

**STUDI AWAL PENGARUH KOMPOSISI FILLER PELAPISAN  
KERAMIK PADA BAJA TERHADAP KETAHANAN  
FOULING DENGAN METODE SLURRY COATING**

**JURNAL ILMIAH**

**WURI HANDAYANI  
123.16.013**



**PROGRAM STUDI TEKNIK METALURGI  
FAKULTAS TEKNIK DAN DESAIN  
INSTITUT TEKNOLOGI DAN SAINS BANDUNG  
KOTA DELTAMAS  
2020**

**STUDI AWAL PENGARUH KOMPOSISI FILLER PELAPISAN  
KERAMIK PADA BAJA TERHADAP KETAHANAN  
FOULING DENGAN METODE SLURRY COATING**

**JURNAL ILMIAH**

**WURI HANDAYANI  
123.16.013**

Diajukan Sebagai Salah Satu Syarat Untuk Mendapatkan Gelar Sarjana Teknik Pada  
Program Studi Teknik Metalurgi

Menyetujui,

Kota Deltamas, 28 Agustus 2020

Dosen Pembimbing P2MM-LIPI

Dosen Pembimbing ITSB



Dr. Efendi, S.T., M.T.  
NIP. 197001051996031002



Prof. Ir. Syoni Soepriyanto, M.Sc., Ph.D.  
NIP. 195203181976031001

# STUDI AWAL PENGARUH KOMPOSISI FILLER PELAPISAN KERAMIK PADA BAJA TERHADAP KETAHANAN FOULING DENGAN METODE SLURRY COATING

Wuri Handayani<sup>[1]\*</sup>, Yulinda Lestari<sup>[2]</sup>, Efendi Mabruuri<sup>[2]</sup>, Syoni Soepriyanto<sup>[1]</sup>

<sup>[1]</sup>Teknik Metalurgi Institut Teknologi dan Sains Bandung

Kota Deltamas Lot-A1 CBD, Jl. Ganesha Boulevard, Cikarang Pusat, Bekasi, Jawa Barat 17530

<sup>[2]</sup>Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI

Gedung 470 Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan, Indonesia 15310

\*Email: [handayani.wuri22@gmail.com](mailto:handayani.wuri22@gmail.com)

## Ringkasan:

Untuk memenuhi kebutuhan energi listrik yang kian meningkat, PLTU akan tetap menjadi sumber energi utama dan akan berkontribusi 30% dalam bauran energi nasional pada tahun 2025. Selama pembakaran batubara terdapat abu terbang yang mengandung alkali oksida yang akan terdeposit pada permukaan pipa boiler. Deposit ini dikenal sebagai *fouling* yang bersifat insulator dan dapat menurunkan efisiensi perpindahan panas pada boiler. Oleh karena itu diperlukan suatu perlindungan untuk mencegah terdepositnya lelehan alkali (*fouling*) pada permukaan boiler, yaitu dengan menggunakan *ceramic coating*. Metode *slurry coating* digunakan untuk mengurangi korosi suhu tinggi karena memiliki proses pelapisan yang simple dan murah.

Dalam penelitian ini, *slurry* yang dibuat dengan variasi jenis *filler* dan komposisi *filler* berbasis Zirkonia dengan BN (3:1 ; 1:1 ; 1:3), MoS<sub>2</sub> (3:1 ; 1:1 ; 1:3), Grafit (3:1 ; 1:1 ; 1:3), dan BN: MoS<sub>2</sub>: Grafit (7,5:1:1:0,5 ; 5:2:2:1 ; 1:1:1:1). *Ceramic coating* diaplikasikan pada baja karbon AISI 1005. Observasi morfologi permukaan, ketebalan lapisan, pengujian ketahanan *thermal shock*, dan pengujian ketahanan *fouling* terhadap sodium sulfat yang dilakukan untuk mengetahui performa dari *ceramic coating*. Ketebalan lapisan tertinggi diperoleh sampel ZM3 sebesar 94,68 µm dan ketebalan lapisan terendah diperoleh sampel ZB3 79,85 µm. Sedangkan pada hasil uji *thermal shock* sebanyak 1 siklus yang diamati melalui SEM-EDS, sampel ZM3 juga memiliki ketahanan yang paling baik dimana lapisan mulai terjadi *spalling* namun masih menempel pada substrat. Adanya *Ceramic coating* juga dapat meningkatkan ketahanan *fouling* pada substrat, dimana sampel ZA3 dipilih sebagai komposisi *filler* terbaik karena Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yang menempel paling sedikit.

