



PENGARUH ADITIF DALAM LARUTAN *WATTS BUFFER* SITRAT TERHADAP KARAKTERISTIK DEPOSIT NIKEL PADA PROSES PELAPISAN BAJA KARBON RENDAH

Bambang Widyanto* dan Dewi Idamayanti
 Program Studi Teknik Material Institut Teknologi Bandung
 Jl. Taman Sari No.10 Bandung
 E-Mail: * bambwid@cbn.net.id

Masuk Tanggal : 21-07-2016, revisi tanggal : 30-08-2016, diterima untuk diterbitkan tanggal 09-01-2017

Intisari

Penelitian mengenai substitusi asam borat dalam larutan Watts untuk elektroplating nikel telah dilakukan dengan mempergunakan asam sitrat. Nikel didepositkan pada baja karbon rendah dengan metode elektroplating pada suhu 50 °C, pH 4, dan rapat arus 0,17A/cm² selama 5 menit. Aditif yang digunakan untuk menghasilkan deposit *bright nickel* adalah natrium lauril sulfat sebagai surfaktan, *saccharin* dan *2-butyne-1,4-diol* sebagai *brightener*. Hasil penelitian menunjukkan buffer sitrat dalam larutan Watts meningkatkan kekerasan deposit nikel sampai 431±9 VHN, deposit cenderung lebih getas dan menghasilkan porositas. Natrium lauril sulfat 0,08 g/L efektif dapat menghilangkan porositas, sedikit meningkatkan kekerasan deposit menjadi 482±4 VHN dan cenderung menjadi lebih ulet. Sinergi *saccharin* dan *2-butyne-1,4-diol* (1,5 : 0,15 g/L) sebagai *brightener* menghasilkan permukaan yang *bright* dan meningkatkan kekerasannya lagi sampai 587±6 VHN. Daya rekat deposit nikel pada baja karbon rendah relatif kuat yang telah dibuktikan dengan melakukan *bend test*. Penggunaan *brightener* dapat berperan juga sebagai *grain refinement* pada proses pelapisan ini yang ditunjukkan oleh hasil pengamatan morfologi permukaan deposit, dimana butir yang diamati lebih halus bila dibandingkan dengan hasil pelapisan tanpa *brightener*. Ketebalan deposit yang dihasilkan belum dapat sepenuhnya berada dalam kondisi yang homogen, dimana tebal pada bagian tengah adalah 6,8 – 11 µm dan pada bagian tepi adalah 12 – 33 µm.

Kata Kunci: Lapis listrik nikel, larutan Watts, elektrolit asam borat, elektrolit asam sitrat

Abstract

Research on the substitution of boric acid with citric acid in Watts electrolyte for nickel electroplating on low carbon steel has been conducted. Nickel was deposited on low carbon steel by electroplating method at 50 °C, pH 4, and the current density 0,17A / cm² for 5 minutes. The additives that used to produce a bright nickel deposit are sodium lauryl sulfate as a surfactant, *saccharin* and *2-butyne-1,4-diol* as a *brightener*. The results showed Watts citrate buffer solution can increase the hardness of nickel deposits up to 431 ± 9 VHN, deposits tend to be more brittle and generate porosity. Lauryl sulfate 0.08 g / L can effectively eliminate porosity, slightly increase the hardness of the deposit be 482 ± 4 VHN and tend to be more resilient. Synergies *saccharin* and *2-butyne-1,4-diol* (1.5 to 0.15 g/L) as the *brightener* produces bright surface and harden up to 587 ± 6 VHN. Adhesion to deposit nickel on low carbon steel is relative strong which has been proved by performing *bend test*. The use of *brightener* can play a role as well as *grain refinement* in the coating process. It is shown by the results of morphological observation surface of nickel deposit that deposit grains with *brightener* is finer than without *brightener*. The thickness of deposit can not fully be homogeneous which the middle area is thicker 6.8 to 11 µm than the edge 12-33 µm.

