sampel ditemukan Cr_2O_3 , dimana jumlahnya berkurang dengan kenaikan konsentrasi NH_3 . Sementara MnO atau Mn_2SiO_4 hanya dapat ditemukan pada sampel yang tidak dinitridasi. Oksida-oksida Mn secara tiba-tiba absen pada sampel yang dinitridasi.

Penurunan signifikan jumlah oksida dengan nitridasi dapat diterangkan melalui mekanisme pengaitan dislokasi atau *dislocation pinning* oleh atom-atom nitrogen, seperti terlihat pada Gambar 6. Dislokasi dikenal sebagai jalur cepat bagi difusi atom-atom di dalam metal, sehingga pada baja yang tidak dinitridasi atom-atom paduan dapat dengan cepat berdifusi mencapai permukaan. Dengan adanya *dislocation pinning* pada baja yang dinitridasi difusi ini dihambat. Selain itu dengan masuknya atom nitrogen ke dalam baja, sebagian besar atau semua elemen-elemen paduan seperti Cr dan Mn terikat dalam ikatan nitride oleh nitrogen. Sehingga jumlah elemen-elemen paduan pada area dekat permukaan berkurang dalam jumlah yang besar.

Masih ditemukannya Cr_2O_3 pada permukaan sampel yang dinitridasi hanya dapat disebabkan oleh kenyataan bahwa *free energy* pembentukan Cr_2O_3 sangat rendah, jauh lebih rendah dari *free energy* pembentukan MnO atau Mn_2SiO_4 , sehingga meskipun konsumsi Cr pada masa pembentukan nitride sejumlah atom Cr masih dapat bertemu oksigen dan teroksidasi. Analisis dengan *High Resolution TEM* (HRTEM) menunjukkan bahwa Cr_2O_3 hanya muncul sebagai partikel kecil dengan ukuran sekitar 5-10 nm. Oksida-oksida dengan ukuran demikian dianggap tidak akan berpengaruh secara negatif terhadap proses *coating* permukaan baja oleh Zn¹.

KESIMPULAN

Penelitian ini telah menunjukkan bahwa kualitas dari lapisan Zn pada permukaan baja DP dapat ditingkatkan secara signifikan dengan melakukan *treatment* nitridasi ringan pada suhu rekristalisasinya. Kesimpulan penting dari studi ini adalah bahwa nitridasi ringan menghambat atau mengurangi oksidasi elemen-elemen paduan MnO dan Mn_2SiO_4 dan Cr_2O_3 pada permukaan baja. Morfologi kristal pada lapisan *intermediate* termodifikasi secara positif oleh perlakuan nitridasi. Keduanya berkorelasi dengan perubahan

jumlah *bare spot* dan kualitas lapisan Zn yang terbentuk.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Institute for Ferrous Metallurgy dan Central Facility for Electron Microscopy, RWTH Aachen University of Technology yang telah menyediakan bahan dan fasilitas eksperimen serta karakterisasi mikroskopi elektronnya untuk penelitian ini, kepada Michael Spähn dan Matthias Bückins atas bantuannya dalam mengkarakterisasi dengan EPMA dan preparasi FIB. Ucapan terima kasih ditujukan pula kepada Profesor Masno Ginting atas diskusi dan *expertise*-nya dalam tema ini. Kepada the German Science Foundation (DFG) diucapkan terima kasih atas bantuan finansialnya.

DAFTAR PUSTAKA

- ¹ Drillet, P., Zermout, Z., Bouleau, D., dan J.M. Maigne. 2001. *Proc. of Galvatech*: 195.
- ² Parezanovic, I., dan M. Spiegel. 2003. *Journal Corrosion Science Eng.*: 6.
- ³ Eynde, X.V., Servais, J.P., dan M. Lamberigts. 2004. *Proc. of Galvatech*: 361.
- ⁴ Tang, N. Y., dan F.E. Goodwin. 2001. *Proc. of Galvatech*: 49.
- ⁵ Abisset, S., Maury, F., Feurer, R., Ducarroir, M., Nadal, M., dan Audrieux. M. 1998. *Thin Solid Film*, 315: 179.
- ⁶ Berns, H., Bouwman, J.W., Eul, U., Izagirre, J., Juse, R.L., Niederau, H.J., G. Tavernier, R. Zieschang, *Mat-wiss. U. Werkstofftech.* 31 (2005) 173-181.
- ⁷ Zieschang, R., 2000. *Mat.-wiss. U. Werkstofftech.* 31: 152.
- ⁸ Ahrens, M., Bleck, W., dan J. Staudte. 2001. *Journal of Material Proc. Tech.*, 117: 270.
- ⁹ Luther, F., Dimyati, A., Beste, D., Bleck, W., dan Mayer. J. 2007. *Advanced Engineering Materials* 9 (4): 274-279.
- ¹⁰ Correia, J.B., dan Shohoji. N., 1996. *ISIJ Int.* 36 (3): 363.
- ¹¹ Meyer. L., 1990. *Z. Metallkd.*, 81: 1.
- ¹² Ellner, M., dan J. Mayer. 1992. *Scripta Metall.* 26: 501.
- ¹³ Ohtsubo, H., Yagi, T., Nakai, K., dan Y. Ohmori. 1996. *ISIJ Int.* 36 (3): 317.
- ¹⁴ Dimyati. A., 2005. Tesis. RWTH Aachen University of Technology.
- ¹⁵ McDevitt, E., Morimoto, Y., dan M. Meshii. 1997. *ISIJ Int.* 37 (8): 776.