

TINJAUAN PEMBUATAN NIOBIUM KARBIDA

Solihin

Pusat Penelitian Geoteknologi LIPI
Komplek LIPI, Jl. Sangkuriang Bandung
E-mail: solihin@lipi.go.id

Masuk tanggal : 08-01-2014, revisi tanggal : 13-03-2014, diterima untuk diterbitkan tanggal : 21-03-2014

Intisari

TINJAUAN PEMBUATAN NIOBIUM KARBIDA. Niobium karbida adalah salah satu karbida logam transisi yang memiliki sifat-sifat unik seperti kekerasan yang tinggi, titik leleh yang tinggi, dan konduktivitas listrik yang relatif tinggi. Niobium karbida dapat dibuat melalui metode *thermo-reactive deposition*, *atomic layer deposition*, *solid-gas reaction*, dan mekanokimia. Metode *thermo-reactive deposition* dan *atomic layer deposition* memiliki kelebihan dalam hal tingginya kemurnian produk, tetapi memiliki kelemahan dalam hal rendahnya produktivitas dan tingginya konsumsi energi. Sementara itu, metode *solid-gas reaction* memiliki kelebihan dalam hal tingginya produktivitas tetapi memiliki kelemahan dalam hal tingginya konsumsi energi. Metode mekanokimia adalah metode terbaru dalam pembuatan niobium karbida. Metode ini memiliki kelebihan dalam hal rendahnya konsumsi energi dan tingginya produktivitas.

Kata Kunci : Niobium, Karbida, Mekanokimia, Thermo-reactive, Atomic layer, Deposisi, Solid-gas reaction

Abstract

REVIEW OF NIOBIUM CARBIDE SYNTHESIS. Niobium carbide is one of the transition metal carbides that exhibit unique property such as high hardness, high melting point and high electrical conductivity. This carbide can be synthesized through various method and starting materials. Some of the methods are thermo-reactive deposition, atomic layer deposition, solid-gas reaction, and mechanochemical method. Thermo-reactive and atomic layer deposition method can produce high purity niobium carbide, but both process consumes huge amount of energy and have low productivity. On the other hand, solid-gas reaction method can produce large amount of niobium carbide but it consumes high amount of energy. Mechanochemical method is a newly method to synthesize niobium carbide that has high productivity and consume much less energy.

Keywords : Niobium, Carbide, Mechanochemistry, Thermo-reactive, Atomic layer, Deposition, Solid-gas reaction

PENDAHULUAN

Niobium karbida dikenal sebagai material karbida logam transisi yang memiliki kekerasan tinggi, temperatur leleh tinggi dan konduktivitas listrik yang tinggi^[1]. Tabel 1 memperlihatkan sifat-sifat fisik niobium karbida. Penggunaan utama material karbida umumnya dalam proses permesinan sebagai alat potong, bor dan aplikasi lainnya yang memerlukan ketahanan gesek dan aus yang tinggi. Selain itu, karbida juga digunakan dalam beberapa proses katalisis^[2-3].

Mengingat karbida merupakan logam yang sangat penting dalam industri manufaktur logam maka perubahan struktur biaya proses pembuatan karbida yang pada gilirannya akan menaikkan harga karbida juga akan menjadi hal yang penting untuk dikaji. Perubahan struktur biaya biasanya disebabkan terutama oleh biaya energi yang cenderung meningkat di tengah krisis energi yang melanda dunia. Di sisi lain, perubahan struktur biaya juga melahirkan inovasi-inovasi proses yang berguna dalam mereduksi biaya proses pembuatan karbida tersebut.

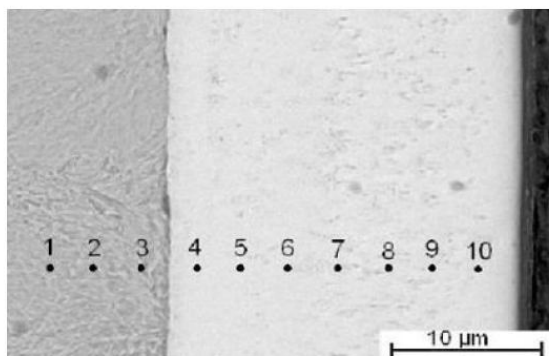
Tabel 1. Sifat fisik niobium karbida^[1]