Keywords: Nickel electroplating, Watts solution, boric acid electrolyte, citric acid electrolyte

1. PENDAHULUAN

Proses lapis listrik (*electroplating*) nikel merupakan metode pengerjaan permukaan yang

ekonomis untuk membentuk deposit nikel pada permukaan logam lain melalui proses elektrolisis. Penggunaan proses lapis nikel tidak hanya untuk aplikasi dekoratif tapi juga

untuk meningkatkan ketahanan abrasi dan korosi pada logam dasar seperti baja karbon rendah. Salah satu logam yang biasa dikenai *electroplating* dengan nikel adalah baja karbon rendah. Tujuannya yaitu meningkatkan nilai dekorasi, melindungi baja terhadap korosi dan meningkatkan kekerasan serta ketahanan aus permukaan baja. Tampilan permukaan lapisan nikel dapat terlihat kusam, sedikit mengkilap atau mengkilap. Karakteristik lapisan nikel yang didepositkan diatur melalui kontrol komposisi elektrolit, penambahan aditif dan kondisi proses. Pada aplikasi industri, biasanya *electroplating* nikel menggunakan larutan *Watts* yang terdiri dari nikel sulfat, nikel klorida dan asam borat sebagai *buffer*. Asam borat selain dapat menyangga pH elektrolit, juga meningkatkan kehalusan permukaan dan keuletan deposit^[1].

Penggunaan asam borat sudah dilarang oleh pemerintah Indonesia dan juga beberapa negara maju seperti Jepang terkait dengan toksisitas lingkungan karena memberikan efek racun terhadap manusia dan lingkungan. Doi dan Mizumoto^[1] sudah merekomendasikan asam sitrat sebagai pengganti asam borat karena lebih murah, tidak beracun dan meningkatkan harga kekerasan deposit nikel sampai 450 VHN.

Konsentrasi penelitian ini difokuskan pada proses lapis listrik nikel untuk aplikasi dekoratif (*bright nickel*) yang mengutamakan penampilan selain ketahanan korosinya. Dalam penelitian ini akan dilakukan kajian mengenai pengaruh asam sitrat sebagai pengganti asam borat dalam larutan *Watts* dan menganalisis pengaruh surfaktan/*wetting agent* yaitu natrium lauril sulfat serta *brightener* yaitu *saccharin* dan *2-butyne-1,4-diol* terhadap sifat deposit nikel pada baja karbon rendah. Karakterisasi yang dilakukan meliputi ketebalan, kekerasan, homogenitas lapisan, morfologi permukaan, dan daya lekat deposit.

2. PROSEDUR PERCOBAAN

A. Bahan

Sebagai katoda diambil baja karbon rendah dengan spesifikasi sesuai dengan Tabel 1 di bawah dalam dimensi 2 cm x 3 cm. Katoda dihaluskan bertingkat dengan ampelas sampai ukuran 1000 kemudian dipoles. Setelah itu dilakukan *degreasing* dengan mempergunakan trikloroetilen dan akhirnya *pickling* dengan HCl 10%.

Anoda yang dipergunakan adalah nikel murni yaitu 99,5% nikel berbentuk kubus

kemudian dirol sehingga dimensi akhirnya 2 cm x 5 cm dengan ketebalan 2 mm.

Tabel 1. Komposisi baja karbon rendah dari pengujian spektrometer emisi

Unsur	%berat	Unsur	%berat
C	0,03831	Cu	0,13917
Si	0,01278	W	0,00110
S	0,00591	Ti	0,00177
P	0,00704	Sn	0,01115
Mn	0,14799	Al	0,03201
Ni	0,04849	Pb	0,00130
Cr	0,03557	Zn	0,00563
Mo	0,00129	Fe	<i>Balanced</i>

Cairan elektrolit *Watts* yang dipergunakan ditunjukkan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Cairan dan kondisi proses *electroplating*

Komposisi	Watts	buffer	Watts	buffer
	asam (g/L)	borat (g/L)	asam (g/L)	sitrat (g/L)
(pembanding)				
NiSO ₄ 2H ₂ O	280		280	
NiCl ₂ 2H ₂ O	45		45	
Asam borat	40		-	
Asam sitrat	-		17	
Na-lauril sulfat	0,08		0,08	
<i>Saccharin</i>	0,5 -2,0		0,5 -2,0	
<i>2-butyne-1,4-diol</i>	0,05-0,2		0,05-0,2	
Kondisi proses	pH 4,0 (diatur dengan NaOH 40%), rapat arus 0,17 A/cm ² , suhu 50 °C, waktu <i>plating</i> 5 menit			

Semua bahan mempunyai kemurnian teknis. *Electroplating* dilakukan menggunakan elektrolit *Watts buffer* sitrat dan *Watts buffer* borat sebagai pembanding.