**Kata Kunci:** *Fouling, ceramic coating, slurry coating, efisiensi boiler, filler*

## Abstract:

To fulfil increasing electrical energy consumption, PLTU still be the main source of energy and will contribute 30% in renewable energy on 2025. During coal combustion there have fly ash which contains alkaline oxides which will be deposited on the boiler surface. This deposit is known as fouling which has insulator properties and can reduce heat transfer in the boiler. Therefore, we need a protection to prevent the deposition of alkaline melt (*fouling*) on the boiler surface, by using a ceramic coating. slurry coating methods is used to reduce high temperature corrosion because it has a simple process and cheap fabrication.

In this research, slurry made with a variety of types filler and filler composition based on Zirconia with BN (3:1 ; 1:1 ; 1:3), MoS<sub>2</sub> (3:1 ; 1:1 ; 1:3), Graphite (3:1 ; 1:1 ; 1:3), and BN: MoS<sub>2</sub>: Graphite (7,5:1:1:0,5 ; 5:2:2:1 ; 1:1:1:1). Ceramic coating is applied to AISI 1005 carbon steel. Observation of surface morphology, coating thickness, thermal shock resistance testing, and fouling resistance testing against sodium sulphate which aims to determine the performance of the ceramic coating. The highest layer thickness obtained ZM3 sample was 94.68 µm and lowest layer thickness obtained ZB3 sample was 79.85 µm. While in thermal shock test results as many as 1 cycle observed through SEM-EDS, ZM3 samples also had the best resistance where the layer began spalling but still attached to the substrate. Ceramic coating can also increase fouling resistance in substrates, where ZA3 samples are selected as the best filler composition because Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sticks the least.

**Key Word:** *Fouling, ceramic coating, slurry coating, boiler efficiency, filler*

## I. PENDAHULUAN:

Saat ini kebutuhan akan energi listrik terus meningkat. Indonesia sebagai negara berkembang dan mempunyai target menjadi negara yang mandiri, maju, adil dan makmur dalam bidang sektor energi. Maka hal tersebut tentunya harus di dukung dengan teknologi pada mesin pembangkit listrik. Teknologi *Ultra Supercritical* (USC) merupakan pembangkit listrik dengan teknologi batubara bersih, dengan efisiensi tinggi dan emisi rendah. Teknologi ini memiliki tekanan dan temperatur uap di atas 26 MPa dan 700 °C, sehingga efisiensinya adalah sekitar 42% - 45% (Keiji dkk, 2016). Di Pulau Jawa, beberapa PLTU berkapasitas 1x1000 MW yang menggunakan teknologi USC antara lain PLTU Jawa 7 dan PLTU Cirebon 2.

Abu terbang pada pembakaran batubara dapat menjadi masalah serius karena menyebabkan terdepositnya mineral yang tidak diinginkan (*fouling*) pada permukaan *boiler*. *Fouling* terjadi karena penguapan oksida-oksida alkali (Na dan K), yang kemudian mengendap pada partikel abu terbang dan *boiler* sehingga membentuk lapisan yang lengket yang dapat menyerap gas SO<sub>2</sub> (Sukandarrumidi, 2018). *Fouling* dapat menyebabkan masalah erosi dan korosi yang serius, akumulasi deposit pada permukaan *boiler* akan bertindak sebagai insulator (mencegah penghantaran panas), sehingga menimbulkan kenaikan tekanan dan menurunkan efisiensi perpindahan panas (*heat loss*) (Regueiro dkk, 2017).