Density	7,6 – 7,8 g/cc
Hardness, Rockwell A	90
Vickers Microhardness	2400
Tensile Strength (UTS)	244 MPa
Modulus of Elasticity	330 - 537 GPa
Compressive Strength	2374 MPa
Poisson's Ratio	0,22
Shear Modulus	197 - 245 GPa
Electrical Resistivity	7,4e ⁻⁰⁰⁵ ohm-cm
Melting Point	3500 °C
Crystal Structure	Cubic

PROSES KONVENSIONAL

Metode Thermo-Reactive Deposition

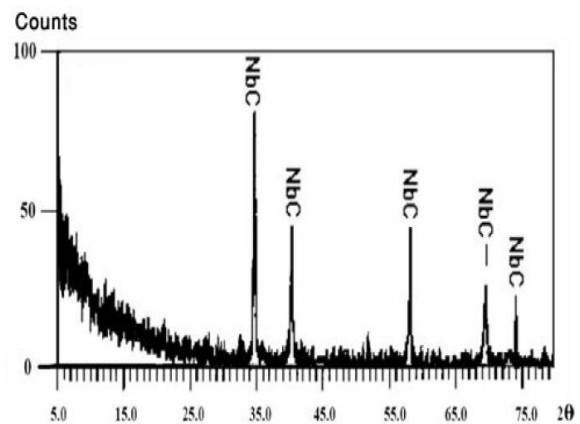
Metode thermo-reactive deposition (TRD) biasanya digunakan untuk menghasilkan lapisan karbida dalam substrat yang lain. Fungsinya adalah untuk mempertinggi kekerasan permukaan suatu material. Azizi dan Soutanieh^[4] melaporkan bahwa mereka telah berhasil mensintesis niobium karbida pada permukaan baja karbon tinggi pada temperatur 1000-1300 °C. Bahan baku yang digunakan adalah ferroniobium dan boraks.



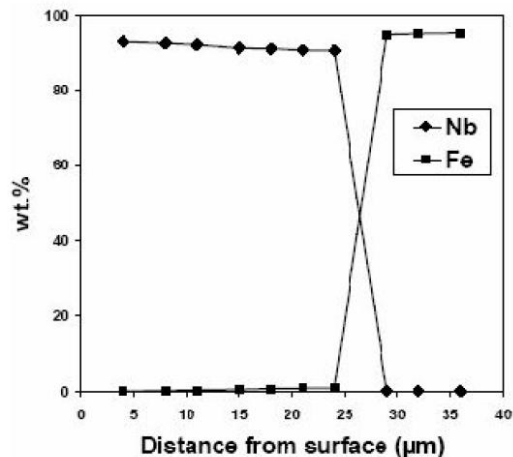
Gambar 1. Morfologi sampel hasil proses TRD^[4]

Gambar 1 menunjukkan morfologi dari sampel hasil proses TRD. Pada gambar tersebut terlihat bahwa terdapat lapisan yang memiliki persenyawaan berbeda dengan *substrat* induknya. Analisa XRD (*X-ray diffraction*) lapisan tersebut diperlihatkan pada Gambar 2 yang

menunjukkan bahwa fasa yang dapat terdeteksi oleh peralatan XRD (*X-ray diffraction*) adalah hanya niobium karbida.



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X lapisan baja karbon tinggi hasil proses TRD^[4]



Gambar 3. Pengaruh jarak lapisan permukaan terhadap persen berat besi dan niobium^[4]

Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa telah terjadi reaksi sebagai berikut:



Reaksi pembentukan niobium karbida ini telah terjadi pada temperatur 1000 °C. Fasa niobium karbida tidak berubah saat temperatur dinaikkan sampai 1300 °C.

Kuantitas niobium karbida pada permukaan tergantung dari jarak titik pada lapisan di permukaan. Gambar 3 menunjukkan pengaruh jarak dari permukaan lapisan terhadap persen berat niobium dan besi. Pada jarak 5 mikron dari

permukaan konsentrasi niobium paling tinggi, sementara konsentrasi besi mendekati nol. Jumlah niobium perlahan menurun seiring dengan naiknya jarak dari permukaan. Pada jarak 25-30 mikron terdapat penurunan drastis persentase niobium sampai menuju hampir nol persen sementara pada rentang jarak yang sama persentase besi naik sampai hampir 100 persen. Dari fenomena ini dapat disimpulkan bahwa reaksi pembentukan niobium karbida mengikuti langkah sebagai berikut:

1. Difusi karbon dari fasa baja menuju antar muka ferroniobium – baja
2. Difusi besi dari fasa ferroniobium menuju antar muka ferroniobium – baja
3. Pembentukan niobium karbida pada antar muka ferroniobium – baja
4. Pergerakan lapisan niobium karbida yang didorong oleh pembentukan nukleasi baru niobium karbida

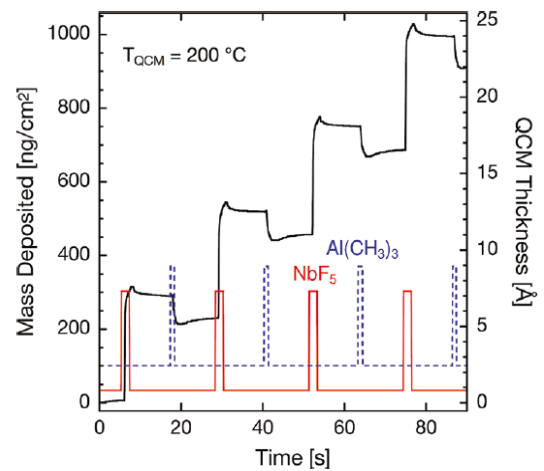
Proses ini memiliki kelebihan dalam hal terbentuknya niobium karbida yang relatif murni, tetapi di sisi lain proses ini memiliki kelemahan dalam hal sedikitnya niobium karbida yang terbentuk dan tingginya energi yang diperlukan untuk pembentukan setiap satuan berat niobium karbida.

Metode Atomic Layer Deposition

Metode *atomic layer deposition* (ALD) ini sangat mirip dengan metode *chemical vapour deposition* (CVD) dimana senyawa volatil yang mengandung niobium dilewatkan pada *subtract carbon based materials* untuk membentuk lapisan niobium karbida.

Klug dan Proslie^[5] melaporkan bahwa mereka telah dapat mensintesis niobium karbida menggunakan prekursor niobium klorida dan florida pada substrat baja tahan karat. Gambar 4 menunjukkan pengaruh waktu proses terhadap ketebalan lapisan niobium karbida. Dari gambar tersebut juga terlihat bahwa penambahan niobium flourida dan trimethyl-aluminium

menyebabkan penambahan lapisan dimana pola yang terbentuk mengikuti pola gergaji naik.



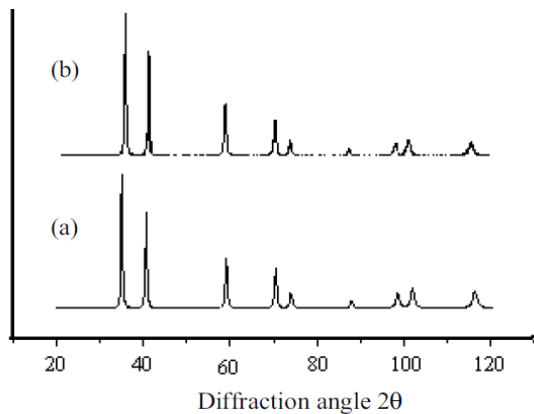
Gambar 4. Pengaruh waktu proses ALD terhadap kuantitas lapisan niobium karbida

Metode ini telah cukup lama mampu menghasilkan niobium karbida murni sehingga kemurnian merupakan kelebihan yang utama dari metode ini, tetapi metode ini ternyata memiliki kekurangan dalam hal laju produktivitas proses yang paling rendah.

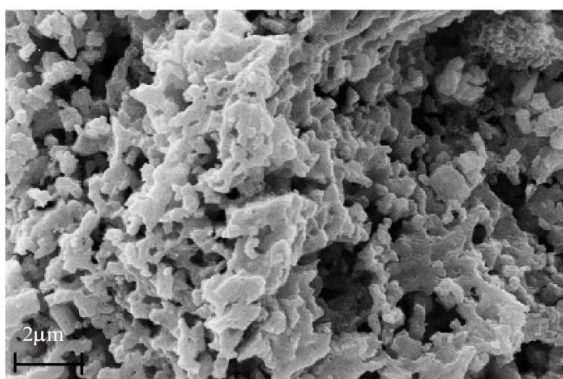
Metode Solid-Gas Reaction

Metode solid-gas reaction (SGR) ini dikerjakan oleh Fontes^[6] dan Nartowski^[7] menggunakan bahan baku niobium oksida yang direaksikan dengan gas alam. Reaksi dilakukan dalam suatu silinder berputar dengan kecepatan 0 – 0,67 rps.