B. Karakterisasi

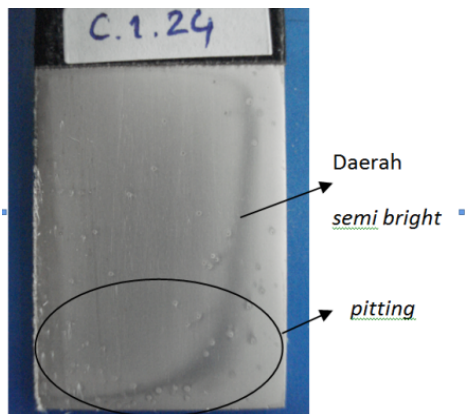
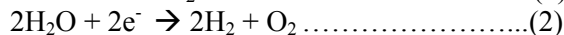
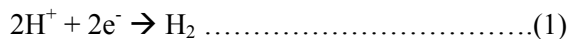
Karakterisasi yang dilakukan pada deposit nikel adalah uji keras dengan *microvickers* pada arah melintang, pengukuran ketebalan dengan mikroskop optik, pengamatan morfologi permukaan dan komposisi deposit dengan SEM-EDS (*scanning electron microscope-energy dispersive spectrometer*), pengujian kualitatif daya rekat dengan *bending test* serta ketahanan korosi dengan *salt spray* dalam lingkungan NaCl 5%.

3. HASIL DAN DISKUSI

A. Pengaruh Asam Sitrat sebagai *Buffer*

Hasil deposisi nikel pada permukaan baja karbon rendah sangat dipengaruhi oleh jenis *buffer*. *Buffer* sitrat menghasilkan banyak cacat berbentuk *pitting* pada deposit nikel. Adanya

pitting diakibatkan oleh menempelnya gelembung gas terutama hidrogen pada permukaan katoda (baja karbon rendah). Hidrogen dihasilkan dari reaksi kompetitif pada katoda berasal dari H^+ atau dari reduksi air melalui reaksi :



Gambar 1. Foto makro deposit nikel menggunakan elektrolit *Watts buffer* sitrat

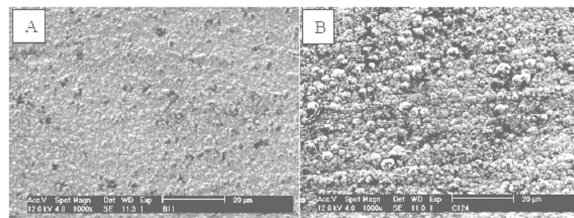
Penggunaan *buffer* borat cenderung menghasilkan sedikit *pitting* dibanding *buffer* sitrat hal ini disebabkan *buffer* borat selain berfungsi sebagai penyangga pH juga dapat menurunkan tegangan permukaan sehingga dapat meminimalisir terikatnya hidrogen pada permukaan baja^[2]. Diduga *buffer* sitrat tidak mempunyai efek menurunkan tegangan permukaan sehingga hidrogen tetap terikat pada permukaan baja.

Adanya hidrogen pada permukaan baja akan menghalangi proses deposisi. Nikel terdepositkan dan tumbuh di sekitar gelembung hidrogen. Daerah tersebut akhirnya akan menghasilkan *pitting* dan menjadi sumber porositas deposit nikel. Menurut Bicelli dkk^[3], porositas deposit nikel berkaitan erat dengan terikatnya hidrogen.

Senyawa sitrat memberikan efek menghalangi proses deposisi nikel pada permukaan katoda (baja). Mekanismenya asam sitrat membentuk senyawa kompleks dengan nikel (disimbolkan dengan $NiCit^-$) yang dapat teradsorpsi pada permukaan katoda (baja) dan menghalangi sisi aktif untuk reduksi Ni^{2+} menjadi Ni.