Dalam beberapa tahun terakhir, teknik pelapisan telah semakin banyak digunakan untuk merawat permukaan pemanasan boiler. Metode *ceramic slurry coating* yang mempunyai kelebihan yaitu proses yang simpel dan

murah, konsumsi bahan baku rendah, kontrol ketebalan pelapisan mudah, operasi pada temperatur rendah, dapat diaplikasikan pada *part* besar, serta cacat pelapisan mudah diperbaiki.

Untuk meningkatkan sifat dari *slurry*, beberapa macam *filler* dengan ukuran partikel sebesar 2-25 µm ditambahkan ke dalam binder. ZrO<sub>2</sub> dapat meningkatkan ketebalan, kepadatan (*dense*), ketahanan korosi dan retak (*crack free*), serta bersifat anti-*fouling* pada pelapisan komposit. Sedangkan Grafit, h-BN, dan MoS<sub>2</sub> juga dapat digunakan sebagai pasif *filler* dan *lubricant*, memiliki koefisien gesek yang rendah dan *thermal stability* yang baik pada temperatur tinggi.

## II. PROSEDUR PERCOBAAN

### 2.1 Persiapan Spesimen Uji

Bahan spesimen yang digunakan adalah baja karbon rendah AISI 1005 yang berbentuk pipa (*tube*) yang telah diuji dengan Spark-OES (*Optical Emission Spectroscopy*). Spesimen tersebut dipotong dengan untuk memudahkan proses penelitian dengan menggunakan mesin *wire cutting tools* menjadi ukuran 20x15x7 mm. Selanjutnya dilakukan proses persiapan permukaan baja dengan *sand blasting* untuk pembersihan permukaan dan meningkatkan kekasaran permukaan yang dapat memperkuat ikatan antara permukaan baja dengan *coating*.

### 2.2 Pembuatan *Slurry*

*Slurry* dibuat dengan variasi jenis dan komposisi *filler* yang mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Wang et al, 2017 pada tabel 2.1. Proses pencampuran material *slurry* dilakukan dengan *mechanical stirrer* selama 1 jam hingga homogen.

Tabel 2.1 Komposisi *Slurry* menurut Wang et al, 2017

Bahan	Filler	Potash Waterglass	Aquades	Sodium Lauryl Sulphate (SLS)
%w	13	18	64	5

### 2.3 Proses Coating

Proses *coating* specimen uji dilakukan dengan *brush painting* sebagai alternatif dari cara *spraying*. *Brush painting* merupakan metode yang paling sederhana dan sangat mungkin untuk dilakukan ketika dibutuhkan kondisi pengerjaan dimana tidak banyak material *coating* yang terbuang (Ulaeto, 2017). Setelah pengaplikasian *slurry coating*, kemudian dilakukan pengkondisian agar terjadi pematatan dengan pengeringan dan pemanasan (*sintering*) pada temperatur 400 °C. Pemilihan temperatur tersebut mengikuti temperatur optimum dalam penelitian pendahuluan yang dilakukan oleh Xiao et al, 2018.

### 2.4 Analisis Morfologi Permukaan Coating

Analisis mikroskopik menggunakan instrumen SEM JEOL (JSM-6390A Series) untuk mengamati morfologi permukaan *coating* pada substrat dan dari hasil EDS dan *mapping* dapat diketahui unsur yang terkandung dan letaknya pada suatu titik uji. Sampel diletakkan diatas holder menggunakan perekat lem. Sampel dimasukkan kedalam ruang vakum, sementara itu elektron dibangkitkan dari filamen lalu dipercepat sehingga menumbuk sampel. Hasil gambaran SEM dan EDS kemudian dapat dianalisis.

### 2.5 Analisis Ketebalan Lapisan

Analisis ketebalan lapisan dilakukan dengan metode metalografi sesuai dengan standar ASTM E3-11. Diawali mounting dengan menggunakan Araldite yang kemudian di lanjutkan dengan pengamplasan secara bertahap pada setiap spesimen. Pengamplasan dimulai dengan grit yang paling rendah 400 hingga yang paling halus grit 1500, selanjutnya dilakukan pemolesan dengan pasta alumina agar permukaan spesimen halus. Kemudian pengujian *cross section* dilakukan dengan mikroskop optik Olympus BX53M sehingga dapat terlihat

ketebalan lapisan dari penampang substrat.