Hasil analisa XRD terhadap sampel hasil proses menunjukkan pembentukan niobium karbida seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5 yang memperlihatkan intensitas difraksi yang berkorelasi dengan niobium karbida.



Gambar 5. Pola difraksi sinar-X niobium karbida hasil proses *solid-gas reaction*^[6]



Gambar 6. Morfologi dari niobium karbida hasil proses *solid-gas reaction*^[6]

Morfologi dari sampel hasil proses SGR diperlihatkan pada Gambar 6. Pada gambar tersebut terlihat bahwa penghilangan oksigen meninggalkan morfologi mirip karang yang sangat *porous*. Hal ini karena sebagian besar oksigen meninggalkan struktur oksida dan meninggalkan kekosongan volume.

Metode ini memiliki kelebihan dalam hal produktivitas niobium karbida yang dihasilkan tetapi temperature proses masih tetap tinggi, yakni sekitar 900-1200 °C. Selain itu, proses ini juga memerlukan gas alam yang murni. Kenaikan harga gas alam akan cenderung meningkatkan ongkos proses.

PROSES INOVATIF

Salah satu dari inovasi proses untuk membuat niobium karbida adalah proses yang diusulkan oleh Kano dan Solihin^[8]. Mereka mengusulkan penerapan metode

mekanokimia untuk mensintesis niobium karbida. Metode mekanokimia ini sebelumnya telah berhasil dikembangkan untuk mensintesis berbagai material dan mengolah berbagai mineral oleh Solihin, Zhang, Lee, Guzman, dan Saito^[9-30].

Proses Mekanokimia

Proses mekanokimia didefinisikan sebagai cabang ilmu kimia proses yang mempelajari transformasi kimia dan fisika-kimia material melalui energi mekanik^[15]. Melalui proses ini, reaksi kimia berjalan karena adanya gaya impak dan gaya geser yang cukup untuk memutus ikatan suatu senyawa sehingga menempatkan pecahan senyawa tersebut berada dalam kondisi aktif dan siap bereaksi membentuk senyawa baru.

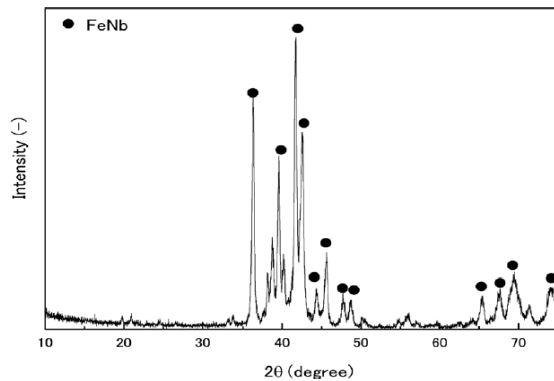
Percobaan Proses Pembuatan Niobium karbida dengan Metode Mekanokimia

Bahan yang digunakan dalam percobaan pembuatan niobium karbida adalah ferro niobium dan karbon^[8]. Ferroniobium didapatkan dari JFE Mineral Company Jepang, sedangkan karbon didapatkan dari Iwaki Corporation, Jepang. Peralatan yang digunakan adalah *planetary mill (Pulverisette-7, Fritsch, Germany)* yang dilengkapi dengan *vial* dan *mill media* yang terbuat dari zirkonia yang distabilkan oleh yttria. Sampel awal dan sampel hasil *milling* dianalisa menggunakan peralatan XRD dan XRF (*X-ray fluorescence*).