Melalui pengamatan morfologi permukaan deposit, *buffer* sitrat mempengaruhi terbentuknya ukuran butir. Pada Gambar 2 butir deposit dari *buffer* sitrat menyerupai *cauli flower*. Menurut penelitian Li Chao-qun dkk^[2], butir *cauli flower* ini terdiri dari koloni-koloni

besar yang merupakan akumulasi dari deposit bola-bola halus. Bicelli^[3] menyebutkan asam sitrat berfungsi pula sebagai penghalus butir (*grain refinement*). Butir-butir halus terbentuk karena kecepatan pengintian deposit (*nucleation rate*) lebih tinggi dari kecepatan pertumbuhan butir (*growth rate*).



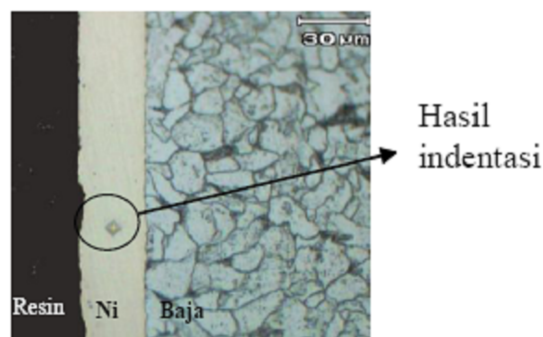
Gambar 2. Hasil SEM deposit nikel menggunakan *buffer* borat 40 g/L(A) dan sitrat 40 g/L (B)

Hal ini menunjukkan asam sitrat lebih efektif menghalangi sisi aktif pertumbuhan butir dari pada asam borat dan cenderung meningkatkan kecepatan pengintian sehingga menghasilkan ukuran butir deposit yang lebih halus. Efek penghalusan butir inilah yang diduga dapat meningkatkan kekerasan deposit nikel secara signifikan. Sesuai dengan persamaan (3) *Hall Petch* yaitu penurunan ukuran butir (d) akan meningkatkan kekerasan material (H).

$$H = H_0 + k.d^{-1/2} \dots\dots\dots(3)$$

Kekerasan deposit nikel dari *buffer* sitrat yang diuji pada arah *cross section* (Gambar 3) mencapai 431 ± 9 VHN, sedangkan deposit nikel dari *buffer* borat 275 ± 18 VHN.

Merujuk pada hasil penelitian yang sudah dilakukan Doi dan Mizumoto^[1] yaitu kekerasan deposit nikel dari *Watts-sitrat* dihasilkan 450 VHN.

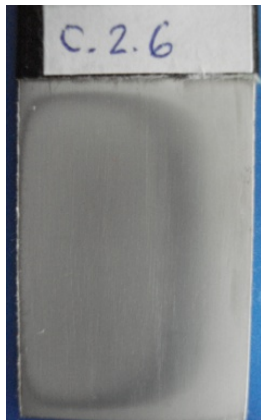


Gambar 3. Hasil indentasi deposit dengan microvickers beban 25 gf. Etsa Nital 2%

B. Pengaruh Natrium Lauril Sulfat sebagai Surfaktan/*Wetting Agent*

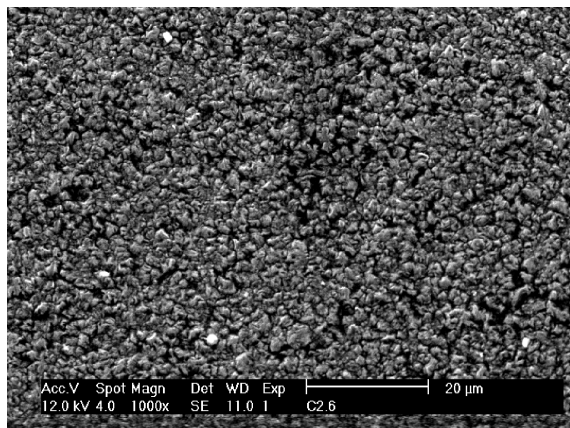
Natrium lauril sulfat merupakan surfaktan anionik yang bekerja menurunkan tegangan

permukaan. Penambahan natrium lauril sulfat dalam elektrolit *Watts buffer* sitrat efektif menurunkan/mengontrol jumlah *pitting* akibat adsorpsi hidrogen pada permukaan baja seperti tampak pada Gambar 4. Konsentrasi natrium lauril sulfat yang ditambahkan mengacu pada penelitian Burzyn'ska dan Rudnik^[2] yaitu 0,08 g/L.