### 2.6 Analisis Ketahanan Thermal Shock

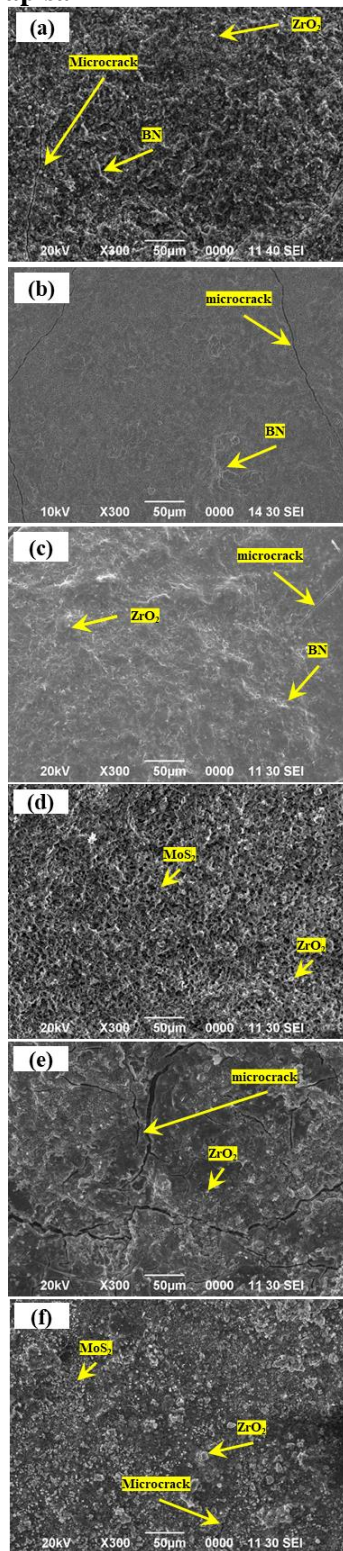
Pengujian *thermal shock* dilakukan pada spesimen uji yang telah di-*coating*, dipanaskan (*sinter*) pada 720 °C selama 5 menit menggunakan *muffle furnace*. Kemudian dicelupkan/*quench* pada air selama 5 menit. Selanjutnya didinginkan pada suhu kamar (20-25 °C). Proses dilakukan secara berulang hingga terjadi kerusakan pada *coating* spesimen uji dan jumlah siklus termal dicatat sebagai data. Serta dengan menggunakan SEM-EDS diamati morfologi permukaan lapisan yang rusak atau retak dan senyawa yang terbentuk ketika dipanaskan. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui kekuatan ikatan *coating* terhadap substrat baja dan koefisien ekspansi termal antara keduanya.

### 2.7 Analisis Ketahanan Fouling

Parameter pengujian *fouling* dilakukan berdasarkan usulan dan *review* dari beberapa literatur seperti yang dilakukan Wang, 2017 dan Nguyen, 2018. Pengujian ketahanan *fouling* dari lapisan terhadap *fly ash* dilakukan dengan menaburkan serbuk sodium sulfat sebanyak 0.2gram. Sodium sulfat ditaburkan pada spesimen uji sebelum dan sesudah di-*coating*. Dikeringkan pada 100 °C selama 1 jam. Kemudian di *sinter* pada 720 °C selama 24 jam, temperatur *sinter* tersebut dipilih berdasarkan temperatur operasi PLTU Ultra Supercritical (USC). Spesimen uji didinginkan pada suhu kamar (20-25 °C). Serbuk sodium sulfat yang berada di permukaan spesimen uji disapu/ditiup. Selanjutnya diamati morfologi permukaan lapisan dan komposisi kimia dari spesimen uji yang telah diuji *fouling* dengan SEM-EDS dan *mapping*.