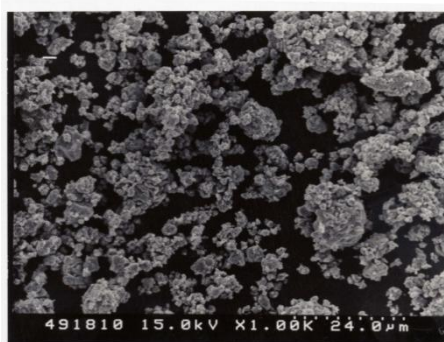
Sampel awal niobium terlebih dahulu dikarakterisasi untuk menentukan komposisi unsur dari ferroniobium tersebut. Hasil analisa XRF ditunjukkan pada Tabel 2. Dari tabel tersebut terlihat bahwa ferroniobium didominasi oleh unsur besi dan niobium. Unsur lainnya adalah aluminium, silikon, mangan dan kromium. Hasil analisa komposisi menggunakan XRF tersebut diperkuat oleh analisa fasa menggunakan peralatan XRD pada Gambar 7 yang menunjukkan bahwa hanya fasa ferroniobium yang terdeteksi.

Tabel 2. Komposisi unsur ferroniobium setelah dikarakterisasi menggunakan XRF

Unsur	% Berat
Al	2,1
Si	2,1
Cr	0,093
Mn	0,28
Fe	32
Nb	64



Gambar 7. Pola difraksi sinar-X sampel *as-received* ferroniobium^[8]

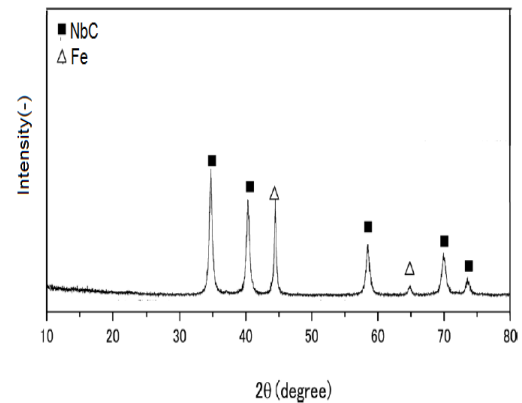


Gambar 8. Morfologi hasil *milling* terhadap campuran ferroniobium-karbon

Morfologi sampel ferroniobium yang telah perlakuan melalui *planetary mill* diperlihatkan pada Gambar 8. Dari gambar tersebut terlihat bahwa proses mekanokimia telah menyebabkan aglomerasi setelah tahapan kominusi. Hal ini sesuai dengan hasil proses dengan metode tersebut pada berbagai penelitian sebelumnya^[8-14].

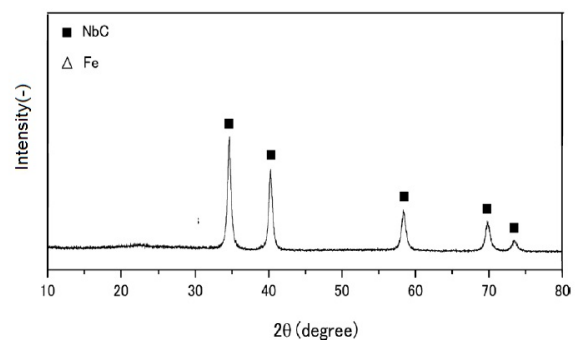
Aglomerasi terjadi karena adanya proses *re-welding* pada antar partikel. Fenomena *re-welding* ini disebabkan oleh meningkatnya temperatur sistem karena

adanya akumulasi gaya gesek. Selain menghasilkan aglomerasi terhadap partikel yang sudah terkecilkan ukurannya, adanya gaya mekanik juga menghasilkan suatu energi yang dapat memfasilitasi suatu reaksi kimia. Indikasi adanya reaksi kimia ditandai dengan adanya fasa baru setelah reaksi mekanokimia. Pola difraksi sinar-X sampel hasil reaksi mekanokimia ditampilkan pada Gambar 9.

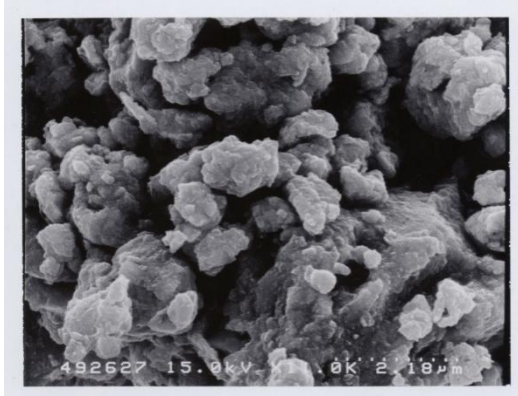


Gambar 9. Pola difraksi hasil reaksi mekanokimia ferroniobium dan karbon

Morfologi niobium karbida yang dihasilkan diperlihatkan pada Gambar 11. Morfologi sebelum dan sesudah penghilangan unsur besi terlihat sangat kontras. Pada sampel tanpa proses penghilangan unsur besi terlihat permukaan niobium karbida dikelilingi oleh partikel-partikel yang diduga kuat merupakan besi. Sedangkan pada sampel yang sudah dilakukan proses penghilangan unsur besi, dihasilkan butiran niobium karbida yang lebih bersih.