Gambar 4. Foto makro penambahan natrium lauril sulfat 0,08 g/L terhadap permukaan deposit nikel menggunakan elektrolit *Watts buffer* sitrat

Harga kekerasan deposit nikel yang dipengaruhi oleh natrium lauril sulfat sedikit meningkat 482 ± 4 VHN sementara morfologi permukaan deposit (Gambar 5) cenderung berubah terlihat dari pola butir deposit yang berbeda dibandingkan tanpa penambahan lauril sulfat (Gambar 2B).



Gambar 5. Hasil SEM deposit nikel akibat penambahan natrium lauril sulfat 0,08 g/L pada *Watts buffer* sitrat

C. Pengaruh *Saccharin* dan *2-butyne-1,4-diol* sebagai *Brightener*

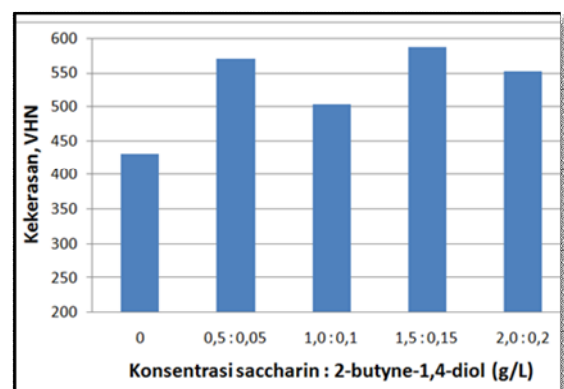
C.1 Pengaruh Terhadap Ukuran Butir dan Kekerasan

Saccharin merupakan *brightener* kelas I sedangkan *2-butyne-1,4-diol* merupakan *brightener* kelas II. Sinergi keduanya dapat

menghaluskan butir, meningkatkan *brightness* juga meningkatkan kekerasan deposit. Sesuai dengan aturan *Hall-Petch*, penurunan diameter butir sebanding dengan peningkatan kekerasannya. *Saccharin* yang teradsorpsi menghalangi difusi permukaan atom dan dapat menurunkan tegangan dalam deposit akibat *2-butyne-1,4-diol* serta mereduksi ukuran butir sampai tingkat nanometer^[2]. Dapat dibuktikan pada Gambar 7, pengaruh dari *brightener saccharin* dan *2-butyne-1,4-diol* menghasilkan ukuran butir deposit sedemikian halusanya.

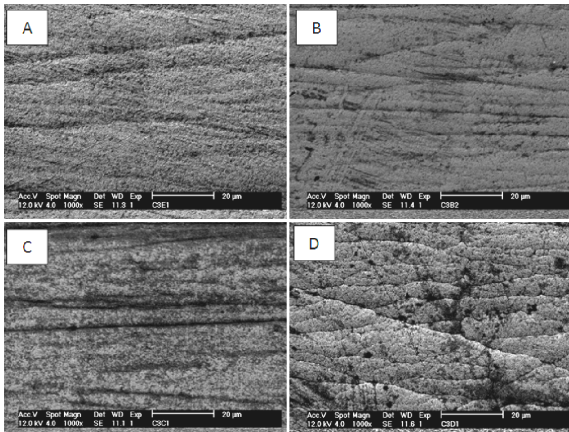
Saccharin mengandung sulfur dan *2-butyne-1,4-diol* mengandung karbon, keduanya ikut terdepositkan (*codeposition*) pada deposit nikel dan berperan sebagai *solid solution strengthener* tetapi dapat menyebabkan *intergranular embrittlement*^[5]. *Embrittlement* terjadi karena pembentukan lapisan getas nikel sulfida pada batas butir^[4]. Namun demikian kehadiran sulfur maupun karbon dalam deposit nikel tidak dapat ditentukan secara kuantitatif dengan EDS yang terintegrasi pada alat SEM. Pengujian EDS dilakukan pada deposit *Watts-sitrat* yang mengandung *brightener* dan hasilnya menunjukkan bahwa deposit mengandung 100% nikel. Dapat disimpulkan bahwa peningkatan kekerasan deposit dapat diakibatkan oleh pengaruh *brightener* melalui mekanisme reduksi ukuran butir (*grain refinement*), juga adanya *solid solution strengthener* dari kodeposisi sulfur dan karbon.