### III. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 3.1 Analisis Morfologi Permukaan Lapisan

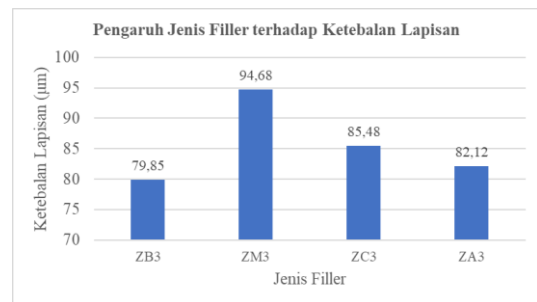


Gambar 4.1 Morfologi permukaan coating perbesaran 300x pada sampel (a) 3ZB; (b) ZB; (c) ZB3; (d) ZM3; (e) ZC3; (f) ZA3

Pada gambar 4.1 menunjukkan adanya *microcrack* pada lapisan. Hal ini dapat disebabkan karena adanya tegangan sisi dari proses sintering. Pada proses sintering akan terjadi proses penyusutan karena adanya penguapan dari *solvent*. Ketika *coating* sudah tidak mampu lagi untuk mengalami penyusutan maka akan meninggalkan tegangan sisa yang dapat menyebabkan terbentuknya *microcrack*. *Microcrack* juga dapat disebabkan karena penguapan air dan dekomposisi dari aditif yang terkandung pada *slurry* saat dilakukan sintering atau karena adanya perbedaan koefisien ekspansi termal antara *coating* dan substrat.

#### 3.2 Analisis Ketebalan Lapisan

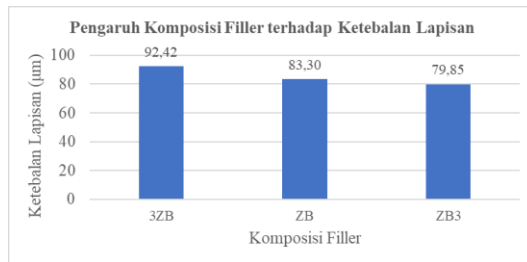
Analisa pengaruh variasi jenis *filler* terhadap ketebalan lapisan pada gambar 3.2. Berdasarkan data tersebut dapat dianalisa bahwa ketebalan lapisan mengalami kenaikan dengan semakin besar densitas dari *filler*. Pola yang ditunjukkan sebagai berikut  $ZM3 > ZC3 > ZA3 > ZB3$ . Berdasarkan literatur, jika dibandingkan pola densitas  $ZrO_2 > MoS_2 > Grafit > BN$ .



Gambar 3.2 Pengaruh Jenis Filler terhadap Ketebalan Lapisan

Pada Gambar 4.3 merupakan data pengaruh variasi komposisi *filler* campuran terhadap ketebalan lapisan. Dari data tersebut dapat dianalisis bahwa semakin besar kandungan  $ZrO_2$  maka ketebalan lapisan akan semakin meningkat, sehingga menunjukkan

bentuk pola sebagai berikut: 3ZB>ZB>ZB3. Oleh karena itu, semakin banyaknya porositas pada lapisan juga dapat meningkatkan ketebalan lapisan dan kekasaran dari permukaan lapisan



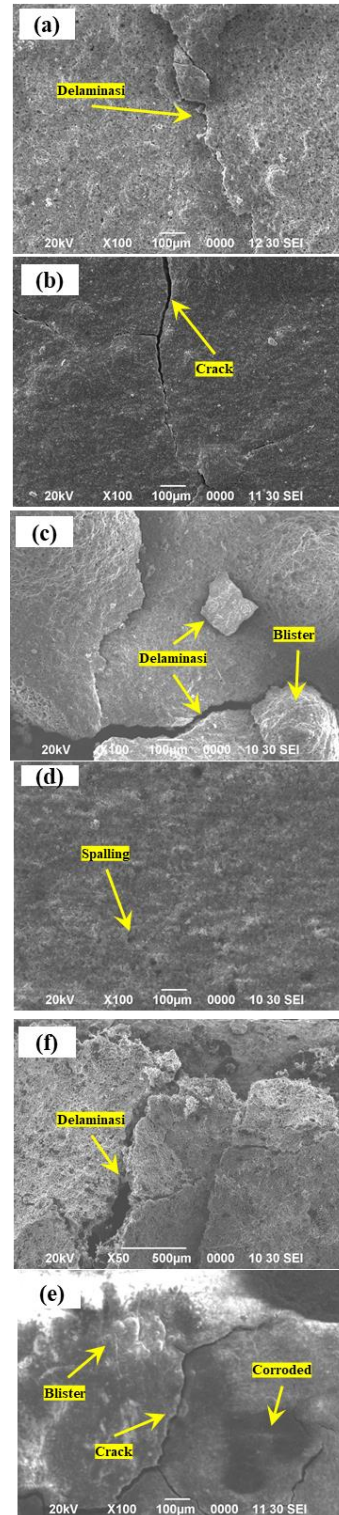
Gambar 4.3 Pengaruh Komposisi Filler terhadap Ketebalan Lapisan