Gambar 10. Pola difraksi dari sampel hasil proses mekanokimia dan penghilangan unsur besi



Gambar 11. Morfologi dari sampel hasil proses mekanokimia dan penghilangan unsur besi

PEMBAHASAN

Produktivitas yang tinggi dan suplai energi proses yang rendah merupakan sasaran utama inovasi proses sintesis niobium karbida. Proses konvensional memiliki keterbatasan dalam hal produktivitas dan konsumsi energi.

Niobium karbida dapat diproduksi dengan berbagai metode dan bahan baku. Metode *thermo-reactive deposition* (TRD) mampu menghasilkan lapisan tipis niobium karbida dengan kemurnian yang tinggi, tetapi ternyata memiliki kelemahan dalam hal rendahnya produktivitas dan tingginya konsumsi energi. Untuk diaplikasikan pada skala industri metode tersebut kurang tepat.

Hal yang sama juga berlaku untuk metode *atomic layer deposition* (ALD) yang selain memerlukan energi yang besar tetapi juga memerlukan bahan baku yang lebih sulit dalam hal ketersediaan di pasaran dan perkiraan tingginya harga.

Metode yang agak lebih baik adalah metode *solid-gas reaction* (SGR) yang memiliki laju produktivitas yang tinggi. Tetapi metode ini ternyata masih memerlukan energi yang tinggi.

Metode mekanokimia sebagai metode terbaru dalam menghasilkan niobium karbida memiliki kelebihan dalam hal rendahnya energi dan tingginya produktivitas. Melalui metode ini dapat dihasilkan niobium karbida dengan laju produksi yang tinggi. Niobium karbida

yang dihasilkan juga memiliki kemurnian yang cukup tinggi.

KESIMPULAN

Niobium karbida merupakan material yang memiliki temperatur leleh, konduktivitas listrik dan kekerasan yang tinggi. Material tersebut dapat disintesis melalui metode *thermo-reactive deposition*, *atomic layer deposition*, *solid-gas reaction*, dan mekanokimia. Dibanding metode-metode lainnya, metode mekanokimia memiliki kelebihan dalam hal rendahnya konsumsi energi dan tingginya produktivitas.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Toth LE. 1971., "Transition Metal Carbides and Nitrides". *Academic Press New York*.
- [2] Boudart M, Oyama ST, Leclercq L. 1981., "Proceeding of 7th International Congress On Catalysis". *Elsevier*.: Vol. 1, Amsterdam, 578.
- [3] Kojima I, Miyazaki E, Inoue Y, Yasumori I. 1979. *Journal of Catalysis*.: 59, 43.
- [4] Azizi M, Soltanieh M. 2010., "Kinetic Study Of Niobium Carbide Coating Formation On Aisi L2 Steel Using Thermo-Reactive Deposition Technique". *IJE Transactions B: Applications*.: Vol. 23, No. 1.
- [5] Klug JA, Proslie T, Elam JW, Cook RE, Hiller JM, Claus H, Becker NG, Pellin MJ. 2011., "Atomic Layer Deposition of Amorphous Niobium Carbide-Based Thin Film Superconductors". *J. Phys. Chem. C* :115, 25063–25071.
- [6] Fontes FAO, Gomes KKP, Oliveira SA, Souza CP, Rousa JF., "Niobium Carbide Synthesis By Solid-Gas Reaction Using A Rotating Cylinder".
- [7] Reactor Brazillian. 2004., "Journal of Chemical Engineering, 21, 393.