Bertambahnya konsentrasi *brightener* meningkatkan kekerasan deposit nikel ditunjukkan pada Gambar 6. Kekerasan tertinggi dari deposit *Watts-sitrat* 587 ± 6 VHN pada konsentrasi *brightener saccharin* : *2-butyne 1,4-diol* (1,5 : 0,15)g/L.



Gambar 6. Pengaruh *brightener* terhadap kekerasan deposit nikel dari *Watts buffer* sitrat

Peningkatan harga kekerasan deposit nikel sebagai akibat semakin halusanya butir deposit (Gambar 7).



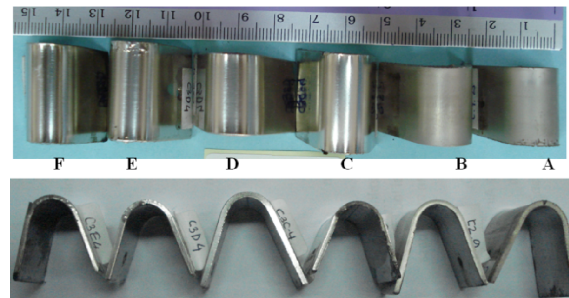
Gambar 7. SEM morfologi deposit nikel dari Watts sitrat mengandung natrium lauril sulfat 0,08 g/L + *brightener saccharin : 2-butyne 1,4-diol* [A] (0,5:0,05), [B] (1,0:0,1), [C] (1,5:0,15) [D] (2,0:0,2) g/L

C.2 Pengaruh Terhadap Daya Rekat Deposit

Daya rekat deposit diuji dengan metode *bend test* seperti pada Gambar 8. *Bend test* merupakan salah satu pengujian kualitatif terhadap daya rekat dan tingkat keuletan deposit^[1]. Hasil pengujian menunjukkan deposit nikel *Watts*-sitrat terikat relatif kuat pada baja, bagian yang mengalami *bending* tidak retak. Retak hanya terjadi pada bagian tepi dan merupakan daerah yang paling tebal deposit nikelnya. Dari hasil *bend test*, asam sitrat selain meningkatkan kekerasan juga menyebabkan deposit nikel menjadi getas sedangkan asam borat menghasilkan deposit yang lebih ulet dari asam sitrat. Diduga penggetasan deposit *Watts*-sitrat diakibatkan oleh adanya *hydrogen embrittlement* dan *stress* yang tinggi seperti hasil penelitian Doi dan Mizumoto^[1] bahwa larutan *Watts* tanpa aditif akan menghasilkan *stress* yang lebih tinggi pada deposit. Dengan penambahan natrium lauril sulfat, deposit *Watts*-sitrat menjadi lebih ulet. Deposit nikel dari *Watts*-sitrat yang mengandung *brightener saccharin : 2-butyne-1,4-diol* (0,5:0,05 g/L) juga cenderung lebih ulet dibandingkan deposit nikel tanpa aditif, tetapi pada *brightener saccharin : 2-butyne-1,4-diol* (2,0 : 0,2 g/L) terjadi pengelupasan bagian tepi dan deposit menjadi lebih getas. Diduga pada konsentrasi *brightener* tersebut terjadi peningkatan *stress* dan peningkatan nikel sulfida pada batas butir sehingga menyebabkan *intergranular cracking*^[6-7].

Ketebalan deposit yang dihasilkan tidak merata, bagian tengah 6,8 – 11,0 µm, bagian tepi 12,0 – 33,0 µm. Dari hasil pengukuran ketebalan deposit, adanya aditif tidak mempengaruhi terhadap kecepatan deposisi. Hal ini dibuktikan dengan ketebalan deposit

yang dihasilkan baik dengan atau tanpa aditif relatif sama.