### 3.3 Analisis Thermal Shock

Perlakuan *thermal cycle* dilakukan sebanyak 1 siklus pada suhu 720 °C. Selanjutnya, dilakukan pendinginan cepat dengan media air. Dapat dilihat mulai terjadi kerusakan dari setiap sampel setelah dilakukan siklus termal. Dari hasil gambar 3.4 menunjukkan permukaan lapisan terlihat struktur yang lebih kompak dan porositas berkurang jika dibandingkan dengan as-coated, maka pada saat perlakuan panas coating mengalami proses solidifikasi dan partikel-partikel coating akan berdifusi. Setelah dilakukan proses siklus termal terlihat secara visual sampel juga mengalami perubahan warna, dimana sampel berubah menjadi sedikit gelap. Perubahan warna secara makrografi ini dapat mengindikasikan sampel mengalami oksidasi.

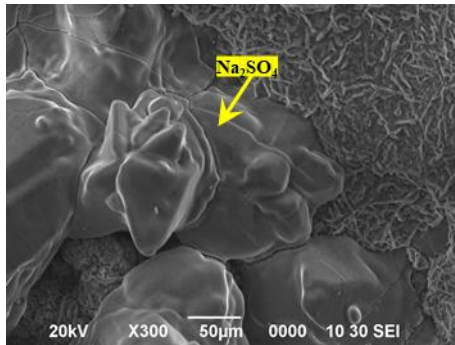
Berdasarkan hasil pengujian *thermal shock* yang dilakukan sebanyak satu siklus menandakan bahwa lapisan *ceramic coating* memiliki koefisien termal ekspansi (CTE) yang cukup jauh dengan substratnya. Selain itu, dari tiap-tiap sampel memiliki daya lekat yang kurang baik dengan substratnya atau ikatan mekanik antara *ceramic coating* dan substrat kurang kuat. Namun jika dilihat dari hasil sampel ZM3 yang memiliki ketebalan tertinggi, juga memiliki ketahanan *thermal shock* yang

paling baik dibandingkan sampel lainnya.



Gambar 4.4 Morfologi permukaan coating setelah uji thermal shock perbesaran 300x pada sampel (a) 3ZB; (b) ZB; (c) ZB3; (d) ZM3; (e) ZA3; (f) ZC3