- [8] Nartowski AM, Parkin IP, Mackenzie M, Craven AJ. 2001., Solid state metathesis: synthesis of metal carbides from metal oxides". *J. Mater. Chem.*: 11, 3116–3119.
- [9] Wang J, Yin S, Komatsu M, Zhang Q, Saito F, Sato T. 2004., Photo-oxidation properties of nitrogen doped SrTiO₃ made by mechanical activation". *Applied Catalysis B: Environmental* .: 52, 11–21.
- [10] Ghosh B., Pradhan SK. 2009., Microstructure characterization of nanocrystalline Fe₃C synthesized by high-energy ball milling". *Journal of Alloys and Compounds*.: 477, 127–132.
- [11] Zhang Q, Kasai E, Saito F. 1996., Mechanochemical change in Gypsum". *Powder technology* .: 67–71.
- [12] Zhang Q, Saito F. 1997., Short communication of Processing of celestine". *Chemical Engineering Journal*.: 66, 79–82.
- [13] Zhang Q, Saito F. 2000., Mechanochemical synthesis of LaMnO from La O and Mn O powders". *Journal of Alloys and Compounds*.: 297, 99–103.
- [14] Tang A, Yang H, Zhang X. 2006., Mechanochemical route to synthesize Co₃O₄/CuO composite nanopowders". *International Journal of Physical Sciences*.: Vol. 1 (2), pp. 101–105.
- [15] May A, Snyder J, Fleurial JF. 2008., Lanthanum Telluride : Mechanochemical Synthesis of a Refractory Thermoelectric Material". *Space Technology and Applications International Forum*.: STAIF.
- [16] Tojo T, Zhang Q, Saito F. 2007., Mechanochemical synthesis of FeSbO₄-based materials from FeOOH and Sb₂O₅ powders". *Powder Technology*.: 179, 153–156.
- [17] Grigorieva TF, Barinova AP, Lyakhov NZ. 2003., Mechanochemical synthesis of nanocomposites". *Journal of Nanoparticle Research*.: 5, 439–453.
- [18] Tojo T, Saito F. 2007., Mechanochemical synthesis of rare earth orthovanadates from R₂O₃ (R = rare earth elements) and V₂O₅ powders". *Journal of Alloys and Compounds* .: 427, 219–222.
- [19] Beyer MK, Clausen-Schaumann K. 2005., Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bond". Volume 105, Number 8.
- [20] Kano J, Solihin, Saito F, Sato N, Suzuki S, Saito F, Hidetaka Sugino H, Shiokawa T. 2009., Synthesis of Niobium Carbides from Ferroniobium by Mechanochemical Method". *ISIJ International*.: Vol. 49, No. 3, pp. 458–462.
- [21] Solihin, Zhang Q, Tongamp W, Saito F. 2010., Mechanochemical Route for Synthesizing KMgPO₄ and NH₄MgPO₄ for Application as Slow-Release Fertilizers". *Industrial Engineering of Chemical Reserach* .: 49, 2213–2216.
- [22] Solihin, Zhang Q, Saito F. 2008., Mechanochemical Synthesis of phosphate fertilizer and release-control of nutritious substance". *Proceeding of Metal and Mineral Institute of Japan Symposium*.: Sendai, Miyagi.
- [23] Solihin, Zhang Q, Saito F., Mechanochemical synthesis of phosphate fertilizer and their slow release-characterization". *Proceeding Society of Chemical Engineer*.: Japan
- [24] Bestercei M. 2006., Preparation, microstructure and properties of Al–Al₄C₃ system produced by mechanical alloying". *Materials and Design*.: 27, 416–421.
- [25] Zhang Q, Saito F. 2003., Mechanochemical solid reaction of yttrium oxide with alumina leading to the synthesis of yttrium aluminum garnet". *Powder Technology*.: Vol.129, pp.86–91.

- [26] Lee J, Zhang Q, Saito F. 2003. „Mechanochemical Synthesis of LaOX (X=Cl,Br) and Their Solid State Solutions”. *Journal of Solid State Chemistry* .: Vol.160, pp.469-473.
- [27] Guzm´ana D, Ordo˜neza S, Serafinib D, Rojasc P, Bustos O. 2008.„Effect of the milling energy on the production and thermal stability of amorphous Mg50Ni50”. *Journal of Alloys and Compounds*.: Vol. 456, No.1-2.
- [28] R.W. Missen, C.A. Mims, B.A. Saville. 1999.„Introduction to chemical reaction Engineering and kinetics”. *John Wiley and Son, New York*.
- [29] JJ Moore. 1981.„Chemical metallurgy”. *Buttenworth and Co, England*.
- [30] S. Stolen, T. Grande. 2004.„Chemical thermodynamics of materials”. *John Wiley and Son, England*.