Gambar 8. Hasil *bend test* deposit nikel *Watts*-sitrat. [A] Tanpa aditif, [B] mengandung 0,08 g/L Na-lauril sulfat, [C-F] mengandung 0,08 g/L Na-lauril sulfat dan *brightener saccharin : 2-butyne-1,4-diol* dengan perbandingan: [F] (0,5:0,05), [C] (1,0:0,1 g/L), [D] (1,5:0,15 g/L), [E] (2,0:0,2 g/L)

Berdasarkan mekanisme pembentukan deposit, atom nikel hasil reduksi yang teradsorpsi permukaan baja akan berdifusi terlebih dahulu pada sisi tumpukan atom, sisi tangga atom, sudut, dan tepi karena pada daerah ini terdapat medan listrik yang paling tinggi sehingga kecepatan deposisi pun menjadi lebih tinggi dari pada daerah datar dan menghasilkan deposit yang lebih tebal^[3].

4. KESIMPULAN

Substitusi asam borat oleh asam sitrat sebagai *buffer* dalam larutan *Watts* dapat menghasilkan kekerasan secara signifikan mencapai 431±9 VHN. Peningkatan kekerasan terjadi dengan mekanisme *grain refinement*. Natrium lauril sulfat efektif sebagai surfaktan, mereduksi *pitting* akibat hidrogen dan meningkatkan kekerasan deposit nikel *Watts*-sitrat sampai 482±4 VHN. Sinergi *brightener saccharin* dan *2-butyne-1,4-diol* dapat menghasilkan deposit *Watts*-sitrat *bright homogen*, menghaluskan butir dan meningkatkan kekerasan sampai 587±6 VHN pada komposisi *saccharin : 2-butyne-1,4-diol* (1,5 : 0,15 g/L). Daya lekat deposit relatif kuat, deposit *Watts*-sitrat tanpa aditif cenderung lebih getas. Penambahan natrium lauril sulfat meningkatkan keuletan deposit. Semakin tinggi konsentrasi *brightener* cenderung menghasilkan deposit yang getas pula.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih sebesar-besarnya kepada Koordinator Laboratorium Metalurgi, Program Studi Teknik Material ITB yang telah memberikan kesempatan luas untuk melakukan

penelitian ini, dan juga kepada para teknisi laboratorium yang telah membantu membuat percobaan yang dilakukan, sehingga penelitian ini dapat memberi hasil yang memuaskan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Doi, T. and Mizumoto, K, "Bright Nickel Plating from Nickel Citrate Electroplating Baths," *Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute.*, 2004.
- [2] Li Chao-qun, Li Xin-hai, Wang Zhi-xin, Guo, Hua-jun, "Nickel Electrodeposition from Novel Citrate Bath," *Trans Nonferrous Met. Soc. China.*, Vol. 17, pp. 1300-1306, 2007.
- [3] Bicelli, L.P., Bozzini, B., Mele, C., D'Urzo, L., "A Review Of Nanostructural Aspects Of Metal Electrodeposition," *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 3, pp. 356 – 408, 2008.
- [4] Kim, S.H., Sohn, H.J., Joo, Y.C., Yim, T.H., Lee, H.Y., Kang, T., "Effect of Saccharin Addition on The Microstructure of Electrodeposited Fe-36 wt.% Ni alloy," *Surface & Coatings technology.*, Vol. 199, pp. 43-48, 2005.
- [5] Dini, J.W., "Electrodeposition : The Materials Science Of Coatings & Substrates," by *Noyes Publications, United States of America.*, 1993.
- [6] Burzyn'ska, L. and Rudnik, E, "The Influence of Electrolysis Parameters on The Composition and Morphology Of Co-Ni Alloys," *Hydrometallurgy.*, Vol. 54, pp. 133–149, 2000.
- [7] Chauhan, K.S. and Lakra, S.K., "Effect Of Substrate Texture On Electroplating, Bachelor Of Technology In Metallurgical And Materials Engineering," *National Institute Of Technology Rourkela.*, 2010.