### 3.4 Analisis Ketahanan Fouling

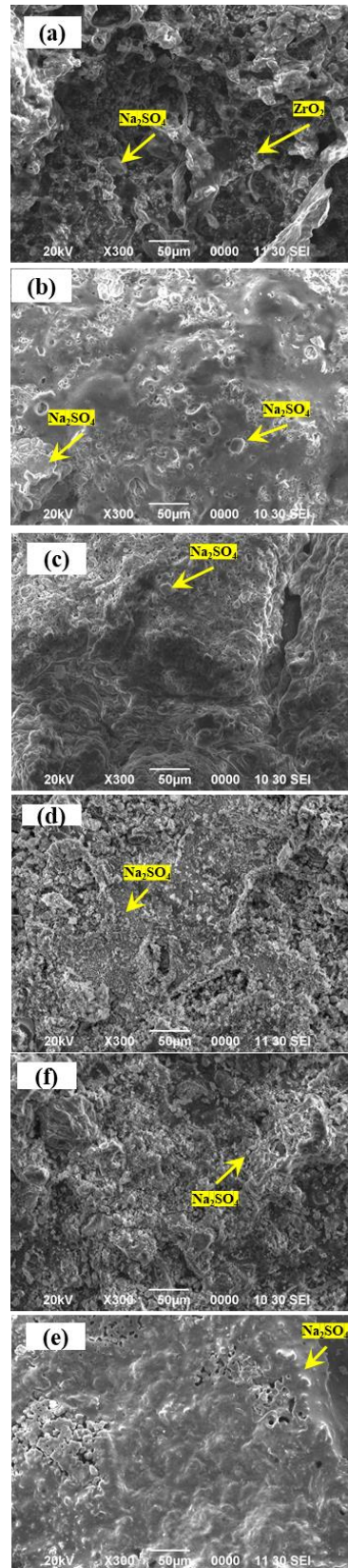


Gambar 4.5 Morfologi permukaan spesimen tanpa coating setelah uji fouling

Pada gambar 4.5 pengamatan secara mikro pada substrat tanpa pelapisan, menunjukkan bahwa fouling yang terdeposit hampir seluruh permukaan dan substrat mengalami korosi ditandai dengan visual secara makro. Fouling yang terdeposit dengan ukuran besar juga meleleh menutupi permukaan substrat. Hal ini menandakan adanya reaksi oksidasi yang terjadi antara substrat dengan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

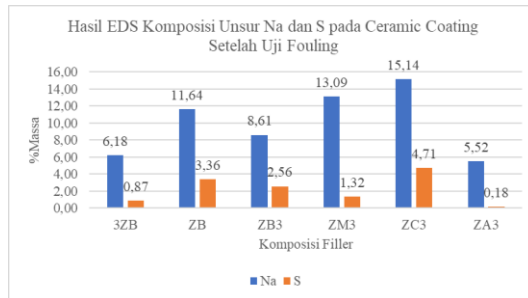
Pada gambar 4.6 hasil pencitraan SEM menunjukkan bahwa setelah uji fouling morfologi permukaan lapisan memiliki deposit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  yang menempel lebih sedikit pada lapisan dan ukuran kristal juga lebih kecil dibandingkan dengan sampel tanpa *coating*. Pada permukaan *ceramic coating* tidak ditemukan adanya produk korosi. Oleh karena itu, didapatkan bahwa dengan adanya pelapisan *ceramic coating* dapat mengurangi penempelan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dan menghalangi terjadinya reaksi oksidasi pada permukaan lapisan.

Pada hasil EDS gambar 4.7, sampel ZA3 memiliki kandungan % massa Na dan S yang paling sedikit yaitu sebesar 5,52% dan 0,18%.



Gambar 4.6 Morfologi permukaan coating setelah uji fouling perbesaran 300x pada sampel (a) 3ZB; (b) ZB; (c) ZB3; (d) ZM3; (f) ZC3; (e) ZA3





Gambar 4.7 Hasil EDS Komposisi Unsur Na dan S pada Ceramic Coating Setelah Uji Fouling

#### IV. KESIMPULAN

1. Lapisan *ceramic coating* dapat dibuat dengan metode *slurry coating*.
2. Hasil SEM *as coated* menunjukkan semakin banyaknya komposisi  $ZrO_2$  maka porositas yang terbentuk pada lapisan semakin banyak.
3. Ketebalan lapisan akan semakin meningkat dengan semakin banyaknya komposisi  $ZrO_2$  pada *slurry*. Pola ketebalan dari yang tertinggi ke rendah berdasarkan jenis *filler* yaitu ZM3 sebesar  $94,68 \mu m$  > ZC3 sebesar  $85,48 \mu m$  > ZA3 sebesar  $82,12 \mu m$  > ZB3 sebesar  $79,85 \mu m$ .
4. Jenis *filler* yang paling baik untuk meningkatkan ketahanan *thermal shock* selama 1 siklus dari lapisan *ceramic coating* adalah  $ZrO_2$ -  $MoS_2$  (ZM3).
5. Jenis *filler* yang paling baik untuk meningkatkan ketahanan *fouling* dari lapisan *ceramic coating* adalah  $ZrO_2$ -BN- $MoS_2$ -Grafit (ZA3) dengan kandungan %Na sebesar 5,52% dan %S sebesar 0,18%.

#### V. DAFTAR PUSTAKA

1. American Society for Metals Handbook Committee. 1990. *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. Volume 1. ASM International.
2. Formanek, K. Szymański, B. Szczucka-Lasota, A. Włodarczyk, *New generation of protective coatings intended for the power*

- industry*, J. Mater. Process. Technol. 164–165 (2005) 850–855.
3. Bott, T.R., Melo, L.F., Bernardo, C.A., 1987. *Fouling Science and Technology*. Kluwer Academic Publishers, NATO Scientific Affairs Division, Dordrecht, Boston, London.
4. Cheng Yuren, Miu Longxiu, Hou Binglin. *Fatigue Strength[M]*. Beijing: China Railway Press, 1990: 11 (in Chinese)
5. F. Pettit, Hot corrosion of metals and alloys, *Oxidation Met.* 76 (2011) 1–21.
6. Fontana, M, G. 1987. *Corrosion Engineering*. Singapore: McGraw-Hill book.
7. J. Eichler, C. Lesniak, *Boron nitride (BN) and BN composites for high temperature applications*, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (5) (2008) 1105e1109.
8. J. Wang, Y. Yuan, Z. Chi, G. Zhang, *Development and application of anti-fouling ceramic coating for high-sodium coal-fired boilers*, J. Energy Inst. (2017)
9. K. Szymanski, A. Hernas, G. Moskal, H. Myalska, *Thermally sprayed coatings resistant to erosion and corrosion for power plant boilers - a review*, Surf. Coat. Technol. 268 (2015) 153e164.
10. K. Keiji, N. Kyohei, M. Takaaki, N. Hirokatsu, M. Katsuyuki. *Development of Boiler Technology for 700 C A-USC Plant*. IHI Engineering Review Vol.49 No. 2 (2016).
11. Mischke, Peter. 2010. *European Coating Handbook: Film Formation in Modern Paint System*. Hanover, Germany. Vincentz Network.
12. Nguyen, P., Ho, S.Y., & Kotousov, A. (2013). *Slurry spray technique for manufacturing thermal barrier coatings*. Surface Innovations, 1(3), 190–199.
13. O. Sarikaya, Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying

- process, Surf. Coat. & Technol., 190, 2005, pp 388- 393.
14. Raask, E. 1985. Mineral Impurities in Coal Combustion: Behavior, Problems and Remedial Measures. Hemisphere Publishing Corporation, US.
  15. Regueiro, A.; Patiño, D.; Granada, E.; Porteiro, J. *Experimental study on the fouling behaviour of an underfeed fixed-bed biomass combustor*. Appl. Therm. Eng. 2017, 112, 523–533.
  16. Roberge, P. (2008). *Corrosion Engineering Principles and Practice*. Chicago: The McGraw-Hill Companies, Inc.
  17. S. Shih, Y. Zhang, X. Li, Submelting point hot corrosion of alloys and coatings, Journal of Materials Science and Engineering A 120 (1989) 277–282.
  18. Speight, J.G., 2015. Fouling in Refineries. Gulf Professional Publishing, Elsevier, Oxford, United Kingdom.
  19. Sukandarrumidi. 2018. *Batubara dan Pemanfaatannya: Pengantar Teknologi Batubara Menuju Lingkungan Bersih*. Yogyakarta: UGM Press.
  20. T. D. Burchell, Carbon materials for advanced technologies. 1999.
  21. Trethewey and Chamberlain. 1996. *Corrosion: For Science and Engineering*. Longman Sc & Tech; Subsequent edition.
  22. Zhang Cheng-Zhong, You Jing-Lin, Chen Hui, Zeng Hao, Jiang Guo-chang. *Vibrational modes and in-situ high temperature raman spectra of zircon* [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(10): 1172–1176. (in Chinese).